

桃壳活性炭氨基改性及其对 CO₂ 的吸附性能

林小英^{1,2}, 刘志鹏¹, 余巧莺¹, 江梅¹, 张惠云², 林诚²

(1. 福建工程学院 生态环境与城市建设学院, 福建 福州 350118;

2. 福州大学 石油化工学院, 福建 福州 350116)

摘要: 以桃壳活性炭为载体, 四乙烯五胺(TEPA)为改性剂, 进行直接改性、HNO₃ 氧化后改性, 考察改性后活性炭的孔隙特征及其对 CO₂ 的吸附性能。实验表明: 改性后, 活性炭的比表面积和孔容减小, 孔径增大。直接改性后, 活性炭对 CO₂ 的吸附性能没有明显增加, HNO₃ + TEPA 复合改性后, 对 CO₂ 的吸附性能显著提高, 303 K 时, 对 CO₂ 的吸附量从改性前的 0.39 mmol/g 提高到 0.73 mmol/g。TEPA 的投药量影响复合改性效果, 最佳投药量为 20 %。

关键词: 桃壳活性炭; 四乙烯五胺; CO₂ 吸附

中图分类号: TQ424.1

文献标志码: A

文章编号: 1672-4348(2016)01-0028-04

Study of the modification and CO₂ adsorption property of peach activated carbon

Lin Xiaoying^{1,2}, Liu Zhipeng¹, Yu Qiaoying¹, Jiang Mei¹, Zhang Huiyun², Lin Cheng²

(1. College of Ecological Environment and Urban Construction, Fujian University of Technology, Fuzhou 350118, China;

2. College of Petrochemical Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350116, China)

Abstract: Porous peach activated carbon(TAC) was modified directly using tetraethylenepentamine (TEPA) and HNO₃ + TEPA, and the effect of modification on TAC's adsorption of CO₂ was investigated. The results show that the specific (BET) surface areas and pore volumes of TAC decrease after denaturization (oxidization process), while the pore diameter of TAC increases. Directly modified TAC by TEPA has no significant effect on CO₂ adsorption capability, however, TAC's compound modification by HNO₃ oxidation plus TEPA has significant effect on CO₂ adsorption capability. The CO₂ adsorption amount of N-TEPA-TAC measured increases from 0.39 mmol/g before modification to 0.73 mmol/g at 303 K. The dosage of TEPA affects TAC's modification result with the optimum dosage being 20 %.

Keywords: peach activated carbon; tetraethylenepentamine (TEPA); CO₂ adsorption

近年来,全球气候变化问题促使世界各国越来越重视 CO₂ 的减排和控制。2008 年以来,我国 CO₂ 的排放量一直位居世界前列,面临着减排的沉重压力。常用的 CO₂ 分离捕集方法有溶液吸收法、膜分离法、吸附法等,溶液吸收法属于化学吸收,其饱和液对设备腐蚀较强、能耗高、难以推广^[1];膜分离技术存在膜使用寿命短、运行成本

高等缺点;吸附法具有吸附剂价格低、吸附/脱附速率快、使用寿命长、可再生循环等优点^[2],是一种 CO₂ 捕集与分离非常有前景的方法^[3]。影响活性炭吸附性能的主要因素有比表面积、空隙结构、表面官能团等。通过表面改性,引入含氮官能团,改变活性炭表面的物化性质,可以提高吸附量^[4]。关于活性炭改性的报道较多^[5-8],但是针对

收稿日期: 2016-01-05

基金项目: 福建省教育厅资助项目(JK2013032);福建省自然科学基金资助项目(2015J01033)

第一作者简介: 林小英(1974-),女,汉族,福建上杭人,副教授,博士研究生,研究方向:污染控制与资源再生利用。

桃壳活性炭改性的报道较少^[9-11], 本文以桃壳活性炭为载体, 进行 TEPA 直接改性和 HNO₃ + TEPA 复合改性, 探讨改性效果, 并对改性后活性炭的孔隙特征及对 CO₂ 吸附性能进行研究, 探索提高活性炭吸附效果的有效改性方法。

1 实验部分

1.1 主要试剂

桃壳活性炭(TAC, 森森碳业有限公司); 四乙烯五胺 (TEPA, 阿拉丁试剂有限公司); 硝酸 (HNO₃, 天津市福晨化学试剂厂); CO₂ (99.995%, 福州联创特种气体有限公司); N₂ (99.999%, 福州联创特种气体有限公司)。

