

杜国昌,张双全,岳晓明,等. 原料煤结构特性和添加剂对活性炭孔隙结构及吸附 CO₂ 性能的影响[J]. 煤炭学报, 2018, 43(8): 2324–2329. doi:10.13225/j.cnki.jccs.2017.1694

DU Guochang, ZHANG Shuangquan, YUE Xiaoming, et al. Effects of structural characteristics of raw coal and additives on pore structure and CO₂ adsorption properties of activated carbon[J]. Journal of China Coal Society, 2018, 43(8): 2324–2329. doi:10.13225/j.cnki.jccs.2017.1694

原料煤结构特性和添加剂对活性炭孔隙结构及吸附 CO₂ 性能的影响

杜国昌^{1,2}, 张双全^{1,2}, 岳晓明², 朱俊生², 杨昌², 刘闯²

(1. 江苏省煤基 CO₂ 捕集与地质储存重点实验室, 江苏 徐州 221008; 2. 中国矿业大学 化工学院, 江苏 徐州 221116)

摘要: 选用5种原料煤, 3种添加剂分别考察煤结构特性和添加剂种类对制备活性炭性能的影响, 以比表面积、孔径分布、CO₂ 吸附量、碘值、微晶结构尺寸对活性炭进行表征。结果表明: 由于5种原料煤结构特性的不同, 经炭化之后微晶高度和层片宽度都有不同程度的变化。太西煤炭化料的微晶结构在后期活化阶段最为适宜, 从而以灰分低、挥发分适中的太西无烟煤为原料, 制备的活性炭微孔最为发达, 吸附 CO₂ 的性能最佳; 3种添加剂中 NH₄Cl+KNO₃ 效果最为显著, 制备的活性炭比表面积为 1 093 m²/g, 微孔孔容为 0.415 mL/g, CO₂ 的吸附量为 2.41 mmol/g(0.1 MPa, 25 °C)。

关键词: 煤种特性; 添加剂; CO₂ 吸附量; 活性炭

中图分类号: TQ424

文献标志码: A

文章编号: 0253-9993(2018)08-2324-06

Effects of structural characteristics of raw coal and additives on pore structure and CO₂ adsorption properties of activated carbon

DU Guochang^{1,2}, ZHANG Shuangquan^{1,2}, YUE Xiaoming², ZHU Junsheng², YANG Chang², LIU Chuang²

(1. Key Laboratory of Coal Based CO₂ Capture and Geological Storage in Jiangsu, Xuzhou 221008, China; 2. School of Chemical Engineering and Technology, China University of Mining & Technology, Xuzhou 221116, China)

Abstract: Five coals and three additives were used to investigate the influence of coal structural characteristics and additives on the performance of activated carbon prepared under the same conditions. The specific surface area, pore size distribution, iodine number were used to characterize the activated carbon. The results show that the changes in microcrystalline height and width of carbonized coals are mainly attributed to the different structural characteristics of the five raw coals. The microcrystalline structure of Taixi coal is most suitable in activation stage, and the activated carbon produced from Taixi anthracite with low ash and moderate volatile matter has the most porous micropore and the best adsorption capacity of CO₂. Among the three additives, the effect of NH₄Cl+KNO₃ is the most significant, by which the specific surface area of the activated carbon is 1 093 m²/g, the micropore volume is 0.415 mL/g and the adsorption capacity of CO₂ is 2.41 mmol/g(0.1 MPa, 25 °C).

Key words: coal characteristics; additives; CO₂ adsorption capacity; activated carbon

大气中 CO₂ 浓度的持续增加被认为是全球气候变暖和海洋酸化的主要原因^[1]。中国是世界上煤炭能源消费量最大的国家, 也是 CO₂ 排放量最大的国

家。中国政府承诺, 到 2020 年单位国内生产总值 CO₂ 排放量比 2005 年下降 40% ~ 45%^[2], 因此我国将面临日益紧迫的碳减排问题。减少 CO₂ 排放的主

收稿日期: 2017-12-02 修回日期: 2018-03-06 责任编辑: 许书阁

基金项目: 江苏省煤基 CO₂ 捕集与地质储存重点实验室(中国矿业大学)开放基金资助项目(2015A03)

