

# 碱活化法制备外墙保温板残料活性炭及表征

高丽娟<sup>1</sup>, 吴红运<sup>1</sup>, 吴红霞<sup>2</sup>, 徐妍<sup>1</sup>, 赵雪飞<sup>1</sup>

1. 辽宁科技大学化学工程学院, 鞍山 114051

2. 青海油田天然气开发公司, 格尔木 816000

**摘要** 以外墙保温板残料为原料, 采用碱活化法制备活性炭。借助傅里叶红外光谱 (FT-IR)、X-射线衍射 (XRD)、BET 比表面积、孔径分布和碘值进行表征。使用外墙保温板残料在 N<sub>2</sub> 保护下以 10°C/min 的升温速率升温到 800°C, 在 800°C 下炭化 30 min, 自然冷却至室温获得炭粉; 炭粉用含有 4 倍当量的 KOH 溶液 (0.1 g/mL) 浸渍 8 h, 加热除去水后转至活化炉中, N<sub>2</sub> 保护下以 10°C/min 的升温速率升温到 800°C 活化 60 min, 自然降温到室温; 用 5% 的盐酸和水清洗至 pH 值为中性; 120°C 干燥恒重。本工艺制备的活性炭: 碘值 2300.27 mg/g, 比表面积 1293.45 m<sup>2</sup>/g, 平均孔径 2.4 nm, 主要由微孔和偏小中孔组成。

**关键词** 外墙保温板残料; 碱活化法; 碘吸附值; 比表面积; 孔径分布

**中图分类号** TQ424.1\*9

**文献标志码** A

**doi** 10.3981/j.issn.1000-7857.2015.09.005

## Preparation and characterization of activated carbon based on external wall insulation board residual material by alkali activation method

GAO Lijuan<sup>1</sup>, WU Hongyun<sup>1</sup>, WU Hongxia<sup>2</sup>, XU Yan<sup>1</sup>, ZHAO Xuefei<sup>1</sup>

1. School of Chemical Engineering, University of Science and Technology of Liaoning, Anshan 114051, China

2. Natural Gas Development Company of Qinghai Oilfield, Geermu 816000, China

**Abstract** Activated carbons are prepared from the external wall insulation board residual material by the alkali activation method. The performance of the activated carbon is characterized by the FT-IR spectroscopy, the X-ray diffraction, the BET specific surface area, the pore size distribution and the iodine adsorption value. The external wall insulation board is heated from the room temperature to 800°C at the rate of 10°C/min under the atmosphere of nitrogen and maintains for 30 min. Then it cools to the ambient temperature to obtain charcoal powder. At the ratio of 4:1(alkali/carbon), the charcoal powder is impregnated for 8 h with 0.1 g/mL KOH solution and is transferred to the activation furnace after being heated to remove water. The charcoal powder is heated from the room temperature to 800°C at the rate of 10°C/min under the atmosphere of nitrogen, is activated for 60 min, naturally cools down to the room temperature, is washed with 5% hydrochloric acid and water to neutralize, and then is dried to a state of constant weight at 120°C. In the process, the index parameters of the activated carbon are found to be as follows: The iodine value is 2300.27 mg/g, the specific surface area is 1293.45 m<sup>2</sup>/g, the average pore size is 2.4 nm, which is mainly composed of micro pores and small middle pores.

**Keywords** external wall insulation board residual material; alkali activation method; iodine value; specific surface area; pore size distribution

收稿日期: 2014-11-28; 修回日期: 2015-01-21

基金项目: 国家自然科学基金项目 (U1361126); 高等学校博士学科点专项科研基金项目 (20132120110001); 辽宁省教育厅创新团队项目 (LT2010053); 辽宁省煤化工工程技术中心开放基金项目 (2013-05)

作者简介: 高丽娟, 教授, 研究方向为物理化学, 电子信箱: glj62@sina.com; 赵雪飞 (通信作者), 教授, 研究方向为煤焦油沥青深加工与新型炭材料制备, 电子信箱: zhao\_xuefei@sohu.com

引用格式: 高丽娟, 吴红运, 吴红霞, 等. 碱活化法制备外墙保温板残料活性炭及表征[J]. 科技导报, 2015, 33(9): 35-39.

