

doi:10.3969/j.issn.1672-4348.2014.03.011

载铁颗粒活性炭的制备及其表征

黄永捷¹, 张其武^{2,3}, 刘心中², 林辉², 程择然², 陈丽敏²

(1. 福州大学 环境与资源学院, 福建 福州 350116; 2. 福建工程学院 生态环境与城市建设学院, 福建 福州 350118;
3. 日本东北大学 多元物质科学研究所, 宫城 仙台 980-8577)

摘要: 本文以废活性炭为原料, 氧化铁为添加剂, 通过高温煅烧的方法制备载铁颗粒活性炭 (IOC-GAC)。结果表明, IOC-GAC 制备的最佳工艺参数为: 煅烧终温为 900 ℃, 升温速率为 6 ℃ · min⁻¹, m (氧化铁)/ m (废活性炭) 为 4:6, 恒温时间为 0.5 h, 所得产品的比表面积达 630.5 m² · g⁻¹, 收率为 50.9%。对其进行 SEM, IR, XRD 表征分析, 结果表明活性炭的表面负载了一层致密的铁氧化物, 且主要以 α -Fe、Fe₃O₄ 或 γ -Fe₂O₃ 的形态存在, 饱和磁化强度高达 66.247 emu · g⁻¹。

关键词: 废活性炭; 氧化铁; 载铁颗粒活性炭

中图分类号: X703.1

文献标志码: A

文章编号: 1672-4348(2014)03-0253-05

The preparation and characterization of iron-containing granular activated carbon

Huang Yongjie¹, Zhang Qiwu^{2,3}, Liu Xinzhong², Lin Hui², Cheng Zeran², Chen Limin²

(1. College of Environment and Resources, Fuzhou University, Fuzhou 350116, China;
2. College of Eco-environment and Urban Construction, Fujian University of Technology, Fuzhou 350118, China;
3. Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, Sendai 980-8577, Japan)

Abstract: Iron-containing granular activated carbon (IOCGAC) was prepared with waste activated carbon and iron oxide by high temperature calcination process. The optimum parameters of the preparation process include a terminal sintering temperature of 900 ℃, an increasing heating rate of 6 ℃ · min⁻¹ (starting from ambient temperature), a m/m ratio of 4:6 (the ratio of the mass of ferric oxide to the mass of exhausted activated carbon), maintained at a thermostatic time of 0.5 h. The maximum specific surface area of the IOCGAC was 630.5 m² · g⁻¹ with a yield of 50.9%. The IOCGAC was characterized by SEM, IR and XRD. The results show that a dense layer of iron oxide is deposited on the surface of the activated carbon, which mainly exists by alpha Fe, Fe₃O₄ or gamma Fe₂O₃, with a saturated magnetization strength of as high as 66.247 emu · g⁻¹.

Keywords: waste activated carbon; iron oxide; iron-containing granular activated carbon (IOC-GAC)

活性炭具有发达的孔隙结构、巨大的比表面积以及优良的吸附性能, 已广泛应用于各行各业^[1-2]。然而活性炭的孔洞随着吸附的进行而逐

渐被吸附质填充饱和, 从而失去吸附能力。废活性炭是一种危险废弃物, 若随意堆放, 不仅会造成环境污染, 更是一种极大的资源浪费。

收稿日期: 2014-05-09

基金项目: 福建省科技厅科技重大项目(2011H6001); 福建省高校服务海西重大项目(GY-HX09009); 福建省人事厅科技一般项目(MG200908)

第一作者简介: 黄永捷(1990-), 男(汉), 福建福州人, 硕士研究生, 研究方向: 固体废物处理与资源化。

通讯作者简介: 张其武(1964-), 男(汉), 河南郑州人, 博士, 闽江学者, 研究方向: 环境科学, 资源回收, 再生能源, 材料科学。

目前已有的磁性活性炭制备方法主要有催化法、浸渍法、化学共沉淀法、共溶法、混合法、吸附法、一步法、螯合法等^[3-10],但现有的制备方法存在工艺较复杂、成本昂贵,产品磁性能不稳定,易造成活性炭孔隙堵塞,产品比表面积较小等缺点。