1.2 实验方法

TEPA 直接改性: 将一定量的 TEPA 溶于 50 mL 乙醇中, 在 353 K 下水浴加热 30 min 后加入 5 g 活性炭, 水浴搅拌 2 h 后抽滤, 373 K 下干燥 1 h 后得到直接改性的活性炭, 标记为 TEPA-TAC。

HNO₃ + TEPA 复合改性: 取 25 g 活性炭于 500 mL 的 HNO₃ 溶液 (10%) 中, 353 K 恒温水浴 4 h 后抽滤, 373 K 下干燥 1 h 得到 HNO₃ 处理后的活性炭, 标记为 N-TAC, 然后按直接改性步骤改性, 得到复合改性的活性炭, 标记为 N-TEPA-TAC。

1.3 活性炭的表征

ASAP-2020 型比表面积与孔径分析仪测定样品的比表面积 (BET 法) 和孔隙结构参数 (DFT 法), STA409PG 型常压综合分析仪分析热稳定性。

1.4 CO₂ 吸附实验

CO₂ 吸附实验在热重分析仪上进行, 保护气体为 N₂, 流量为 50 mL/min。吸附前, 活性炭在 N₂ 气氛下加热再生至恒重 (以 5 K/min 的速率升温至 363 K 保持 1 h), 然后降温到 303 K, 通入 CO₂ 气体, 测定吸附量。

2 结果与讨论

2.1 N₂ 吸附/脱附等温线和结构参数

由图 1 可知, 改性前后活性炭的 N₂ 吸附/脱附曲线大致相似, 在低压区, 吸附量迅速上升, 在相对压力 $P/P_0 = 0.3$ 时达到平衡, 说明微孔的存在, 在 $P/P_0 = 0.5$ 时, 出现滞后环, 表明介孔的存在, 根据 IUPAC 分类, 吸附曲线具有 IV 型吸附特

征, 表明活性炭兼有微孔和介孔。

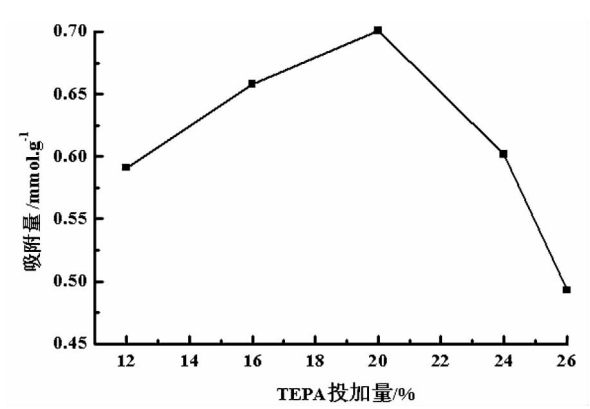


图 1 活性炭的 N₂ 吸附/脱附等温线
Fig. 1 Nitrogen adsorption/desorption isotherms of activated carbons

由图 2 可知, 微孔主要分布在 1.59 nm, 介孔主要分布在 2.00 nm。改性后活性炭对 N₂ 的吸附量降低, 其中 N-TEPA-TAC 最低。活性炭对 N₂ 的吸附为物理吸附, 吸附量降低, 说明改性后比表面积减小, 这与表 1 的数据相符合。

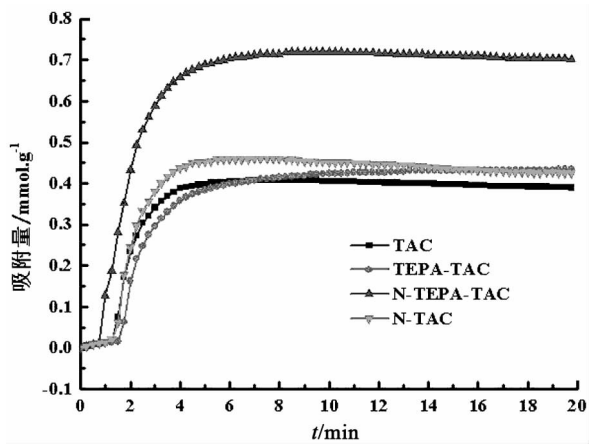


图 2 活性炭的孔径分布
Fig. 2 Pore size distribution of activated carbons

表 1 活性炭的结构参数			
Tab. 1 Textural property of activated carbons			
吸附剂	比表面积/ m ² · g ⁻¹	孔容/ cm ³ · g ⁻¹	孔径/ nm
TAC	1 139.1	0.51	1.76
TEPA-TAC	508.50	0.28	2.20
N-TAC	1 080.94	0.49	1.79
N-TEPA-TAC	690.92	0.32	1.81