活性炭具有发达的孔结构、极大的比表面积与良好的耐酸碱性,同时还具有强大的吸附性能、稳定的化学性质、容易再生等优点<sup>[1]</sup>,使其作为吸附剂、催化剂、催化剂载体、储存气体、双电层电容器的电极材料广泛应用于食品、医药、化工、环保等领域<sup>[2-4]</sup>。近年来,国内外使用各种廉价易得的废弃物作为原料尝试制备活性炭<sup>[5-8]</sup>。废弃物制得的活性炭性能并不高,实际应用暂时有限,但因其具有造价低廉、材料易得充足、原料含碳率高且安全无毒等优势,日益受到青睐。有效地利用废弃物生产活性炭,不仅可节约资源且有利于保护生态环境。在建筑中应用的保温材料——外保温墙材料越来越受到人们欢迎的同时,其废料也引起了人们的注意<sup>[9]</sup>,经调查发现,拆卸下来的废弃材料进行二次回收利用的企业很少,这既污染环境也是一种浪费;外墙保温板残料是特殊工艺制备的优质炭材料,将其作为原料可以制备高性能活性炭,利用废弃的保温材料制备活性炭,属残料转化,变废为宝,是提升其价值的最佳方式。本文以酚醛树脂类外墙保温板残料为原料,采用化学活化法制备活性炭并对其性能进行表征。

## 1 实验部分

1) 原料预处理及表征:取一定量的废弃保温板,磨碎过70目筛;在120℃下,干燥3 h。傅里叶红外光谱分析结果表明,该保温板为酚醛树脂类材料;从元素分析可知,原料含碳量为57.16%;热失重分析(图1)结果表明,升温到170℃时失重7.6%、300℃时失重20.5%、420℃时失重31.4%、到590℃时失重62.1%。

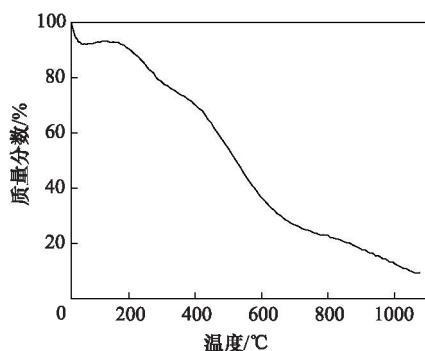


图1 原料热重曲线

Fig. 1 Thermogravimetric curve of raw material

2) 炭化实验:称取一定质量预处理原料放入刚玉舟中,在N<sub>2</sub>气氛下以不同的升温速率从室温升至炭化温度,恒温一定时间,自然降温到室温,取出称重,计算炭化收率。

3) 活化实验:称取炭化粉放入烧杯中,将炭化料与KOH溶液(质量浓度为0.1 g/mL)按不同质量比混合,搅拌均匀,静浸渍一定时间;将烧杯加热蒸除水;将剩余物转移到刚玉舟中;将刚玉舟在室温下放入活化炉中;在N<sub>2</sub>气氛下以一定升温速率从室温升到活化温度,活化一定时间,自然降至室

温。用5%的盐酸清洗样品,再用蒸馏水冲洗直至液体pH值为中性。在120℃下干燥至恒重,计算活化收率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 炭化工艺参数的选择

#### 2.1.1 炭化终止温度的选择

称取一定质量的预处理原料以10℃/min的升温速率,在N<sub>2</sub>气氛下从室温升至500、600、700、800、900℃的终止温度,恒温60 min,自然降至室温,测质量,计算收率分别为58.29%、53.37%、50.10%、49.64%、49.11%。由结果可见,炭化收率随炭化终温的升高而减小,大于700℃收率变化不大,因此炭化终温选择800℃。

#### 2.1.2 炭化升温速率与恒温时间的选择

按照表1设置的炭化温度、升温速率、恒温时间进行实验。由表1中数据可见:5℃/min和10℃/min的升温速率对炭化收率没有影响,30 min和60 min的恒温时间对炭化收率没有影响,所以采用10℃/min的炭化升温速率及30 min的炭化时间。

