

不同活化方法对开心果壳活性炭的孔结构影响

陈虹霖, 宋磊

(华侨大学 化工学院, 福建 厦门 361021)

摘要: 以开心果壳为原料制备活性炭,通过在一196℃下测定活性炭的氮气吸附等温线,探讨 ZnCl_2 法、KCl 法以及 ZnCl_2 -KCl- H_2O 联合活化法对活性炭孔结构的影响.研究表明: ZnCl_2 法制备的开心果壳活性炭以微孔为主,采用 40% ZnCl_2 溶液浸渍,在 500℃下活化 1.5 h 后得到的活性炭的比表面积为 $630 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$;单独 KCl 活化法不能起到较好的活化效果;对于 ZnCl_2 活化法和 KCl 活化法,增加水蒸气活化都能增强活化效果,尤其对 KCl 活化的增强效果最为明显,使其比表面积增大近 9 倍,但其孔结构仍是微孔为主; ZnCl_2 -KCl- H_2O 联合活化法能有效增加活性炭的中孔,采用 40% ZnCl_2 和 6% KCl 溶液浸渍,在 900℃下活化 1.5 h 后得到的活性炭的中孔添加量为 $0.10 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$,比表面为 $740 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,中孔孔径集中在 4 nm.

关键词: 开心果壳; 活性炭; 孔结构; 中孔添加; 活化方法

中图分类号: X 705

文献标志码: A

活性炭(activated carbon, AC)是一种孔隙结构发达的多孔性功能炭材料.近年来,有诸多采用油茶壳^[1]、城市固体有机废弃物^[2]、烟草杆^[3]、枣椰子树根^[4]、竹质^[5]、椰壳等^[6-7]制备中孔活性炭的研究.这种用廉价的农产品废弃物制备高性能的活性炭成为研究的热点之一.开心果壳是我国近几年出现的农产品废弃物,虽然国外已有对开心果壳制备活性炭的研究^[8-13],但只局限于高比表面积微孔活性炭的制备,对于如何控制其孔结构特别是中孔结构未见文献报道.此外,对于添加剂钾盐助剂 KCl 与 ZnCl_2 联合活化的方法研究较少.早在 1992 年,就有人研究了钾催化剂对椰子壳制活性炭的影响.结果发现:除 KCl 外,多种含钾化合物在用 CO_2 作活化剂,活化温度为 800℃时,都是椰子壳制备活性炭的有效催化剂^[14].即使在碳酸钾没有 CO_2 存在时,也有助于椰子壳的炭化、活化.磷酸钾则既可防止产品过度烧失而降低表面积,又有助于中孔的增加.2008 年,邓先伦等^[15]论述了在经典的 ZnCl_2 锌法制造活性炭工艺的基础上添加其他无机盐的新工艺研究,提出添加 KCl 可在炭活化过程中减轻物料黏性,有利于机械化、连续化生产.2012 年,刘杰等^[16]以 KOH 为主活化剂,研究了钾盐助剂对活性炭孔结构的影响,提出加入 KCl 能够促进孔径的扩张.综合以上研究成果,本文以开心果壳为原料制备活性炭,考察了不同的活化方法, ZnCl_2 法、KCl 法、 ZnCl_2 -KCl- H_2O 联合法,不同的制备条件对开心果壳活性炭的孔结构的影响,探讨对于开心果壳活性炭的微孔结构和中孔结构新的调控方法.

1 实验部分

1.1 原材料和预处理

采用市售开心果壳,洗净晒干后粉碎,用蒸馏水煮沸 0.5 h 后,于 105℃烘干,放入干燥器保存.

1.2 原材料的热重分析

使用 DTG-60(H)型差热-热重分析仪(日本岛津公司)研究样品的热稳定性能,载气为氮气,流速为 $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,升温速率为 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,测试范围为室温至 1 000℃.

收稿日期: 2014-02-25

通信作者: 宋磊(1973-),男,副教授,主要从事环境材料的研究. E-mail: songlei@hqu.edu.cn.

