

活性炭吸附二氧化碳性能的研究

张丽丹¹ 王晓宁¹ 韩春英¹ 郭坤敏²

(1. 北京化工大学理学院, 北京 100029; 2. 防化研究院一所, 北京 100083)

摘要: 采用常压流动吸附法研究了活性炭吸附剂在二氧化碳/氮气体系中对二氧化碳的动态吸附性能, 比较了其吸附量、吸附穿透曲线和吸附性能的差异, 研究了活性炭的比表面积、孔径分布及表面官能团对其二氧化碳吸附性能的影响。结果表明, 原料煤的性质影响活性炭对二氧化碳的吸附性能; 二氧化碳的吸附量与吸附剂的比表面积、孔径分布有关, 但孔径分布是主要的因素。吸附剂的孔径分布在 0.5 ~ 1.7 nm 范围内时, 有利于对二氧化碳的吸附; 经多次循环吸脱附后, 吸附剂对二氧化碳的吸附量略有减小并达到恒定值, 孔容小和孔径分布窄的吸附剂的吸附量衰减较快。

关键词: 活性炭; 孔隙结构; 吸附; 表面化学性质

中图分类号: TB39; TQ127.11

引言

在密闭环境中二氧化碳的分离和去除对保证人员正常生活非常重要, 是载人航天及国防工业中的关键问题之一。在二氧化碳的含量达到 1% 时, 人会出现头晕和乏力等症状; 二氧化碳的含量达到 3% 时, 出现中毒症状, 溶解在血液中的二氧化碳会刺激中枢神经系统, 最后导致人体机能严重混乱甚至危及生命; 当二氧化碳的浓度达到 5%, 人只能存活 1 h^[1]。因此, 各国都对二氧化碳吸附剂进行了大量的探索和研究。

活性炭具有丰富的孔隙结构和较高的比表面积^[2], 是一种常用的二氧化碳吸附剂。据文献报道^[3], 用一定浓度的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Cu^{2+} 的醋酸溶液浸渍煤基活性炭, 浸渍后对二氧化碳的吸附性能影响较小。王重庆等人^[4]采用硝酸和双氧水加醋酸铜溶液对活性炭进行表面改性, 研究了活性炭表面的极性对二氧化碳的吸附的影响, 结果表明活性炭表面极性增加有利于对二氧化碳的吸附。Park^[5]等人也研究了活性炭的酸碱值变化对二氧化碳和氨气吸附行为的影响。而我国目前用于生产活性炭的原料煤主要是无烟煤、弱粘煤、一部分低阶长焰煤和褐煤。用这几种煤制备的活性炭在吸附性能上各具

特色, 尤其是由无烟煤制备的活性炭, 具有低灰、微孔发达和吸附性能高等优良特性。因此本文依据吸附剂的性能主要与比表面积、孔容和孔径分布等物理结构参数有关^[6-11]的特性, 研究了以 5 种不同产地无烟煤为原料的活性炭的物理结构参数及其表面官能团对二氧化碳吸附性能的影响。

1 实验部分

1.1 活性炭的制备

分别以宁夏华辉、河北遵化、宁夏太西、广东韶关及山西大同 5 种不同产地的无烟煤为原料, 首先将原料煤粉碎到一定的粒度, 然后按一定配比加入添加剂、煤焦油和水搅拌混合均匀, 放入炭化炉中, 以一定的升温速度加热到指定的温度, 恒温一段时间, 制得粉状活性炭。将分装活性炭与羧甲基纤维素水溶液混合后, 室温下经一定压力压制成直径约为 2.5 ~ 2.7 cm, 高为 0.9 ~ 1.0 cm 的圆柱状, 再在一定条件下进行热处理。所得样品分别标记为 a、b、c、d 和 e 5 种吸附剂(由煤炭科学研究总院北京煤化工分院提供)。

