

胺接枝活性炭的制备及其对 CO₂ 的吸附性能

何平¹ 张忠良^{2*} 金君素¹ 张泽廷¹ 宋彦龙²

(1. 北京化工大学 化学工程学院, 北京 100029; 2. 防化研究院, 北京 100191)

摘要: 将胺基改性应用到沥青基球形活性炭上制备改性活性炭。分别考察了改性温度、接枝胺基种类和前处理条件对制得的改性活性炭吸附 CO₂ 能力的影响, 结果表明 400 ℃ 下, 乙二胺氧化接枝的沥青基球形活性炭吸附 CO₂ 能力最强, 吸附量可达 12.35 mg/g。

关键词: 接枝; 乙二胺; CO₂ 吸附; 活性炭; 表面改性

中图分类号: TQ028.15

引言

随着国民经济的快速发展, 天然碳资源不断被消耗, 使大气中的 CO₂ 含量迅速增加。如何研制 CO₂ 的高效吸附材料, 已成为 21 世纪最为重要的环境和能源问题之一。

搜集温室气体 CO₂ 的主要技术有吸收法、吸附法和膜分离法等^[1-2]。活性炭具有丰富的孔隙结构和较高的比表面积, 是一种常用的气体吸附剂, 但其吸附 CO₂ 的量有限^[3-4], 文献[5-6]将活性炭进行氧化、氮化改性增强对 CO₂ 气体吸附性能。在纤维上利用胺基改性制得的大孔弱碱性阴离子交换纤维, 大大增加了纤维的表面吸附能力^[7], 而将胺基改性应用到活性炭上吸附 CO₂ 尚未见报道。

本文将胺基改性应用到沥青基球形活性炭上, 使其能在常温常压下吸附 CO₂, 并且考察了制备沥青基球形活性炭的工艺条件。

1 实验部分

1.1 试剂

沥青基球形活性炭, 华东理工大学化学工程学院提供; 25% 氨水, 分析纯, 北京化工厂; 乙二胺, 分析纯, 汕头市西陇化工厂有限公司; 浓硝酸, 分析纯, 北京市益利精细化学品有限公司; CO₂, 北京市海谱气体有限公司。

收稿日期: 2009-09-15

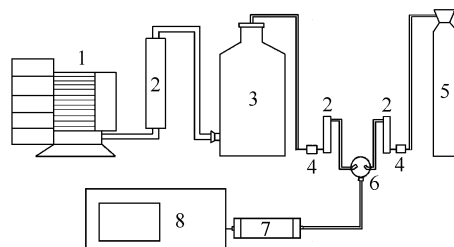
第一作者: 女, 1984 年生, 硕士生

* 通讯联系人

E-mail: mailofzzl@163.com

1.2 仪器

QGS-08C 红外线 CO₂ 气体分析仪, 北京北分麦哈克分析仪器有限公司; CO₂ 动态吸附实验装置如图 1 所示, 其中样品管规格为 $\Phi 10 \text{ mm} \times 160 \text{ mm}$, 红外线检测仪的测量范围为 0 ~ 3.93 mg/L。



1—风机; 2—玻璃转子流量计; 3—缓冲瓶; 4—稳流阀;
5—CO₂ 气体; 6—混合球; 7—样品管; 8—红外线 CO₂ 检测仪

图 1 CO₂ 动态吸附实验装置

Fig. 1 Experimental set-up for dynamic adsorption of CO₂

1.3 各种沥青基球形活性炭的制备

取 60 g 沥青基球形活性炭放入垂直钢管中, 分别在 300、400、500、600 ℃ 下, 用鼓泡法通入氨水 3 h, 制得样品记为 A1、A2、A3、A4。取 60 g 活性炭放入棕色玻璃瓶中, 加入浓硝酸, 室温 20 ℃ 氧化 24 h 后, 分别在 300、400、500、600 ℃ 下用鼓泡法通入氨水 3 h, 制得样品 A1-N、A2-N、A3-N、A4-N, 其中 A 代表氨水, N 代表硝酸氧化。相同条件下用鼓泡法通入乙二胺 3 h 制得样品记为 E1-N、E2-N、E3-N、E4-N, 其中 E 代表乙二胺。制备过程升温速率 10 ℃/min, N₂ 保护。降温至 100 ℃ 时, 通入 N₂ 1 h, 以带走沥青基球形活性炭表面的氨水和已二胺分子。

1.4 活性炭吸附 CO₂ 性能的测定

将实验制得的样品放入动态吸附实验装置的样

品管中,通过初始质量浓度为 3.85 mg/L 的 CO₂,测量 CO₂ 质量浓度随着时间的变化量。

2 结果与讨论

2.1 前处理条件对 CO₂ 吸附性能的影响

如图 2 所示,A2 在很短的时间内直接被 CO₂ 分子穿透,说明沥青基球形活性炭未经氧化时吸附 CO₂ 效果很差,当其被氧化后,与 A2 比较,A2-N 样品在初始阶段有一定的吸附效果,说明氧化后活性炭表面酸性基团含量增加,与氨水接枝量有一定的增加,吸附能力比不氧化直接接枝的活性炭增强。