基金项目: 华侨大学基本科研业务费专项基金资助(JB-ZR1150); 华侨大学高层次人才科研启动基金(11BS215)

1.3 开心果壳活性炭的制备

称取一定量原料放入不同浓度的 ZnCl_2 溶液中, 浸渍 24 h 后过滤取出, 于 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干一夜. 在不同条件下活化, 活化后的样品用 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸煮沸, 以除去残余的活化剂和灰分, 并用热蒸馏水反复洗至滤液呈中性. 然后, 将其在 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 下烘干, 即得开心果壳活性炭. 制得的活性炭按 $\text{gk}(x\text{Zn-}y\text{-}z)$ 记录, 其中: x 为 ZnCl_2 的浸渍浓度; y 为活化温度; z 为活化时间.

按照同样的方法, 将原料放入 ZnCl_2 和 KCl 的混合溶液中, 在不同活化条件下活化. 制备所得的活性炭按 $\text{gk}(x\text{Zn-}y\text{K-}z\text{-}j\text{-}k)$ 记录, 其中: x 为 ZnCl_2 的浸渍浓度; y 为添加的 KCl 的浸渍浓度; z 为活化温度; j 为活化时间; k 为活化气体. 制备所得的开心果壳活性炭统一记为 GKAC.

1.4 活性炭的结构表征和分析

采用贝士德 3H-2000PS1 型静态容量法比表面积及孔径分析仪, 于 $-196\text{ }^\circ\text{C}$ 下测定样品的氮气吸附等温线. 通过 BET 多点法计算活性炭的比表面积; 采用 BJH 法计算中孔的孔容、平均孔径和孔径分布; 采用 t-plot 法和 s-plot 法分别计算微孔的孔容和平均孔径. 前处理条件为 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 下脱气 6 h.

2 结果与讨论

2.1 原材料热解分析

图 1 为开心果壳热重分析曲线. 由图 1 可知: 从 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 升温至 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 的过程中, 果壳的质量下降平缓, 说明这个阶段果壳失去的是自由水分子; 从 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 升温至 $350\text{ }^\circ\text{C}$, 果壳质量急剧下降, 表明果壳中的有机挥发成分开始被降解; 到 $350\text{ }^\circ\text{C}$, 原材料质量仅剩 30%, 继续升高温度, 果壳的质量继续降低, 这个阶段果壳中的无机碳被氧化烧失.

2.2 ZnCl_2 活化法对孔结构的影响

2.2.1 活化温度对孔结构的影响 采用 40% ZnCl_2 溶液浸渍, 在不同温度下活化 1.5 h 后得到的 GKAC, 在 $-196\text{ }^\circ\text{C}$ 下测得的氮气吸脱附等温线, 如图 2 所示. 由图 2 可知: 等温线的类型都为 I 型, 显示活性炭孔结构为微孔.

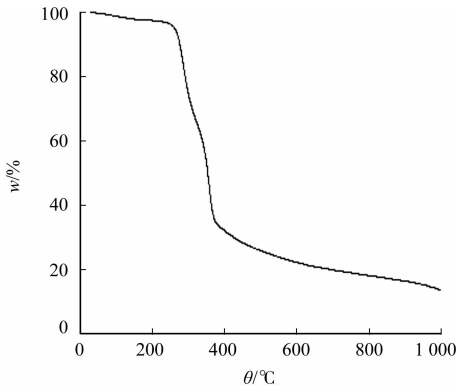


图 1 开心果壳热重分析曲线
Fig. 1 TG analysis of pistachio nut shell in nitrogen atmosphere

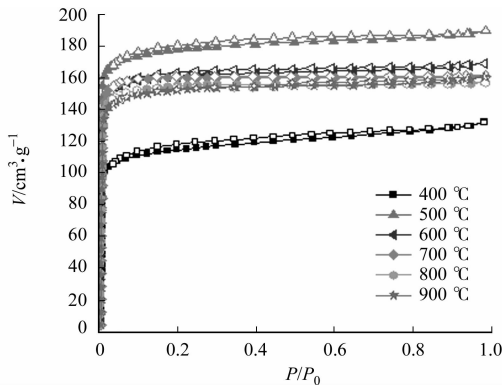


图 2 不同活化温度下 GKAC 氮气吸附等温线
Fig. 2 N_2 adsorption isotherms on GKAC prepared at different activation temperatures