1.2 二氧化碳的吸附量及穿透曲线的测定

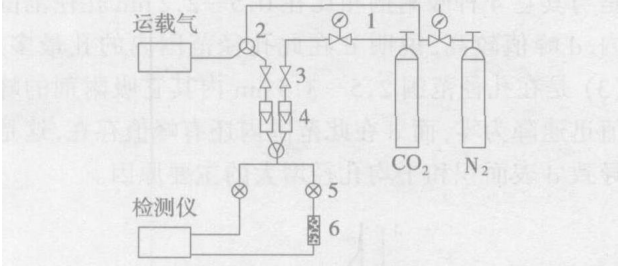
采用常压流动吸附装置测定二氧化碳穿透曲线, 常压流动实验装置的示意图如图 1 所示。由氮气钢瓶流出的氮气分两路, 一路作为载气通气相色谱仪, 一路与由二氧化碳钢瓶释放的二氧化碳气体混合, 通过两路的阀门调节气体流量, 进入混合器混合, 得到一定浓度的二氧化碳气体。配制好的气体

收稿日期: 2006-03-07

第一作者: 女, 1957 年生, 教授

E-mail: Zhangld@mail.buct.edu.cn

进入吸附柱,吸附尾气从吸附柱的上端经六通阀排放。在吸附过程中,每隔一定时间间隔通过六通阀将气路切换至气相色谱仪(TCD 检测器)对尾气进行分析。



1—压力表;2—三通阀;3—气流调节阀;4—流量计;
5—开关阀;6—吸附床

图 1 常压流动吸附装置
Fig. 1 Experimental setup for study of adsorption
at atmospheric pressure

1.3 吸附剂的比表面积和孔径分布的测定

使用美国康塔公司生产的 Autosorb-1C 全自动气体吸附仪测定吸附剂的比表面积和孔径分布。测试前样品均经过 300 下真空脱气处理,时间为 5 h。

氮气吸附法:在液氮温度下(- 195) ,用高纯氮气做吸附质,测定样品的吸脱附等温线,用 BET 方程计算比表面积,用离散傅里叶变换(DFT)法进行孔径分布分析。氮气的分子截面积为 0. 1612 nm²。

1.4 吸附剂的表面官能团分析

采用 F-20 pH 计测定样品的 pH 值。于 50 mL 的三角瓶中加入 1.0 g 吸附剂和 20 mL 不含二氧化碳的去离子水,充分振摇,浸渍 12 h,过滤后用酸度计测定每种吸附剂的 pH 值。

采用酸碱中和法测定吸附剂的表面官能团。于 250 mL 具塞三角瓶中加入 3 份 1.0 g 的吸附剂,再分别加入 100 mL、0. 1 mol/L 的碳酸氢钠、碳酸钠和氢氧化钠溶液。为了避免在氧气存在下炭的氧化反应^[12],需要在三角瓶中通入氮气。充分振摇,浸渍 24 h,过滤后用 0. 1 mol/L 的盐酸溶液滴定,分析吸附剂表面的官能团。

1.5 吸附剂的再生性能

采用常压流动吸附法测定吸附剂的再生性能。当尾气中二氧化碳的浓度达到恒定时,认为已达到吸附平衡,此时关闭常压流动吸附装置中二氧化碳的开关阀,用氮气进行脱附。当色谱记录仪上不再有峰出现时,继续通氮气 10 min,此为一次吸脱附完

成,然后按上述方法进行多次重复实验。

2 结果与讨论

2.1 二氧化碳在吸附剂上的吸附量及穿透曲线

采用常压流动吸附装置考察了 5 种吸附剂(a~e)在二氧化碳/氮气体系中对二氧化碳的动态吸附性能,得到的二氧化碳吸附过程曲线如图 2 所示。从图 2 可以看出,二氧化碳/氮气体系中 5 种吸附剂对二氧化碳的吸附能力各不相同,其中吸附剂 d 穿透时间最长,说明 d 对二氧化碳的吸附容量最大。根据穿透曲线计算出的各吸附剂对二氧化碳的饱和吸附量及穿透时间如表 1 所示。

