

张英杰,刘伟新,巩冠群,等.微波活化氧解褐煤制备密集多孔炭及其吸附性能[J].煤炭转化,2021,44(1):72-80. DOI:10.19726/j.cnki.ebcc.202101010.

ZHANG Yingjie,LIU Weixin,GONG Guanqun,*et al.* Preparation of Dense Porous Carbon from Lignite by Microwave Activation and Its Adsorption Properties[J]. Coal Conversion,2021,44(1):72-80. DOI:10.19726/j.cnki.ebcc.202101010.

微波活化氧解褐煤制备密集多孔炭及其吸附性能^{*}

张英杰^{1,2} 刘伟新² 巩冠群^{1,2} 石永明² 王 明² 袁 鑫²

(1. 煤炭加工与高效洁净利用教育部重点实验室,221116 江苏徐州;

2. 中国矿业大学化工学院,221116 江苏徐州)

摘 要 以 H_2O_2 处理后的褐煤为碳源,在微波场条件下,利用 KOH 活化氧解褐煤(OC)制备多孔炭材料(PC)。在单因素实验基础上,使用响应曲面优化实验设计,分别考察微波功率、活化时间和活化剂与 OC 的质量比对 PC 碘吸附量的影响,建立响应值与影响因素的回归方程。结果表明:优化 PC 制备条件为微波功率 430 W、活化时间 14 min、活化剂与 OC 的质量比为 3:1;在此优化条件下制备出的 PC 对碘吸附量达到 1 060.06 mg/g,与模型预测值 1 068.43 mg/g 接近,预测值与实验值相对误差仅为 0.78%;利用扫描电子显微镜(SEM)和 N_2 等温吸脱附对 PC 进行表征,发现 PC 具有高孔隙率且孔径分布密集,比表面积达到 1 129 m^2/g ,总孔体积达到 0.603 cm^3/g 。

关键词 褐煤,氧化,微波,多孔炭材料,吸附性能,响应曲面法

中图分类号 TQ424

DOI:10.19726/j.cnki.ebcc.202101010

0 引 言

煤基炭材料具有导电性良好、化学稳定性强、比表面积高和密度低等优点,广泛应用于电池电极^[1]、超级电容器的电极^[2]、保温材料^[3]、气液吸附剂^[4-5]及催化剂载体^[6]等领域。在众多煤基碳源中,褐煤在国内具有储量丰富、价格低廉、变质程度低、石墨化程度低、水分高、挥发分高和反应活性高等特点^[7],但炭材料收率较低。为制备高吸附性能且收率较高炭材料的碳源,需要不断优化褐煤制备炭材料的工艺。传统制备炭材料需要经过炭化和活化两个过程。活化过程有两种常用的方法:一种是在高温环境中利用氧化性气体 CO_2 和 H_2O 等使高活性位点碳原子气化形成适宜孔道,称为物理活化法^[8-9];另一种是使用化学试剂($ZnCl_2$, KOH 和 HNO_3 等)与碳源混合经过炭化来制备炭材料,称为化学活化法^[10-11]。部分活化试剂在发泡温度处于熔

融状态,增加反应器中反应物的流动性,并且能够增加炭材料的羰基和醇羟基等含氧官能团,有助于提高炭材料的吸附性、润湿性以及表面活性等特点^[12-13]。为开发低成本且环境友好的新型炭材料,需要深入研究影响炭材料吸附性能的因素,如活化的方式、活化试剂种类和用量等条件。

与传统管式炉炭化相比,微波是通过辐射传热进行炭化原料,在加热升温速率和能源利用效率等方面具有优势,广泛应用于炭材料的制备、改性和重生等方面^[14]。LAM *et al*^[15]在水蒸气氛围内采用微波炭化制备活性炭,结果显示活性炭的比表面积达到 419 m^2/g ,提高微波功率能增加活性炭的比表面积和孔容,同时能够降低炭材料的挥发分。XIAO *et al*^[16]在微波条件下使用 KOH 活化无烟煤制备的活性炭,在真空环境下炭化 10 min 后,活性炭的比表面积和孔容分别达到 1 770.49 m^2/g 和 0.99 cm^3/g ,微波相比传统管式炉加热方式具有加热时间短和能耗低的特点,在对有机物非的吸附实验研究中,在

^{*} 国家自然科学基金资助项目(21776299,21576281)、煤炭科技计划项目(MTKJ2015-220,MTKJ2012-288)和中国矿业大学研究生教育教学改革项目(2019YJSJG043,YJSJG-2018-01)。

第一作者:张英杰,博士、副教授,E-mail:zhangcumt123@126.com;通信作者:巩冠群,博士、副教授,E-mail:ggqzyj@126.com

收稿日期:2020-07-16;修回日期:2020-11-03

25 ℃时活性炭的吸附量最大达到 102.04 mg/g。

氧化法是研究煤的分子结构和提高煤炭高效利用的重要方法,在温和氧化条件下,能够断裂煤分子的脂肪链,增加煤样的亲水性和含氧官能团含量^[17],主要氧化剂有 HNO₃, H₂O₂ 和 NaClO 等^[18]。ALCAN~IZ-MONGE et al^[19]通过预氧化处理褐煤提高了煤样的含氧官能团含量,有利于制备颗粒形活性炭,在 700 ℃下炭化 1 h 后,活性炭呈现出微孔结构,表现出对 CO₂ 和 CH₄ 的良好的分离效果。

虽然有关炭材料的制备方法已有许多研究,但制备工艺对炭材料的吸附性能和收率有着较大影响,仍需持续研究突破。本实验采用 H₂O₂ 预氧解云南褐煤,微波辅助 KOH 一步活化石炭化氧解残煤制备多孔炭,考察微波功率、活化时间以及活化剂用量对多孔炭吸附性能的影响,并以碘吸附量为响应值,利用响应曲面方法优化多孔炭材料的制备条件,以期制备绿色、低成本、高吸附性能煤基多孔炭提供新思路。

1 实验部分

1.1 原料

实验煤样为云南褐煤,煤样的工业分析和元素分析结果见表 1。

表 1 褐煤的工业分析和元素分析(%¹⁾)

Table 1 Proximate and ultimate analysis of samples(%¹⁾)

Proximate analysis				Ultimate analysis(daf)					
M _{ad}	A _d	V _{daf}	FC _{daf}	C	H	N	S	O ²⁾	
18.51	15.57	59.03	40.97	70.04	8.10	1.12	0.46	20.28	

1) Mass fraction; 2) By difference.