不同活化温度下, 活性炭的产率和孔结构参数如表 1 所示. 表 1 中: s 为 BET 比表面积; V 为孔容; d 为微孔平均孔径; η 为产率. 由表 1 可知: $500\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 活性炭的比表面积、微孔孔容和总孔容最大; 随着温度的增大, 比表面积先增大后逐渐降低. ZnCl_2 属于酸, 具有催化脱羟基和脱水的作用, 其熔点约 $290\text{ }^\circ\text{C}$, 沸点约 $732\text{ }^\circ\text{C}$. 活化温度为 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 熔融状态的氯化锌不容易进入到深层的孔隙中, 较多停留在外表面且表面原料的羟基等作用, 形成微孔, 因此得到的活性炭微孔孔容较小. 当活化温度为 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 温度的提高可以使熔融的氯化锌一部分继续停留在外表面, 一部分进入原料固有的深层的孔隙中, 其他部分进入升温过程中因挥发分的去除而产生的孔隙中, 使最后活化效果增强, 微孔孔容增大. 当活化温度继续提高到 $600\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 此时氯化锌的蒸气压较大, 极易发生气化^[15], 所以氯化锌开始发生蒸发损耗, 导致温度的升高对微孔孔容和中孔孔容的影响变化都不大. 此外, 由此得到的氯化锌法制得的开心

果壳活性炭多为微孔结构,这和大部分文献[17-18]研究结果一致.

表 1 不同活化温度下活性炭的产率和孔结构参数

Tab.1 Pore structure parameters and yield of GKAC prepared at different activation temperatures

活化剂品种	$s/m^2 \cdot g^{-1}$	$V/cm^3 \cdot g^{-1}$			d/nm	$\eta/\%$
		总孔容	中孔	微孔		
gk(40%Zn-400-1.5)	410	0.20	0.05	0.16	0.68	39.4
gk(40%Zn-500-1.5)	630	0.29	0.04	0.26	0.66	36.5
gk(40%Zn-600-1.5)	580	0.26	0.02	0.23	0.64	35.5
gk(40%Zn-700-1.5)	570	0.25	0.00	0.22	0.66	34.8
gk(40%Zn-800-1.5)	560	0.24	0.01	0.24	0.67	33.0
gk(40%Zn-900-1.5)	540	0.25	0.03	0.23	0.68	32.7

从表 1 可知:活化温度的改变对于活性炭的微孔的孔径的影响很小.随着活化温度的升高,活性炭的产率逐渐下降,这是由于温度升高而形成的挥发性组分引起的脱水及消去反应使材料进一步失重.

2.2.2 浸渍浓度对孔结构的影响 采用不同浓度的 $ZnCl_2$ 溶液浸渍果壳,在 500 ℃下活化 1.5 h 后得到的 GKAC,在-196 ℃下测得的氮气吸脱附等温线,如图 3 所示.由图 3 可知:其等温线的类型都为 I 型,显示活性炭孔结构为微孔.

不同浸渍浓度下制备得到的 GKAC,其产率和孔结构数据如表 2 所示.由表 2 可知:随着浸渍浓度的增大,活性炭的比表面积、微孔孔容逐渐减小.氯化锌浓度在一定范围内的增大,使得氯化锌和原料的羟基和水分子反应程度就越剧烈,部分生成的微孔坍塌,微孔孔容减少.浸渍浓度的改变对于活性炭的微孔平均孔径变化不大.随着浸渍浓度的增大,活性炭的产率呈现下降趋势.