表1 炭化升温速率与炭化时间的影响

Table 1 Influence of carbonization heating rate and cooking time

温度/℃	时间/min	升温速率/(℃·min <sup>-1</sup> )	收率/%
800	60	5	49.69
		10	49.64
	30	10	49.11
600	60	5	56.07
		10	56.58

### 2.2 活化工参数的选择

以活性炭收率和碘值为指标选择活化工参数。活性炭碘吸附值根据《GB/T 7702.7—2008 煤质颗粒活性炭试验方法 碘吸附值的测定》方法检测。

#### 2.2.1 碱炭质量比的影响

将炭化料以不同的碱炭质量比浸渍24 h,800℃下活化60 min而制得活性炭样品,考察了碱炭质量比对活性炭收率和碘值的影响(图2)。碱炭质量比从0.8:1升为5:1,活性炭的碘值先升后降;因为随KOH量的增加,在高温下形成的活性点数增多,炭活化程度越高,活化产生的微孔越多,比表面积越大,活性炭的吸附性能上升。当碱炭质量比为4:1时所产生的微孔数量达到最大,因此碘吸附值达到最大;当碱炭质量比继续增大,活性炭内部以扩孔为主,原有微孔周围的碳骨架与活化剂继续反应,导致骨架逐渐坍塌,使得一些微孔连通,中孔和大孔数目增加<sup>[10]</sup>;活性炭的碳骨架被破坏,比表面积减小,碘值降低。收率先缓慢下降,后加速下降;是因为随着碱量的增加,在活化过程中会有更多的活化剂进入颗

粒内部与碳反应,形成更多微孔结构,但过多的碱导致活化剂与碳反应过于剧烈,消耗的碳增加,剩下的活性炭减少,导致收率降低。综合碘值与活性炭的收率,最佳的碱炭质量比为4:1。

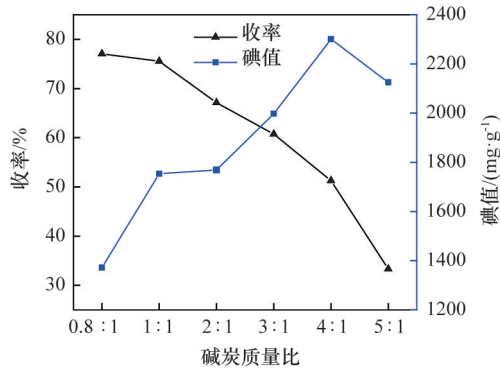


图2 碱炭比对碘值及收率的影响

Fig. 2 Effect of alkali carbon ratio on iodine values and yields

### 2.2.2 浸渍时间的影响

将炭化料以碱炭质量比4:1浸渍不同时间,800℃下活化60 min而制得活性炭样品,图3是浸渍时间对活性炭收率和碘值的影响。由图3可见,碘值先升高后下降,这是由于随浸渍时间的增长浸入样品中的KOH量增多,有利于活性炭形成孔隙,当浸渍时间继续增加时,浸入的KOH过量破坏先前形成的孔隙结构;当浸渍时间达到24 h后浸入样品中的量已达到饱和,因此活性炭的吸附性能没有明显改变。收率曲线变化为先下降是因为浸渍时间短,利用的碳较少,当时间增加碳的利用率增加,活性炭的收率减少,当碳基本利用完全,而碱还再增加,所以收率变化不明显。综合碘值与活性炭的收率,所以浸渍最佳时间为8 h。