本文以废活性炭为原料,氧化铁为磁性添加剂,采用物理共混后高温煅烧的方法制备磁性吸附剂,考察制备条件、对产品性能的影响,并对制得的磁性吸附剂进行表征分析。

1 实验方法

1.1 实验材料

主要仪器:101A-2E 电热鼓风干燥箱(上海实验仪器厂有限公司);89T2-A 管式电阻炉(意丰电炉);240×90 锥形球磨机(南昌通用化验制样机厂);JW-BK 静态氮吸附仪(北京精盐酸微高博科学技术有限公司);XL30ESEM 环境扫描电镜(荷兰 FEI 公司);ALC-210.4 型万分之一天平(北京赛多利斯科技仪器有限公司);MPMS-XL-7 超导量子干涉仪(SQUID)(美国 Quantum Design 公司);D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪(德国 Bruker 公司)。

主要试剂:Fe₂O₃、HCl。

所有试剂均为分析纯,购于国药集团化学试剂有限公司,使用前未经任何处理。

废活性炭取自福建科宏生物工程有限公司,用于三氯蔗糖生产过程中的脱色处理,新鲜活性炭的亚甲基蓝吸附值 ≥16 ml/0.1 g、A 法焦糖脱色率 ≥110%、PH 值为 3~5、200 目通过率 ≥90%。

1.2 IOCGAC 的制备

预处理:称取一定量的废活性炭试样用去离子水冲洗 3 次,除去其表面的杂质,再用 0.001 M 的 HCl 溶液冲洗 3 次,除去沉淀在活性炭孔隙中的盐类,再用去离子水冲洗数次除去残留的酸液。将水洗后的废活性炭置于干燥箱中于 105℃下烘 24 h 以除去废活性炭中的水分和易挥发的有机物,采用球磨机对烘干后的废活性炭进行研磨,筛取 100~200 目之间的粉末活性炭备用。

IOCGAC 的制备:称取数份一定质量比的上述粉末活性炭和氧化铁,分别加入适量去离子水,搅拌混合,采用成球机制成粒径在 3~5 mm 的球状混合物,将球状混合物置于烘箱中在 105℃下

烘 8 h 后让其自然降温,并放置于干燥器中备用。将烘干后的球状混合物置于管式炉中先在 300℃下脱附 30 min,再于不同温度下再生、活化,冷却后取出,经酸洗和水洗后置于烘箱中在 105℃下烘 6 h 即制得 IOCGAC。

1.3 正交实验

采用正交试验法确定 IOCGAC 的最佳制备工艺条件,以煅烧最终温度(记为 A)、升温速率(记为 B)、m(氧化铁)/m(废活性炭)(记为 C)和恒温时间(记为 D)作为影响因素,以 IOCGAC 的比表面积和收率为评价指标,判断所选影响因素对 IOCGAC 的比表面积和收率影响的强弱程度。制备 IOCGAC 的具体实验因素水平见表 1,同时设计一个 3 水平 4 因素的正交实验 L₉(3⁴),正交实验表设计如表 2 所示。

表 1 正交因素水平表

Tab.1 Factors and levels of orthogonal design

水平	因素			
	A 终温/ ℃	B 升温速率/ ℃·min ⁻¹	C m(氧化铁)/m (废活性炭)	D 恒温 时间/h
1	800	4	2:8	0.5
2	900	6	3:7	1.0
3	1 000	8	4:6	1.5

表 2 正交实验表

Tab.2 Orrhogonal experiment data

实验编号	因素			
	A	B	C	D
1	800	4	2:8	0.5
2	800	6	3:7	1.0
3	800	8	4:6	1.5
4	900	4	3:7	1.5
5	900	6	4:6	0.5
6	900	8	2:8	1.0
7	1 000	4	4:6	1.0
8	1 000	6	2:8	1.5
9	1 000	8	3:7	0.5

1.4 性能表征技术

1.4.1 环境扫描电镜微观形貌观察

本研究采用荷兰 FEI 公司生产的 XL30ESEM 型环境扫描电镜,对 900℃再生后的再生活性炭和最佳制备条件下制备的 IOCGAC 进行微观形貌分析。具体操作步骤为:将样品贴在粘有导电胶

的样品台上,超声洗涤,保证样品的充分均匀,再将样品喷金后放入环境扫描电镜下观察,其中扫描电镜的工作条件为:电压 20 kV,温度为 26 ℃。

1.4.2 X 射线衍射

本研究采用德国 Bruker 公司 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪,Cu 靶,电流 40 mA,电压 40 kV,步长 0.02°,时间 0.1 s,发散狭缝 1.0 mm,无散射狭缝,192 个通道的 LynxEye 探测器。