表 2 不同浸渍浓度下 GKAC 产率和孔结构参数

Tab.2 Pore structure parameters and yield of GKAC prepared with different impregnation concentrations

活化剂品种	$s/m^2 \cdot g^{-1}$	$V/cm^3 \cdot g^{-1}$			d/nm	$\eta/\%$
		总孔容	中孔	微孔		
gk(30%Zn-500-1.5)	640	0.29	0.02	0.28	0.67	38.9
gk(40%Zn-500-1.5)	630	0.29	0.04	0.27	0.66	36.5
gk(50%Zn-500-1.5)	580	0.26	0.03	0.24	0.68	35.3
gk(60%Zn-500-1.5)	560	0.25	0.03	0.24	0.68	35.2

2.2.3 活化时间对孔结构的影响 采用 40% $ZnCl_2$ 溶液浸渍果壳,在 500 ℃下活化不同时间后得到的 GKAC,在-196 ℃下测得的氮气吸脱附等温线,如图 4 所示.由图 4 可知:等温线的类型都为 I 型,显示活性炭孔结构为微孔.

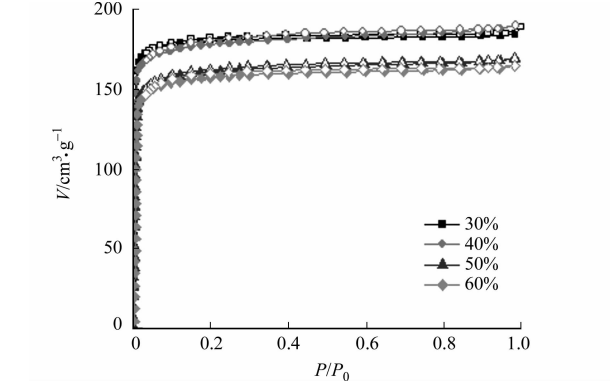


图 3 不同浸渍浓度的 GKAC 氮气吸附等温线
Fig.3 N₂ adsorption isotherms on GKAC prepared with different impregnation concentrations

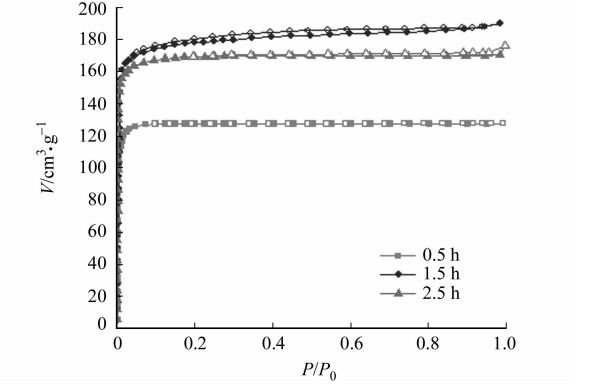


图 4 不同活化时间的 GKAC 氮气吸附等温线
Fig.4 N₂ adsorption isotherms on GKAC prepared for different activation times

不同活化时间下,活性炭的产率和孔结构数据如表 3 所示.由表 3 可知:活化时间为 1.5 h 时,活性炭的比表面积和中孔孔容都是最大;微孔平均孔径也随着活化时间的延长是先增大后减小;活性炭的产率则随着活化时间的延长而降低.活化时间太短,则反应时间不够,活化程度不够,无法形成足够的孔

隙,微孔孔容和中孔孔容都较小,微孔平均孔径较小;随着活化时间的延长,反应得到充分进行,活化效果增强,孔容增大,微孔平均孔径也增大;但活化时间如果太长,则微孔和中孔都面临坍塌,孔容减小.