作者简介: 杜国昌(1993—), 男, 山东聊城人, 硕士研究生。E-mail: 13182330087@163.com

通讯作者: 张双全(1963—), 男, 山西夏县人, 教授, 博士生导师。E-mail: cumtzs@126.com

要措施,一是减少高碳能源的使用量,二是对烟气中二氧化碳进行捕集和封存。目前,燃煤烟气二氧化碳捕集方法可分为溶剂吸收法^[3],膜分离法^[4],吸附法^[5-6]等。活性炭因其具有丰富的孔隙和巨大的比表面积,吸附能力强、易再生,将在二氧化碳分离捕集方面发挥重要作用。目前制备活性炭的炭素前驱物主要有生物质^[7]、煤^[8]、石油焦^[9]等。在我国,煤炭原料具有来源广泛、成本低廉等优点,成为制造活性炭的主要原料。但是不同原料煤分子结构特征差异较大,对制备的活性炭吸附性能影响明显,因此研究煤的结构特性对活性炭孔隙结构和吸附性能的影响具有重要意义。LIU Danan 等^[10]用煤阶不同的烟煤、无烟煤和长焰煤,采用 KOH 活化法制备活性炭,发现挥发分<10%、低灰分的无烟煤更适宜制备微孔活性炭($S_{\text{BET}} 1\ 450.28\ \text{m}^2/\text{g}$);邢宝林等^[11]对国内外的 8 种低阶煤所制备的活性炭进行了表征,比表面积为 $1\ 694 \sim 2\ 956\ \text{m}^2/\text{g}$,总孔容为 $0.909 \sim 1.949\ \text{cm}^3/\text{g}$ 。这些研究表明,原料煤的煤阶对活性炭的比表面积、孔结构具有重要影响。实际上,煤阶是煤结构特性的宏观反映。因此,煤的结构特性对活性炭的孔隙结构及吸附性能有很大的影响。

在制备 CO₂ 吸附用的活性炭时,为了提高活性炭对 CO₂ 的吸附能力,多采用添加无机盐做调孔剂。RODRIGUEZ E 等^[12]分别将 ZnCl₂, KOH 与煤粉混合,CO₂ 做活化气体,进行对比研究,制备出了对 CO₂ 吸附量为 $2.8\ \text{mmol}/\text{g}$ ($0.1\ \text{MPa}$, $25\ \text{℃}$) 的泡沫活性炭; SILVESTRE-ALBERO A 等^[13]用 K₂CO₃ 做

活化剂制备出了在 $0\ \text{℃}$, 1 个标准大气压下 CO₂ 吸附量为 $7.6\ \text{mmol}/\text{g}$ 的超级活性炭,并且发现,对于 CO₂ 的吸附量,活性炭的微孔结构比比表面积更具有相关性。CASCO M E 等^[14]以及先前的研究^[15-16],也发现活性炭孔隙结构对 CO₂ 吸附量起决定性作用,因此调节活性炭的孔隙结构对于吸附 CO₂ 具有重要意义。鉴于影响活性炭孔隙结构的因素主要有原料结构特性、活化剂种类、温度制度、调孔添加剂等,而且研究发现,在活性炭制备过程中添加少量的碱金属盐类,可以促进孔隙的生成与发育^[17-18]。因此,本研究采用结构特性不同的煤为原料,添加少量的添加剂,研究不同结构特性的煤和添加剂耦合作用下对活性炭孔隙结构及吸附 CO₂ 性能的强化影响,从而为制备高性能 CO₂ 吸附用活性炭的实际生产中合理选择煤种以及添加剂方面提供一定的理论指导。

1 实验部分

1.1 活性炭的制备

考虑到煤阶越高,煤的分子结构有序化程度越高,活性炭的微孔率也越高^[18],也越有利于吸附 CO₂,因此,实验原料煤选用了煤阶较高的贵州 A 煤、贵州 B 煤、山西晋城煤、河南薛湖煤、宁夏太西煤,原料煤的相关指标见表 1。根据先前的研究^[15-16],具有氧化性的碱金属盐和铵盐有利于活性炭提高微孔率和 CO₂ 吸附量,因此,本研究选用 KNO₃, NaNO₂ 和 NH₄Cl 作为添加剂。