1.4.3 磁滞回归线测定

本文采用 MPMS - XL - 7 超导量子干涉仪 (SQUID) (美国 Quantum Design 公司)在 298 K 下测定样品的磁滞回线,在此基础上进行相关的计算,获得其他相关参数如比饱和磁化强度、剩磁和矫顽力,测定时外加磁场强度范围为 - 20 000 ~ 20 000 G。

2 结果与分析

2.1 最佳工艺参数选定

根据表 3 可以看出,不同工艺条件下制备的 IOCGAC 的性能存在差异。为了确定最佳工艺条件,本研究参照《概率与统计》中的有关方法进行分析,所得结果见表 4。

表 3 正交实验结果

Tab.3 Orthogonal experiment results

实验 编号	A	B	C	D	考察指标	
	终温/ ℃	升温速率/ ℃ · min ⁻¹	m(氧化铁)/ m(废活性炭)	恒温时 间/h	比表面积 /m ² · g ⁻¹	收率/ %
1	800	4	2:8	0.5	601.6	53.6
2	800	6	3:7	1	584.6	55.1
3	800	8	4:6	1.5	566.1	58.7
4	900	4	3:7	1.5	639.8	48.9
5	900	6	4:6	0.5	631.4	51.3
6	900	8	2:8	1	657.8	44.6
7	1 000	4	4:6	1	559.4	41.3
8	1 000	6	2:8	1.5	617.4	32.7
9	1 000	8	3:7	0.5	574.3	36.8

由表 4 可知,对于比表面积:各因素的最优水平组合为:A₂B₂C₁D₃,即终温为 900 ℃,升温速率为 8 ℃ · min⁻¹,m(氧化铁)/m(废活性炭)为 2:8,恒温时间 1.5 h。其中 R₁ > R₃ > R₂ > R₄,可知对比表面积影响最大的是终温,其次是 m(氧化铁)/m(废活性炭)。

对于收率:各因素的最优水平组合为:

A₁B₁C₃D₁,即终温为 800 ℃,升温速率为 4 ℃ · min⁻¹,m(氧化铁)/m(废活性炭)为 4:6,恒温时间 0.5 h。其中 R₁ > R₃ > R₂ > R₄,可知对收率影响最大的是终温,其次是 m(氧化铁)/m(废活性炭)。

表 4 分析结果

Tab.4 Results analysis

考察 指标	水平	因素			
		A	B	C	D
比 表 面 积	K _{1j}	1 752.3	1 800.8	1 876.8	1 807.3
	K _{2j}	1 929.0	1 833.4	1 798.7	1 801.8
	K _{3j}	1 751.1	1 798.2	1 756.9	1 823.3
	R _j	59.3	11.7	40.0	7.2
	最优方案	A ₂	B ₂	C ₁	D ₃
收 率	K _{1j}	167.4	143.8	130.9	141.7
	K _{2j}	144.8	139.1	140.8	141.0
	K _{3j}	110.8	140.1	151.3	140.3
	R _j	18.9	1.6	6.8	0.5
	最优方案	A ₁	B ₁	C ₃	D ₁

综合以上分析可知,在一定范围内,随着温度的升高,比表面先增大后降低,收率逐渐减少。随着废活性炭比例的增大,比表面积逐渐增加,收率逐渐减少。恒温时间对产品的性能和收率影响较小,因此,为了降低成本,节约资源,避免过还原使产品的比表面积降低,最佳恒温时间可选为 0.5 h。综合以上分析可得载铁颗粒活性炭的最佳制备工艺参数为:A₂B₂C₃D₁,即终温为 900 ℃,升温速率为 6 ℃ · min⁻¹,m(氧化铁)/m(废活性炭)为 4:6,恒温时间 0.5 h。在最佳工艺条件下实验 5 次,所的产品的比表面积和收率如表 5 所示,由表可得 5 次实验所得产品的平均比表面积为 630.5 m² · g⁻¹,收率为 50.9%,并在此基础上对最佳工艺条件下制得的产品进行表征分析。

表 5 最佳工艺条件的实验结果

Tab.5 Results of parallel experiment under optimum process conditions

实验编号	煅烧前/g	煅烧后/g	收率/%	比表面积/m ² · g ⁻¹
1	9.54	4.83	50.6	628.2
2	9.69	5.02	51.8	631.6
3	9.38	4.70	50.1	627.9
4	9.55	5.08	53.2	634.8
5	9.12	4.45	48.8	630.0
平均值	9.46	4.82	50.9	630.5

