

微波加热对活性炭表面基团及吸附性能的影响^{*}



蒋文举, 江 霞, 朱晓帆, 金 燕, 钟本和

(四川大学 建筑与环境学院, 四川 成都 610065)

JIANG W J

摘 要: 通过在不同微波功率和作用时间条件下对不同粒径活性炭进行改性, 研究了改性前后活性炭的表面基团和元素组成的变化, 以及对吸附性能的影响。结果表明: 经过微波改性后的活性炭的碘值增加幅度为 0.68% ~ 15.92%, 微波功率是影响活性炭吸附性能的主要改性因素。活性炭经微波热处理后, 酸性基团发生分解, 碱性特征增强, 表面含氧量减少, 是吸附性能改善的主要原因。

关键词: 微波; 活性炭

中图分类号: TQ424.1; O532.23

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2003)01-0039-04

INFLUENCE OF MICROWAVE MODIFICATION OF SURFACE GROUPS AND ADSORPTION CHARACTERISTICS OF ACTIVATED CARBON

JIANG Wen-ju, JIANG Xia, ZHU Xiao-fan, JIN Yan, ZHONG Ben-he

(College of Architecture and Environment, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: Activated carbon of different particle sizes was modified by microwave treatment. Effects of microwave power, radiation time and particle diameter on surface groups, elements and adsorption characteristics of activated carbon were studied by orthogonal experiment. Iodine value of modified activated carbon has been increased from 0.68% to 15.92%, and microwave power is the key influencing factor. Through microwave treatment, acidic groups were decomposed to increase alkalinity and content of surface oxygen was reduced, which are the principal reasons for improving adsorption properties.

Key words: microwave; activated carbon

活性炭具有发达的孔结构和较大的比表面积, 是一种已在化工、石油、环保等行业得到广泛应用的吸附材料。工业要求活性炭不仅要具有最适宜的物理性质(如比表面积、多孔性、孔径范围、硬度等), 而且要有特定的化学性质^[1]。在不同气体环境下热处理能削减炭表面的含氧官能团, 因此可得到低氧含量、高疏水性和耐老化的炭。通常来说, 这些热处理必须在相对高的温度(> 800 °C)下进行, 并且通入一种惰性气体(如 N₂, H₂)到一种合适的炭母体上^[2]。

微波加热是一种全新的热能技术, 与传统加热不同, 微波加热不需要外部热源, 而是向被加热炭材料内部辐射微波电磁场, 微波能量被炭粒子吸收, 这种能量靠偶极子转动和离子传导, 转变为粒子自身的热。相比而言, 利用微波加热, 主要的优点是能大幅度降低处理时间, 这意味着惰性气体的消耗量也将减少。同时, 微波加热均匀, 微波场中无温度梯度存在, 故热效率高, 并且占地面积小, 快速控制有利

* 收稿日期: 2002-08-26

基金项目: 四川省应用基础研究资助项目(无项目编号)

作者简介: 蒋文举(1964-), 男, 四川渠县人, 教授, 硕士, 主要从事环境材料和污染控制研究。

于自动化。

本试验通过在不同微波功率和作用时间下对不同粒径活性炭进行改性,研究了改性前后活性炭的表面基团和元素组成的变化,以及对吸附性能的影响,目的是为了研究微波诱导处理对于选择性去除炭表面含氧基团的可能性,以便产生低含氧基团的炭(疏水性更好的炭)。

1 实验部分

1.1 改性活性炭的制备

本实验所用活性炭的物理参数:规格 ϕ 3.00 mm,比表面积 $979 \text{ m}^2/\text{g}$,孔隙率 0.410,空隙率 0.33,几何因子 2.03,堆积密度 $650 \text{ kg}/\text{m}^3$ 。将此活性炭粉碎至一定粒径,用蒸馏水煮沸,洗涤数次,然后在 $100\sim 110 \text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 $8\sim 12 \text{ h}$,直到质量不再变化。取 30 g 样品装入石英玻璃反应器中,然后将反应器放入 MCL-2 型微波发生器中,在高纯氮气的保护下热处理,控制微波功率,达到某一时间后,在氮气中冷却至 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下,保存备用。