1.2 多孔炭材料的制备

以云南褐煤为原料,使用化学氧化法,按照 H₂O₂ 的质量分数为 23%,过氧化氢溶液与煤样质量比为 6:1,在水浴加热温度为 40 ℃条件下,反应 30 min,过滤并干燥,再使用质量分数 30%的盐酸和 30%的氢氟酸浸泡 12 h,用蒸馏水清洗至上清液为中性,过滤并干燥,得到氧解褐煤(OC)。

按活性剂 KOH 与 OC 质量比分别为 1.0:1, 1.5:1, 2.0:1, 2.5:1, 3.0:1, 3.5:1, 4.0:1, 将二者混合研磨均匀置于坩埚中,封盖,埋入放有吸波石墨粉的刚玉坩埚中,并置于 WBFY-205 型微波反应器(郑州一恒仪器设备有限公司)中,设置微波功率和反应时间进行炭化。反应结束后分别使用 5%

(质量分数)的盐酸和去离子水去除残余物以及多余碱,直到滤液为中性,在 105 ℃条件下干燥 24 h 得到多孔炭材料(PC)。PC 收率计算公式如下:

$$\eta = \frac{m_1}{m_2} \times 100\% \quad (1)$$

式中: η 为 PC 收率,%; m_1 为 PC 的质量,g; m_2 为 OC 的质量,g。

1.3 碘吸附量的测定

将 PC 研磨过 200 目标准筛,在鼓风干燥箱 150 ℃下烘至恒重。取 0.5 g 样品,加入 5% 盐酸 10.0 mL,用电炉加热至微沸 30 s 并冷却至室温,加入 50.0 mL 碘标准溶液(0.100 0 mol/L),在振荡器上振荡 15 min,迅速过滤;量取 10.0 mL 滤液并加入 100 mL 蒸馏水稀释,用硫代硫酸钠标准液(0.100 0 mol/L)进行滴定,溶液呈淡黄色时,加入 2 mL 淀粉指示液,继续滴定至溶液无色。PC 的碘吸附量计算公式如下:

$$q = D \cdot \frac{(50c_1 - 6c_2V) \times 126.93}{m} \quad (2)$$

式中: q 为 PC 的碘吸附量,mg/g; D 为校正因子; c_1 为碘(1/2I₂)标准溶液浓度,mol/L; c_2 为硫代硫酸钠标准溶液浓度,mol/L; V 为硫代硫酸钠标准溶液消耗的体积,mL; m 为试样质量,g;126.93 为碘(1/2I₂)的摩尔质量,g/mol。

1.4 多孔炭材料的表征

采用 Quanta 250 型扫描电子显微镜(美国,FEI 公司)观察多孔炭的表面形貌和孔结构。采用 Autosorb-1 型比表面积孔径测定仪(美国,Quantachrome 公司),在-196 ℃时进行炭材料的 N₂ 吸附和脱附测试,根据 BET 法和 BJH 模型测定多孔炭的比表面积和孔径。

2 结果与讨论

2.1 单因素实验

2.1.1 微波功率对 PC 收率和碘吸附量的影响

在活化时间为 10 min,活化剂与 OC 质量比为 3:1 条件下,微波功率对 PC 的收率和碘吸附量的影响见图 1。

由图 1 可知,微波功率由 100 W 上升到 400 W 时,PC 的收率由 10.88%增加至 26.31%。这是由

于较低的微波功率提供较低的温度和热量,仅使部分原料发生活化炭化,在酸洗和水洗过程将未被活化炭化的原料分离出来,导致 PC 的收率较低;微波功率增加到 400 W 时,较高的微波功率提供的温度和热量能够使得全部原料被活化炭化,PC 收率得以提高;随着微波功率继续增加,PC 的收率出现下降趋势,这是由于过高的热量导致已形成炭材料被 KOH 过度刻蚀,从而引起 PC 的收率降低^[20]。

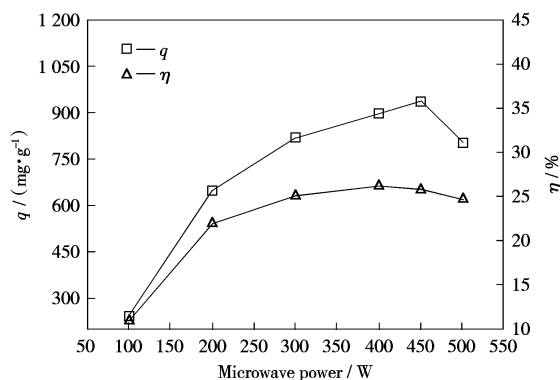


图 1 微波功率对 PC 收率和碘吸附量的影响

Fig. 1 Effects of microwave power on yield and iodine adsorption capacity of PC

微波功率由 100 W 上升到 450 W 时,PC 对碘吸附量由 245.15 mg/g 增加至 936.48 mg/g,由于微波反应器提供高温环境,KOH 与可活化的碳原子发生反应,造成 PC 的碳原子损失,使得 PC 产生更多纳米孔隙^[21-22],表现出 PC 对碘吸附能力上升;当微波功率大于 450 W 时,过高的温度破坏 PC 中已形成的孔道,引起碘吸附量降低^[23]。结合 PC 的收率和碘吸附量较高水平,选择微波功率 400 W 作为适宜参数。

