

朱玉雯,李浩宇,刘冬冬,等. 基于活化过程碳烧失特性的孔结构发展机制[J]. 煤炭学报,2017,42(12):3292-3299. doi:10.13225/j.cnki.jccs.2017.0912

ZHU Yuwen, LI Haoyu, LIU Dongdong, et al. Development mechanism of pore structures based on burn-off properties of carbon structures during activation process[J]. Journal of China Coal Society, 2017, 42(12):3292-3299. doi:10.13225/j.cnki.jccs.2017.0912

基于活化过程碳烧失特性的孔结构发展机制

朱玉雯¹,李浩宇²,刘冬冬³,高继慧³,刘汉桥¹

(1. 天津城建大学 能源与安全工程学院,天津 300384; 2. 天津大学 科学技术发展研究院,天津 300072; 3. 哈尔滨工业大学 能源科学与工程学院,黑龙江 哈尔滨 150001)

摘 要:以太西无烟煤和大同烟煤为原料,在不同活化温度下制备了烧失率10%~75%的活性炭。研究了活化过程中无规则碳和微晶单元结构的烧失特性,并分析了表面碳烧失特征;结合不同活化阶段的孔结构特性,分析了微孔、中孔形成及发展机制。结果表明,当烧失率低于30%时,以无规则碳烧失为主,无烟煤活性炭主要形成1.35 nm以下的微孔,而烟煤活性炭同时形成微孔和中孔结构,且中孔孔径可达到50 nm。随烧失率的增加,微晶结构参与反应,当烧失率超过50%时,层片尺寸和堆积厚度均明显减小。此时无烟煤活性炭在微晶结构间发生扩孔作用,持续发展2~4 nm的中孔,同时微晶层间距增加也可发展极微孔。烟煤活性炭微晶单元尺寸显著减小,会造成孔结构坍塌或萎缩,导致原有孔容积降低。

关键词:煤基活性炭;微晶结构;微孔;中孔

中图分类号:TQ424.11 **文献标志码:**A **文章编号:**0253-9993(2017)12-3292-08

Development mechanism of pore structures based on burn-off properties of carbon structures during activation process

ZHU Yuwen¹, LI Haoyu², LIU Dongdong³, GAO Jihui³, LIU Hanqiao¹

(1. School of Energy and Safety Engineering, Tianjin Chengjian University, Tianjin 300384, China; 2. Institute of Science & Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 3. School of Energy Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: By picking Taixi anthracite and Datong bituminous coal as the feedstocks, the activated carbons with 10%–75% burn-offs were prepared at different activation temperatures. The burn-off properties of amorphous carbon and crystalline structure were investigated, and the external carbon loss of the particle was also considered. Combined with the textural characteristics of activated carbons in different activation stages, the formation and development mechanism of micropore and mesopore were explained. The results indicated the amorphous carbon got burnt when the burn-off was lower than 30%. The micropores which pore size was smaller than 1.35 nm were formed in TX-activated carbons. By comparison, the micropore and mesopore could be formed simultaneously in DT-activated carbons, and the mesopore size could reach to 50 nm. As the burn-off increasing, the crystallite reaction began to take place. When the burn-off was higher than 50%, the crystallites reduced not only in thickness, but also in layer sizes. In this stage, the mesopore of 2–4 nm could be developed continuously between the crystalline structures by etching action, and the ultramicropores could be formed in the inner part of the crystallites as the increase of lamellar spacing. As a rapid shrinking of crystallites in DT-activated carbons, the pore structure could collapse and shrink leading to the reduction of original

收稿日期:2017-07-03 修回日期:2017-10-16 责任编辑:许书阁

基金项目:国家自然科学基金青年基金资助项目(51406131);天津市应用基础与前沿技术研究计划(青年项目)资助项目(15JQJNC09100)

作者简介:朱玉雯(1983—),女,河北石家庄人,讲师,博士。Tel:022-23085107, E-mail:zhuyw@tcu.edu.cn

pore volume.

Key words: coal-based activated carbon; crystalline structure; micropore; mesopore

活性炭作为一种高性能吸附材料,广泛应用于能源、环保、化工等领域。以煤为原料制备活性炭,原料来源广,且价格较低,可适应大规模工业化应用的需求^[1-3]。目前制备煤基活性炭主要采用气体活化法^[4-5],其基本过程是原料煤经炭化形成炭素前驱体,继而采用活化气体(水蒸气、CO₂等)选择性地与碳结构反应,形成内部空间,即为孔隙。在现有活化技术中,往往内部孔结构得到充分发展时,表面也造成了严重碳烧失,从而降低了得炭率,提高了制备成本^[6-7]。基于活化过程碳烧失特性,认识微孔、中孔结构发展机制,是避免过度碳损失的基础和前提。

传统的孔结构模型多以树枝状结构为基础,即活化由表面开始,逐渐烧失扩宽形成大孔;中孔作为大孔的分支,微孔作为中孔的分支,逐级向内部深入。而随高倍透射电镜(HRTEM)、扫描隧道显微镜(STM)等技术的应用^[8-10],孔结构及其形成得到进一步认识。刘振宇^[11]、KANEKO等^[12]分析多孔炭由纳米级超微粒子组成,孔结构分为粒子内部孔隙以及粒子集合时其间形成的孔隙。KORAI等^[13]采用STM观察到活性炭纤维由纳米级近球形的相似单元结构聚集而成,称为微畴结构组成。PAREDES等^[14]观察了石油焦活性炭、碳分子筛等商业活性炭,同样发现内部并非均质,而存在不同形态的微畴结构,微孔大多分布在其内部,中孔、大孔处于其间。SHIRATORI等^[15]基于微畴结构模型,研究了气体活化沥青基活性炭纤维的孔隙形成过程。