1.2 微波改性的正交实验

以碘吸附量为评价目标,研究微波功率、辐照时间、样品粒径 3 个主要因素的影响,按表 1 所示因素和水平,列出 $L_9(3^3)$ 正交实验表进行微波辐照实验。

1.3 样品性质测定

表 1 正交实验考察的因素及水平

Table 1 Factors and levels of orthogonal experiment

水平 level	因素 factors		
	A 微波功率/W microw ave power	B 辐照时间/s radiation time	C 样品粒径/mm particle diameter
1	L(340)	60	3.0~ 5.0
2	M(510)	120	1.0~ 3.0
3	H(680)	80	0.5~ 1.0

1.3.1 活性炭表面官能团的含量分析^[3]

1.3.1.1 活性炭表面碱性官能团的总量分析 准确称取 1.0 g 样品放入具塞 250 mL 的碘量瓶中,加入 25 mL 的 $0.1 \text{ mol}/\text{L}$ 盐酸溶液,振荡片刻,于 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 的恒温槽中静置 48 h 后过滤。精确量取滤液 10 mL ,加入 $40\sim 50 \text{ mL}$ 无二氧化碳的水,用标准

$0.1 \text{ mol}/\text{L}$ NaOH 溶液滴定浸泡前后盐酸溶液浓度的变化,测定出样品吸附 HCl 的数量,计算单位质量的样品所消耗的盐酸量,作为其表面碱性官能团的数量。

1.3.1.2 活性炭表面酸性官能团的总量分析 在与上述相同条件下加入 25 mL 的 $0.1 \text{ mol}/\text{L}$ NaOH 溶液,用标准 $0.1 \text{ mol}/\text{L}$ 盐酸溶液滴定浸泡前后 NaOH 溶液浓度的变化,测定出样品吸附 NaOH 的数量,计算单位质量的样品所消耗的 NaOH 量,作为其表面酸性官能团的数量。

1.3.1.3 活性炭表面酚羟基含量的分析 在与 1.3.1.1 相同条件下加入 25 mL 的 $0.1 \text{ mol}/\text{L}$ Na_2CO_3 溶液,振荡片刻,用标准 $0.1 \text{ mol}/\text{L}$ 盐酸溶液滴定浸泡前后 Na_2CO_3 溶液浓度的变化,用样品吸附 NaOH 的量减去吸附 Na_2CO_3 的量,即为其表面酚羟基的含量。

1.3.1.4 活性炭表面羧基含量的分析 在与 1.3.1.1 相同条件下,用标准 $0.1 \text{ mol}/\text{L}$ 盐酸溶液滴定浸泡前后 NaHCO_3 溶液浓度的变化,测定出样品吸附 NaHCO_3 的数量,计算单位质量的样品所消耗的 NaHCO_3 的量,即为其表面羧基的数量。

1.3.2 元素分析

样品用 V4105 X 射线能谱仪测定元素含量,测定之前,样品要在 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 下烘 4 h 以上。

1.3.3 碘值的测定

由于碘值是活性炭吸附特性的基本参数,又能方便而准确地测定,故按照 GB/T 12496.7-90 的方法测定改性前后活性炭的碘值。

2 结果与讨论

2.1 正交实验结果

微波加热处理活性炭的正交实验结果见表 2,未处理的活性炭结果见表 3。比较表 2 和表 3 可以看出,活性炭经微波处理后,碘吸附量均有增加,最大增量 15.92% 。微波功率越大,处理时间越长,碘值

