

磁性活性炭的制备与表征

单国彬¹, 张冠东¹, 田青², 官月平¹, 刘会洲¹, 安震涛¹

(1. 中国科学院过程工程研究所分离科学与工程实验室, 生化工程国家重点实验室, 北京 100080;
2. 北京科技大学化学系, 北京 100083)

摘要:探讨了负压浸渍法制备磁性活性炭的浸渍条件, 浸渍溶液为油酸修饰的 Fe_3O_4 磁性凝胶均匀分散在正己烷溶剂中形成的磁性溶液. 通过对油酸修饰的磁性凝胶进行差热、热重和微热容分析确立了浸渍产物的热处理条件, 考察了磁性溶液浓度、浸渍时间、浸渍温度对浸渍产物的影响, 并采用 X 射线衍射对磁性活性炭的组份和结构进行了表征, 采用磁强计测定了磁性活性炭的磁性性能, 用比表面、孔容测试技术比较了活性炭和磁性活性炭的比表面、孔体积和孔分布.

关键词: 磁性溶液; 负压浸渍; 活性炭

中图分类号: TQ424.1 文献标识码: A 文章编号: 1009-606X(2004)02-0141-05

1 前言

活性炭作为催化剂载体和吸附剂在催化反应、生物分离、清洁生产等领域有广泛的应用. 传统的回收方法主要采用过滤法, 与之相比, 磁性分离技术具有快捷、价廉、简单的优点. 然而, 活性炭本身一般不具有磁性^[1], 需要将磁性介质引入活性炭, 才能进行磁性分离. 另外, 随着磁稳定流化床的研制和应用, 使磁性活性炭有着更广泛的应用^[2]. 因此, 磁性活性炭的研制成为国内外研究的热点^[3], 目前应用最多的有污水处理^[4]和黄金回收^[5,6]等领域. 王崇琳^[7]将活性炭浸入到含铁、钴、镍的盐溶液中, 再浸入草酸铵溶液中, 最后再于 600~1200°C 下通入 H_2 和 N_2 , 进行磁化处理. 刘守新等^[8]采用常压浸渍法合成磁性椰壳活性炭. 此外, 吸附法^[9]也是制备磁性活性炭的一种简单方法, 磁性聚合物微球炭化方法也是制备磁性活性炭微颗粒的重要方法之一.

为了提高浸渍效率和缩短浸渍时间, 本实验采用纳米级的磁性组份直接浸渍活性炭, 浸渍过程在负压下进行. 浸渍结束后, 经过清洗、烘干与烧结处理, 即得磁性活性炭.

2 实验

2.1 实验试剂

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 及氨水、油酸、正己烷、粒状活性炭(北京光华木材厂产品)、双氧水等, 均为分析纯.

2.2 实验步骤

2.2.1 亲油性磁性溶液的制备

将 23.5 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 8.6 g $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶解于搅拌式反应器中, Fe^{3+} 与 Fe^{2+} 的摩尔比为 2.0:1.1. 在氮气保护下升温至 80°C, 在高速搅拌过程中加入 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液, 沉积出 Fe_3O_4 纳米颗粒. 稍后, 向溶液中缓慢滴加适量油酸, 并恒温保持 30 min, 用磁铁分离后, 经去离子水反复清洗, 得到黑色块状磁性 Fe_3O_4 凝胶(其中 Fe_3O_4 约 10 g). 将黑色块状磁性 Fe_3O_4 凝胶分散到正己烷中形成均匀的

收稿日期: 2003-06-06, 修回日期: 2003-07-24

基金项目: 中国石油化工股份有限公司科研基金资助项目(编号: X500014)

作者简介: 单国彬(1977-), 男, 江西省婺源县人, 硕士研究生, 化学工艺专业; 刘会洲, 通讯联系人, Tel: 010-62554264.

正己烷基磁性溶液.

2.2.2 负压浸渍法对活性炭的赋磁处理

将 5 g 活性炭浸入到 50 ml 磁性浸渍溶液中,吸附后放入 ZK-82B 型真空干燥箱,进行负压浸渍. 浸渍结束后,将活性炭从浸渍溶液中滤出,产物用正己烷超声洗涤,去除其表面和内部不稳定的磁性组份,并在 40°C 温度下烘干. 最后,将浸渍产物在氮气保护下于 200 和 450°C 烧结适当时间,得到磁性活性炭产物.