煤经炭化形成的炭素前驱体存在各向异性的微

晶单元结构,其间分布着各向同性的无规则碳^[16],类似无定形炭的Franklin模型^[17],具有微畴结构特征。其中,以类石墨结构为基础的微晶单元构成微畴,而无规则碳包括参与微晶间架桥结构的碳、脂肪族链状结构的碳、附着在芳香族结构边缘上的碳等,两者反应活性迥异。作为活性炭的物质基础,两类碳结构的烧失特性决定了孔结构的形成和发展。

基于微畴结构特点,本文以太西无烟煤和大同烟煤为原料,采用水蒸气活化法,首先研究活化过程中微晶单元结构和无规则碳的烧失特性,特别是构成活性炭骨架的微晶结构变化;其次从整个颗粒的角度,分析活化烧失的位置;研究不同活化阶段的孔结构特性,结合无规则碳烧失和微晶刻蚀两个典型阶段,提出了微孔、中孔结构的形成及发展机制。

1 实验材料和方法

1.1 原料煤及其基本性质

为了研究无规则碳与微晶结构的烧失、成孔特性,选择两种不同变质程度的煤作为原料:一种是太西无烟煤,基本结构单元含有十几个芳环、氢化芳环及脂环稠环,以氧桥联接,结构紧密;另一种是大同烟煤,基本结构单元由几个芳环、氢化芳环及少量脂环或杂环组成,以链状脂肪族结构和氧桥联接,结构相对疏松^[18-20]。原料煤经炭化过程制得炭素前驱体,再经水蒸气活化过程制备活性炭。原料煤及其炭素前驱体的工业分析和元素分析见表1,其中氧元素由差减法获得。

表1 原料煤及其炭素前驱体的工业分析与元素分析

Table 1 Ultimate and proximate analysis of tested coal samples and homologous precursors

煤样	工业分析/%				元素分析/%				
	M_{ad}	V_{ad}	FC_{ad}	A_{ad}	C_{ad}	H_{ad}	O_{ad}^*	N_{ad}	S_{ad}
太西煤	0.21	8.86	87.5	3.40	88.8	3.38	3.17	0.85	0.23
太西煤炭素前驱体	0	3.75	91.5	4.72	92.2	0.90	1.05	0.93	0.19
大同煤	1.10	32.60	60.5	5.75	72.1	4.63	14.60	1.61	0.22
大同煤炭素前驱体	0	8.61	83.4	7.78	85.6	1.20	3.42	1.76	0.24

1.2 炭素前驱体及活性炭制备方法

原料煤经粉碎、筛分,取0.25~0.38 mm粒径颗粒,干燥。采用水平管式加热炉,将10 g原料煤平铺在石英管反应器中,石英管内径50 mm,均温区长度400 mm。物料层较薄,加之颗粒间存在缝隙,可保证

物料颗粒与炭化、活化气体充分接触。在600 mL/min高纯N₂吹扫下,先以8 °C/min升温到700 °C,停留40 min,制得炭素前驱体;继而以8 °C/min升温到设定的活化温度(分别为750,850和950 °C),同时从N₂气氛切换到水蒸气气氛,停留一

定时间进行活化,得到不同烧失率(10%~75%)的活性炭。实验所用水蒸气由定量水蒸发而得,1 g/min的水由蠕动泵计量给入,经加热蒸发后由60 mL/min高纯N₂携带进入石英管反应器。活化结束后在N₂气氛降至室温,取出活性炭,称量质量记为 m_1 。实验预先制备2组炭素前驱体,即700℃炭化结束后,N₂气氛降至室温,取出炭素前驱体,称量质量记为 m_2 ,用以计算活性炭的烧失率。烧失率指水蒸气活化过程中,反应减少的炭的质量与炭素前驱体质量的比值,以式(1)计算。

$$B = \left(1 - \frac{m_1}{m_2}\right) \times 100\% \quad (1)$$

式中, m_1 为活性炭质量; m_2 为炭素前驱体质量。

1.3 活性炭表征方法

采用X射线固体粉末衍射法,通过衍射峰的位置、形状、强度等,分析活性炭的微晶结构参数。采用日本理学D/max 2200型X射线衍射仪,光源为CuK- α ($\lambda = 0.154\ 18\ \text{nm}$ 单色器)射线,管电压40 kV,管电流30 mA,扫描步距0.02°,扫描速率3°/min。由Bragg定律计算层片间距(d_{002}),如式(2)所示;由Scherrer式(3)和(4)计算微晶堆积厚度 L_c 和层片尺寸 L_a 。

$$d_{002} = \frac{\lambda}{2\sin\theta_{002}} \quad (2)$$

$$L_c = \frac{0.89\lambda}{\beta\cos\theta_{002}} \quad (3)$$

$$L_a = \frac{1.84\lambda}{\beta\cos\theta_{100}} \quad (4)$$

式中, d_{002} 为层片间距,nm; L_a 为微晶层片尺寸,nm; L_c 为微晶堆积厚度,nm; λ 为X射线波长,取0.154 nm; θ 为峰位置; β 为衍射线的分散度。

采用Quanta 200型扫描电子显微镜,观察活性炭颗粒的表观形貌,分析颗粒表面的烧失程度和特征。

采用ASAP-2020型表面积及孔隙结构分析仪,在77 K下以N₂为吸附介质,相对压力为 $10^{-7} \sim 1.0$ 对样品进行静态等温吸附。由相对压力为0.98时液氮吸附值计算液氮体积作为总孔容;微孔孔容由D-R方程计算获得;中孔孔容为总孔容减去微孔孔容。采用密度泛函理论(NLDFT)分析微孔、中孔孔径分布。