2.1.2 活化时间对 PC 收率和碘吸附量的影响

在微波功率为 400 W、活化剂与 OC 质量比为 3 : 1 条件下,活化时间对 PC 收率和碘吸附量的影响见图 2。

由图 2 可知,活化时间由 4 min 上升到 8 min 时,PC 收率由 24.03% 增加至 26.75%。这是由于微波加热时间短,产生的温度和热量较低,仅使得部分原料发生活化炭化,导致 PC 的收率较低;随着活化时间延长至 8 min,反应体系温度逐渐升高,原料能够被完全活化炭化,使得 PC 的收率增加;随着活化时间继续延长,PC 的内外表面碳质组分与 KOH 发生反应,导致 PC 收率下降。

活化时间由 4 min 上升到 8 min 时,PC 的碘吸附量由 428.23 mg/g 迅速增加到 1 000.57 mg/g。

这是因为,在活化过程中,加热均匀的微波反应器使得原料的内部与外表面温差较小^[24],并且为原料的内外表面提供更多的可反应的碳活性点,提高 PC 的孔隙率^[25],表现出 PC 对碘吸附能力上升。随着反应时间的增加,PC 的内外孔道被破坏,造成 PC 的吸附性能下降。

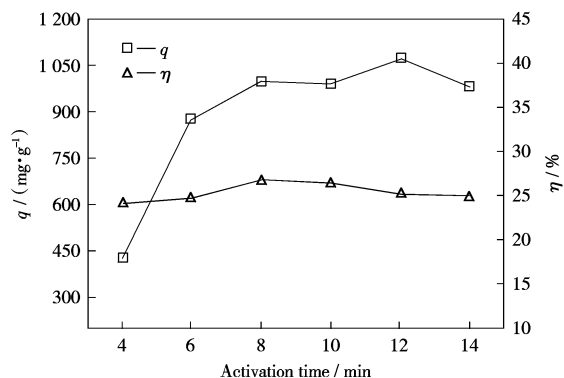


图 2 活化时间对 PC 收率和碘吸附量的影响

Fig. 2 Effects of activation time on yield and iodine adsorption capacity of PC

2.1.3 活化剂用量对 PC 收率和碘吸附量的影响

在微波功率为 400 W、活化时间为 12 min 条件下,考察活化剂与 OC 的质量比对 PC 收率和碘吸附量的影响见图 3。

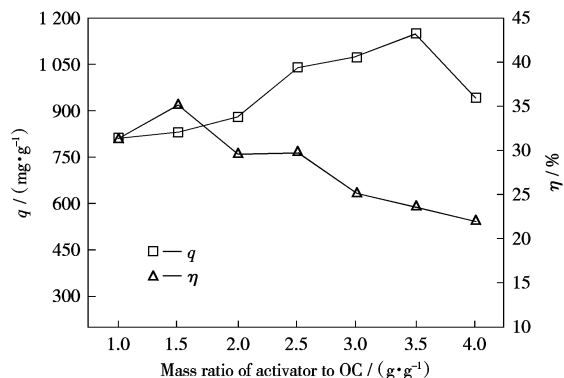


图 3 活化剂与 OC 的质量比对 PC 收率和碘吸附量的影响

Fig. 3 Effects of mass ratio of activator to DC on yield and iodine adsorption capacity of PC

由图 3 可知,活化剂与 OC 的质量比为 1.0 ~ 1.5 时,PC 收率由 31.59% 增加到 35.21%。这是因为,活化剂可能抑制挥发分释放,随着活化剂比例增加,抑制作用增强,气体释放减少,导致 PC 收率增加^[25]。当活化剂与 OC 的质量比为 1.5 时,活化剂在炭化过程表现出脱水的作用,能够抑制焦油等阻塞孔道液体的形成,使得挥发分能够从原料表面释放出来,而且 KOH 与碳质组分发生反应,导致

PC 的骨架被破坏以及损耗,使得 PC 收率降低^[26]。

活化剂与 OC 的质量比在 1.0~3.5 时,PC 的碘吸附量由 815.46 mg/g 增加至 1 151.32 mg/g。其中活化剂与 OC 的质量比由 1.0 增加到 1.5 时,PC 的表面孔隙增加以及闭孔打开,引起 PC 对碘吸附量有所增加,活化剂与 OC 的质量比为 1.5~3.5 时,大量的 KOH 进入 PC 的内部孔道,PC 的内部孔隙率迅速提高^[27],表现出 PC 对碘吸附量明显增加;活化剂与 OC 的质量比由 3.5 增加到 4.0 时,过量的 KOH 造成 PC 的内外孔壁结构逐渐塌陷,导致微孔和中孔坍塌严重,大孔数量增加^[28],从而引起 PC 的碘吸附量呈现降低趋势。

2.2 响应曲面优化制备多孔炭材料实验

2.2.1 响应面法优化模型建立以及方差分析

根据单因素实验中微波功率(A,W)、活化时间(B,min)和活化剂与 OC 的质量比(C,g/g)变化情况,利用响应曲面方法中通用旋转组合设计方法,以碘吸附量(Y,mg/g)为响应值,用 Design-Expert 10 优化实验工艺条件,设计二次响应曲面优化实验,分析交互作用对 PC 吸附性能的影响。当实验因素为 3,为使实验的设计具有旋转性,臂长 $r=1.682$ 时,响应曲面实验设计及结果如表 2 和表 3 所示。

表 2 各因素水平的实际值与编码值

Coded value	Actual value		
	A/W	B/min	C/(g·g ⁻¹)
-1	300.00	8.00	3.00:1
0	400.00	11.00	3.50:1
1	500.00	14.00	4.00:1
-r	231.82	5.95	2.66:1
r	568.18	16.05	4.34:1
Standard deviation	100.00	3.00	0.50:1

根据表 3 实验结果,利用中心组合设计中通用旋转组合设计模型,拟合出各因素 A,B,C 与响应值 Y 之间的多元二次回归模型(如式(3)所示):

$$Y = -4\,756.81 + 11.53A + 248.91B + 1\,078.48C - 0.32AB - 0.72AC - 23.96BC - 5.65 \times 10^{-3}A^2 - 0.96B^2 - 84.12C^2 \quad (3)$$

