

椰壳类活性炭高温改性及吸附铝电解质熔盐中 K^+ 的性能

侯剑峰, 王兆文, 李拓夫, 石忠宁
(东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 利用 SEM, ASAP2000M 和 FTIR 对高温改性前后的椰壳活性炭的表面性能进行检测分析, 并通过吸附铝电解质熔盐中 K^+ 的实验对吸附动力学过程进行分析, 研究高温改性对活性炭表面性能的影响和高温改性后活性炭吸附熔盐中 K^+ 的性能. 表面性能检测的分析结果表明, 活性炭经过高温改性后比表面积由 $918 \text{ m}^2/\text{g}$ 提升至 $2544 \text{ m}^2/\text{g}$, 表面孔径分布得到优化, 并且具有去除表面杂质的作用; 同时, 高温改性前后活性炭的表面官能团种类没有发生明显变化, 说明高温改性后的活性炭能够在铝电解质熔盐中保持稳定的结构. 吸附实验数据的分析结果表明, 活性炭在铝电解质熔盐中吸附 K^+ 的过程符合准二级动力学模型; 并且, 经 35 min 后达到吸附平衡, K^+ 最大吸附量为 20.8 mg/g .

关 键 词: 高温改性; 椰壳活性炭; 铝电解质; 钾离子; 吸附

中图分类号: TQ 424.15

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2016)12-1740-05

High Temperature Modification on Coconut Shell Activated Carbon and Adsorptivity of the Activated Carbon for K^+ in Aluminum Electrolyte

HOU Jian-feng, WANG Zhao-wen, LI Tuo-fu, SHI Zhong-ning

(School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: WANG Zhao-wen, E-mail: wangzw@smm.neu.edu.cn)

Abstract: According to kinetic calculation of adsorption K^+ using coconut activated carbon in molten aluminum electrolyte, the modification of the surface properties and the capacity of removing potassium (K^+) using the high-temperature modified cocoanut activated carbon were studied, associated with the analysis of SEM, ASAP2000M and FTIR spectrometer. The results showed that the specific surface area changed from $918 \text{ m}^2/\text{g}$ to $2544 \text{ m}^2/\text{g}$ after high-temperature modification and the pore size distribution of the adsorbent which exhibited the uniform mesopores were optimized. Meanwhile, the functional group species of activated carbon were not changed after high-temperature modification, which indicated that the structure of high-temperature modification activated carbon could keep stable in molten aluminum electrolyte. For the capacity of removing K^+ , it was found that the adsorption kinetics process could be described using the pseudo-second-order model and the adsorption equilibrium was reached after 35 minutes with the maximum adsorption capacity of K^+ of 20.8 mg/g .

Key words: high temperature modification; coconut activated carbon; aluminum electrolyte; potassium; adsorption

随着我国铝电解工业的迅速发展和铝需求量的不断增加, 大量中低品位的铝土矿被开采并用

于制备工业氧化铝. 然而, 这类铝土矿资源中含有大量 K 元素, 导致生产的氧化铝中 K 含量是普通

工业氧化铝的 50 倍以上^[1-2]. 这种工业氧化铝加入到电解质中会向电解槽中引入大量 K 元素, 并且 K 元素不断在铝电解质中积累. 随着电解槽持续运行, K 在电解质中的含量不断增加, 从而导致电解质组分发生重大变化. Fernandez 等^[3]对含有 KF 的铝电解质体系熔盐进行了研究, 发现 KF 可以降低初晶温度. 随着电解质中 K 含量的逐步升高, 电解质初晶温度不断降低, 在这样条件下, 过热度有时可升高到 30 ℃ 以上. 过热度过高, 炉帮形成困难, 且易导致已形成的炉帮变薄, 影响电解槽稳定运行, 降低铝电解槽使用时间. 另一方面, 随着铝电解槽的不断运行, 大量 K^+ 在电解槽阴极富集并在阴极表面形成金属 K, 金属 K 渗入阴极材料中, 会造成阴极材料的膨胀损坏^[4-6]. 因此, 去除或者降低铝电解质中的 K 元素含量, 已成为当今电解铝行业的研究热点. 电解槽中由于碳素阳极的不均匀燃烧和电解过程中的二次反应而产生的碳渣中往往含有大量的 K^+ ^[7], 表明在高温下碳素材料对于电解槽内电解质中的 K^+ 有一定的吸附作用. 在众多碳素吸附材料中, 椰壳类活性炭具有比表面积高、孔容发达、吸附性能强等优势, 因此可作为良好的 K^+ 吸附剂. 另外, 将椰壳类活性炭在 1 000 ℃ 氮气气氛中进行高温处理可增加活性炭比表面积和中孔体积^[8]. 而在铝电解生产中, 电解槽内铝电解质熔盐的温度在 950 ℃ 左右, 所以本实验选择以工业椰壳活性炭为原料, 并对其进行 950 ℃ 高温改性, 考察其在 950 ℃ 下的表面性质变化及去除铝电解质熔盐中 K^+ 的性能.