2 实验结果与讨论

2.1 活化过程碳结构烧失特性

2.1.1 碳烧失过程的宏观特性

采用水蒸气活化制备活性炭,在750,850和

950℃进行,以太西无烟煤为原料,记为TX-ST-X(其中TX为煤种,S为水蒸气活化,T为活化温度,X为烧失率);以大同烟煤为原料,对应记为DT-ST-X系列。

如图1所示,对比了两类活性炭烧失率随时间的变化,在相同活化温度下,烟煤活性炭的活化速度显著高于无烟煤活性炭,即与水蒸气反应达到相同烧失率所需的时间较短,分析原因是烟煤炭素前驱体无规则碳和微晶边缘碳含量较高,活性点数量较多,更易发生反应^[21]。

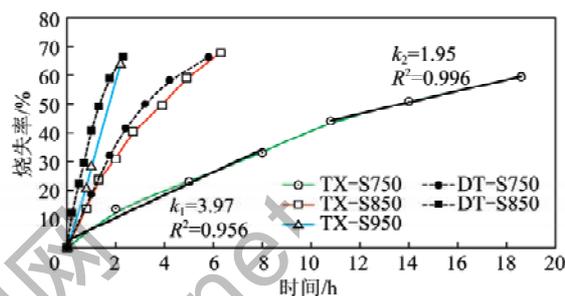


图1 烧失率随活化时间的变化

Fig. 1 Burn-off versus activation time

随活化的进行,两种活性炭的烧失速度均呈逐渐减小趋势。以图1 TX-S750为例,烧失率在0~30%阶段,烧失曲线的线性拟合斜率较大;而烧失率在40%~60%阶段,拟合斜率显著减小。由此推测,在活化的初期阶段,反应性较高的无规则碳先与水蒸气反应,而后微晶结构参与反应,并因其活性点数量较少而导致活化速度降低。

2.1.2 微晶结构参数变化

图2为850℃活化条件下活性炭XRD图谱。在烧失率10%~75%阶段,两类活性炭均有2个特征峰,即002峰和100峰。烧失率越大,002峰越宽越低,尤其是烧失率达到50%以上,002峰明显削弱,表明碳网层片堆积厚度降低。100峰随烧失率增加也明显减弱,说明层片尺寸逐渐减小。

图3(a)为XRD图谱分峰拟合曲线,利用MDI jade5.0将数据平滑、扣除背景、分峰拟合。以TX-S850-13.6和TX-S850-49.5为例,26°附近的衍射峰具有不对称性,由 γ 峰和002峰叠加而成^[22-23], γ 峰与各向同性的无规则碳结构分布相关^[24]。图3(b)表示 γ 峰与002峰的面积比随烧失率的变化,随烧失率增加, A_γ/A_{002} 逐渐降低,反映出无规则碳结构的相对含量降低,且在烧失率低于50%阶段,相对含量降低明显。对比两类活性炭,烟煤活性炭的无规则碳相对含量明显高于无烟煤活性炭。

由式(2)~(4)计算,得到活化过程中微晶单元

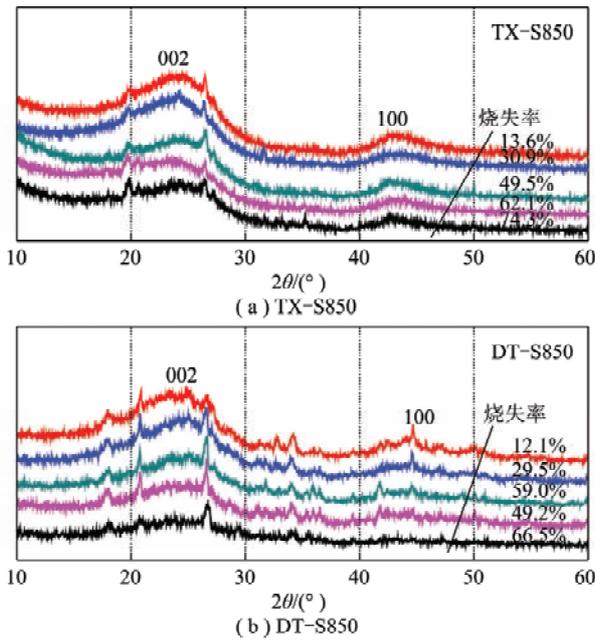


图 2 不同烧失率活性炭的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD patterns for activated carbons with different burn-offs

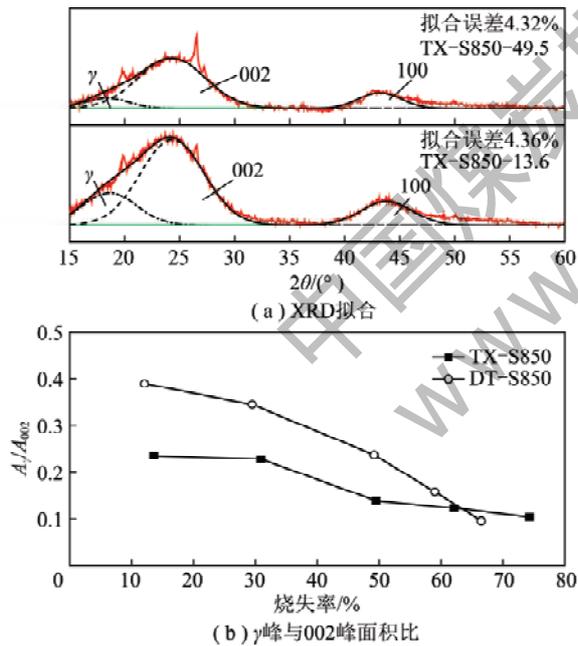


图 3 活性炭 XRD 图谱分析
Fig. 3 Analysis of XRD patterns for activated carbons

尺寸的变化。由图 4 可知,烧失率 10% 左右的活性炭 L_c 和 L_a 略大于炭素前驱体的微晶尺寸,说明从炭化温度升到活化温度 850 °C 过程中,微晶结构有所完善。当烧失率低于 30% 时, L_c 和 L_a 变化均较小,说明活化气体对微晶结构的破坏很小,以消耗无规则碳结构为主。 d_{002} 略有减小,归因于 H_2O 分子与层片边缘碳反应时,对碳网层片的排列具有调整作用。当烧失率达到 50% 时, L_c 和 L_a 减小较为明显,说明微晶