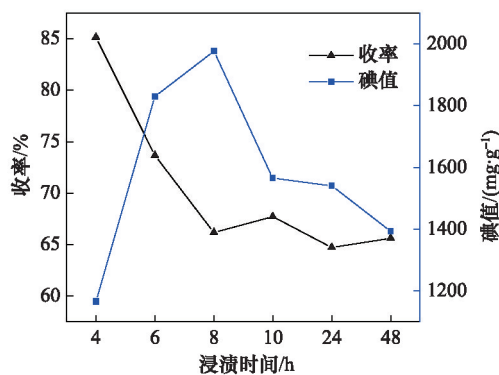


图3 浸渍时间对碘值及收率的影响

Fig. 3 Effect of impregnation time on iodine values and yields

### 2.2.3 活化温度的影响

将炭化料以碱炭质量比4:1浸渍8 h,不同温度下活化60 min,改变活化温度对活性炭收率和碘值的影响。由图4

可见活化温度对活性炭的吸附性能有较大影响,活性炭的碘值随活化温度的升高而升高,收率先缓慢下降后急剧下降。图4表明,在活化温度由750℃升高到800℃时,微孔大量聚集,活性炭的碘吸附值和比表面积呈现大幅增长,在活化温度从800℃升至850℃的过程中,只有极少量微孔生成,微孔的增幅明显减小。这是由于钾的熔点为63.2℃,沸点为765.5℃,密度为0.86 g/cm<sup>3</sup>,在低温阶段,KOH活化剂与碳颗粒的反应主要局限在与反应物料表面的含氧基团作用,将活化剂活性组分引入到反应物料表面,与反应物料表面更好地接触,此时是活化诱导期,属于生孔,活化的预活化阶段<sup>[11]</sup>;在高温活化阶段钾为液态,易于在微孔内流动,与更多活性位点反应,此时升高活化温度有利于在碳颗粒内部形成微孔。当活化温度过高,生产成本与设备损耗增大。收率则相反,随着活化温度提高,活化反应速率增加,碳骨架结构被破坏的活性炭的量增加,导致收率降低。综合考虑,确定800℃为最佳活化温度。

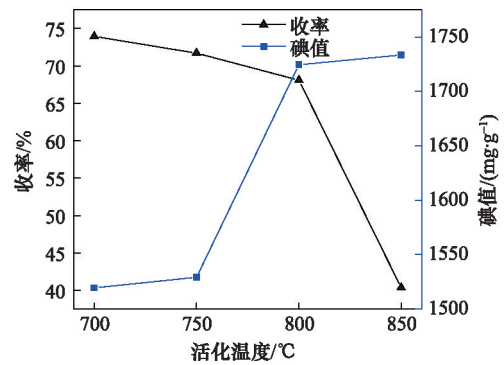


图4 活化温度对碘值及收率的影响

Fig. 4 Effect of activation temperature on iodine values and yields

### 2.2.4 活化时间的影响

炭化料以碱炭质量比4:1浸渍8 h,在800℃下活化不同时间,图5为活化时间长短对活性炭收率和碘值的影响。

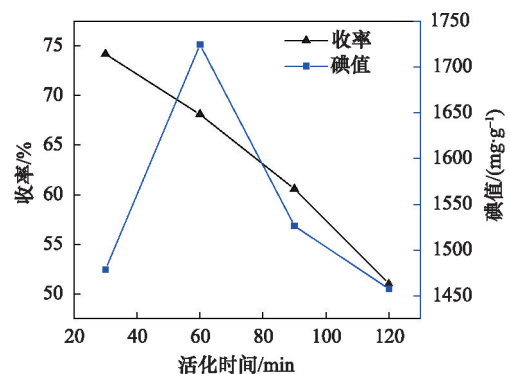


图5 活化时间对碘值及收率的影响

Fig. 5 Effect of activation time on iodine values and yields

由图5可知,碘值随活化时间增加而先升后降。收率的下降速度呈现由慢到快的趋势。活化至60 min时碘值最大。因为在前60 min是活化的初始过程,当活化的时间不断增加,碳与KOH的反应会在碳颗粒内部形成丰富的孔隙,活化达到60 min时,大部分的样品已完成活化,孔隙结构最发达。然而当活化继续时,其中部分微孔会因活化时间的延长而扩展为中孔和大孔,钾蒸气及其他挥发性气体都会造成微孔孔壁变薄或被烧穿,活性炭的骨架被腐蚀,孔隙结构遭到破坏,活性炭的吸附性能下降。随着活化时间的增加碳不断被烧蚀,也导致收率不断下降。综合碘值与活性炭的收率,活化最佳时间为60 min。