2.2 微观形貌分析

图 1 为废活性炭 900 ℃ 加热再生后的再生活性炭和最佳制备条件下制得的 IOCGAC 的微观扫描电镜照片。图 1(a)、图 1(b)和图 1(c)分别表明了再生活性炭、IOCGAC 表面和 IOCGAC 内部的微观形貌。由图 1(a)可以看出,再生后的活性炭是一个孔洞分布均匀、结构疏松的多孔材料。由图 1(b)可以看出,IOCGAC 表面较致密,活性炭表面有许多细小的铁氧化物出现结团现象,IOCGAC 孔隙间大量负载铁氧化物。由图 1(c)可以看出 IOCGAC 内部也负载了一层铁氧化物膜且分布无规律,呈粗糙不平整状。由此可知活性炭的表面和内部孔隙中都很好的负载了铁氧化物。因而,负载前后活性炭的表面形貌有较大的差异,两者的性能必将有所相同。

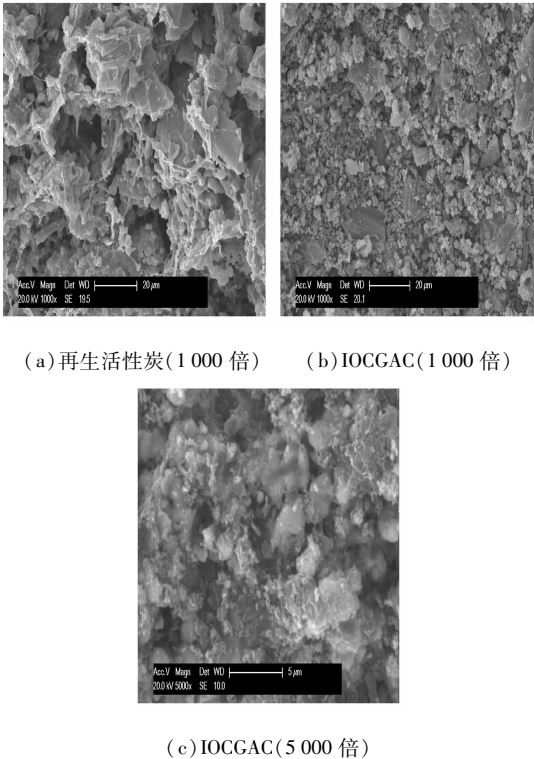


图 1 再生活性炭、IOCGAC 扫描电镜图

Fig.1 SEM images of regenerated activated carbon and IOCGAC

2.3 X-射线衍射分析

图 2 为 IOCGAC 的 XRD 图谱。由图可知,样品在 2θ 为 30.00° 、 35.44° 、 43.19° 处出现了 Fe_3O_4 或者 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的特征峰(Fe_3O_4 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的很多特征峰都重合),在 $2\theta = 52.34^\circ$ 附近出现了 Fe_3C 的衍射峰,在 2θ 为 44.70° 、 65.02° 出现的两

个明显的衍射峰可归结为 $\alpha\text{-Fe}$ 。所以由图可知 IOCGAC 中的铁元素主要以 $\alpha\text{-Fe}$ 、 Fe_3O_4 或 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的形态存在,这可能是由于样品中含有大量的炭,炭本身是一种良好的还原剂,在加热过程中,一部分 Fe_2O_3 被还原成为单质铁,一部分 Fe_2O_3 被还原成为 Fe_3O_4 ,从而实现了活性炭的赋磁。