结构参与反应。当烧失率超过 50% 时, L_c 和 L_a 显著降低,说明微晶结构大量消耗。如图 4(b) 所示,烟煤活性炭微晶单元尺寸减小更为明显,说明当微晶结构聚集程度相对疏松时, H_2O 分子接近微晶结构的机会更多,对其攻击更强。在此阶段 d_{002} 增加,分析原因是 H_2O 与微晶碳反应过程中形成含氧官能团和层片内缺陷^[25]。

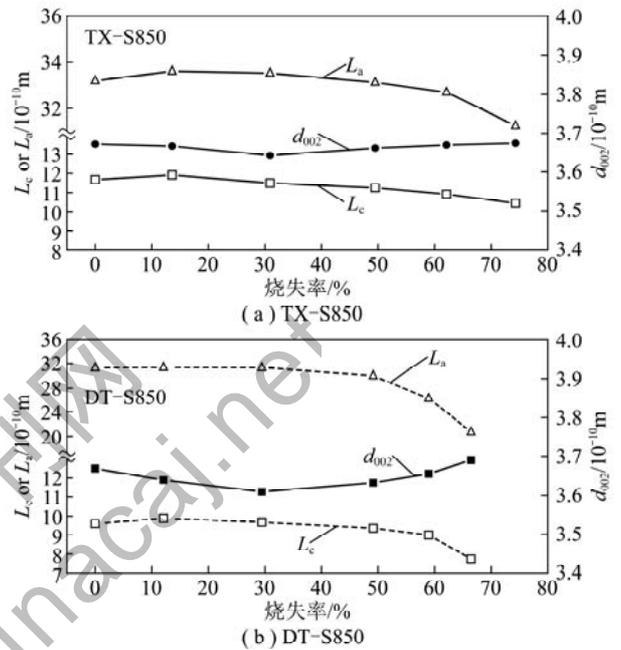


图 4 烧失率对活性炭微晶结构参数的影响
Fig. 4 Effect of burn-off on the crystallite sizes of activated carbons

2.1.3 颗粒烧失特性分析

炭化过程中,炭素前驱体具有一定的孔隙,活化分子 H_2O 与碳质间的反应在颗粒外表面和内表面同时进行。在此过程中,气体内扩散与化学反应的竞争对烧失位置具有重要影响。已有研究表明,当气体与碳质的反应为控制步骤时,反应多发生在内表面,形成孔隙;当内扩散过程为控制步骤时,反应易发生在外表面,表现为刻蚀颗粒表面,造成表面碳损失^[11,21,26]。通过 SEM 观察不同烧失率活性炭的表面特征,进而分析碳烧失发生的位置。

图 5(a) 显示,无烟煤炭素前驱体外表面光滑,只黏附了一些小颗粒,并没有因为炭化过程内部水分、挥发分的析出而呈现孔表面特征。经 850 °C 水蒸气活化,当烧失率为 30.9% 时,表面基本平整,与炭素前驱体相比没有明显变化。说明这一阶段颗粒外表面碳烧失较少,大部分碳烧失发生在内表面,有利于发展内部孔隙。图 5(c) 中,当烧失率达到 49.5% 时,表面出现了明显的碳刻蚀,并呈现深入颗粒内部的孔

洞,活化过程呈现由外向内的特征。当烧失率高达74.3%时,如图5(d)表面刻蚀显著,说明发生了较多的外部碳损耗。

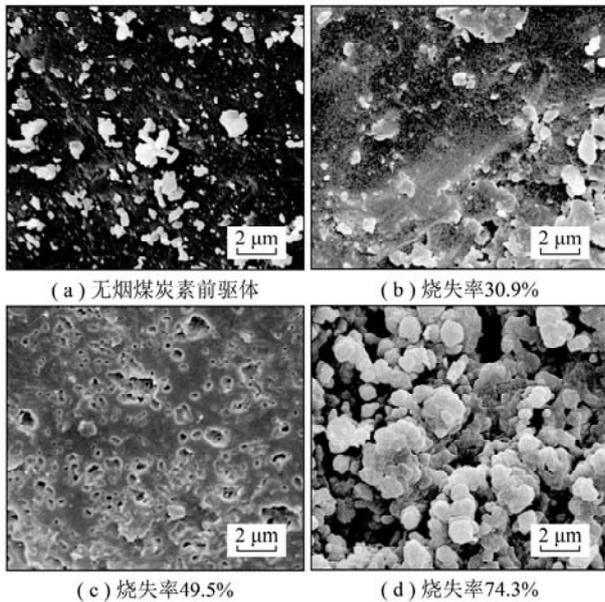


图5 太西无烟煤活性炭表面形貌

Fig. 5 SEM of TX-activated carbons

烟煤活性炭表面形貌的变化特征与无烟煤活性炭具有相似之处,如图6(a)所示,其炭素前驱体表面较为平滑;当烧失率达到29.5%时,表面变化不明显;当烧失率达到49.2%时,在原本平滑的表面上出现了细密的孔,如图6(c)所示,说明活化中期在颗粒内部发展孔隙的同时,表面碳烧失也逐渐显现;烧失率增加至66.5%时,表面刻蚀孔更为显著,如图6(d)所示。