### 2.3 活性炭的表征

为进一步研究所制备的活性炭性质,选取制得的活性炭AC<sub>1</sub>(碱炭质量比4:1,浸渍时间8 h,活化温度800℃,活化时间60 min)、AC<sub>2</sub>(碱炭质量比4:1,浸渍时间8 h,活化温度850℃,活化时间60 min)进行以下检测分析。

#### 2.3.1 红外谱图分析

采用KBr压片法,借助美国尼高力公司生产的傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet iS5)对样品表面官能团进行分析,分辨率为4 cm<sup>-1</sup>,扫描次数16次,波数范围400~4000 cm<sup>-1</sup>。

由图6可以看出,与原料相比,炭化物的多个吸收峰大幅度减少,丰度减小,如烷烃C—H伸缩振动(3000~2850 cm<sup>-1</sup>)吸收峰炭化后消失;芳环上C—H伸缩振动(3100~3000 cm<sup>-1</sup>)及C—H面外弯曲振动(880~680 cm<sup>-1</sup>)在炭化料与活性炭红外谱图上减弱,只存在C=C骨架振动(1600~1450 cm<sup>-1</sup>),说明炭化活化后使得碳骨架增强,芳香度增加,其他非碳元素在高温下变为小分子逸出。活性炭红外光谱图比原料更为平滑,各处峰的丰度难以辨别,说明活性炭被进一步炭化。AC<sub>1</sub>与AC<sub>2</sub>表面官能团并无差异,未受活化温度影响。

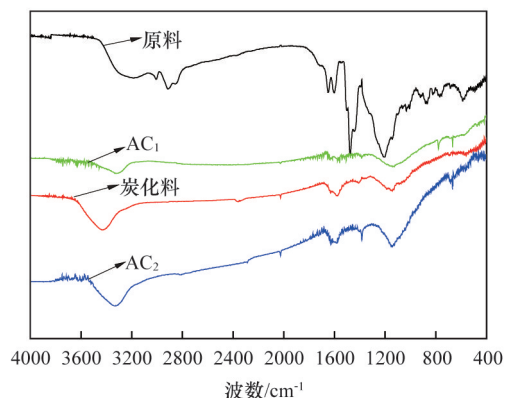


图6 活性炭与其前驱体的红外谱

Fig. 6 FTIR spectra of activated carbon

#### 2.3.2 X-射线衍射分析

采用荷兰帕纳科公司多功能粉末X射线衍射仪(X'Pert Powder)对活性炭微晶结构进行分析,以Cu靶的K $\alpha$ 射线,入射波长为0.15406 nm,电压40 kV,电流40 mA,测试衍射角

度范围为10°~90°,扫描速度为5°/min。

从图7中可看出,2 $\theta$ 为25°或43°左右出现乱层类石墨结构中的微晶(002)晶面和(100)晶面的衍射特征峰。活性炭的(002)晶面和(100)晶面衍射峰强度比原料与炭化料的(002)晶面和(100)晶面衍射峰变宽与强度下降,说明活化过程使得类石墨微晶结构更趋于乱层化,形成了更多的无定形碳的微晶结构。