表 4 所示为响应曲面法回归模型的方差分析。由表 4 可知,二次多项式回归模型的失拟项检验值(P)小于 0.000 1,表明该二次回归方程模型具有极显著水平,证明此模型可以较好描述各个影响因素与响应值之间变化关系。失拟项是表示模型和实验数据不相符的概率,本实验的 $P=0.785\,7(>0.05)$,表明所得方程与实际拟合中非正常误差所占比例较

表 3 实验设计矩阵与结果

Table 3 Experimental design matrix scheme and results

No.	A/W	B/min	C/(g·g ⁻¹)	Experiment value/(mg·g ⁻¹)	Predicted value/(mg·g ⁻¹)
1	400	5.95	3.50:1	895.89	872.19
2	300	14.00	3.00:1	951.58	969.16
3	400	11.00	4.34:1	840.99	865.25
4	500	14.00	3.00:1	1 038.13	1 042.71
5	568.18	11.00	3.50:1	1 004.99	979.88
6	400	11.00	3.50:1	1 020.55	977.19
7	400	11.00	3.50:1	936.80	977.19
8	300	8.00	3.00:1	606.37	609.75
9	400	16.05	3.50:1	1 023.41	1 033.10
10	400	11.00	2.66:1	1 008.43	970.16
11	500	14.00	4.00:1	829.81	836.33
12	231.82	11.00	3.50:1	643.71	654.82
13	400	11.00	3.50:1	974.41	977.19
14	400	11.00	3.50:1	887.22	977.19
15	400	11.00	3.50:1	1 036.26	977.19
16	300	8.00	4.00:1	686.05	691.38
17	500	8.00	3.00:1	1 020.17	1 067.02
18	500	8.00	4.00:1	1 012.06	1 004.38
19	400	11.00	3.50:1	1 005.48	977.19
20	300	14.00	4.00:1	943.98	907.03

表 4 响应曲面法回归模型的方差分析

Table 4 Analysis of variance for response surface regression model

Source	Sum of squares	Degrees of freedom	Mean squares	F value	P value
Model	3.160×10^5	9	35 106.73	15.00	<0.000 1
Residual	23 396.91	10	2 339.69	—	—
Lack of fit	7 494.53	5	1 498.91	0.47	0.785 7
Pure error	15 902.38	5	3 180.48	—	—
Total	3.394×10^5	19	—	—	—

小,影响不显著,说明模型可信度较高。表 5 所示为响应曲面模型的可信度分析。由表 5 可知,该模型的相关系数 $R^2=0.931\,1$ (R^2 表示是实验值与预测值的相关度),预测值的相关系数(R^2_{pre})为 0.757 5,修正后的相关系数(R^2_{adj})为 0.869,可以解释 86.90% 的 PC 对碘吸附量数据的变异性,两者都接近 1,表明二次回归方程的拟合程度较好,可以利用该模型分析预测碘吸附量随各因素变化情况。变异系数值(C.V.)表示实验的精准度,本实验的变异系数值为 0.052 7,进一步说明实验的精确度高,拟合程度较高。

表 5 响应曲面模型的可信度分析

Table 5 Reliability analysis of response surface model

C. V.	R^2	R^2_{pre}	R^2_{adj}
0.052 7	0.931 1	0.757 5	0.869

图 4 所示为 PC 碘吸附量预测值与实际值的拟合曲线。由图 4 可知,数值均匀分布于拟合曲线的两侧,充分说明所选用模型能较准确预测实验结果,

这与模型的相关系数 R^2 较高相吻合,验证了二次多元回归模型的准确性。

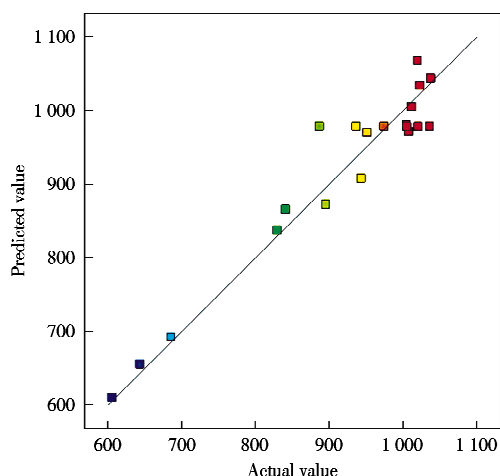


图4 PC碘吸附量的预测值与真实值的拟合曲线
Fig. 4 Fitting curve of predicted value and actual value of iodine adsorption capacity of PC

2.2.2 响应曲面各因素交互分析

表6所示为响应曲面法回归方程系数显著性检验。由表6可知,一次项A,B,C,二次项 A^2 和交互作用项AB对响应值影响显著($P < 0.05$),二次项 B^2 和 C^2 以及交互作用项AC和BC对响应值影响不显著($P > 0.05$),说明不同的制备工艺条件与PC的碘吸附量不是简单的线性关系。

表6 响应曲面法回归方程系数显著性检验

Table 6 Significance test of regression equation coefficient of response surface method

Model	Sum of square	Degrees of freedom	Mean square	F value	P value	Significant
A	1.275×10^5	1	1.275×10^5	54.51	<0.0001	**
B	31252.94	1	31252.94	13.36	0.0044	**
C	13285.12	1	13285.12	5.68	0.0384	*
AB	73618.60	1	73618.60	31.47	0.0002	**
AC	10404.75	1	10404.75	4.45	0.0612	—
BC	10331.31	1	10331.31	4.42	0.0619	—
A^2	46023.65	1	46023.65	19.67	0.0013	**
B^2	1084.79	1	1084.79	0.46	0.5114	—
C^2	6373.05	1	6373.05	2.72	0.1299	—