表 1 原料煤的工业分析和元素分析

Table 1 Proximate and elementary analysis of the raw coals

煤种	M_{ad}	A_{d}	V_{daf}	FC_{daf}	N_{daf}	C_{daf}	H_{daf}	S_{daf}	O_{daf}	%
贵州 A	1.77	6.62	11.75	88.25	1.04	85.30	3.96	1.14	8.57	
贵州 B	1.92	11.16	8.84	91.16	1.28	87.37	3.14	0.50	7.70	
晋城煤	0.74	8.07	9.25	90.75	1.53	86.71	3.91	0.44	7.40	
薛湖煤	0.64	9.71	10.79	89.21	1.41	85.73	3.92	0.36	8.58	
太西煤	1.45	3.88	7.67	92.33	0.93	93.59	3.71	0.11	1.67	

将原料煤在空气中晾干,然后研磨煤样过 200 目筛,分别加入适量的添加剂,再加入煤焦油,搅拌均匀后挤压成直径 3 mm 左右的料条,自然风干后切成 8 mm 左右的小段,然后在 $600\ \text{℃}$ 下隔绝空气进行炭化,再将炭化料加入活化炉进行活化,活化温度 $920\ \text{℃}$,制得活性炭。

1.2 活性炭性能表征和测定

采用美国 Quanta Chrome 公司的 Auto-1-MP 型

物理吸附仪,将活性炭样品先真空脱气 $5\ \text{h}$ ($300\ \text{℃}$),然后以 N₂ 作吸附质进行样品分析 ($-196\ \text{℃}$),其中采用 BET 理论计算活性炭的比表面积,用 DFT 模型分析活性炭孔隙结构;采用上述吸附仪,同样条件进行样品脱气,再测定活性炭 CO₂ 的吸附量 ($25\ \text{℃}$, $0.1\ \text{MPa}$); XRD 采用德国布鲁克 (Bruker) 公司的 D8-ADVANCE X 射线衍射仪进行分析,表征原料煤与炭化料的微晶结构;根据 GB/T 7702.7—2008 的相

关标准进行碘值的测定。

2 结果与讨论

2.1 原料煤结构特性对活性炭性能的影响

取烧失率在 37% 左右的 5 种煤制备的活性炭(贵州 A, B 煤制备的活性炭记为 AAC, BAC, 其余依次记为 JAC, XAC, TAC), 其性能特征见表 2。可知不同煤种制备的活性炭性能有很大的差异, AAC 的比表面积最大, 总孔容最大, 但是综合考虑比表面积、CO₂ 的吸附量以及碘值, 太西煤制备的活性炭 TAC 性能最优。

由表 1 可知, 5 种原料煤的煤化程度不同, 其中的水分、灰分、挥发分等指标也不同。贵州 A 煤和薛

湖煤挥发分高, 煤的芳碳率较低, 在炭化阶段形成不易石墨化的微晶结构; 而太西煤煤化程度高, 分子结构致密, 从而炭化之后微晶结构趋于有序化, 易形成适宜微孔发展的初始孔隙结构。为了进一步研究原料煤的结构特性对于活性炭性能的影响, 对这 5 种原料煤和炭化料进行了 XRD 分析, 如图 1、表 3 所示。由图 1(a) 可以分析出各种原料煤中的无机矿物质, 太西煤中矿物质杂质含量较少, 含有少量的 SiO₂。其余 4 种煤的 XRD 图上峰数量比较多, 都不同程度的含有高岭土、二氧化硅等无机杂质。而由图 1(b) 可知, 炭化之后, 高岭土峰显著消失, 二氧化硅峰减少, 除太西煤炭化料之外, 其余还检测到 KCl 的峰, 这是添加剂反应后的产物。

表 2 不同煤种制备的活性炭的特征

Table 2 Characteristics of the activated carbons prepared from different coals

活性炭	$S_{\text{BET}}/$ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{mic}}/$ ($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{t}}/$ ($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)	微孔率/ %	$D_{\text{ave}}/$ nm	碘值/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	CO ₂ 吸附量/ ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)
AAC	807.0	0.301	0.364	82.69	1.81	905.3	1.78
BAC	768.6	0.288	0.344	83.72	1.79	919.4	1.66
JAC	795.4	0.317	0.356	89.04	1.79	862.4	1.67
XAC	683.3	0.262	0.298	87.92	1.74	839.9	1.54
TAC	804.5	0.299	0.333	89.79	1.66	948.0	2.12