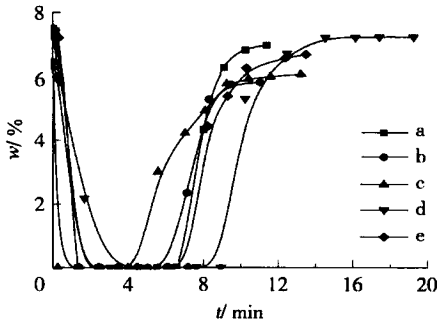


图 2 二氧化碳吸附过程曲线
Fig. 2 Carbon dioxide adsorption curves

表 1 吸附剂的二氧化碳饱和吸附量和穿透时间
Table 1 Carbon dioxide saturated adsorption quantities
and time of breakthrough

样品	吸附量/ (mg/ g)	穿透时间/ min	样品	吸附量/ (mg/ g)	穿透时间/ min
a	10. 23	8. 9	d	16. 84	15. 2
b	11. 67	9. 4	e	13. 29	11. 3
c	9. 11	7. 2			

从图 2 还可以发现,各吸附剂的穿透曲线形状也有所不同,在 c 上穿透曲线最为平缓,而 d 最陡峭,因而 c 的传质区最长。穿透曲线的形状可以表明,吸附质在被吸附到吸附剂孔内表面过程中的传质阻力越小,穿透曲线越陡峭,表明传质阻力越小,因此,c 的传质阻力最高而 d 的传质阻力最小。传质阻力包括气膜传质阻力和吸附剂孔内扩散阻力,气膜阻力受流量和压力等因素影响,内扩散阻力由吸附剂结构决定。在实验条件基本相同的情况下,外扩散阻力差异不大,由此表明这 5 种吸附剂的内扩散阻力相差较大,这就有必要进一步研究吸附剂

孔结构对其动态吸附二氧化碳性能的影响。

2.2 吸附剂的比表面积和孔径分布对吸附性能的影响

为了进一步研究吸附剂孔结构与二氧化碳吸附性能的关系,采用在 Autosorb-1C 全自动气体吸附仪以氮气为吸附质对吸附剂的特性进行了测定,测得吸附剂的吸脱附等温线。根据吸脱附等温线求得吸附剂的物理结构参数和孔径的分布,如表 2 和图 3 所示。

从表 2 中可以看出,在这五种吸附剂中 d 的平均孔径和表面积最大,为 2.868 nm 和 1597 m²/g。且 d 与其它吸附剂相比(见图 3),有以下几点明显特征:(1) 是在 0.3 ~ 0.5 nm 范围的细孔很少;(2) 是与其它 4 种吸附剂相比在 0.5 ~ 2.2 nm 孔径范围内, d 峰值较高,说明 d 在此孔径范围内的孔最多;(3) 是在孔径范围 2.5 ~ 3.5 nm 内其它吸附剂的峰值迅速降为零,而 d 在此范围内还有峰值存在,这是导致 d 表面积和平均孔径增大的主要原因。