表 3 不同活化时间下 GKAC 产率和孔结构参数

Tab. 3 Pore structure parameters and yield of GKAC prepared for different activation times

活化剂品种	$s/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$V/\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$			d/nm	$\eta/\%$
		总孔容	中孔	微孔		
gk(40%Zn-500-0.5)	470	0.20	0.00	0.20	0.58	37.2
gk(40%Zn-500-1.5)	630	0.29	0.04	0.30	0.66	36.5
gk(40%Zn-500-2.5)	600	0.27	0.01	0.22	0.64	36.1

2.3 不同活化剂中水蒸气活化对孔结构的影响

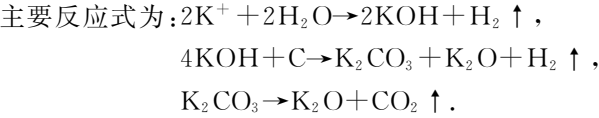
采用 40%ZnCl₂ 溶液或 6%KCl 溶液浸渍果壳,在 900 ℃下、以水蒸气为活化气体活化 1.5 h 后得到的 GKAC,在-196 ℃下测得的氮气吸脱附等温线,如图 5 所示.由图 5 可知:在通入水蒸气活化后得到的 gk(40%Zn-900-1.5-H₂O)和 gk(6%K-900-1.5-H₂O)的氮气吸脱附等温线仍是 I 型等温线,显示了活性炭的孔结构为微孔. gk(6%K-900-1.5-H₂O)的等温线在 P/P_0 接近于 1 处上升,且脱附曲线和吸附曲线有轻微的不重合,说明有较大孔径的中孔产生.

ZnCl₂/KCl 活化法中,水蒸气为活化气体得到的 GKAC 孔结构数据,如表 4 所示.由表 4 可知:对于 ZnCl₂ 活化法和 KCl 活化法,添加水蒸气活化都相应的增大了活性炭的比表面积,且都比单纯水蒸气活化法的得到的活性炭的比表面要高.单独 KCl 活化的比表面仅为 70 m² · g⁻¹,说明单独 KCl 并不能起到较好的活化效果.通过引入水蒸气对 KCl 的活化效果增强尤为明显,其比表面大幅度增大到 581 m² · g⁻¹,说明 KCl 在水蒸气存在的条件下能更好地与材料发生反应,取得较好的活化效果,消耗掉的 C 主要生成了 K₂CO₃,而 K₂CO₃ 在高温下分解生成 CO₂ 扩张了孔径^[16].

表 4 采用不同活化剂以水蒸气活化的 GKAC 孔结构参数

Tab. 4 Pore structure parameters of GKAC steam-activated with different activating agents

活化剂品种	$s/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$V/\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$			$V_{\text{中}}/V_{\text{微}}$	d/nm	
		总孔容	中孔	微孔		中孔	微孔
gk(40%Zn-900-1.5)	540	0.25	0.02	0.23	0.09	3.36	0.68
gk(6%K-900-1.5)	70	0.04	0.01	0.03	0.33	4.69	0.67
gk(40%Zn-900-1.5-H ₂ O)	700	0.31	0.02	0.28	0.09	2.48	0.67
gk(6%K-900-1.5-H ₂ O)	590	0.27	0.02	0.22	0.09	4.75	0.64
gk(900-1.5-H ₂ O)	500	0.22	0.02	0.19	0.08	2.76	0.70



2.4 ZnCl₂-KCl-H₂O 联合活化法对孔结构的影响

采用 ZnCl₂-KCl(即 40% ZnCl₂ + 6%KCl)联合活化法,在 900 ℃下活化 1.5 h 后得到的 GKAC,在-196 ℃下测得的氮气吸脱附等温线,如图 6 所示.由图 6 可知:在没有水蒸气的条件下,ZnCl₂-KCl 联合活化得到的活性炭的等温线属于 I 型等温线,即孔结构以微孔为主;在通入水蒸气时,ZnCl₂-KCl-H₂O 联合活化得到的活性炭的等温线属于 IV 型等温线,显示有明显中孔产生,滞后环属于 II 类,说明生成的是平板狭缝孔.