注: S_{BET} 为比表面积; V_{t} 为总孔容积; V_{mic} 为微孔容积; D_{ave} 为平均孔径。

表 3 不同原料煤及炭化料的微晶结构参数

Table 3 Microcrystal dimension of different coals and the chars from the coals

样品	$d_{(002)}/\text{nm}$	L_c/nm	L_a/nm
贵州 A 煤	0.353 6	2.008 0	3.967 1
GA	0.355 8	1.831 8	5.014 3
贵州 B 煤	0.357 0	4.227 6	5.682 5
GB	0.355 9	3.043 6	5.532 8
晋城煤	0.353 7	2.512 4	5.758 5
JC	0.356 9	1.751 2	4.912 1
薛湖煤	0.356 2	2.485 5	5.158 4
XH	0.355 9	2.342 7	5.404 6
太西煤	0.354 7	2.166 8	3.759 7
TX	0.353 2	2.214 9	5.141 4

注: XH, GA, GB, JC, TX 分别表示薛湖煤、贵州 A 煤、贵州 B 煤、晋城煤、太西煤的炭化产物。

原料煤及其炭化产物有机质的微晶参数计算式为

$$d_{(002)} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_{(002)}}, L_c = \frac{K_1 \lambda}{\beta_{(002)} \cos \theta_{(002)}},$$

$$L_a = \frac{K_2 \lambda}{\beta_{(100)} \cos \theta_{(100)}}$$

式中, $d_{(002)}$ 为相邻微晶片层间距, nm; L_a 为层面直

径, nm; L_c 为层面堆积高度, nm; λ 为 X-射线波长, 对于 $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 0.154\ 178\ \text{nm}$; $\beta_{(002)}, \beta_{(100)}$ 为 XRD 图谱上的(002)峰和(100)峰分别对应的半高宽, rad; $\theta_{(002)}, \theta_{(100)}$ 为 XRD 图谱上的(002)峰和(100)峰分别对应的衍射角的半角, ($^\circ$); K 为系数, 其中 $K_1 = 0.9$, $K_2 = 1.84$ 。

计算结果见表 3, 可知不同原料煤的微晶结构有明显不同, 炭化之后微晶的层间距($d_{(002)}$)、堆积高度(L_c)以及层面直径大小(L_a)有不同变化, 从而影响活性炭的性能^[17]。总体来说, 除了太西煤之外, 其他几种煤炭化之后微晶的堆积高度(L_c)都变小, 层间距($d_{(002)}$)却几乎都增大, 层面直径大小(L_a)几乎都变小。这就意味着这几种煤炭化产物的分子微晶变小、层间距变大, 结构变得松散。因此活化时导致活化气体更易于进入微晶层进行活化反应, 形成的孔隙也就越大, 对应的 CO₂ 的吸附能力也就下降; 而太西煤正与前面几种煤的情况相反, 炭化产物的结构趋于致密化, 活化反应相对缓和, 形成的孔隙较小, 更有利于 CO₂ 的吸附。这个分析正好与表 2 中的数据吻合。由此可以认为, 原料煤炭化产物的微晶结构越松散, 活化后形成的孔隙越大, 反之, 炭化产物的微晶结

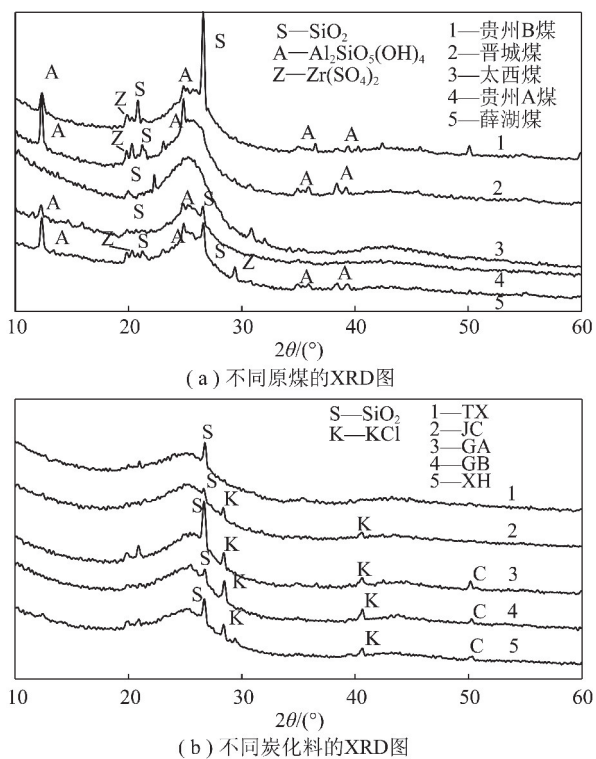


图 1 不同原煤和炭化剂的 XRD 图

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of different coals and the chars from different coals