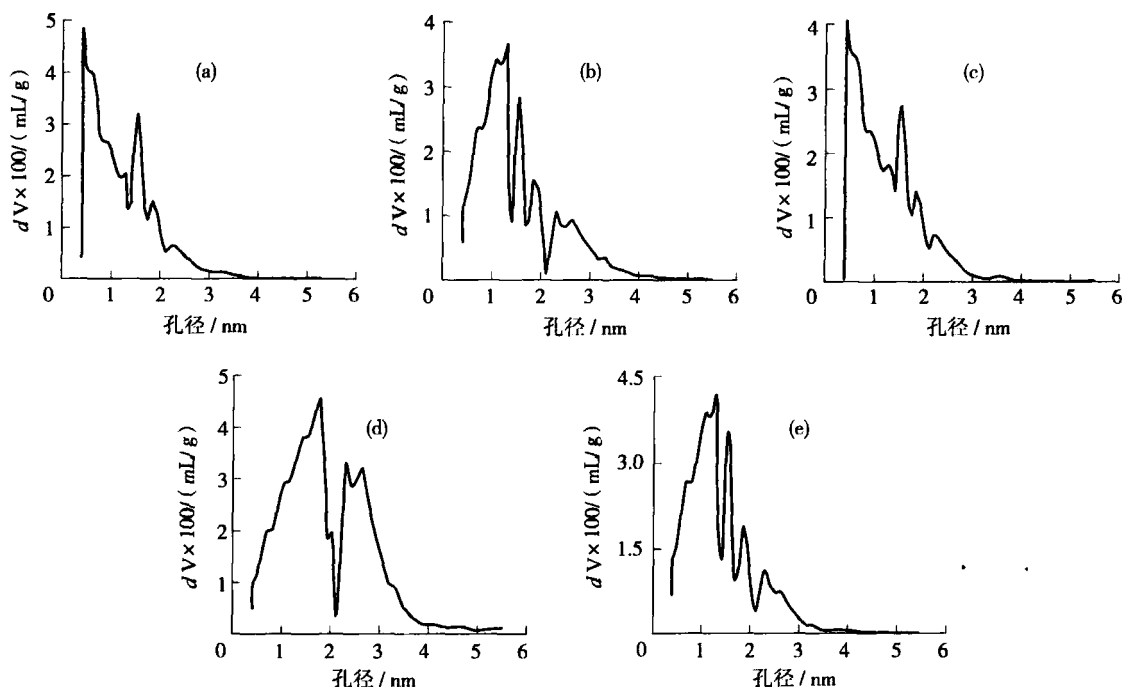


图 3 活性炭的孔径分布图

Fig. 3 Pore size distributions of active carbon samples

表 2 活性炭的物理性质

Table 2 Physical properties of active carbon samples

样品	比表面积/(m ² /g)	平均孔径/nm	孔体积分数/%
a	1026	1.981	0.508
b	947	2.149	0.5237
c	926	1.755	0.4528
d	1597	2.868	0.9455
e	1149	2.311	0.5539

实验发现吸附剂的比表面积对二氧化碳的吸附性能有直接影响,而且吸附剂的孔结构也起至关重要的作用。在图 4 中孔径分布相同的 a 与 c(或 b 与 e)对二氧化碳的吸附量随吸附剂比表面积的增加而增加。而对孔径分布不相同的 a、c 与 b、e 吸附剂, b、e 的比表面积对二氧化碳吸附量的影响大于 a、c

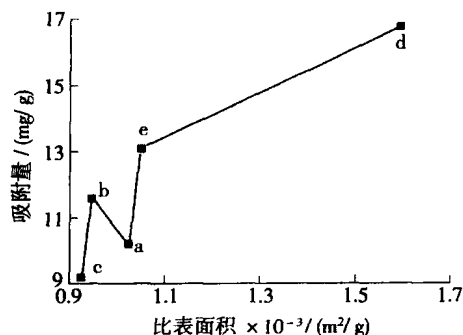


图 4 二氧化碳吸附量与比表面积的关系

Fig. 4 Relation between specific surface area and carbon dioxide saturated adsorption quantities

的比表面积对二氧化碳吸附量的影响,这说明孔径分布在 0.5 ~ 1.7 nm 的吸附剂更适合对二氧化碳的吸附。此结论也可由 d 吸附剂对二氧化碳的吸附量

进一步证明,一方面由于 d 吸附剂在孔径分布 0.5 ~ 1.7 nm 范围内的孔最多,而使其对二氧化碳的吸附量最大;另一方面,d 的比表面积增多的大部分原因是由 2.0 ~ 4.0 nm 范围的孔增多引起的,这使 d 吸附剂对二氧化碳的吸附量与 d 的比表面积的比值小于 b、e 吸附剂的二氧化碳吸附量与 b、e 的比表面积的比值(b、e 的孔径分布主要在 0.5 ~ 1.7 nm 范围内)。综上所述,吸附剂的孔径分布在 0.5 ~ 1.7 nm 范围内时,比较适合吸附剂对二氧化碳的吸附。

2.3 表面官能团的影响

由于吸附剂的表面官能团性质对其吸附性能有很大影响,所以采用酸碱滴定法分析了吸附剂的表面官能团的种类和含量,结果如表 3 所示。

表 3 活性炭上的官能团质量摩尔浓度及 pH
Table 3 Concentration of surface acid groups and pH of activated carbon samples