2.3 产物分析检测方法

采用国产 LCT-2 型热天平对磁性 Fe_3O_4 凝胶进行热重和差热分析(DTA-TG),升温速度 10°C/min,走纸速度 4 mm/min,静态空气气氛;采用 D/Max-2400 Rigaku 型日本理学衍射仪对样品进行 X 射线衍射(XRD)测试, Cu 靶, $K\alpha$ 射线, 波长 $\lambda=0.154$ nm, 扫描范围 10°~80°;采用 Model-155 型振动样品磁强计(VSM)测定样品的磁滞曲线;使用磺基水杨酸作显色剂,采用 722 型分光光度计在 510 nm 波长下对磁性活性炭中铁含量进行分析,然后换算成 Fe_3O_4 的含量;活性炭的比表面和孔容用美国麦克公司 ASAP2405 型测试仪通过 BET 方法进行测定.

3 结果和讨论

3.1 亲油性磁性溶液的制备

官月平^[10]曾合成出 Fe_3O_4 并用油酸进行了表面修饰, Fe_3O_4 的平均粒径在 8 nm 左右,为尖晶石结构,具有超顺磁性特征.

在表面修饰过程中,水相中的磁性 Fe_3O_4 颗粒通过化学吸附将油酸根离子的亲水“头基”钉扎在颗粒表面,形成一个“疏水尾”朝外的内壳层,过量的油酸分子与内壳层通过疏水作用结合,形成一个由油酸分子构成的外壳层,并通过疏水作用凝聚形成磁性 Fe_3O_4 凝胶. 在非极性有机溶剂中,磁性 Fe_3O_4 凝胶的外壳层油酸分子溶解成游离分子,磁性 Fe_3O_4 颗粒之间通过位阻排斥稳定地分散在溶剂中,形成磁性溶液.

3.2 浸渍产物热处理条件的确立

由于油酸的分解温度较高,磁性活性炭烘干过程中 Fe_3O_4 颗粒表层的油酸组份会保留下来,这可能会对应用过程带来不良的结果. 因此,有必要对浸渍产物进行热处理,去除 Fe_3O_4 颗粒表层的油酸组份.

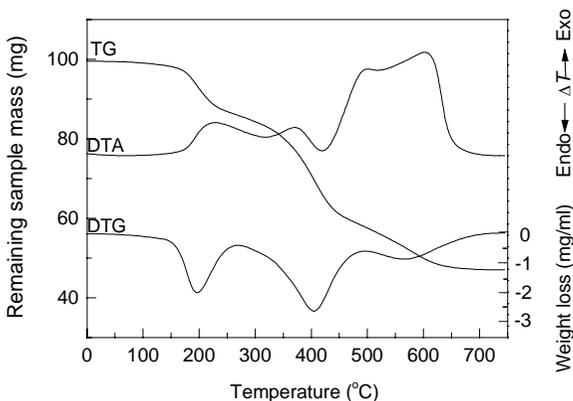


图 1 磁性 Fe_3O_4 凝胶在空气中的热分析谱图

Fig.1 Thermal analysis data for magnetic Fe_3O_4 gel in air

图 1 是磁性 Fe_3O_4 凝胶在空气中的差热(DTA)、热重(TG)和微商热重(DTG)分析谱图,其中 DTG 曲线是从 TG 曲线求取的. 从图中可以看出,磁性 Fe_3O_4 凝胶在大约 200 和 400°C 有两次明显的失重过程,对应的失重速率分别为 1.96 和 2.6 mg/min,并伴随着两次放热效应. 在 450~650°C 之间伴随着强烈的放热效应有 1 次较缓慢的失重过程.

磁性 Fe_3O_4 凝胶的前两次明显失重过程与油酸双分子层结构有关,第 1 次(200°C)和第 2 次(400°C)失重的原因可以分别归因

于外层油酸分子和内层油酸根离子的脱附、蒸发和分解。由于外层油酸分子与内层油酸根离子之间仅仅是依靠较弱的物理吸附结合的,失重需要克服的能垒小,失重温度较低,而内层油酸根离子与磁性 Fe_3O_4 颗粒之间是通过较强的化学吸附结合的,失重需要克服的能垒大,失重温度较高。第 3 次(450~650°C)失重过程从放热效应来判断,可能是由于热分解残留物的缓慢燃烧造成的。

实验中针对浸渍产物的升温程序是根据上述热分析结果制定的,目的主要是有效去除 Fe_3O_4 颗粒表面的油酸分子,增强 Fe_3O_4 颗粒在活性炭结构中的稳定性。