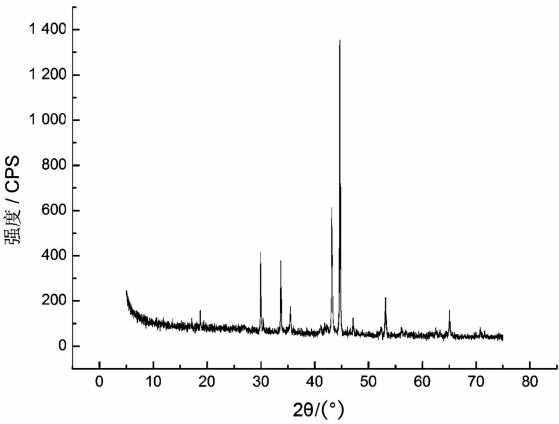


图 2 IOCGAC 的 XRD 衍射谱图

Fig.2 XRD spectrogram of IOCGAC

2.4 磁性能分析

图 3 是采用超导量子干涉仪测出的 IOCGAC 的常温磁滞回归线,可知磁化过程中样品的磁化

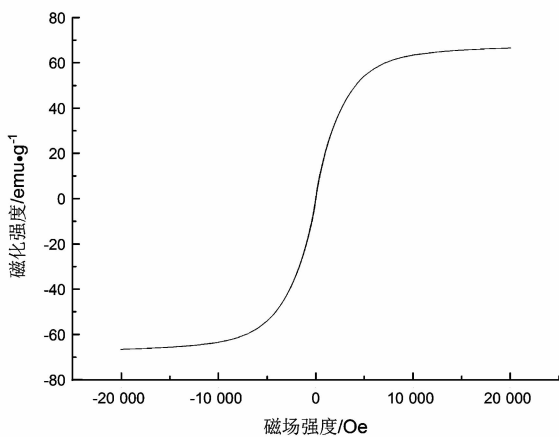


图 3 IOCGAC 的磁滞回归线

Fig.3 Magnetization regressive curve of IOCGAC

强度均随外加磁场的增大而增大,增至一定程度时趋于饱和。样品的比饱和磁化强度为 $66.247\text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$,剩磁为 $0.966\text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$,矫顽力为 26.755 G ,说明样品具有铁磁性。分析结果表明样品的剩磁和矫顽力都相对较小,磁性能较

为稳定,在使用过程中不会因为剩磁的存在而发生自团聚,且随着使用时间的延长,活性炭的磁性能也没有显著变化。这意味着只需通过简易的磁分离技术即可实现样品与环境介质的分离,因而具有一定的实用性。

3 结论

本文以废活性炭为原料,氧化铁为添加剂,通过正交实验优化 IOCGAC 的制备工艺,并对其进行微观形貌、XRD、磁性能分析,得到如下结论:

(1) 以煅烧最终温度、升温速率、 $m(\text{氧化铁})/m(\text{废活性炭})$ 和恒温时间作为影响因素,比表面积和得率作为参考指标,通过正交实验得到

IOCGAC 的最佳制备工艺条件:煅烧终温为 900°C ,升温速率 $6^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, $m(\text{氧化铁})/m(\text{废活性炭})$ 为 4:6,恒温时间 0.5 h,所得产品的比表面积可达 $630.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,收率为 50.9%。

(2) 结合微观形貌和 X-射线衍射分析,可知活性炭的表面和内部孔隙间都很好的负载了铁氧化物,这些铁氧化物主要以 Fe_3O_4 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\alpha\text{-Fe}$ 的形态存在。

(3) 磁性能分析表明,样品的比饱和磁化强度为 $66.247 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$,剩磁 $0.966 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$,矫顽力 26.755 G,因而样品具有很强的磁响应性,可通过简易的磁分离技术实现其与介质的分离,因而具有一定的实用性。

参考文献:

- [1] Karatepe N, Orbak İ, Yavuz R, et al. Sulfur dioxide adsorption by activated carbons having different textural and chemical properties[J]. Fuel, 2008, 87(15): 3 207-3 215.
- [2] 杨明顺,解强,邢雯雯,等. 铁系添加剂对煤基磁性活性炭性能的影响[J]. 中国矿业大学学报, 2010, 39(6): 897-901.
- [3] 王正芳. 载铁活性炭的制备及对 P(V) 的吸附性能研究[D]. 南京:南京大学, 2011.
- [4] 李炳. 颗粒活性炭负载氧化铁 (IOCGAC) 吸附除 Cr(VI) 研究[D]. 长沙:湖南大学, 2007.
- [5] 张巧丽. 氧化铁/活性炭复合材料的制备及去除水中有机物和砷的研究[D]. 天津:天津大学, 2004.
- [6] 黄红梅. 载铁活性炭的制备及对水中难降解有机物的吸附[D]. 天津:天津城市建设学院, 2012.
- [7] 段昕辉. 废煤基活性炭再生制备载铁复合材料及除砷机理研究[D]. 昆明:昆明理工大学, 2012.
- [8] 韩军. 新疆煤质活性炭/磁性活性炭的制备及其吸附性能的研究[D]. 乌鲁木齐:新疆大学, 2012.
- [9] 谭万春,李芬,万俊力,等. 活性炭/铁氧化物复合材料催化降解水中的苯酚[J]. 环境工程学报, 2013, 7(5): 1744-1748.
- [10] 曹宏明,黄广建,宣绍峰,等. 铁炭复合磁性载体的制备及性能测定[J]. 华东理工大学学报, 2007, 33(5): 652-656.

(责任编辑:肖锡湘)