样品	$m(-\text{COOH}) /$ (mol/ kg)	$m(-\text{OH}) /$ (mol/ kg)	$m(\text{内酯基}) /$ (mol/ kg)	$m(\text{酸值}) /$ (mol/ kg)	pH
a	0.2843	0.3312	0.1046	0.7201	8.4
b	0.2269	0.3227	0.1278	0.6774	7.5
c	0.3173	0.3968	0.2071	0.9212	8.9
d	0.5416	0.4392	0.3124	1.2932	9.2
e	0.5275	0.5974	0.2872	1.4121	9.4

依据不同的酸性官能团的酸性强弱不同,本实验采用了文献[12]中的方法分析,用碳酸氢钠、碳酸钠、氢氧化钠来加以区别。碳酸氢钠中和的量为 $-\text{COOH}$ 的含量,碳酸钠中和的量是 $-\text{COOH}$ 和内酯基的含量,而氢氧化钠中和的量即是总酸度。在表 3 中我们可以看到,虽然各吸附剂悬浮液的 pH 值都在碱性范围内,但由于原料性质的不同,各吸附剂悬浮液的 pH 值存在差异。为了考察官能团对二氧化碳吸附性质的影响,以表 1 中二氧化碳的饱和吸附量为纵坐标,表 3 中各官能团含量为横坐标作图,见图 5。

图 5 显示官能团的含量与二氧化碳吸附量之间没有很好的相关性,与其它官能团相比,羟基与二氧化碳吸附量的关系更趋于线形,而且斜率最大,说明羟基对二氧化碳的吸附有一定影响,因此在生产用于吸附二氧化碳用活性炭时,在活性炭表面适当接枝羟基官能团有利于提高其对二氧化碳的吸附性能。

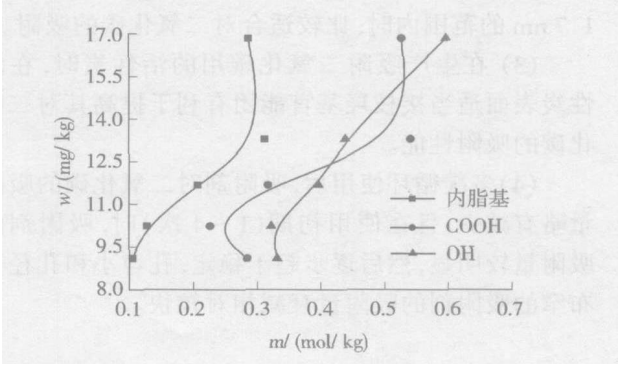


图 5 二氧化碳吸附量与表面官能团的关系
Fig. 5 Relation between surface groups and carbon dioxide saturated adsorption quantities

2.4 吸附剂的再生性能研究

吸附剂的再生性是衡量其循环使用性能的一个重要因素,本实验研究了不同吸附剂对二氧化碳的吸附再生性能。由图 6 可见,在本实验采用的氮气脱附再生法条件下,由于吸附过程具有微孔填充和毛细管凝聚双重特征,多次使用后吸附剂的吸附量都有减少,且吸附量的衰减与孔径和孔分布有关,孔径较小和孔分布较窄的吸附剂其吸附量减少略快。多次循环使用后,吸附量在初期(1 ~ 4 次),相对减少较快,然后逐步趋于稳定。因此,在氮气脱附这种简单易行的再生方法下,所得吸附剂具有良好的再生性能,可以多次重复使用。

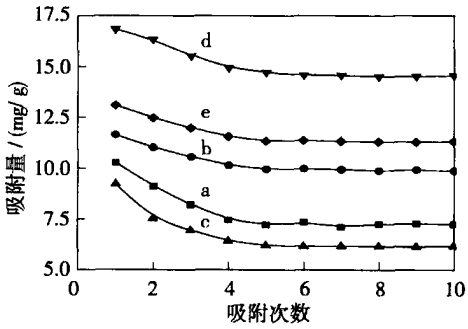


图 6 循环次数对吸附量的影响
Fig. 6 Variation of carbon dioxide saturated adsorption quantities with cycle number

3 结论

- (1) 原料煤的性质影响活性炭对二氧化碳的吸附性能。
- (2) 改善吸附剂的比表面积、孔容和孔径分布是增强二氧化碳吸附性能的有效因素,但关键因素是适合的孔径分布。吸附剂的孔径分布在 0.5 ~