增幅越明显。

表 2 $L^9(3^3)$ 正交实验表及结果

Table 2 Results of $L^9(3^3)$ orthogonal experiment

序号 No.	A	B	C	碘值 $I / (\text{mgg}^{-1})$ iodine value	碘值增加率/% ratio of iodine value increased	碱性基团含量 $I / (\text{mmolg}^{-1})$ alkalinic group	酸性基团含量 $I / (\text{mmolg}^{-1})$ acidic group	羧基含量 $I / (\text{mmolg}^{-1})$ carboxyl	酚羟基含量 $I / (\text{mmolg}^{-1})$ phenolic hydroxyl
(1)	1	1	1	683.17	0.68	0.2786	0.1279	0.0075	0.0075
(2)	1	2	2	691.57	1.91	0.2833	0.1336	0.0413	0.0413
(3)	1	3	3	699.67	3.11	0.2907	0.1253	0.0207	0.1287
(4)	2	1	2	717.28	5.70	0.3267	0.0824	0.0137	0.0137
(5)	2	2	3	736.78	8.58	0.3494	0.1108	0.0213	0.0213
(6)	2	3	1	757.32	11.60	0.3463	0.0983	0.0038	0.0038
(7)	3	1	3	778.62	14.74	0.3990	0.0986	0	0
(8)	3	2	1	777.46	14.57	0.3598	0.0679	0.0038	0.0038
(9)	3	3	2	786.61	15.92	0.3775	0.0540	0	0

表 3 未改性活性炭性能指标

Table 3 Properties of unmodified activated carbon

试样粒径/mm sample size	碘值/ (mgg^{-1}) iodine value	酸性基团含量/ (mmolg^{-1}) acidic group	碱性基团含量/ (mmolg^{-1}) alkalinic group	羧基含量/ (mmolg^{-1}) carboxyl	酚羟基含量/ (mmolg^{-1}) phenolic hydroxyl
0.5~1		0.2837	0.3201	0.0675	0.1758
1~3	678.57	0.2808	0.2530	0.0525	0.0555
3~5		0.2525	0.1422	0.0450	0.0547

从改性前后表面官能团含量的变化来看, 活性炭某些酸性官能团被去除, 其碱性特征增强, 羧基和酚羟基含量减少, 这可能和它们的分解温度最低 ($1000\text{ }^\circ\text{C}$ 以下)^[4], 易于分解的缘故。微波功率越大, 处理时间越长, 活性炭升温越高, 其对表面基团的作用越明显。

在上述样品中选择有代表性的样品进行元素分析, 其结果见表 4。活性炭经微波热处理后, 氧和碳的含量明显降低, 说明活性炭在惰性气氛中热处理会使活性炭表面含氧官能团以 CO 及 CO₂ 的形式部分脱除, 留下许多活性中心, 改善了活性炭的吸附性能^[4]。

2.2 极差分析

以碘值为指标的极差分析结果见表 5。比较极差 R 可知, 对改性后活性炭碘值影响最大的是微波功率, 其次是辐照时间, 最后才是颗粒粒径。

2.3 微波功率对改性活性炭的影响

选择粒径为 0.5~1 mm 的活性炭, 在不同的微波功率下辐照 1 min, 其结果如图 1、表 6 所示。由图 1 和表 6 中可以看出, 随着功率的增加, 碘值也增加。酸性基团发生分解, 逐步降低, 氧含量呈下降趋势, 碱性基团含量增加, 羧基的变化不明显, 但酚羟基含量大幅度下降。

2.4 辐照时间对改性活性炭的影响

选择粒径为 0.5~1 mm 的活性炭, 在微波功率

表 4 活性炭的元素分析数据

Table 4 Results of elemental analysis of the modified activated carbons

样品 samples	元素组成 elemental analysis/%			
	C	O	N	S
原样 untreated	90.43	9.03	0.09	0.45
样品 1 No. 1	86.15	7.62	4.83	1.40
样品 9 No. 9	88.18	5.84	5.37	0.61

表 5 以碘值为指标的正交实验直观分析

Table 5 The analysis of orthogonal experiment based on iodine values

水平 level	碘值 iodine value/ (mgg^{-1})					
	A		B		C	
	M ¹⁾	m ²⁾	M	m	M	m
1	2074.41	691.47	2179.10	726.37	2217.95	739.32
2	2211.38	737.13	2205.81	735.27	2195.46	731.82
3	2342.70	780.90	2243.60	747.87	2215.07	738.36
R ³⁾	89.43		21.50		7.50	

1) M—某一因素和水平下各指标值的和 sum of iodine values for any of the factors and levels; 2) m—某水平下重复多次时 K 的平均值 average of iodine values for any of the levels; 3) R—某因素各种水平条件下 m 的极大值与极小值的差 difference between m_{\max} and m_{\min} for any of the factors