3.3 磁性活性炭的浸渍条件

实验中考察了浸渍时间、浸渍溶液浓度、浸渍温度等条件对活性炭中磁性组份载入量的影响,结果见图 2~4。图 2 说明当温度(40°C)和浓度(0.04 g/ml)一定时,磁性活性炭中 Fe_3O_4 含量受浸渍时间影响不大;图 3 说明当温度(40°C)和时间(5 min)一定时,磁性活性炭中 Fe_3O_4 含量随浸渍溶液浓度的增大而增大;图 4 说明当时间(5 min)和浓度(0.04 g/ml)一定时,磁性活性炭中 Fe_3O_4 含量随浸渍温度的升高而增大。其原因可能是一方面由于正己烷挥发, Fe_3O_4 浓度升高,另一方面由于温度升高后,分子热运动加快。所以,较佳的浸渍条件为:浸渍温度 40°C,浸渍时间 5 min,浸渍溶液浓度 0.04 g/ml。

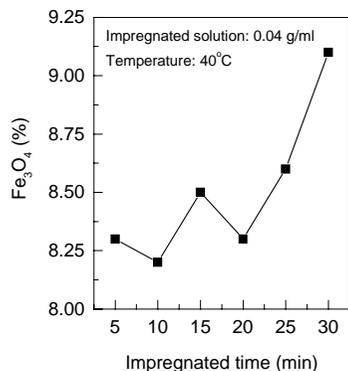


图 2 时间与 Fe_3O_4 含量的关系
Fig.2 Fe_3O_4 content vs. time

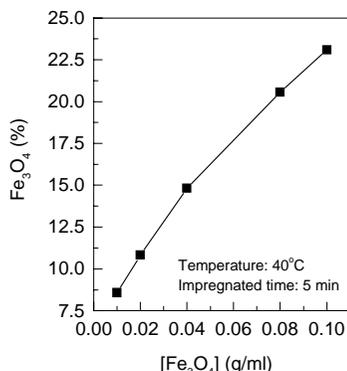


图 3 溶液浓度与 Fe_3O_4 含量的关系
Fig.3 Fe_3O_4 content vs. solution conc.

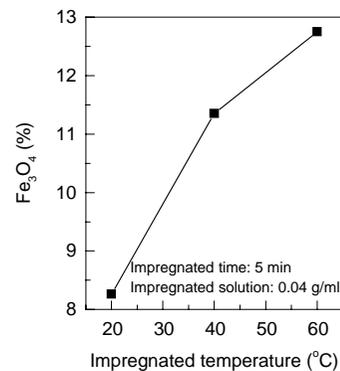


图 4 温度与 Fe_3O_4 含量的关系
Fig.4 Fe_3O_4 content vs. temp.

3.4 磁性活性炭的表征

3.4.1 磁性能

图 5 是根据 VSM 测出的磁性活性炭载体的磁滞回线。从图可见, Fe_3O_4 含量为 5.0%(2)和 8.0%(1)的磁性活性炭中,比饱和磁化强度 σ_s 分别为 4.61 和 6.73 emu/g,有一定的剩磁和矫顽力($\sigma_{r2}=0.38$ emu/g, $H_{c2}=58$ Oe; $\sigma_{r1}=0.59$ emu/g, $H_{c1}=85$ Oe)。这可能是由于在烧结去除油酸的过程中, Fe_3O_4 部分团聚长大所致。但剩磁和矫顽力相对很小,所制备的磁性活性炭在使用过程中没有发生磁聚集现象,而且随着使用时间的延长,也没有发现磁性能的显著变化。在 6000 Oe 的磁场作用下, Fe_3O_4 含量为 5.0%的磁性活性炭在操作过程中能够快速分离和收集。

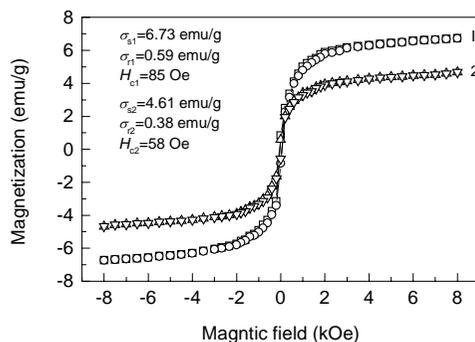


图 5 VSM 测定的磁性活性炭载体磁滞回线
Fig.5 Magnetization curve obtained by VSM for magnetic activated carbon