1 实 验

1.1 活性炭的高温改性

活性炭高温改性及吸附铝电解质熔盐中 K^+ 的实验装置如图 1 所示. 将实验所需用量的工业椰壳活性炭置于装置中可升降料笼内, 料笼位于实验装置顶部, 整个实验装置置于竖式高温炉内. 在高纯氮气保护下, 按照 5 ℃/min 的升温速率升温至 950 ℃, 然后调节可升降料笼至刚玉坩埚底部, 保温 30 min 后将活性炭取出并用高纯氮气迅速冷却至室温.

1.2 活性炭对铝电解质熔盐中 K^+ 的吸附

首先, 进行实验电解质的配制. 配制物料质量分数为 51% NaF – 39% AlF_3 – 7% KF – 3% Al_2O_3 的熔盐为实验用电解质, 称取 300 g 电解质置于刚玉坩埚内, 并在刚玉坩埚外加石墨坩埚保护. 将 30 g 高温改性后的椰壳活性炭置于可升降料笼

内, 待电解质完全熔化后, 开启搅拌桨, 同时调节可升降料笼高度, 使椰壳活性炭完全浸入电解质. 通过定量分析不同吸附时间的活性炭内的 K 元素含量, 考察活性炭对铝电解质熔盐中 K^+ 的吸附性能.

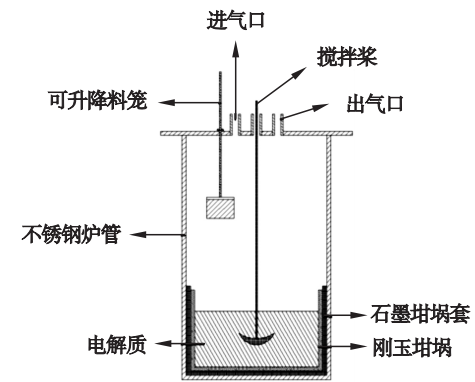


图 1 活性炭高温改性及吸附铝电解质熔盐中 K^+ 的实验装置
Fig. 1 Equipment used for the high-temperature modification on activated carbon and removing K^+ in aluminum electrolyte

1.3 检测与分析

采用 SSX – 550 扫描电镜(日本岛津公司)对高温改性前后活性炭的表面形貌进行分析. 采用 ASAP2000M 物理吸附仪 (Micromeritics 公司), 利用低温 (77K) N_2 吸附法测定 N_2 吸附 – 脱附等温线, 获得高温改性前后活性炭的比表面积和孔径分布的变化曲线. 并且, 采用 Nicolet. 380 型傅里叶变换红外光谱仪 (Nicolet 公司) 对试样进行 FTIR 分析, 从试样上刮取少量粉末, 采用溴化钾压片法, 检测试样的化学组成变化, 测试范围为 400 ~ 4 000 cm^{-1} ; 采用 Z – 2300 原子吸收光谱仪 (日立公司) 对试样进行分析, 波长范围 190 ~ 900 nm, 得出试样内 K 元素的含量.