** Extremely significant; * Significant.

三维响应曲面图的陡峭程度可以呈现出两两因素对响应值影响的强弱^[29],其中等高线图呈现椭圆形表明两两因素交互作用比较显著,圆形则表示交互作用不显著^[30]。PC的碘吸附量响应曲面与等高线见图5。由图5a可知,微波功率与活化时间所形成的曲面坡度陡峭,表明两者之间的交互作用显著($P_{AB} < 0.05$)。随着活化时间和微波功率增加,

PC的碘吸附量迅速增大,表明这两个因素交互作用对PC的碘吸附量影响较大;继续增加微波功率与活化时间,PC的碘吸附量出现降低趋势,表明过高微波功率和较长活化时间不利于制备出高吸附性能的PC。

由图5c和图5d可知,微波功率和活化剂与OC的质量比所形成的曲面坡度平整,表明两者的交互作用影响不显著($P_{AC} > 0.05$)。在微波功率较低时(300 W~400 W),活化剂与OC质量比对PC的碘吸附量影响较小,随着微波功率继续增加,PC表现出较高的吸附量;当微波功率较高时(400 W~500 W),过高的活化剂用量反而会导致PC对碘吸附能力下降。

由图5e和图5f可以看出,活化时间和活化剂与OC的质量比形成的曲面坡度较小,表明两者交互作用不显著($P_{BC} > 0.05$),活化剂与OC质量比较低时(3:1~3.6:1),由于微波加热效率较高,活化时间对于制备出高吸附性能的PC影响较小;活化剂比例继续增加,会导致PC对碘的吸附性能逐渐降低。

通过响应曲面法优化得到制备PC的工艺条件为:微波功率432.54 W,活化时间14 min,活化剂与OC质量比3:1。考虑到微波反应器实际操作的可行性,将微波功率调整为430 W并进行三次平行验证实验,制备出PC的收率达到24.56%,碘吸附量的平均值为1060.06 mg/g,与预测量1068.43 mg/g很接近,相比其他研究中炭材料的碘吸附量^[31-32],PC具有更高的碘吸附量,表明微波辅助KOH活化氧解褐煤可以制备出含有大量微孔结构的PC,并且具有较高吸附性能。

2.3 SEM表征

分别对OC和响应曲面法优化工艺条件下制备的PC进行SEM分析(见图6)。由图6a和图6b可知,OC呈块状、无孔隙结构,表面较平整光滑。PC是一种无定形结构,其表面呈现出更多孔隙结构且孔径达到大孔尺寸,孔道相互堆叠紧凑且分布密集,这些大孔道的内部存在大量的微孔,其孔径更小。由图6c可知,PC的表面孔隙结构清晰,孔隙分布不均匀,孔道结构不断加深,表明在微波反应器的活化炭化过程中,不仅活化剂KOH与碳原子发生反应产生气体,而且煤分子裂解产生气体,这些气体在氧解煤样层片中穿行,使得煤的芳香片层发生变形并产生新孔道,提高炭材料的孔隙率和比表面积,有利