构越致密,活化后形成的孔隙越小。对照表 2 中的数据,炭化产物的层间距($d_{(002)}$)的大小与 CO₂ 的吸附量有很好的相关性,层间距越小,CO₂ 的吸附量越大,但与其他两个参数的相关度相对较低。这是因为,层间距更好地反映了微晶接近石墨结构的程度。层间距越小,活化反应越难,形成的孔隙就越小,CO₂ 的吸附量就越大^[15-16]。另外,注意到表 1 中的元素分析,太西煤的氧元素含量非常低,明显区别于其他煤种。氧元素的存在,将会在炭化产物中形成活性点,有利于活化反应的进行,因此,容易形成较大的孔隙。这可能是其他几种煤的微晶大小与太西煤的接近,但活性炭平均孔径却显著大于太西煤活性炭的重要原因之一。

2.2 不同原料煤制备的活性炭孔隙结构特征

不同煤制备的活性炭 N₂ 吸脱附等温线如图 2 所示。由图 2 可知,5 种活性炭的 N₂ 吸附等温线都属于 I 型,从而说明它们的孔隙结构以微孔为主。TAC 的吸脱附分支基本重合,说明该活性炭孔隙结构是微孔,其余 4 种活性炭有明显的回滞线,说明孔隙结构中还有着中大孔结构。这 5 种活性炭的孔隙分布如图 3 所示。

由图 3 可以明显看出孔隙结构有很大差别,此外除 TAC 之外,由于其余活性炭都有一定量的中孔

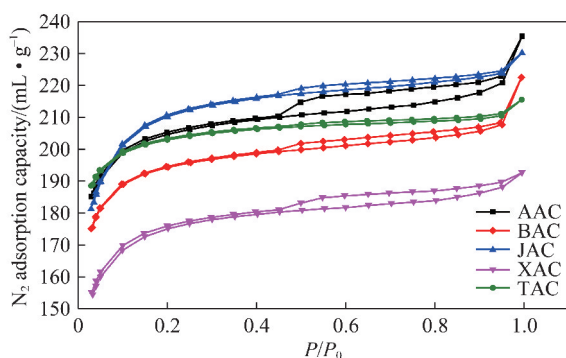


图 2 5 种原料煤制得活性炭的吸脱附等温线

Fig. 2 Adsorption-desorption isotherms of the activated carbons from five coal

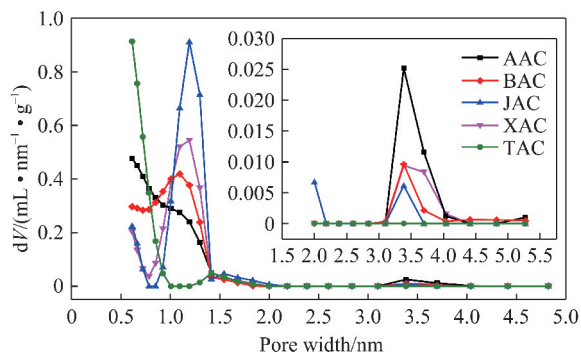


图 3 不同原料煤制得活性炭的孔径分布

Fig. 3 Pore size distribution curves of the activated carbons prepared from different coals

和较多的孔径在 0.8 ~ 1.4 nm 的大微孔,因此平均孔径均大于 TAC。根据表 1 中 5 种煤的水分含量可知,原料煤自身的孔隙结构相差不大^[11],因此制得的活性炭的孔隙主要是原料煤经炭化、活化之后形成的。AAC 的原料煤中芳香核缩合度较低,挥发分高,从而原料煤本身就具有松散的空间结构,炭化料微晶尺寸小、微晶层间距大,结构不紧密,炭化阶段形成的一定量初始孔隙结构,再在 H₂O_(g) 活化作用下容易造孔,因此孔隙结构分布较宽,微孔以 <1.5 nm 的孔容为主。BAC, JAC 和 XAC 有类似的结果,原因也类似。太西煤煤化程度高,芳香层片有序化增强、微晶层间距小,结构致密,灰分低,挥发分适宜,在炭化阶段形成的微晶结构适宜,从而在活化阶段形成分布均匀的 <1 nm 的细微孔。仔细观察图 3, TAC 的孔隙主要分布在 1 nm 以下,而其余的则主要分布在 0.8 ~ 1.4 nm,这也是 TAC 的 CO₂ 吸附量最高的主要原因^[19]。