水蒸气为活化气体时,得到 GKAC 孔结构数据如表 5 所示.由表 5 可知:在没有水蒸气的条件下,ZnCl₂-KCl 联合活化得到的活性炭的比表面积,比单独 ZnCl₂ 活化或单独 KCl 活化的比表面积都要低,且中孔孔容也仅为 0.01 cm³ · g⁻¹,说明在没有水蒸气的条件下,KCl 的添加不能起到助活化扩孔的目的,反而对孔的生成有破坏或者抑制作用;在通入水蒸气时,ZnCl₂-KCl-H₂O 联合活化得到的活性炭的比表面积,比单独 ZnCl₂ 活化或单独 KCl 活化的比表面积都要高,且中孔孔容上升到 0.1 cm³ · g⁻¹,说明氯化锌、氯化钾和水蒸气共同存在能够促使中孔的产生.这也再次说明了 KCl 在水蒸气存在的条件下能更好的与材料发生反应,取得较好的活化效果,单独 KCl 并不能起到活化效果.

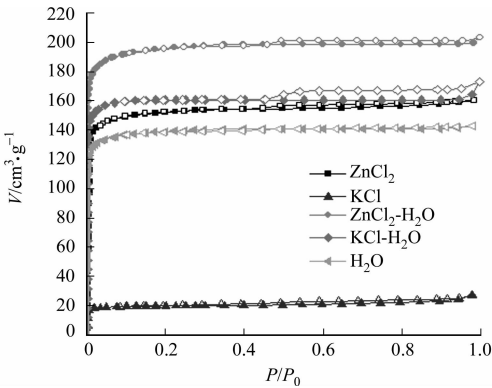


图 5 采用 ZnCl_2/KCl 活化法以水蒸气活化得到的 GKAC 氮气吸附等温线

Fig. 5 N_2 adsorption isotherms on GKAC steam-activated by using ZnCl_2/KCl as activating agent

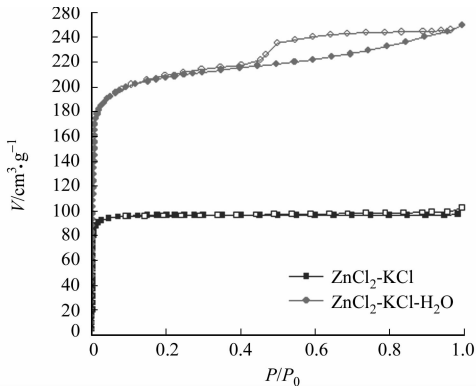


图 6 $\text{ZnCl}_2\text{-KCl-H}_2\text{O}$ 联合活化法中 GKAC 氮气吸附等温线

Fig. 6 N_2 adsorption isotherms on GKAC prepared by using $\text{ZnCl}_2\text{-KCl-H}_2\text{O}$ as activating agent

表 5 $\text{ZnCl}_2\text{-KCl-H}_2\text{O}$ 联合活化法中不同水蒸气条件下的 GKAC 孔结构参数

Tab. 5 Pore structure parameters of GKAC steam-activated by using $\text{ZnCl}_2\text{-KCl-H}_2\text{O}$ as activating agent

活化剂品种	$s/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$V/\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$			$V_{\text{中}}/V_{\text{微}}$	d/nm	
		总孔容	中孔	微孔		中孔	微孔
gk(40%Zn-6%K-900-1.5)	350	0.16	0.01	0.13	0.08	4.55	0.67
gk(40%Zn-6%K-900-1.5-H ₂ O)	740	0.39	0.10	0.30	0.39	4.38	0.70

活化温度 900 ℃ 时, KCl 发生高温电离, 电离出的钾离子进入升温阶段氯化锌作用生成的初孔, 在初孔内被碳还原, 生成游离态的钾单质, 钾单质在高温环境中, 以蒸汽形态不断挤入由碳原子所构成的层状结构^[19]. 与此同时, 在有水蒸气的条件下, 管式炉中的水蒸气附在材料表面或进入孔隙中, 发生钾和水蒸气在材料上剧烈反应, 进一步促使材料中孔的产生, 即在水蒸气存在的前提下, KCl 在 ZnCl_2 活化形成的初孔中进一步发生活化作用, 达到扩孔的作用.