于吸附质进入,表明在活化过程中微波对于制备高

吸附性能 PC 具有可行性。

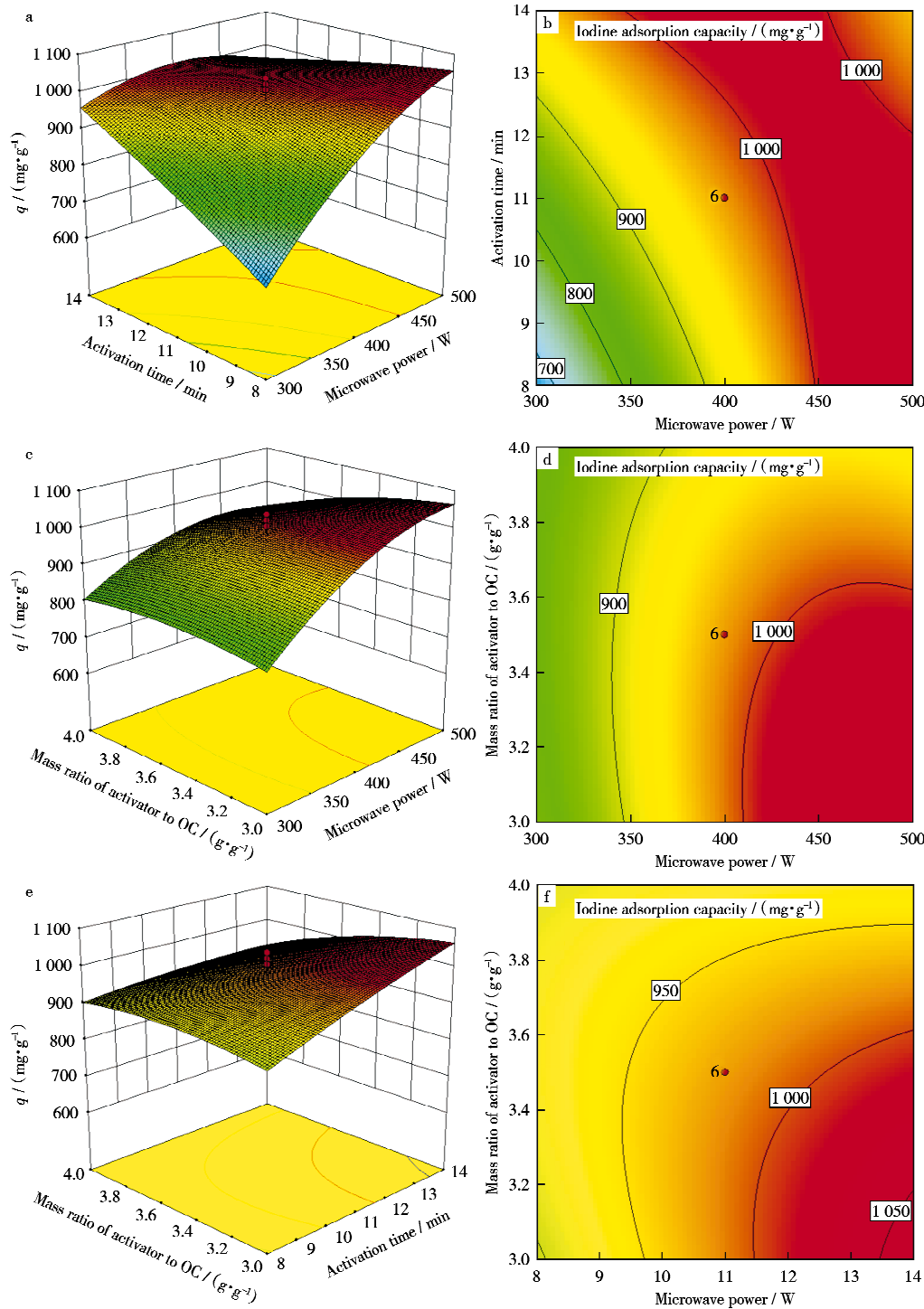


图 5 PC 的碘吸附量响应曲面与等高线

Fig. 5 Response curve and contour map of PC iodine adsorption capacity

a,b—Microwave power and activation time;c,d—Microwave power and activator ratio;
c,f—Activation time and activator ratio

2.4 比表面积和孔径表征

对优化条件下制备出的 PC 进行 N_2 等温吸脱附测试(见表 7)。由表 7 可以看出,PC 的比表面

积、总孔体积和平均孔径分别为 $1\,129\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $0.603\text{ cm}^3/\text{g}$ 和 2.136 nm ,表明 PC 具有较高的比表面积和孔容。相比管式炉炭化制备的炭材料,微波加热方式具有时间短和能耗低等特点,在制备炭材料方

面上微波加热的方式具有重要经济性能。相比水蒸气 and 二氧化碳活化方式,KOH 活化后的 PC 具有较

高的微孔体积和微孔率,表明通过微波辅助 KOH 活化褐煤制备的 PC 可以作为良好吸附剂。

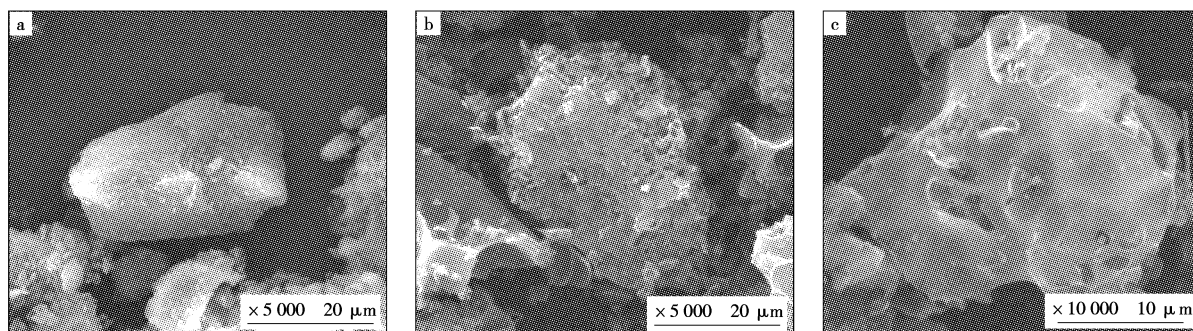


图 6 OC 和 PC 的 SEM 照片

Fig. 6 SEM photos of OC and PC

a—OC;b,c—PC

表 7 炭材料的比表面积和孔径

Table 7 Specific surface area and pore diameter of carbon materials

Material source	Heating methods	Activation ways (activator/ m (activator) : m (material source)/temperature)	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{total}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$D_{\text{ap}}^*/\text{nm}$	$V_{\text{micro}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$\varphi(V_{\text{micro}}/V_{\text{total}})/\%$
OC	Microwave	KOH/3 : 1/—	1 129	0.603	2.136	0.487	80.76
Bituminous coal ^[33]	Microwave	KOH/1.5 : 1/—	726	0.574	3.163	0.129	—
Palm kernel shell ^[15]	Microwave	Steam/—/—	419	0.188	1.803	0.430	76.00
Orange peel ^[34]	Microwave	KOH/1 : 1/—	1 015	0.500	1.500	—	—
Bituminous coal ^[35]	Convention	CO ₂ /—/800 °C	818	0.417	2.000	—	87.05
Garlic peel ^[36]	Convention	KOH/2 : 1/600 °C	947	0.510	2.160	0.500	98.04

* Average pore diameter.

3 结 论

1) 在微波条件下使用 KOH 活化氧解褐煤制备 PC,通过单因素实验得出微波功率对 PC 的收率和碘吸附量影响最大。

2) 通过设计响应曲面实验以及方差分析,拟合出 PC 的碘吸附量与影响因素之间回归模型的 R_{Adj}^2 为 0.869,对回归方程系数检验可知三个影响因素由大到小顺序依次为:微波功率,活化时间,活化剂

与 OC 质量比,在交互作用影响因素中,微波功率与活化时间对 PC 的碘吸附量影响最显著。优化工艺条件为微波功率 430 W,活化时间 14 min,活化剂与 OC 质量比 3 : 1,在此条件下制备的 PC 对碘吸附量达到 1 060.06 mg/g,与理论值差别很小,且收率为 24.56%。

3) 经 SEM,N₂ 等温吸脱附测试,PC 表现出丰富的多孔结构,比表面积为 1 129 m²/g,总孔体积为 0.603 cm³/g,微孔率为 80.76%。