2.3 不同添加剂对活性炭性能的影响

研究表明,活性炭制备过程中 CO₂ 活化比 H₂O_(g) 活化能产生更窄的微孔结构^[20],因此在不同添加剂下,以 CO₂ 做活化介质的研究来制备更高性能的活性炭。同种添加剂下制备的活性炭性能与烧

失率有关,选取烧失率在 40% 左右制备的活性炭进行分析。鉴于前述得到太西无烟煤最适合制备小微孔活性炭、CO₂ 吸附量最高的结论,研究添加剂的影响仅选太西煤做研究对象。表 4 为太西无烟煤为原料制备的活性炭的性能数据。可知 KNO₃ 和 KNO₃+NH₄Cl 添加剂的加入,可以明显调节孔隙结构,微孔孔容和总孔容都有显著提高。KNO₃+NH₄Cl 复合添加剂的加入,活性炭的性能指标最好,活性炭比表面

积、微孔容积比无添加剂时都提高了约 50%,总孔容积更是提高了 57%,在 25 °C,0.1 MPa 条件下 CO₂ 吸附量提高了 0.21 mmol/g,最高吸附量值为 2.41 mmol/g。这表明本研究采用的添加剂对于调节孔隙结构,提高二氧化碳吸附量有显著影响。活性炭对 CO₂ 的吸附性能主要取决于活性炭的孔隙结构和表面特性,不同添加剂的活性炭 N₂ 吸脱附等温线和孔径分布如图 4,5 所示。

表 4 不同添加剂制得活性炭的性能指标及 CO₂ 吸附量

Table 4 Properties and CO₂ adsorption capacity of the activated carbons by adding different additive

添加剂	$S_{\text{BET}}/$ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{mic}}/$ ($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{t}}/$ ($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)	微孔率/ %	$D_{\text{ave}}/$ nm	碘值/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	CO ₂ 吸附量/ ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)
无	724.8	0.270	0.303	89.11	1.67	750.3	2.20
NaNO ₂	621.7	0.230	0.287	80.14	1.85	698.9	2.25
KNO ₃	928.8	0.346	0.414	83.57	1.78	882.5	2.30
KNO ₃ +NH ₄ Cl	1 093.0	0.415	0.478	86.82	1.75	971.9	2.41

注:为 S_{BET} 为比表面积; V_{t} 为总孔容积; V_{mic} 为微孔容积; D_{ave} 为平均孔径。

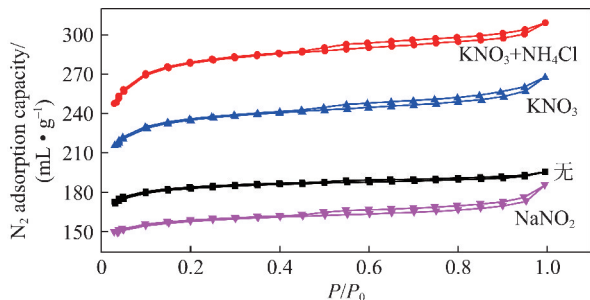


图 4 不同添加剂制得活性炭的吸脱附等温线

Fig. 4 Adsorption-desorption isotherms of activated carbon prepared by different additive

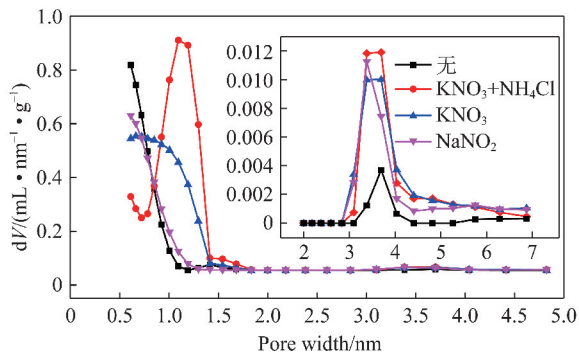


图 5 不同添加剂制得活性炭的孔径分布

Fig. 5 Pore structure distribution curves of the activated carbons prepared by different additive