$\text{ZnCl}_2\text{-KCl-H}_2\text{O}$ 活化的活性炭, 其 BJH 法测得的孔径分布如图 7 所示. 由图 7 可知: 活性炭的中孔孔径主要集中在 4 nm.

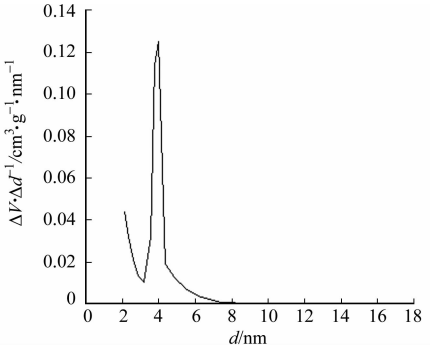


图 7 GKAC 的 BJH 孔径分布图

Fig. 7 Mesopore diameter distribution based on BJH of GKAC

3 结束语

以开心果壳为原料制备活性炭, 考察了 ZnCl_2 法、KCl 法、 $\text{ZnCl}_2\text{-KCl-H}_2\text{O}$ 联合法对活性炭孔结构的影响. 通过控制不同的活化方法能够实现对活性炭微孔结构和中孔结构的控制. 同时, 本研究提出的 $\text{ZnCl}_2\text{-KCl-H}_2\text{O}$ 联合活化法也为中孔活性炭的制备提出了一种新的可供参考的方法, 即 $\text{ZnCl}_2\text{-KCl-H}_2\text{O}$ 活化法能有效增加活性炭的中孔. 此外, ZnCl_2 活化法得到的活性炭以微孔为主; 单独 KCl 活化法不能起到较好的活化效果; 对于 ZnCl_2 活化法和 KCl 活化法, 增加水蒸气活化都能增强活化效果, 尤其对 KCl 活化的增强效果尤为明显, 但其孔结构还是以微孔为主.

今后的工作将以研究 $\text{ZnCl}_2\text{-KCl-H}_2\text{O}$ 联合活化法为重点, 考察联合活化法中活化温度、活化时间以及 KCl 浸渍浓度对活性炭中孔结构形成的影响.

参考文献:

[1] 王琳琳, 龙柳锦, 陈小鹏, 等. 油茶壳基中孔活性炭的表征与孔结构研究[J]. 高校化学工程学报, 2013, 27(2): 297-303.

[2] 解立平, 林伟刚, 杨学民. 城市固体有机废弃物制备中孔活性炭[J]. 过程工程学报, 2002, 2(5): 465-469.

[3] 张利波, 彭金辉, 张世敏, 等. 磷酸活化烟草杆制备中孔活性炭的研究[J]. 化学工业与工程技术, 2006, 27(2): 1-5.