3.4.2 X 衍射

图 6 是活性炭与磁性活性炭的 XRD 谱图, 其中(a)是原始活性炭, (b)是经过负压浸渍之后没有经过烧结处理的磁性活性炭, (c)是负压浸渍之后并在氮气保护下烧结后的磁性活性炭. 根据 Debye-Scherrer 方程计算磁性 Fe_3O_4 的平均晶粒度 D_{hkl} :

$$D_{hkl} = 0.89\lambda / (B \sin \theta),$$

其中 B 为 $\{hkl\}$ 面网衍射峰半高宽, θ 为 $\{hkl\}$ 面网的衍射角的 $1/2$, $\lambda=0.154 \text{ nm}$ 为 X 射线波长. 从最大衍射峰 $\{311\}$ 计算出经过氮气保护烧结后的磁性活性炭中 Fe_3O_4 颗粒的平均晶粒度 $D_{311} = 28 \text{ nm}$, 而没有烧结处理的磁性活性炭中 Fe_3O_4 颗粒的平均晶粒度 $D_{311}=8 \text{ nm}$. 从中推测在去除油酸的过程中, 磁性活性炭中 Fe_3O_4 晶粒会发生团聚现象, 晶粒度有所增大.

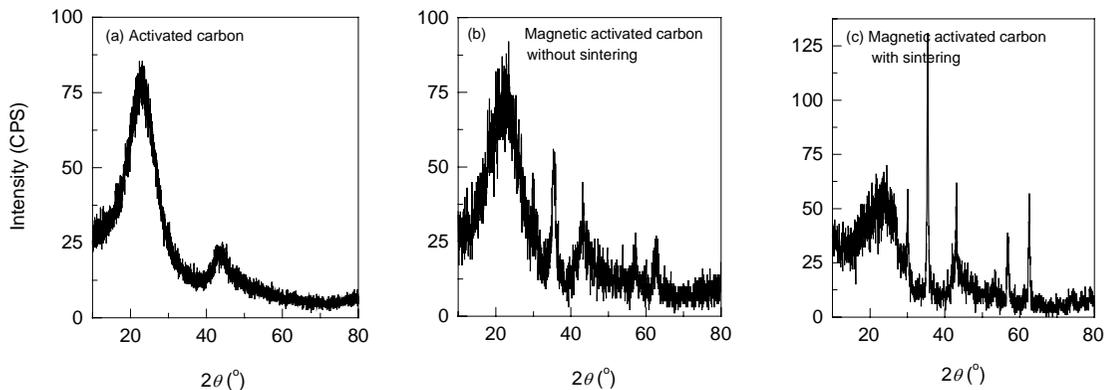


图 6 活性炭与磁性活性炭的 X 衍射图谱

Fig.6 XRD patterns of activated carbon and magnetic activated carbon

从图 6(b)和 6(c)可以看出, 磁性活性炭不仅具有原始活性炭的特征峰, 还具有 Fe_3O_4 的特征峰, 说明活性炭中的磁性组份以 Fe_3O_4 的形式存在, 在负压浸渍和热处理时, Fe_3O_4 没有与碳组份发生反应, 也没有被氧化为 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 或被还原成金属 Fe , 仍然以 Fe_3O_4 的形式存在.

3.4.3 磁性活性炭与活性炭的比表面、孔体积及孔分布的变化

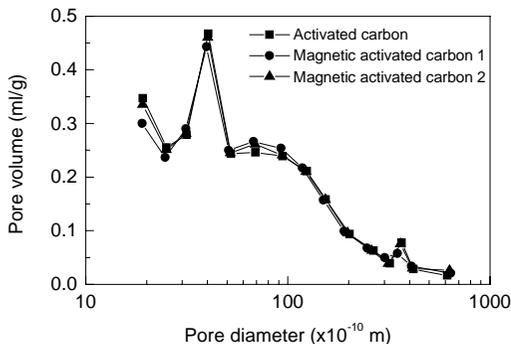


图 7 活性炭与磁性活性炭的孔分布图

Fig.7 Pore distribution patterns of activated carbon and magnetic activated carbon

通过 BET 法考察了活性炭与磁性活性炭的比表面、孔体积及孔分布的变化, 结果见图 7 和表 1. 从表可以看出, 负压浸渍法制备的磁性活性炭的总比表面与总孔体积略有降低, 但基本上不影响使用效果. 图 7 说明磁性活性炭的孔分布没有发生明显的变化, 磁性组份均匀地分散在活性炭的不同孔结构中, 而不是分布在某一范围的孔内.