从表 1 可以看出,改性后,活性炭的比表面积及孔容降低,孔径增大,这可能由于 HNO_3 腐蚀了活性炭的内表面孔道,造成部分微孔贯穿,使比表面积减小,孔径增大。浸渍改性剂后,TEPA 负载于活性炭表面,填充了部分微孔,使比表面积减小,使平均孔径增大。

2.2 热失重分析

由图 3 可知,活性炭在 300 ~ 673 K 出现明显的失重现象。在低温区,主要失去表面吸附的水、 CO_2 等客体分子;在高温区,主要失去表面的氨基官能团等不稳定成分。由图 3 可知,N - TEPA - TAC 的失重量最大,TEPA - TAC 次之,这说明 TEPA 已成功负载到活性炭表面,且 N - TEPA - TAC 的负载量较大。

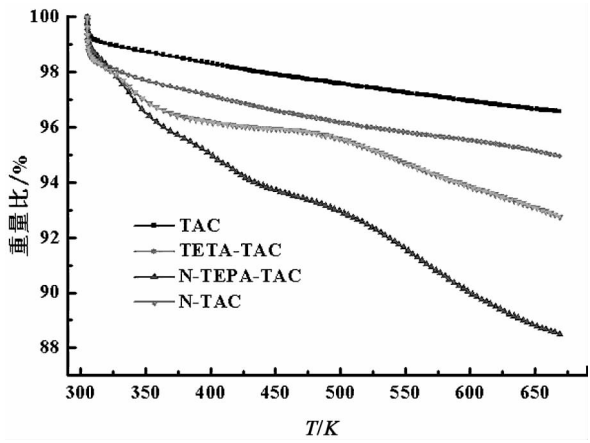


图 3 活性炭的热失重曲线

Fig.3 Thermo weight loss (TGA) curves of activated carbons

2.3 CO_2 吸附性能

从图 4 可知,TEPA - TAC 对 CO_2 吸附量变化不明显,N - TEPA - TAC 对 CO_2 吸附量增加较大,从改性前 0.39 mmol/g 提高到 0.73 mmol/g。这主要由于改性后,氨基官能团负载于活性炭表面,提高了化学吸附量,说明复合改性效果好。

2.4 TEPA 投药量对改性效果的影响

为考察 TEPA 投药量对 HNO_3 + TEPA 复合改性效果的影响,测定不同投药量 (TEPA 对活性炭的质量份数,%) 时活性炭对 CO_2 吸附量,结果如图 5 所示。

从图 5 可知,TEPA 投药量对 CO_2 的吸附量有明显影响。吸附量随着投药量增加而增加,在投药量为 20% 时,吸附量达到最大值,随后,投药

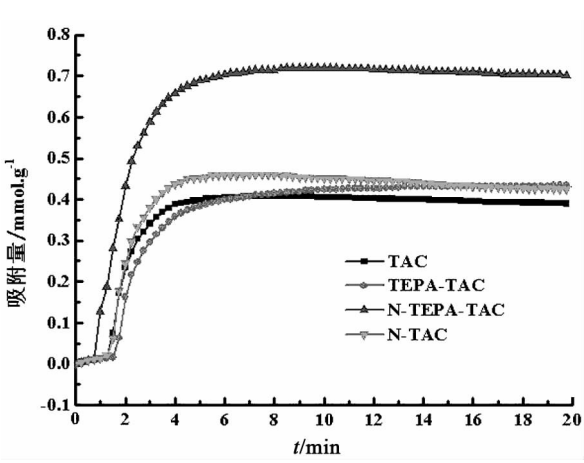


图 4 活性炭的 CO_2 吸附曲线

Fig.4 CO_2 adsorption curves of activated carbons

量增加,吸附量逐渐下降。这可能由于投药量增加,负载量增加,吸附量也增加,在最佳投药量时达到最大吸附量,超过最佳投药量时,增加投药量,多余的 TEPA 分子会堵塞活性炭的部分微孔,阻碍 CO_2 分子与活性炭表面的接触,从而使总吸附量降低。因此,TEPA 最佳投药量为 20%,复合改性效果最好,对 CO_2 吸附量达到 0.73 mmol/g。