由图 4 可知等温线都属于 I 型,无添加剂的活性炭以 <1 nm 的细微孔为主,而加入添加剂的吸脱附曲线不完全重合说明活性炭中有中孔的形成。由图 5 可知,添加了添加剂后活性炭的孔隙分布偏向 1 nm 以上的大微孔,但总孔容显著增大,小微孔孔容也增

大,因此 CO₂ 的吸附量也随之增大。由此可见,对于 CO₂ 的吸附关键是 <1 nm 的小微孔在起作用^[16]。需要指出的是,活性炭中存在一定量的大微孔和中孔,不仅有利于吸附,而且也有利于脱附,对于活性炭的实际应用中提高吸脱附速率是非常有利的。由表 4、图 5 还可知添加剂 KNO₃ 的制备的活性炭性能要比 NaNO₂ 更好,主要原因是在炭化过程中 K⁺ 在高温下能够促进炭化料芳香层片有序结构的破坏,使活性位增多,有利于活化过程中微孔的形成,且微孔集中在小于 1.5 nm 的范围内^[17]。KNO₃+NH₄Cl 添加剂的效果表现出更好的性能主要原因可能是 NH₄⁺ 在炭化阶段产生了氨气^[21],形成了一定的孔隙结构,在活化阶段 CO₂ 继续活化造孔、扩孔,细微孔逐渐烧蚀成 1 ~ 1.5 nm 的大微孔,从而使活性炭总孔容明显提高。原料煤中添加少量的 KNO₃+NH₄Cl,可以明显改善活性炭的孔隙结构,1 ~ 1.5 nm 的微孔结构数量显著提高,对 CO₂ 的吸附量也有明显的促进作用。

3 结 论

(1) 5 种原料煤炭化产物的分子结构表现出很大的差异,除太西煤炭化产物的层间距减小之外,其他的都有所增大。在相同工艺条件下,制备的活性炭孔隙结构显著不同。太西煤炭化后微晶层间距减小,微晶大小、堆积高度适宜,活化阶段不至于过度烧蚀,能产生大量微孔结构,从而制备的活性炭性能优异,有利于 CO₂ 的吸附。

(2) 原料中氧元素的存在对于孔隙的发展影响

较大,氧元素将会在炭化产物中形成活性点,有利于活化反应的进行,因此,容易形成较大的孔隙,使活性炭的平均孔径变大。这可能是其他几种煤的微晶大小与太西煤的接近,但活性炭平均孔径却显著大于太西煤活性炭的重要原因之一。

(3) 5 种原料煤制备的活性炭孔隙结构中,以 <1 nm 的细微孔对 CO₂ 的吸附量影响最为显著,其中太西煤制备的活性炭微孔率为 89.79%,以 <1 nm 的细微孔为主,对 CO₂ 的吸附量最高,是制备 CO₂ 吸附剂的理想原料。

(4) 太西煤为原料煤,3% 的 KNO₃+NH₄Cl 添加剂,制得活性炭的比表面积为 1 093 m²/g,微孔孔容、总孔容分别为 0.415 mL/g,0.478 mL/g,在 0.1 MPa,25 °C 下 CO₂ 的吸附量达 2.41 mmol/g。

(5) KNO₃+NH₄Cl 的加入,可改变微晶结构,增加活性位点,加快了活化阶段催化造孔的速率,能有效地促进 1~1.5 nm 的微孔数量的提高。

参考文献 (References):