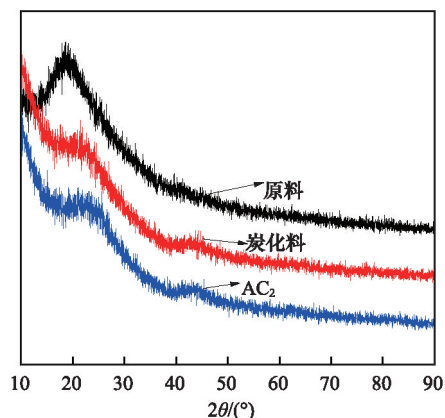


图7 活性炭与其前驱体的XRD分析

Fig. 7 XRD analysis of the activated carbons

#### 2.3.3 比表面积和孔径分析

活性炭的碘吸附能力与BET比表面积存在一定相关性,可得出碘吸附能力越大比表面积越高<sup>[12]</sup>,因此以碘吸附值为2300.27 mg/g的活性炭样品AC<sub>2</sub>,采用美国麦克仪器公司生产的ASAP 2020全自动物理吸附仪,在77 K下进行试样的N<sub>2</sub>吸附检测,表征试样的比表面积和孔径分布。根据吸附等温线采用BET法计算其总比表面积,t-plot法计算微孔孔径,BJH法计算孔径分布和中孔孔径,由相对压力 $PIP_0=0.99$ 时的N<sub>2</sub>吸附量计算总孔容积。测试前,样品在170℃下真空干燥脱气4 h,以除去其中的水分及气体杂质。

由图8可知,吸附和解吸的等温线基本上符合IUPAC定义I型等温线。

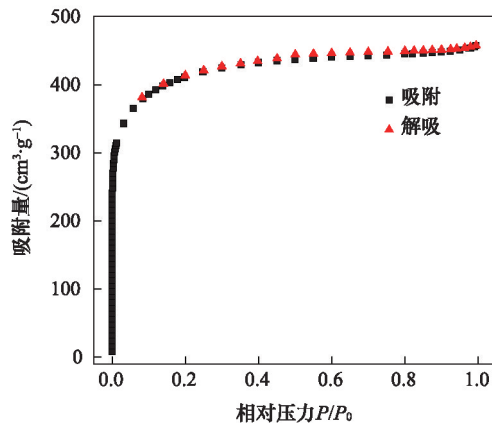


图8 活性炭的N<sub>2</sub>吸附等温线

Fig. 8 N<sub>2</sub> adsorption isotherms of the activated carbons

在相对低压力区域,气体吸附量快速增长,这是由于发生了微孔填充过程<sup>[13]</sup>。 $P/P_0$ 在0.1附近等温线出现缓慢增长,表明样品中含有少量中孔,从孔径分布图(图9)也可看出,2~5 nm区间有部分中孔存在。实验测得BET比表面积为1293.45 m<sup>2</sup>/g,孔容为0.708 cm<sup>3</sup>/g,t-plot法微孔孔容0.40 cm<sup>3</sup>/g,BJH法中孔容和孔径分别为0.297 cm<sup>3</sup>/g,2.4 nm,表明制得的活性炭孔结构由微孔和偏小中孔组成。由图9可知,活性炭孔径分布比较均匀,又相对集中,都主要分布在孔直径5 nm以内,小于2.0 nm峰值较高,活性炭微孔较多,所以在氮气吸附时很快就达到吸附平衡,与吸附等温线相符合。

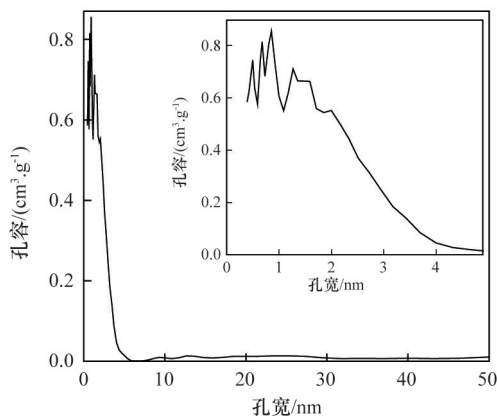


图9 活性炭孔径分布

Fig. 9 Pore size distribution of activated carbon

### 2.3.4 碳氢元素及碘值测试

采用碳氢元素分析仪对原料、炭化粉及制备的活性炭进行碳、氢质量分数测试,所得结果见表2。

表2 碳氢含量及碘值

Table 2 Hydrocarbon content and iodine value

被测物	质量分数/%		碘值/(mg·g <sup>-1</sup> )
	C	H	
原料	57.16	5.08	—
炭化粉	80.91	1.61	—
活性炭	64.79	1.99	2300.27