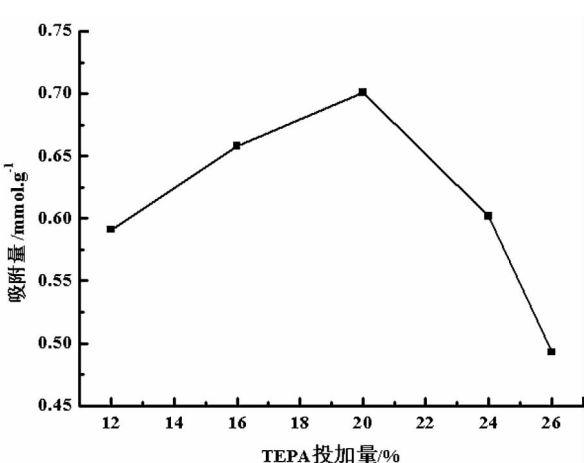


图 5 不同 TEPA 投药量时活性炭的吸附量

Fig.5 CO_2 adsorption amount of activated carbons at various dosages of TEPA

3 结论

(1) 采用 TEPA 直接改性、 HNO_3 + TEPA 复合改性后,活性炭的比表面积和孔容减小,孔径增大。直接改性后,比表面积和孔容由改性前的 $1\,139\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $0.51\text{ cm}^3/\text{g}$ 减小为 $509\text{ m}^2/\text{g}$ 、 0.28

cm³/g,孔径由 1.76 nm 增大到 2.20 nm,HNO₃ + TEPA 复合改性后,比表面积和孔容为 691 m²/g、0.32 cm³/g,孔径为 1.81 nm。

(2)HNO₃ + TEPA 复合改性是一种有效的改性方法。复合改性后,对 CO₂ 的吸附量增加明显,在 303 K 时,吸附量从改性前的 0.39 mmol/g

提高到 0.73 mmol/g,吸附量增加 1 倍,直接改性后活性炭对 CO₂ 的吸附量变化不大。

(3) TEPA 的投药量影响复合改性效果,HNO₃ + TEPA 复合改性中,最佳投药量为 20%,低于或高于这个值,吸附量都会降低。

参考文献:

[1] Asenjo N G,Botas C,Blanco C,et al. Synthesis of activated carbons by chemical activation of new anthracene oil-based pitches and their optimization by response surface methodology[J]. Fuel Processing Technology,2011,92(10):1987-1992.

[2] Li J, Chen B. Review of CO₂ absorption using chemical solvents in hollow fiber membrane contactors[J]. Separation and Purification Technology,2005,41(2):109-122.

[3] Shafeeyan M S, Daud W M A W, Houshmand A, et al. A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,2010,89(2):143-151.

[4] Pevida C, Plaza M G, Arias B, et al. Surface modification of activated carbons for CO₂ capture[J]. Applied Surface Science,2008,254(22):7165-7172.

[5] Gokce Y, Aktas Z. Nitric acid modification of activated carbon produced from waste tea and adsorption of methylene blue and phenol[J]. Applied Surface Science,2014,313(10):352-359.

[6] 张志刚,洪丽珍,范俊刚,等. 活性炭改性及其对噻吩吸附性能的研究[J]. 功能材料,2012,43(6):748-751.

[7] Asenjo N G,Botas C,Blanco C,et al. Synthesis of activated carbons by chemical activation of new anthracene oil-based pitches and their optimization by response surface methodology[J]. Fuel Processing Technology,2011,92(10):1987-1992.

[8] 余谟鑫,李忠,夏启斌,等. 表面负载不同金属离子的活性炭吸附二苯并噻吩[J]. 功能材料,2006,37(11):1816-1818.

[9] 林小英,张惠云,刘亚敏,等. 椰壳活性炭复合改性及其对模拟烟气中 CO₂ 的吸附性能[J]. 功能材料,2015,17:17017-17021.

[10] Sing K S W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity[J]. Pure and Applied Chemistry,1985,57(4):603-619.

[11] Subagyo D J N, Marshall M, Knowles G P, et al. CO₂ adsorption by amine modified siliceous mesostructured cellular foam (MCF) in humidified gas[J]. Microporous and Mesoporous Materials,2014,186(186):84-93.

(责任编辑:肖锡湘)