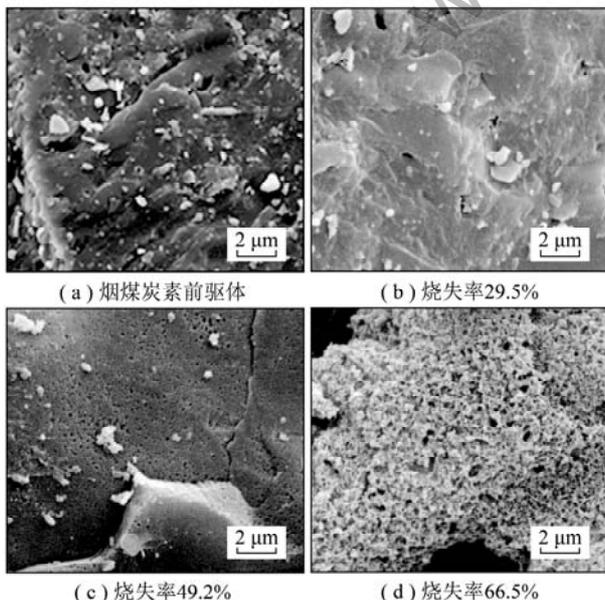


图6 大同烟煤活性炭表面形貌

Fig. 6 SEM of DT-activated carbons

2.1.4 活化过程碳烧失机制分析

对于整个颗粒,受活化分子 H_2O 内扩散的影响,表面碳烧失逐渐加剧。活化气体由外表面扩散进入,在烧失率低于30%阶段,烧失速度较大,微晶结构参数基本不变,以消耗无规则碳为主。当烧失率达到50%左右时,基本微晶单元 L_c 和 L_a 有所降低,内部微晶结构被选择性消耗。当烧失率高于50%时,烧失速度较低,以刻蚀微晶结构为主,微晶结构参数明显减小。对于烟煤活性炭,微晶结构的相对含量较低,排列相对疏松,活化后期微晶结构的消耗更为显著。

2.2 活化过程孔结构特性变化

2.2.1 孔容积变化

基于不同的碳烧失阶段,分析孔结构的形成及发展。根据“国际纯化学和应用化学学会”对固体孔的分类^[27],孔径在2~50 nm为中孔,孔径<2 nm为微孔,微孔进一步分为极微孔(<0.7 nm)和超微孔(0.7~2 nm),3种孔容积随碳烧失过程的变化如图7所示。

对于无烟煤活性炭,如图7(a)所示,在烧失率低于30%时,无规则碳的烧失促使极微孔容积和超微孔容积迅速增加,而中孔容积基本没有发展。当活化温度从750℃升高到950℃,所得孔容积减小,其中极微孔容积明显减小,说明高温不利于初期孔隙的形成,分析原因是降低了气体内扩散与化学反应的相对速度,发生在碳表面的烧失量增加。在活化中期,烧失率30%~50%阶段中孔容积有所发展。当烧失率达到50%以上时,活化以刻蚀微晶结构为主,此时超微孔、中孔容积明显增加,而极微孔容积有所减小,说明发生了大量的微孔扩宽与合并,极微孔生成速度不及扩孔速度。

受无规则碳含量及微晶特性的影响,烟煤活性炭孔结构发展过程迥异,如图7(b)所示。活化初期,在微孔发展的同时,中孔容积也明显增加,750℃活化尤为明显。这说明当无规则碳含量较高时,初期便可直接消耗大量无规则碳形成中孔。当烧失率在30%~50%阶段,750和850℃活化孔结构持续发展,而950℃活化3种孔容积均基本保持不变,分析原因是950℃时反应性更强, H_2O 来不及扩散进入内部便与外部碳反应,烧失大多发生在颗粒外部,减小颗粒尺寸而不生成孔结构。当烧失率达到50%以上时,与无烟煤活性炭的显著区别是,中孔不再发展,尤其在750℃活化,3种孔容积均快速下降,孔结构被破坏。结合图4(b)微晶结构参数变化分析,由于微晶单元尺寸显著减小,会造成内部孔结构坍塌或萎