1.7 nm 的范围内时,比较适合对二氧化碳的吸附。

(3) 在生产吸附二氧化碳用的活性炭时,在活性炭表面适当接枝羟基官能团有利于提高其对二氧化碳的吸附性能。

(4) 多次循环使用后,吸附剂对二氧化碳的吸附量略有减少,且在使用初期(1~4次)时,吸附剂的吸附量较明显,然后逐步趋于稳定,孔容小和孔径分布窄的吸附剂的吸附量衰减相对较快。

参考文献:

- [1] 金招芬,朱颖心,亢燕铭. 建筑环境学[M]. 北京:中国建筑工业出版社,2001,80-210.
- [2] HSU L Y, TENG H. Influence of different chemical reagents on the preparation of activated carbons from bituminous coal[J]. Fuel Proc Tech, 2000, 64(2): 155-159.
- [3] 张健,张永春,柏巍,等. 新型 CO₂-PSA 吸附剂的性能研究[J]. 低温与特气, 2002, 20(2): 26-29.
- [4] 王重庆,刘晓勤,姚虎卿. 表面改性活性炭对 CO₂ 的吸附性能[J]. 南京化工大学学报, 2003, 22(2): 63-65.
- [5] PAPP S J, KIM K D. Adsorption behaviors of CO₂ and NH₃ on chemically surface-treated activated carbons[J]. Colloid and Interface Science, 1999(212): 186-189.
- [6] GRZECIRZ S S, SIANISAW B, GERHARD R. Carbons surface polarity from immersion calorimetry[J]. Fuel Processing Technology, 2002, 79(3): 217-223.
- [7] 王鹏,张海禄. 表面化学改性吸附用活性炭的研究发展[J]. 炭素技术, 2003, 126(3): 23-28.
- [8] GRIGOR'EV L N, BURENINA T I, SU KHEN KO A M. Adsorption of carbon monoxide on oxidized activated lignin carbon[J]. Russian Journal of Applied Chemistry, 2003, 76(5): 723-726.
- [9] 詹亮,张蓉,王艳莉. Pd 在超级活性炭上的负载对其储氢性能的影响[J]. 新型炭材料, 2005, 20(1): 34-38.
- [10] 张丽丹,赵晓鹏,郭坤敏,等. 改性活性炭对苯蒸汽吸附性能的研究[J]. 新型炭材料, 2002, 17(2): 41-43.
- [11] 李书荣,张文辉,王玲,等. 不同变质程度的煤制活性炭孔隙结构分析[J]. 洁净煤技术, 2004, 10(1): 43-45.
- [12] 曾汉民,郭锡昆. 活性炭纤维 NACF 的结构和表面化学结构的研究[J]. 合成纤维工业, 1983(4): 6-9.

Properties of activated carbon for carbon dioxide adsorption

ZHANG LiDan¹ WANG XiaoNing¹ HAN Chun Ying¹ GUO KunMin²

(1. School of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029;

2. Research Institute of Chemical Defense, Beijing 100083, China)

Abstract: A study of the dynamic adsorption characteristics of carbon dioxide in CO₂/N₂ gas mixtures on activated carbon at atmospheric pressure is reported. Correlations of breakthrough curves, and carbon dioxide saturated adsorption quantities with the physical properties and surface chemical properties of the adsorbent have been studied. It was found that the adsorption of carbon dioxide depends on the properties of the raw coal from which the adsorbents were derived. Specific surface area, pore size and identity of surface groups were all found to influence the carbon dioxide adsorption. A pore size distribution in the range of 0.5~1.7 nm leads to enhanced adsorption of carbon dioxide. The carbon dioxide saturated adsorption quantities decrease gradually with cycle number when the support is reused, and eventually attain a constant value. Adsorbents with small pore size show a more rapid decrease in adsorption ability with cycle number. The results reported here offer a method for improving the efficacy of activated carbon adsorbents for use in pressure swing adsorptive processes for removal of carbon dioxide.

Key words: activated carbon; pore structure; adsorption; surface chemical property