表 1 磁性活性炭的结构性质

Table 1 Structural characters of magnetic activated carbon

Fe_3O_4 content of activated carbon (% , ω)	0	5.0	8.0
Specific saturation area, S_{BET} (m^2/g)	992	930	797
Volume of pore, V_{pore} (ml/g)	0.637	0.610	0.552

4 结 论

(1) 将活性炭在磁性溶液中进行负压浸渍, 经过清洗、烘干、烧结处理, 制得磁性活性炭. 该方法具有制备工艺简单、浸渍时间短、效率高、成本低的优点, 并且所制的磁性活性炭的比表面、孔分布均没有明显的变化.

(2) 较佳的浸渍条件为: 浸渍时间 5 min, 浸渍温度 40°C, 浸渍溶液浓度 0.04 g/ml. 通过浸渍温度和浸渍溶液浓度的控制可以有效地调整活性炭中 Fe_3O_4 含量, 从而可实现磁性调整.

(3) 通过对油酸修饰的 Fe_3O_4 凝胶的热重分析结果确定了磁性活性炭的烧结条件. 实验中选择在 200°C 和 400°C 梯度烧结以去除 Fe_3O_4 凝胶中的油酸组份, 烧结后磁性活性炭中磁性组份的存在形式没有发生变化.

(4) 根据 VSM 测出的磁性活性炭载体的磁滞回线可以看出, 产物具有一定的剩磁和矫顽力. 可能是由于在烧结去除油酸的过程中 Fe_3O_4 部分团聚长大所致, 但剩磁和矫顽力很小.

参考文献:

- [1] Nakayama A, Suzuki K, Enoki T, et al. Magnetic Properties of Activated Carbon Fibers [J]. Synthetic Metals, 1993, 57(1): 3736–3741.
- [2] 闵恩泽. 工业催化剂的研制与开发 [M]. 北京: 中国石化出版社, 1997. 195.
- [3] 刘守新, 方桂珍, 张世润, 等. 磁性活性炭 ESCA 研究 [J]. 东北林业大学学报, 1998, 26(1): 42–44.
- [4] Garg V, Oliveira L C A, Rios R V R A, et al. Activated Carbon/Iron Oxide Magnetic Composites for the Adsorption of Contaminants in Water [J]. Carbon, 2002, 40(12): 2177–2183.
- [5] Wang C L, Liu Q C, Cheng X Z, et al. Adsorption and Desorption of Gold on the Magnetic Activated Carbon [J]. J. Mater. Sci. Technol., 1994, 10(2): 151–153.
- [6] 王崇琳, 刘庆才, 程效珍, 等. 磁性活性炭的吸金特性 [J]. 炭素技术, 1991, 5: 27–29.
- [7] 王崇琳. 一种磁性活性炭的制备工艺 [P]. 中国专利: CN1026215, 1990–12–13.
- [8] 刘守新, 孙承林. 磁性椰壳活性炭的合成研究 [J]. 新型炭材料, 2002, 17(1): 45–48.
- [9] 崔兆玉, 刘守新, 张世润. 磁性活性炭的一种制备方法 [J]. 林产化工通讯, 2002, 26(4): 9–10.
- [10] 官月平. 超顺磁性聚合物纳米载体的合成表征及亲合分离应用研究 [D]. 北京: 中国科学院化工冶金研究所, 2000. 31.

Preparation and Characterization of Magnetic Activated Carbon

SHAN Guo-bin¹, ZHANG Guan-dong¹, TIAN Qing², GUAN Yue-ping¹, LIU Hui-zhou¹, AN Zhen-tiao¹

(1. Lab. Sep. Sci. & Eng., State Key Lab. Biochem. Eng., Inst. Process Eng., CAS, Beijing 100080, China ;
2. Dept. Chem., Univ. Sci. & Technol. Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: The preparation conditions of magnetic activated carbon were studied by negative pressure impregnation. Impregnated solution was formed by dispersing uniformly magnetic gel in *n*-hexane. The thermal treatment conditions of the impregnation product were determined by the DTA–TG analysis. The effects of the impregnated solution concentration, impregnated time, impregnated temperature were investigated. The composition and configuration of the magnetic activated carbon prepared were characterized by XRD. The magnetic strength of the magnetic activated carbon was tested by VSM. The changes of specific area, pore volume and pore distribution pattern were analyzed by a specific area and pore volume analyzer between the activated carbon and the magnetic activated carbon.

Key words: magnetic solution; negative pressure impregnated; activated carbon