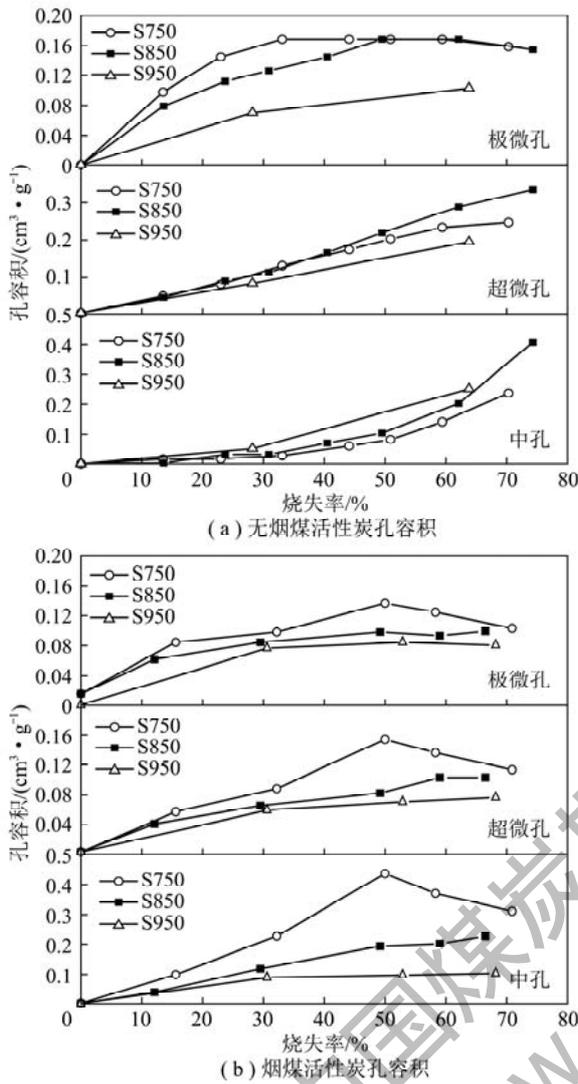


图 7 孔容积随烧失率的变化

Fig. 7 Evolution of pore volumes as a function of burn-off

缩,导致原有孔容积减小。

2.2.2 孔径分布特征

图 8(a)表示无烟煤活性炭孔径分布,微孔区间内呈现 3 个峰,当大于 1.35 nm 时具有连续分布的微孔,并与中孔分布相连至 4 nm。在烧失率为 13.6% 时,即出现 0.65 nm 以下、0.65 ~ 1 nm 的分布峰,说明极微孔和小尺度超微孔处于微晶结构间,无规则碳烧失后即被打开。当烧失率达到 30.9% 时,出现 1 ~ 1.35 nm 的分布峰及 1.35 nm 以上的超微孔,这部分孔隙随烧失率的增加而持续增长,可能由极微孔扩宽产生。中孔分布区间逐渐扩大,当烧失率高于 30.9% 时,中孔容积增加量明显,说明刻蚀微晶结构可生成中孔。结合碳烧失过程,对于无烟煤活性炭,活化初期消耗无规则碳时,主要生成极微孔和小尺度的超微孔;当微晶结构参加反应逐渐被刻蚀,其间扩宽形成中孔。

850 °C 活化大同烟煤活性炭,孔径分布如图

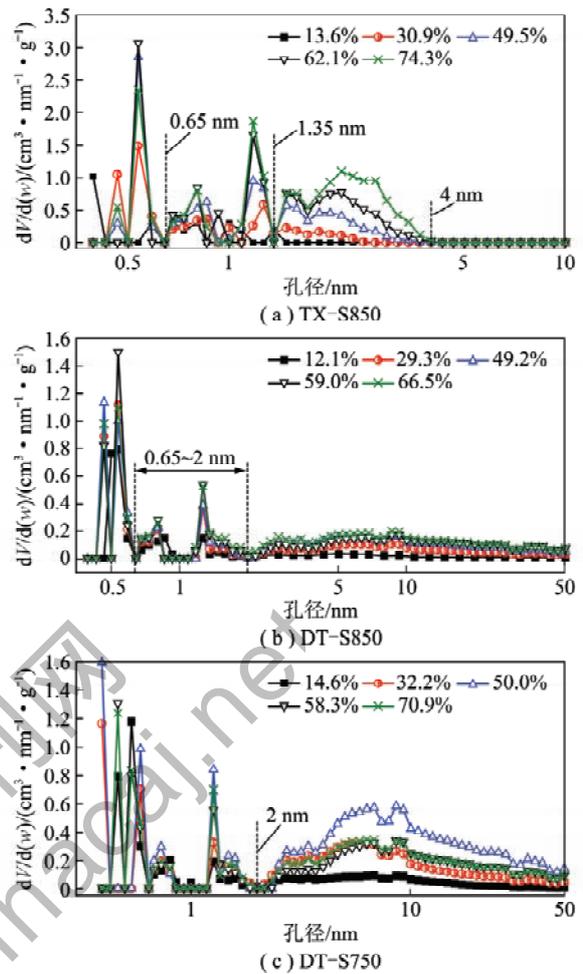


图 8 活性炭孔径分布

Fig. 8 Pore size distributions of activated carbons

8(b)所示。当烧失率为 12.1% 时即出现 0.65 ~ 2 nm 的孔隙,说明无规则碳烧失生成了超微孔,且此时超微孔分布尺寸明显高于无烟煤活性炭,分析原因是微晶单元间距较大。烧失率达到 29.3% 时,中孔在 2 ~ 50 nm 分布,显著高于无烟煤活性炭,同样说明由于微晶聚集程度较低,中孔孔径较宽。

图 8(c)显示,当降低活化温度至 750 °C,提高气体内扩散与化学反应的相对速度,烟煤活性炭中孔分布大幅增加。在烧失率为 14.6%,32.2% 的活化初期便形成明显的中孔结构。由此说明,当无规则碳含量较高时,中孔可通过无规则碳的消耗直接形成。当烧失率超过 50% 时,中孔容积反而降低,依据烟煤活性炭 L_a 和 L_c 快速减小的特征,说明层片尺寸的减小与堆叠厚度的减薄可能使其失去稳定性而倾倒、重排,破坏了原有的中孔结构。