参 考 文 献

- [1] ZHUANG Zhiheng, CUI Yongli, ZHU Honggang, *et al.* Coal-based Amorphous Carbon as Economical Anode Material for Sodium-ion Battery[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2018, 165(10): A2225-A2232.
- [2] CISZEWSKI M, KOSZOREK A, RADKO T, *et al.* Review of the Selected Carbon-based Materials for Symmetric Supercapacitor Application[J]. Journal of Electronic Materials, 2019, 48(2): 717-744.
- [3] WANG Yanli, HE Ziguo, ZHAN Liang, *et al.* Coal Tar Pitch Based Carbon Foam for Thermal Insulating Material[J]. Materials Letters, 2016, 169: 95-98.
- [4] GE Xinyu, TIAN Fei, WU Zhilin, *et al.* Adsorption of Naphthalene from Aqueous Solution on Coal-based Activated Carbon Modified by Microwave Induction: Microwave Power Effects[J]. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2015, 91: 67-77.
- [5] HARJANTO S, NOVIANA L N, DINIATI M, *et al.* Hydrogen Adsorption Capacity Reduction of Activated Carbon Produced from Indonesia Low Rank Coal by Pelletizing[J]. Sains Malaysiana, 2015, 44(5): 747-752.
- [6] NAROWSKA Beata, KUŁAZYNSKI Marek, ŁUKASZEWICZ Marcin, *et al.* Use of Activated Carbons as Catalyst Supports

- for Biodiesel Production[J]. *Renewable Energy*, 2019, 135: 176-185.
- [7] PUREVSUREN B, LIOU Y, DAVAAJAV Y, *et al.* Investigation of Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Phase onto Coal-based Activated Carbons[J]. *Journal of the Chinese Institute of Engineers*, 2017, 40(4): 355-360.
- [8] RODRÍGUEZ E, GARCÍA R. Microporosity Development in Coal-based Carbon Foams[J]. *Energy and Fuels*, 2012, 26(6): 3703-3710.
- [9] WANG Lijie, SUN Fei, GAO Jihui, *et al.* Pore Reorganization of Porous Carbon During Trace Calcium-catalyzed Coal Activation for Adsorption Applications[J]. *Energy and Fuels*, 2018, 32(9): 9191-9201.
- [10] YAN Xinlong, HU Qingxun, LIU Xinmei, *et al.* Comparative Studies of Three Kinds of Activated Carbon Reactivated By KOH[J]. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 2012, 7(4): 598-603.
- [11] GAO Fengyu, TANG Xiaolong, YI Honghong, *et al.* NiO-modified Coconut Shell Based Activated Carbon Pretreated with KOH for the High-efficiency Adsorption of NO at Ambient Temperature[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(49): 16593-16603.
- [12] 侯彩霞, 孔碧华, 樊丽华. 硝酸改性无灰煤基多孔炭电极材料的制备[J]. *功能材料*, 2018, 49(5): 5137-5144.
HOU Caixia, KONG Bihua, FAN Lihua, *et al.* Preparation of Hyper Coal-porous Carbon Electrode Material with HNO₃ Modification[J]. *Journal Functional Materials*, 2018, 49(5): 5137-5144.
- [13] GRIMSHAW P, CALO J M, GUO Liang, *et al.* Wetting of Carbonaceous Fuel Particles by Molten Alkali Metal Hydroxide and Carbonate Electrolytes[J]. *Energy and Fuels*, 2014, 28(3): 2272-2279.
- [14] MENÉNDEZ J A, ARENILLAS A, FIDALGO B, *et al.* Microwave Heating Processes Involving Carbon Materials[J]. *Fuel Processing Technology*, 2010, 91(1): 1-8.
- [15] LAM Sushiong, SU Manhuan, NAM Wailun, *et al.* Microwave Pyrolysis with Steam Activation in Producing Activated Carbon for Removal of Herbicides in Agricultural Surface Water[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2018, 58(2): 695-703.
- [16] XIAO Xuemin, TIAN Fei, YAN Yujun, *et al.* Adsorption Behavior of Phenanthrene onto Coal-based Activated Carbon Prepared by Microwave Activation[J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2015, 32(6): 1129-1136.
- [17] TAHMASEBI A, JIANG Yu, YU Jianglong, *et al.* Solvent Extraction of Chinese Lignite and Chemical Structure Changes of the Residue During H₂O₂ Oxidation[J]. *Fuel Processing Technology*, 2015, 129: 213-221.
- [18] 宫贵贞, 储济明, 魏贤勇, 等. 霍林郭勒褐煤 NaOCl 氧化残渣的分离与分析[J]. *河南师范大学学报(自然科学版)*, 2013, 41(5): 90-95.
GONG Guizhen, CHU Jiming, WEI Xianyong, *et al.* Separation and Analysis of Oxidation Residue Obtained from Huolin-guole Lignite in NaOCl[J]. *Journal of Henan Normal University (Natural Science Edition)*, 2013, 41(5): 90-95.
- [19] ALCANIZ-MONGE J, PE'REZ-CADENAS M, LOZANO-CASTELLO D. Effect of the Pre-oxidation of Coals in the Preparation of Chemically Activated Carbon Pellets[J]. *Energy and Fuels*, 2010, 24(6): 3385-3393.
- [20] HILTON R, BICK P, TEKEEI A, *et al.* Mass Balance and Performance Analysis of Potassium Hydroxide Activated Carbon [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2011, 51(26): 9129-9135.
- [21] SALIMI M, BALOU S, KOHANSAL K, *et al.* Optimizing the Preparation of Meso- and Microporous Canola Stalk-derived Hydrothermal Carbon via Response Surface Methodology for Methylene Blue Removal[J]. *Energy and Fuels*, 2017, 31(11): 12327-12338.
- [22] BUCZEK B, WOLAK E. Potassium Hydroxide Modified Active Carbon for Adsorptive Refrigerators[J]. *Adsorption*, 2008, 14(2/3): 283-287.
- [23] DENG Hui, LI Guoxue, YANG Hongbing, *et al.* Preparation of Activated Carbons from Cotton Stalk by Microwave Assisted KOH and K₂CO₃ Activation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 163(3): 373-381.
- [24] XU Guozhong, YANG Ting, FANG Zhigang, *et al.* Preparation and Characterization of Coal-based Carbon Foams by Microwave Heating Process Under Ambient Pressure[J]. *Diamond and Related Materials*, 2018, 86: 63-70.
- [25] DENG Hui, LI Yang, TAO Guanghui, *et al.* Preparation and Characterization of Activated Carbon from Cotton Stalk by Microwave Assisted Chemical Activation-application in Methylene Blue Adsorption from Aqueous Solution[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 166(2/3): 1514-1521.
- [26] ZOU Yong, HAN Buxing. High-surface-area Activated Carbon from Chinese Coal[J]. *Energy and Fuels*, 2001, 15(6): 1383-1386.
- [27] 刘俊科, 孙章, 樊丽华. 活化温度对无灰煤基活性炭结构及性能的影响[J]. *煤炭转化*, 2020, 43(2): 35-42.
LIU Junke, SUN Zhang, FAN Lihua. Effects of Activation Temperature on Structure and Properties of Hypercoal-based Activated Carbons[J]. *Coal Conversion*, 2020, 43(2): 35-42.
- [28] 宋永辉, 马巧娜, 李欣, 等. 活化温度对兰炭基活性炭结构与性能的影响[J]. *材料导报*, 2016, 30(2): 34-37.
SONG Yonghui, MA Qiaona, LI Xin, *et al.* The Influence of Activation Temperature on Structure and Properties of Semi-coke-based Activated Carbon[J]. *Materials Review*, 2016, 30(2): 34-37.
- [29] 蒋莉, 马飞, 梁国斌, 等. 木质素活性炭的制备及工艺优化[J]. *新型炭材料*, 2011, 26(5): 396-400.
JIANG Li, MA Fei, LIANG Guobin, *et al.* Preparation and Process Optimization of Lignin Activated Carbon[J]. *New Carbon Material*, 2011, 26(5): 396-400.
- [30] 何海霞, 万亚萌, 陈欢哲, 等. 响应面法优化含锰钛白废水制备碳酸锰的工艺[J]. *化工进展*, 2019, 38(6): 2649-2657.