2 结果与讨论

2.1 SEM 表征

高温改性前后的活性炭的表面形貌如图 2 所示. 由图可以看出, 高温改性前 (图 2a), 活性炭表面较为粗糙且存在少量杂质, 孔含量较低; 高温改性后 (图 2b), 活性炭表面的粗糙程度变小, 孔含量大幅增加. 通过高温改性后的活性炭的 SEM 图还可以看出, 经 950 ℃ 热处理后, 活性炭表面孔径分布均匀, 大部分以 7 ~ 10 nm 的中孔存在. 表面杂质的减少可以防止吸附过程中吸附剂对电解质熔盐造成污染, 孔含量的大幅增加, 意味着活性炭的比表面积大幅增加, 均匀的中孔分布更有利于高温熔盐向活性炭内部扩散, 这些特点都证明高

温热处理能够优化椰壳类活性炭的表面结构,使其更易应用于对铝电解质熔盐中 K^+ 的吸附.

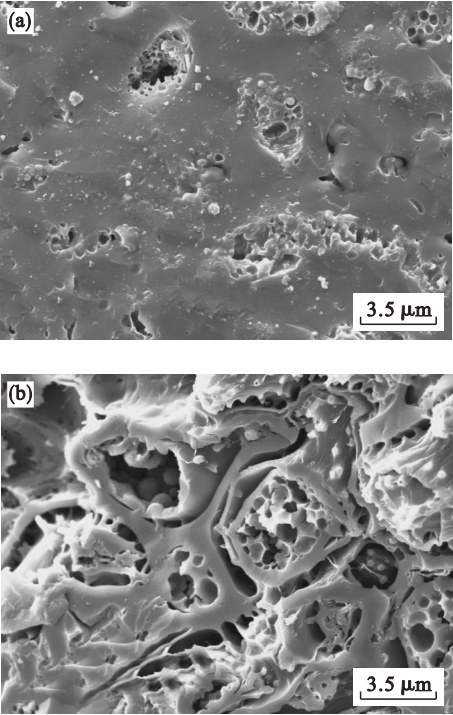


图 2 活性炭的 SEM 图
Fig. 2 SEM of activated carbon

(a)—高温改性前;(b)—高温改性后.

2.2 N_2 - BET 表征

为进一步确定高温改性前后活性炭的比表面积和孔径分布的变化情况,采用 N_2 - BET 法对高温改性前后的活性炭进行详细的测试分析.

图 3 为高温热处理前后活性炭的 N_2 吸附 - 脱附等温线,通过计算分析,得到高温热处理前活性炭的比表面积为 $918\text{ m}^2/\text{g}$,而经 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理后的活性炭比表面积增大至 $2\,544\text{ m}^2/\text{g}$. 图 4 为高温改性前后活性炭的 Barrett - Joyner - Halenda (BJH) 曲线,由图可以看出,高温改性前活性炭的表面孔径分布不均匀,由 $0\sim 2\text{ nm}$ 的微孔、 $3\sim 5\text{ nm}$ 的中孔和 $7\sim 10\text{ nm}$ 的中孔组成. 高温改性后的活性炭中孔数量增多是由于在实验过程中对高温活性炭采取速冷降温,从而避免了烧蚀形成的中孔长时间处于高温环境中造成的塌陷和紧缩^[9],并且这些孔径均匀分布在 $4\sim 10\text{ nm}$ 之间,能有效提高活性炭的比表面积和增加中孔体积,有利于对物质的吸附分离.