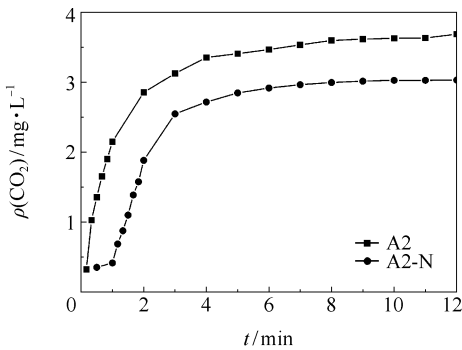


图 2 前处理条件对 CO₂ 吸附性能的影响

Fig. 2 Effect of pre-treatment conditions on the CO₂ adsorption performance

2.2 改性温度对 CO₂ 吸附性能的影响

图 3 为改性温度对沥青基球形活性炭对 CO₂ 吸附性能的影响。从图 3(a)可知,在氨水接枝的情况下,300、600 ℃改性的样品被 CO₂ 直接穿透,表明其对 CO₂ 吸附能力较差,而 400、500 ℃改性的样品,实验的初始阶段有一定的吸附能力,可能是改性使其表面碱性增强的原因。从图 3(b)可知,400 ℃改性的样品吸附 CO₂ 能力最强,而其他 3 个温度下制备的样品对 CO₂ 吸附能力较差。

2.3 接枝胺基种类对 CO₂ 吸附性能的影响

图 4 为不同胺基改性剂对 CO₂ 吸附性能的影响。从图 4 可以看出,乙二胺接枝氧化沥青基球形活性炭吸附 CO₂ 能力在 400 ℃时明显强于用氨水接枝,改性溶剂含胺基越多,其使沥青基球形活性炭表面的碱性基团越多,吸附 CO₂ 效果好。

2.4 沥青基球形活性炭对 CO₂ 的饱和吸附量

活性炭的表面含有酸性和碱性基团,如果直接用胺基接枝活性炭,其碱性基团的增加量比较少^[8],但如果先将其氧化,可以大大增加其表面酸性基团,从而再进行胺基接枝时,其碱性基团的增加

量比较多,比直接接枝所形成的碱性基团含量增加,捕获 CO₂ 分子更有优势。使常温常压下吸附 CO₂ 成为可能。E2-N 吸收 CO₂ 能力如图 5 所示。

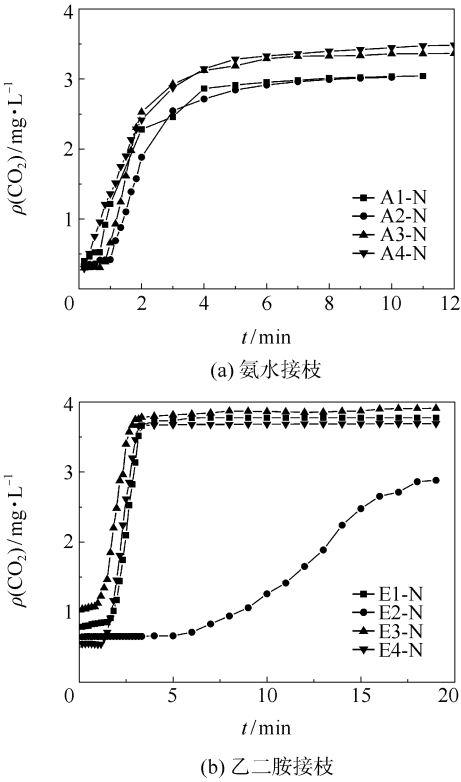


图 3 改性温度对 CO₂ 吸附性能的影响

Fig. 3 Effect of solution temperature on the CO₂ adsorption performance

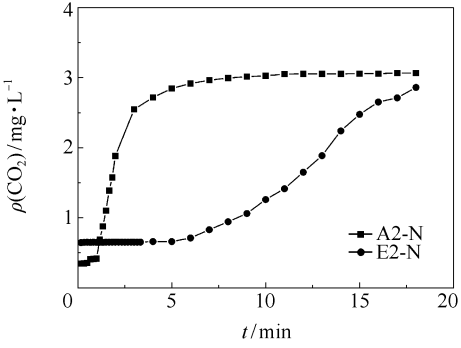
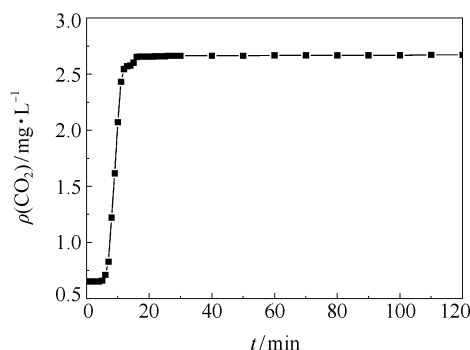