- HE Haixia, WAN Yameng, CHEN Huanzhe, *et al.* Process Optimization of Preparation of Manganese Carbonate from Manganese-containing Titanium Dioxide Wastewater by Response Surface[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2019, 38(6): 2649-2657.
- [31] 杨娟, 丘克强. 中药渣制备活性炭及其工艺优化[J]. 新型炭材料, 2012, 27(4): 294-300.
- YANG Juan, QIU Keqiang. Preparation and Process Optimization of Activated Carbon from Traditional Chinese Medicine Residue[J]. New Carbon Material, 2012, 27(4): 294-300.
- [32] 胡叶立, 米铁. 响应曲面优化中药材废渣基活性炭的制备[J]. 华中师范大学学报(自然科学版), 2014, 48(2): 217-223.
- HU Yeli, MI Tie. Response Surface Optimization of Preparation of Activated Carbon Based on Waste Residue of Traditional Chinese Medicine[J]. Journal of Huazhong Normal University (Nature Science), 2014, 48(2): 217-223.
- [33] CHEN Taiping, LIU Huanpeng, BIE Rushan. Temperature Rise Characteristics of Coal-KOH Adduct Under Microwave Heating and the Properties of Resultant Activated Carbon for Catalytic Methane Decomposition[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2020, 145: 104739-104746.
- [34] LAM S S, LIEW R K, WONG Y M, *et al.* Activated Carbon for Catalyst Support from Microwave Pyrolysis of Orange Peel[J]. Waste and Biomass Valorization, 2017, 8(6): 2109-2119.
- [35] LIU Dongdong, GAO Jihui, CAO Qingxi, *et al.* Improvement of Activated Carbon from Jixi Bituminous Coal by Air Preoxidation[J]. Energy and Fuels, 2017, 31(2): 1406-1415.
- [36] 黄格格, 刘亦非, 吴星星, 等. 大蒜皮基多孔炭材料的水热法制备及其 CO₂ 吸附性能[J]. 新型炭材料, 2019, 34(3): 247-257.
- HUANG Gege, LIU Yifei, WU Xingxing, *et al.* Activated Carbon Prepared by the KOH Activation of a Hydrochar from Garlic Peel and their CO₂ Adsorption Performance[J]. New Carbon Materials, 2019, 34(3): 247-257.

Preparation of Dense Porous Carbon from Lignite by Microwave Activation and Its Adsorption Properties

ZHANG Yingjie^{1,2} LIU Weixin² GONG Guanqun^{1,2} SHI Yongming²
WANG Ming² YUAN Xin²

(1. Key Laboratory of Coal Processing and Efficient Utilization of Ministry of Education, 221116 Xuzhou, China; 2. College of Chemical Engineering, China University of Mining and Technology, 221116 Xuzhou, China)

ABSTRACT With H₂O₂-treated lignite being used as carbon source, the oxidized lignite coal (OC) was activated by KOH to prepare the porous carbon material (PC) in the microwave field. Following the principle of the single-factor experiment, the response surface experiments were designed, under which the effects of the microwave power, activation time and $m(\text{activator}) : m(\text{OC})$ on the iodine adsorption capacity of the PC were investigated respectively. Based on the experimental results, the regression equation between the response value and influencing factors was established. The results that the optimal conditions for the preparation of the PC corresponding to the microwave power of 430 W, activation time of 14 min, $m(\text{activator}) : m(\text{OC})$ of 3 : 1 are obtained. Under these conditions, the iodine adsorption capacity of PC reach 1 060.06 mg/g, which is in line with the model-predicted value corresponding to 1 068.43 mg/g. The relative error between the predict value and the experimental value is only 0.78%, which shows that the model establish by the response surface method is feasible. By using the SEM and N₂ isothermal adsorption and desorption to characterize the PC, it is found that the PC had a high porosity and dense pore size distribution, with the surface area corresponding to 1 129 m²/g, and total pore volume corresponding to 0.603 cm³/g. The characterization results indicat that the PC prepared by using the microwave activation oxidized coal have good adsorption performance.

KEYWORDS lignite, oxidation, microwave, porous carbon material, adsorption performance, response surface method

(责任编辑 牛晓勇)