2.3 基于碳烧失特性分析孔结构发展机制

将孔结构发展与碳烧失过程建立联系,本文认为由外向内逐级发展的树枝状孔结构模型,并不能准确地描述煤基活性炭孔结构形成过程。微孔和中孔的

形成、发展与微晶单元尺寸及聚集程度密切相关。

如图9(a)所示,当微晶含量高、结构较为致密时,初期无规则碳烧失,以形成极微孔和小尺度超微孔为主,并打开气体深入内表面的孔道。这一阶段微晶层片间距 d_{002} 较小(略大于0.36 nm,图4),极微孔存在于层片间的可能性低,主要存在于微晶单元结构间。随烧失率的增加,微晶结构逐渐被刻蚀,扩孔作用增强,超微孔和中孔增长较多,同时活化分子深入内部打开极微孔,使其持续发展。当活化后期以刻蚀微晶单元为主时,其间微孔逐步扩宽与合并,极微孔容积减小,超微孔和中孔快速发展,是以损失原有微孔结构为代价,如图9(a)虚线框内所示。中孔孔径(2~4 nm)大于微晶单元尺寸,处于微晶结构间。由图7(a)进一步分析,烧失率高于50%时,极微孔容积减小的程度低于超微孔和中孔的增加,说明扩孔的同时,也在持续形成极微孔。此时主要源于刻蚀微晶结构, d_{002} 变宽,且 L_c 减小,层片内缺陷增多和定向程度降低可使极微孔在微晶单元内部形成。

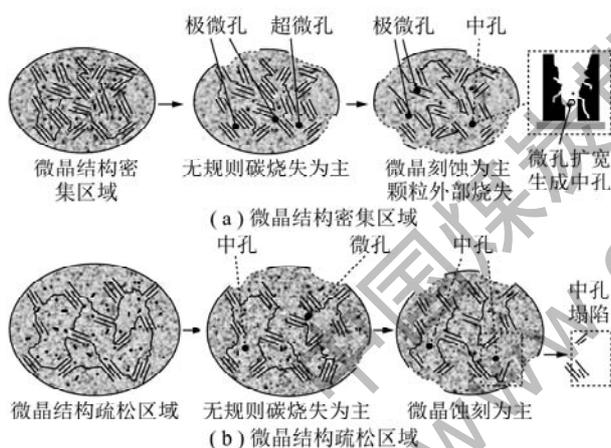


图9 孔结构形成过程示意

Fig. 9 Schematic figure of the pore structures formation

当微晶含量较低、结构较为疏松时,如图9(b)所示,初期无规则碳烧失,微孔和中孔同时生成。由于碳结构分布并不均匀,一方面沿微晶结构形成极微孔;另一方面在无规则碳大量聚集区域,可直接烧失形成中孔。随烧失率的增加,微孔和中孔进一步发展,当刻蚀微晶单元为主时, d_{002} 变宽及层片内缺陷增多,极微孔可发生于微晶内部。然而当微晶单元过度烧失,中孔结构不再发展,甚至会显著减小,说明中孔以微晶结构为支撑,发生了坍塌,如图9(b)虚线框内所示。

由孔结构形成过程分析,活性炭极微孔和小尺度超微孔可形成于微晶结构间,随活化向内部深入而持续发展;也可存在于微晶结构内,随层片缺陷增多而形成,因此强化微晶刻蚀可丰富微孔结构。中孔形成

及发展可源于微晶刻蚀产生的扩孔作用,此时以消耗微孔为代价,这一过程需要较高的烧失率,同时会造成更多的表面碳损失;另一方面,大量无规则碳的烧失也可直接形成中孔,同时也创造了气体扩散的通道,有利于活化深入内部创造孔隙。但当微晶含量较低、结构较为疏松时,烧失率过高可能带来孔结构塌陷。

3 结 论

(1) 气体活化煤基活性炭是碳结构选择性烧失的过程,当烧失率低于30%时,烧失速度较大,微晶单元尺寸基本不变,以消耗无规则碳为主;当烧失率超过50%时,烧失速度降低,微晶单元参数 L_c 和 L_a 明显减小,活化以刻蚀微晶结构为主。同时受气体内扩散过程的影响,颗粒表面碳损耗随烧失率增加而加剧。

(2) 孔结构特性受微晶含量的影响,无烟煤活性炭初期以形成微孔为主,孔径主要分布在1.35 nm以下;随烧失率的增加,中孔容积增加,孔径范围在2~4 nm。烟煤活性炭初期同时形成微孔和中孔结构,孔径范围分别在0.65~2 nm和2~50 nm;当烧失率超过50%时,由于微晶层片尺寸减小与厚度减薄,可破坏孔结构导致孔容降低。

(3) 孔结构形成受碳结构特性及烧失过程影响,极微孔和小尺度超微孔可由微晶间无规则碳烧失而形成,当活化刻蚀微晶结构,层片缺陷增多也可形成极微孔。微晶结构是中孔的支撑,当微晶聚集程度较高时,中孔的发展源于微晶单元尺寸逐步减小,是以扩宽微孔而形成;当微晶聚集较为疏松时,可消耗无规则碳而直接形成。

参考文献(References):

- [1] 梁大明. 中国煤质活性炭[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 53-58.
LIANG Daming. Chinese coal-based activated carbon[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008: 53-58.
- [2] 李阳, 朱玉雯, 高继慧, 等. 活性焦孔结构演变规律及对脱硫性能的影响[J]. 化工学报, 2015, 66(3): 1126-1132.
LI Yang, ZHU Yuwen, GAO Jihui, et al. Activated coke pore structure evolution and its influence on desulfuration[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2015, 66(3): 1126-1132.
- [3] 张海茹, 吴昊, 刘浩, 等. 活性焦汞吸附特性及动力学机理分析[J]. 化工学报, 2013, 64(3): 1076-1083.
ZHANG Hairu, WU Hao, LIU Hao, et al. Performance and kinetics of mercury adsorption over Taixi activated coke[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2013, 64(3): 1076-1083.
- [4] 张浩强, 梁大明, 李兰廷, 等. 烟气脱汞用活性炭制备及改性研