## 3 结论

1) 外墙保温板残料是优质的活性炭原料;在制备过程中炭化温度、碱炭质量比、浸渍时间、活化温度与活化时间都对活性炭的吸附性能有影响。

2) 外墙保温板残料在800℃下炭化30 min,炭化粉用4倍质量的氢氧化钾活化,可以得到碘值2300.27 mg/g、比表面积1293.45 m<sup>2</sup>/g、平均孔径2.4 nm的微孔和偏小中孔组成的活性炭,可以用于电容器的电极材料。

## 参考文献 (References)

- [1] Labus K, Gryglewicz S, Machnikowski J. Granular KOH-activated carbons from coal-based cokes and their CO<sub>2</sub> adsorption capacity[J]. Fuel, 2014, 118: 9-15.
- [2] 詹旭, 邹路易, 邵帅, 等. 活性炭对挥发酚的吸附特性[J]. 科技导报, 2010,28(24): 44-47.  
Zhan Xu, Zou Luyi, Shao Shuai, et al. Adsorption characteristics of activated carbon on volatile phenol[J]. Science & Technology Review, 2010, 28(24): 44-47.
- [3] Zhang H, Chen J, Guo S. Preparation of natural gas adsorbents from high-sulfur petroleum coke[J]. Fuel, 2008, 87(3): 304-311.
- [4] 邢新艳, 樊广燕, 赵东方, 等. 活性炭负载TiO<sub>2</sub>复合光催化剂的光催化活性研究[J]. 化工新型材料, 2014,42(9): 112-118.  
Xing Xinyan, Fan Guangyan, Zhao Dongfang, et al. Study on photocatalytic activity of activated carbon supported TiO<sub>2</sub> composite photocatalysts[J]. New Chemical Materials, 2014, 42(9): 112-118.
- [5] 李江, 赵乃勤, 郭新权, 等. 利用除尘灰制备颗粒活性炭的实验研究[J]. 炭素技术, 2004,23(5): 6-11.  
Li Jiang, Zhao Naiqin, Guo Xinquan, et al. Preparation of granular activated carbon from fly ash[J]. Carbon Techniques, 2004, 23(5): 6-11.
- [6] Small C C, Hashisho Z, Ulrich A C. Preparation and characterization of activated carbon from oil sands coke[J]. Fuel, 2012, 92(1): 69-76.
- [7] 柯义虎, 杨二桃, 刘欣, 等. 用废弃印刷线路板非金属组分分离物制备多孔炭[J]. 新型炭材料, 2013, 28(2): 108-114.  
Ke Yihu, Yang Ertao, Liu Xin, et al. Preparation of porous carbons from non-metallic fractions of waste printed circuit boards by chemical and physical activation[J]. New Carbon Materials, 2013, 28(2): 108-114.
- [8] 牛耀岚. 废弃麻纺品制备活性炭及其应用研究[D]. 上海: 东华大学, 2009.  
Niu Yaolan. Studies on preparation and application of activated carbon from disposable linen fabric[D]. Shanghai: Donghua University, 2009.
- [9] 艾红梅, 卢普光. 墙体保温技术的研究与发展(一)[J]. 建筑技术与应用, 2011(1): 2-5.  
Ai Hongmei, Lu Puguang. Research and development of wall insulation technology(1)[J]. Research & Application of Building Materials, 2011 (1): 2-5.
- [10] Ahmadpour A, Do D D. The preparation of activated carbon from macadamia nutshell by chemical activation[J]. Carbon, 1997, 35(12): 1723-1732.
- [11] 王秀芳, 田勇, 张会平. 高比表面积煤质活性炭的制备与活化机理[J]. 化工学报, 2009, 60(3): 733-737.  
Wang Xiufang, Tian Yong, Zhang Huiping. Preparation and activation mechanism of high specific surface area coal-based activated carbon [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2009, 60(3): 733-737.
- [12] Yue Z R, Jiang W, Wang L, et al. Surface characterization of electrochemically oxidized carbon fibers[J]. Carbon, 1999, 37(11): 1785-1796.
- [13] Ma C, Song Y Shi J, et al. Preparation and one-step activation of microporous carbon nanofibers for use as supercapacitor electrodes[J]. Carbon, 2013, 51: 290-300.

(编辑 田恬)