- [1] WANG Jiachen, HEERWIG A, LOHE M R, et al. Fungi-based porous carbons for CO₂ adsorption and separation[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(28): 13911-13913.
- [2] 中华人民共和国国务院新闻办公室. 国家应对气候变化规划(2014—2020年)[R/OL]. 2014-11-25.
- [3] NIU Zhenqi, GUO Yincheng, ZENG Qing, et al. A novel process for capturing carbon dioxide using aqueous ammonia[J]. *Fuel Processing Technology*, 2013, 108(6): 154-162.
- [4] MAT N C, LIPSCOMB G G. Membrane process optimization for carbon capture[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2017, 62: 1-12.
- [5] CREAMER A E, GAO Bin. Carbon-based adsorbents for postcombustion CO₂ capture: A critical review[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(14): 7276-7289.
- [6] RASHIDI N A, YUSUP S. An overview of activated carbons utilization for the post-combustion carbon dioxide capture[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2016, 13: 1-16.
- [7] ZHANG Changming, SONG Wen, MA Qingliang, et al. Enhancement of CO₂ capture on biomass-based carbon from black locust by KOH activation and ammonia modification[J]. *Energy Fuels*, 2016, 30(5): 4181-4190.
- [8] LLADÓ J, SOLÉ-SARDANS M, LAO-LUQUE C, et al. Removal of pharmaceutical industry pollutants by coal-based activated carbons[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2016, 104: 294-303.
- [9] ZHU Xupei, FU Yi, HU Gengshen, et al. CO₂ capture with activated carbons prepared by petroleum coke and KOH at low pressure[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2013, 224(1): 1387.
- [10] LIU Dandan, WU Zhansheng, GE Xinyu, et al. Comparative study of naphthalene adsorption on activated carbon prepared by microwave-assisted synthesis from different typical coals in Xinjiang[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2016, 59: 563-568.
- [11] 邢宝林, 黄光许, 谌伦建, 等. 高品质低阶煤基活性炭的制备与表征[J]. *煤炭学报*, 2013, 38(S1): 217-222. XING Baolin, HUANG Guangxu, CHEN Lunjian, et al. Preparation and characterization of high quality low-rank coal based activated carbon[J]. *Journal of China Coal Society*, 2013, 38(S1): 217-222.
- [12] RODRÍGUEZ E, GARCÍA R. Low-cost hierarchical micro/macroporous carbon foams as efficient sorbents for CO₂ capture[J]. *Fuel Processing Technology*, 2017, 156: 235-245.
- [13] SILVESTRE-ALBERO A, SILVESTRE-ALBERO J, MARTÍNEZ-ESCANDELL M, et al. Micro/Mesoporous activated carbons derived from polyaniline: Promising candidates for CO₂ adsorption[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(40): 15398-15405.
- [14] CASCO M E, MARTÍNEZ-ESCANDELL M, Silvestre-ALBERO J, et al. Effect of the porous structure in carbon materials for CO₂ capture at atmospheric and high-pressure[J]. *Carbon*, 2014, 67(1): 230-235.
- [15] 张双全, 刘少芳. CO₂ 分离用活性炭的制备与表征[J]. *中国矿业大学学报*, 2014, 43(5): 911-914. ZHANG Shuangquan, LIU Shaofang. Preparation and characterization of activated carbon for separation of CO₂[J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2014, 43(5): 911-914.
- [16] 蔚德磊, 张双全, 王千峰, 等. 活性炭孔径分布与 CO₂ 吸附量关系的研究[J]. *煤炭转化*, 2014, 37(3): 68-71. YU Delei, ZHANG Shuangquan, WANG Renfeng, et al. Study on relationship between pore size distribution of activated carbon and CO₂ adsorptive capacity[J]. *Coal Conversion*, 2014, 37(3): 68-71.
- [17] 张双全, 罗雪岭, 樊亚娟, 等. 用复合添加剂调变活性炭孔隙制备中孔活性炭[J]. *中国矿业大学学报*, 2007, 36(4): 463-466. ZHANG Shuangquan, LUO Xueling, FAN Yajuan, et al. Preparation of mesoporous activated carbon in the presence of compound additives and its mechanism[J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2007, 36(4): 463-466.
- [18] 解强, 乐政. 含钾化合物在煤基活性炭制备中的作用[J]. *中国矿业大学学报*, 1997, 26(4): 73-75. JIE Qiang, LE Zheng. Effects of K-containing compounds on preparation of activated carbon from coal[J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 1997, 26(4): 73-75.
- [19] MENG Longyue, PARK S J. Effect of ZnCl₂ activation on CO₂ adsorption of N-doped nanoporous carbons from polypyrrole[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2014, 218: 90-94.
- [20] ARENAS E, CHEJNE F. The effect of the activating agent and temperature on the porosity development of physically activated coal chars[J]. *Carbon*, 2004, 42(12): 2451-2455.
- [21] 赵茂爽, 冯莉. 磷酸氢二铵法制备高产率褐煤基活性炭[J]. *中国矿业大学学报*, 2014, 43(2): 314-318. ZHAO Maoshuang, FENG Li. Preparation of high yield lignite-activated carbon by diammonium phosphate[J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2014, 43(2): 314-318.