- 究进展[J]. 煤炭科学技术, 2013, 41(12): 120-124.
- ZHANG Haoqiang, LIANG Daming, LI Lanting, et al. Research progress of preparation and modification of activated carbon for flue gas mercury removal[J]. Coal Science and Technology, 2013, 41(12): 120-124.
- [5] FENG B, BHATIA S K. Variation of the pore structure of coal chars during gasification[J]. Carbon, 2003, 41(3): 507-523.
- [6] CHRISTINA C S, ZAHER H, ANIA C U. Preparation and characterization of activated carbon from oil sands coke[J]. Carbon, 2012, 92(1): 69-76.
- [7] XING W, ZHOU S P, GAO X L. Preparation of hierarchical porous carbon by post activation[J]. Materials Letters, 2009, 63: 1311-1313.
- [8] BURKET C L, RAJAGOPALAN R, FOLEY H C. Synthesis of nanoporous carbon with pre-graphitic domains[J]. Carbon, 2007, 45: 2307-2310.
- [9] PREHAL C, WEINGARTH D, PERRE E, et al. Tracking the structural arrangement of ions in carbon supercapacitor nanopores using in situ small-angle X-ray scattering[J]. Energy & Environmental Science, 2015, 8: 1725-1735.
- [10] WU Y Q, WU S Y, GU J, et al. Differences in physical properties and CO₂ gasification reactivity between coal char and petroleum coke[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2009, 87(5): 323-330.
- [11] 刘振宇, 郑经堂, 王茂章, 等. 多孔炭纳米结构及解析[J]. 化学进展, 2001, 13(1): 10-18.
- LIU Zhenyu, ZHENG Jingtang, WANG Maozhang, et al. Nanostructure and analysis of porous carbons[J]. Progress in Chemistry, 2001, 13(1): 10-18.
- [12] SETOYAM N, KANEKO S K. Simulation study on the relationship between a high resolution α s-plot and the pore size distribution for activated carbon[J]. Carbon, 1998, 36(10): 1459-1467.
- [13] KORAI Y, SAKAMOTO K, MOCHIDA I, et al. Structural correlation between micro-texture of furan resin and its derived glass-like carbon[J]. Carbon, 2004, 42(1): 221-223.
- [14] PAREDES J I, MARTÍNEZ-ALONSO A, HOU P X, et al. Imaging the structure and porosity of active carbons by scanning tunneling microscopy[J]. Carbon, 2006, 44(12): 2469-2478.
- [15] SHIRATORI N, LEE K J, MIYAWAKI J, et al. Pore structure analysis of activated carbon fiber by microdomain-based model[J]. Langmuir, 2009, 25(13): 7631-7637.
- [16] WANG M, ROBERTS D G, KOCHANEK M A, et al. Raman spectroscopic investigations into links between intrinsic reactivity and char chemical structure[J]. Energy & Fuels, 2013, 28(1): 285-290.
- [17] DASGUPTA K, SATHIYAMOORTHY D. Disordered carbon-its preparation, structure, and characterisation[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2003, 19(8): 995-1002.
- [18] 解强. 煤的炭化过程控制理论及其在煤基活性炭制备中的应用[M]. 徐州: 中国矿业大学出版社, 2002: 30-33.
- XIE Qiang. Control theory of carbonization process and application in preparation of activated coke[M]. Xuzhou: China University of Mining and Technology Press, 2002: 30-33.
- [19] ANDREW O O. Comparative study of the aromaticity of the coal structure during the char formation process under both conventional and advanced analytical techniques[J]. Energy & Fuels, 2015, 29(4): 2676-2684.
- [20] MISHRA V, SHARMA M, CHAKRAVARTY S, et al. Changes in organic structure and mineral phases transformation of coal during heat treatment on laboratory scale[J]. International Journal of Coal Science & Technology, 2016, 3(4): 418-428.
- [21] RODRÍGUEZ-REINOSO F, MOLINA-SABIO M, GONZÁLEZ M T. The use of steam and CO₂ as activating agents in the preparation of activated carbons[J]. Carbon, 1995, 33(1): 15-23.
- [22] 刘加勋. 超细煤粉表面化学与微观结构及其对 O₂/CO₂ 分级燃烧 NO_x 排放特性的影响[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2011: 84-88.
- LIU Jiaxun. Study of surface chemistry and microstructure and the influence on NO_x emissions from oxidant staged combustion of superfine pulverized coal in O₂/CO₂ atmosphere[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2011: 84-88.
- [23] LI Chao, LIU Xin, ZHOU Zhijie, et al. Effect of heat treatment on structure and gasification reactivity of petroleum coke[J]. International Journal of Coal Science & Technology, 2016, 3(1): 53-61.
- [24] LU L M, SAHAJWALLA V, KONG C K, et al. Quantitative X-ray diffraction analysis and its application to various coals[J]. Carbon, 2001, 39(12): 1821-1833.
- [25] GUO X, TAY H L, LI C Z. Changes in char structure during the gasification of a victorian brown coal in steam and oxygen at 800°C[J]. Energy & Fuels, 2008, 22(6): 4034-4038.
- [26] 刘冬冬, 高继慧, 吴少华, 等. 闪热解对烟煤焦结构及活化过程孔隙生成的影响[J]. 煤炭学报, 2016, 41(11): 2867-2875.
- LIU Dongdong, GAO Jihui, WU Shaohua, et al. Effect of flash pyrolysis on bituminous char structure and pore development during activation[J]. Journal of China Coal Society, 2016, 41(11): 2867-2875.
- [27] EICHHORN S J, DUFRESNE A, ARANGUREN M, et al. Review: current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites[J]. Journal of Materials Science, 2010, 45(1): 1-33.