510 W 下, 不同辐照时间下的实验结果如图 2、表 7 所示。从图 2、表 7 中可以看出, 随着微波处理深度

的增加,酸性基团含量显著降低,羧基和酚羟基官能团发生分解,含量显著减小, O_2 含量下降,但是碘值在 3 min 时达到最大值,4 min 后明显下降,这可能与活性炭温升过高导致表面崩塌有关。因此,微波改性活性炭辐照时间不能太长,存在一最佳值。

表 6 不同功率下作用时间 1 min 元素组成的变化

Table 6 Elemental analysis of activated carbons treated with different powers(radiation time 1 min)

功率 power/W	C/ %	O/ %	S/ %
0	88.10	11.45	0.45
170	91.43	8.09	0.49
340	91.88	7.44	0.68
510	94.05	5.29	0.65

表 7 功率 510 W 时不同作用时间下的元素组成变化

Table 7 Elemental analysis of activated carbons treated in different radiation times at 510 W

作用时间 radiation time/min	C/ %	O/ %	S/ %
0	88.10	11.45	0.45
1.5	93.18	6.20	0.62
3	93.90	5.28	0.82
4	94.56	4.84	0.60

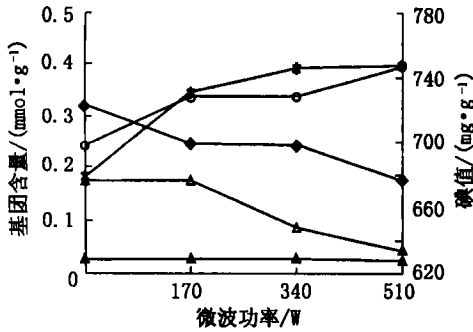


图 1 微波功率对活性炭表面基团及其吸附性能的影响

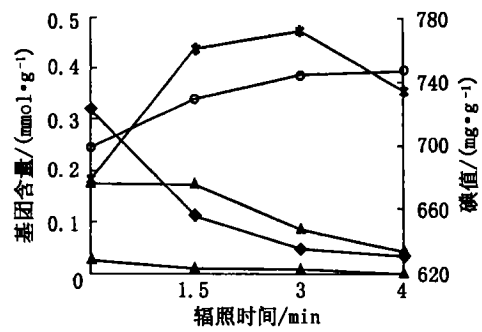


图 2 辐照时间对活性炭表面基团及其吸附性能的影响

Fig. 1 Effect of microwave power on surface groups and adsorption of activated carbons

Fig. 2 Effect of radiation time on surface groups and adsorption of activated carbons

—○—碱性基团 alkaline group; —◆—酸性基团 acidic group; —▲—羟基 carboxyl;
—△—酚羟基 phenolic hydroxyl; —*—碘值 iodine value

3 结论

3.1 经过微波改性后的活性炭的碘值有较大增加,最大可以提高 15%,是一种改善活性炭吸附性能的有效方法。

3.2 微波功率是影响活性炭性能的主要改性因素,其次是辐照时间。微波功率越大,对改性作用越强,但微波辐照以 3 min 为宜。

3.3 活性炭经微波热处理后,酸性基团发生分解,碱性特征增强,表面含氧量减少,是吸附性能改善的主要原因。

参考文献:

- [1] MENGÑDEZ J A, PHILLIPS J, XIA Bo, et al. On the modification and characterization of chemical surface properties of activated carbon: In the search of carbons with stable basic properties [J]. Langmuir, 1996, 12(18): 4 404-4 410.
- [2] MENGÑDEZ J A, MENGÑDEZ E M, GARCIA A, et al. Thermal treatment of activate carbons: A comparison between microwave and electrical heating [J]. Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy, 1999, 34(3) : 137-142.
- [3] 曾汉民, 郭锡坤. 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, 1984, (3) : 6-9.
- [4] 李开喜, 凌立成, 刘 朗, 等. 热处理活性炭纤维的脱硫活性 [J]. 催化学报, 2000, 21(3): 264-268.