图 4 胺基改性溶剂对 CO₂ 吸附性能的影响

Fig. 4 Effect of different grafting solvents on the CO₂ adsorption properties of activated carbon

如图 3(b)所示,400 ℃乙二胺氧化接枝的沥青基球形活性炭吸附 CO₂ 能力最强。当 CO₂ 气体通过活性炭样品时,CO₂ 浓度维持在较低值一段时间,再突然间增大,到 2.90 mg/L 后,基本维持稳定,5 h 以后达到初始浓度 3.85 mg/L。通入活性炭的气体为 0.64 L/min,浓度为 3.85 mg/L 的 CO₂ 气体,活性

图5 E2-N 吸收 CO₂ 能力图Fig. 5 CO₂ adsorption capability of E2-N

炭质量为 8.325 g, CO₂ 吸附量为 12.35 mg/g。

3 结论

活性炭氧化、胺化后的改性活性炭对 CO₂ 的吸收能力增强,在 400 °C 氧化接枝活性炭吸附 CO₂ 的能力最强,饱和吸附量为 12.35 mg/g。

参考文献:

- [1] 吴克明, 黄松荣, Concha F. 温室气体 CO₂ 的分离回收及其资源化[J]. 武汉科技大学学报, 2001, 24(4): 365–369.
Wu K M, Huang S R, Concha F. Review of separation and utilization of greenhouse gas CO₂[J]. J Wuhan Uni Sci & Tech, 2001, 24(4): 365–369. (in Chinese)
- [2] 王晓刚, 李立清, 唐琳, 等. CO₂ 资源化利用的现状 & 前景[J]. 化工环保, 2006, 26(3): 198–203.
Wang X G, Li L Q, Tang L, et al. Situation and prospects of CO₂ reutilization[J]. Environ Protection of Chem

- Ind, 2006, 26(3): 198–203. (in Chinese)
- [3] Bansal R C, Goyal M. Activated carbon adsorption[M]. London: Taylor & Francis Group, 2005.
- [4] 张丽丹, 王晓宁, 韩春英, 等. 活性炭吸附 CO₂ 性能的研究[J]. 北京化工大学学报: 自然科学版, 2007, 34(1): 76–80.
Zhang L D, Wang X N, Han C Y, et al. Properties of activated carbon for carbon dioxide adsorption[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology: Natural Science, 2007, 34(1): 76–80. (in Chinese)
- [5] Pevida C, Plaza M G, Arias B, et al. Surface modification of activated carbons for CO₂ capture[J]. Applied Surface Science, 2008, 254: 7165–7172.
- [6] Arenillas A, Rubiera F, Parra J B, et al. Surface modification of low cost carbons for their application in the environmental protection[J]. Applied Surface Science, 2005, 252: 619–624.
- [7] 高晓蕾, 原思国, 张艳丽, 等. 大网均孔阴离子交换纤维的合成及其对苯酚吸附性能研究[J]. 离子交换与吸附, 2006, 22(4): 298–306.
Gao X L, Yuan S G, Zhang Y L, et al. Synthesis of macro-net isoporous anion exchange fiber and its adsorption for phenol[J]. Ion Exchange and Adsorption, 2006, 22(4): 298–306. (in Chinese)
- [8] 高志明, 王新平, 叶兴凯, 等. 活性炭酸处理对 CuO/C 催化剂上 NO 还原反应的影响[J]. 分子催化, 1996, 10(2): 109–114.
Gao Z M, Wang X P, Ye X K, et al. Influence of different active carbons and acid treatment on NO reduction[J]. Journal of Molecular Catalysis, 1996, 10(2): 109–114. (in Chinese)

Preparation and CO₂ adsorption behavior of activated carbon grafted with amines

HE Ping¹ ZHANG ZhongLiang² JIN JunSu¹ ZHANG ZeTing¹ SONG YanLong²

(1. College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029;

2. Research Institute of Chemical Defence, Beijing 100191, China)

Abstract: Activated carbon has been grafted with amines and the effects of varying the adsorption temperature, the identity of the amine and the pre-treatment conditions on the CO₂ adsorption properties of the resulting materials have been investigated. Activated carbon grafted with ethylenediamine at a temperature of 400 °C has the strongest CO₂ adsorption capability, with the saturated adsorption capability reaching 12.35 mg/g.

Key words: grafted; ethylenediamine; carbon dioxide adsorption; activated carbon; surface modification