- [4] HADOUN H, SADAOUI Z, SOUAMI N, et al. Characterization of mesoporous carbon prepared from date stems by H_3PO_4 chemical activation[J]. Applied Surface Science, 2013, 280: 1-7.
- [5] 王玉新, 时志强, 周亚平. 竹质中孔活性炭在双电层电容器中的应用研究[J]. 炭素技术, 2008, 27(3): 8-10.
- [6] 魏海博, 陈一民, 白书欣. KOH 活化法制备椰壳活性炭研究[J]. 广州化工, 2012, 40(14): 101-104.
- [7] 陈永, 周柳江, 洪玉珍, 等. 椰壳纤维基高比表面积中孔活性炭的制备[J]. 新型炭材料, 2010, 25(2): 151-155.
- [8] FOO K Y, HAMEED B H. Preparation and characterization of activated carbon from pistachio nut shells via microwave-induced chemical activation[J]. Biomass and Bioenergy, 2011, 35(7): 3257-3261.
- [9] OKUTUCU C, DUMAN G, UCAR S, et al. Production of fungicidal oil and activated carbon from pistachio shell [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2011, 91(1): 140-146.
- [10] DOLAS H, SAHIN O, SAKA C, et al. A new method on producing high surface area activated carbon: The effect of salt on the surface area and the pore size distribution of activated carbon prepared from pistachio shell[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 166(1): 191-197.
- [11] FOO K Y, HAMEED B H. Preparation and characterization of activated carbon from pistachio nut shells via microwave-induced chemical activation [J]. Biomass and Bioenergy, 2011, 35(7): 3257-3261.
- [12] YANG T, LUA A C. Textural and chemical properties of zinc chloride activated carbons prepared from pistachio-nut shells [J]. Materials Chemistry and Physics, 2006, 100(2/3): 438-444.
- [13] LUA A C, YANG T. Characteristics of activated carbon prepared from pistachio-nut shell by zinc chloride activation under nitrogen and vacuum conditions[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, 290(2): 505-513.
- [14] 孔繁柏, 谢瑞萍. 钾催化剂对椰子壳制活性炭的影响[J]. 林产化工通讯, 1992(5): 26-29.
- [15] 邓先伦, 姜兆熊, 郑德良, 等. 氯化锌复合盐法制造活性炭的新工艺研究[C]//2008 年中国活性炭学术研讨会. 杭州: 中国林学会, 中国兵工学会, 2008: 22-25.
- [16] 刘杰, 徐卡秋, 罗仕忠, 等. 钾盐助剂对活性炭甲烷吸附性能及孔结构的影响[J]. 天然气化工(C1 化学与化工), 2012, 37(2): 7-11.
- [17] 苑守瑞, 朱义年, 梁美娜. 氯化锌活化法制备柚子皮活性炭[J]. 环境科学与技术, 2010, 33(6E): 22-25.
- [18] 李园园, 张召基, 石建稳, 等. 氯化锌活化丝瓜络制备微孔活性炭[J]. 炭素技术, 2012, 31(3): A1-A5.
- [19] 张淮浩, 陈进富, 郭绍辉, 等. 低活化比制备天然气吸附剂: 活化助剂提高吸附剂性能[J]. 燃料化学学报, 2009, 37(1): 98-103.

Effect of Different Activation Methods on the Pore Structure of Activated Carbons Prepared from Pistachio Shells

CHEN Hong-lin, SONG Lei

(College of Chemical Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China)

Abstract: Activated carbons were prepared from Pistachio nut shells by using ZnCl_2 , KCl and ZnCl_2 -KCl- H_2O as activating agents separately, and were tested at $-196\text{ }^\circ\text{C}$ to obtain the N_2 adsorption isotherms to get the pore structure properties. It showed that the pore structure of ZnCl_2 -activated carbons was mainly micropore, and the max BET area of the activated carbons was $630\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ when impregnated with 40% ZnCl_2 and activated at $500\text{ }^\circ\text{C}$ for 1.5 h. While using KCl as activating agent alone, it could be hardly to obtain good activation effect. The activation effect was improved by introducing vapor as the activating gas by using ZnCl_2 and KCl as activating agent, which played a much more important role on formation of new pores, especially for the method of KCl, and its BET area increased by about 9 times, and the pore structure was mainly micropore. Mesopore was effectively donated by using ZnCl_2 -KCl- H_2O as a mixed activating agent. Under the condition of impregnating with 40% ZnCl_2 and 6% KCl, the BET area of the activated carbons was $740\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, as well as the mesoporous volume was $0.10\text{ m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ and the major pore size of mesopores was about 4 nm when activated at $900\text{ }^\circ\text{C}$ for 1.5 h.

Keywords: pistachio nut shell; activated carbon; pore structure; mesopore addition; different activation methods