2.3 FTIR 表征

图 5 为高温改性前后活性炭的红外光谱图. 由图可以看出,高温改性前后活性炭的表面官能团种类没有发生变化,表明高温改性后活性炭内部结构没有发生实质变化. 图中在 $3\,432\text{ cm}^{-1}$ 处

的强吸收峰为活性炭表面的羟基伸缩振动吸收峰,经高温处理后,该处半峰宽变大,说明高温处理过程中活性炭表面的羟基发生了缔合反应;高温改性前的活性炭 FTIR 谱图中 $2\,923.7$ 和 $2\,852.3\text{ cm}^{-1}$ 处的弱吸收峰分别归属为 $-\text{CH}_2-$ 的对称和非对称振动吸收峰;位于 $2\,334\sim 2\,360.5\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰是由 $\text{C}=\text{C}$ 键和 $\text{C}=\text{O}$ 键的特征峰重叠所致; $1\,629.6\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为 $\text{C}=\text{C}$ 的特征吸收峰; $1\,382.8\text{ cm}^{-1}$ 处

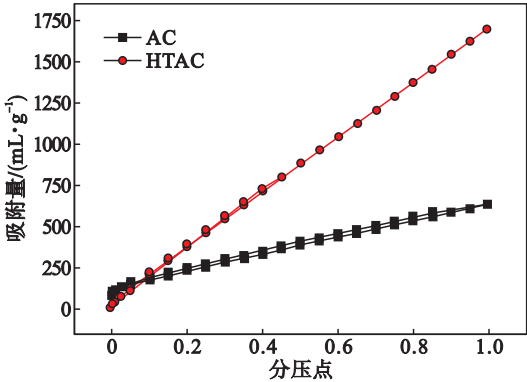


图 3 高温改性前后活性炭表面的 N_2 吸附 - 脱附等温线
Fig. 3 N_2 adsorption-desorption isotherms of activated carbon before and after high-temperature modification

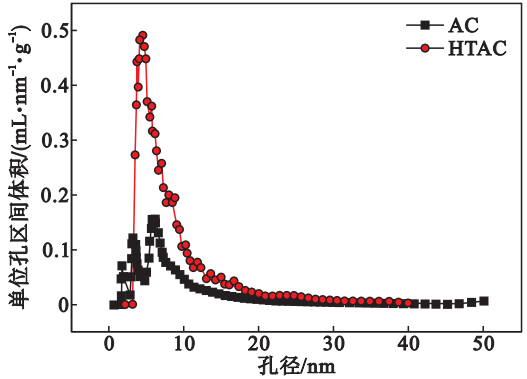


图 4 高温改性前后活性炭表面的孔径分布曲线
Fig. 4 Pore size distribution plots of activated carbon before and after high-temperature modification

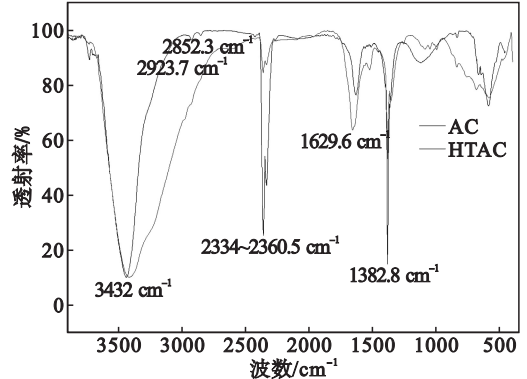


图 5 高温改性前后活性炭的红外谱图
Fig. 5 FTIR spectra of activated carbon before and after high-temperature modification

的吸收峰归因于—CH的变形振动。

2.4 活性炭对铝电解质熔盐中 K^+ 的吸附

通过原子吸收光谱分析,在一系列吸附时间下所得活性炭中的 K^+ 质量分数列于表 1 中。

表 1 不同吸附时间所得活性炭中的 K^+ 质量分数

Table 1 K^+ Content in activated carbon at different adsorption time

t/min	5	10	15	20	25	30	35	40	45
$w/\%$	0.79	1	1.41	1.81	2.04	2.06	2.08	2.07	2.08

由表 1 数据可计算得到不同吸附时间下活性炭对电解质熔盐中 K^+ 的吸附量 (q_t), 吸附量的计算式为

$$q_t = w \times 1000 . \tag{1}$$

式中: w 为时间 t 时活性炭中 K^+ 质量分数。

吸附量随时间的变化关系如图 6 所示. 由表 1 和图 6 可以看出,随着吸附时间的增加,吸附量不断增加,当吸附时间达到 35 min 时,吸附量不再随时间发生变化,吸附基本达到平衡。

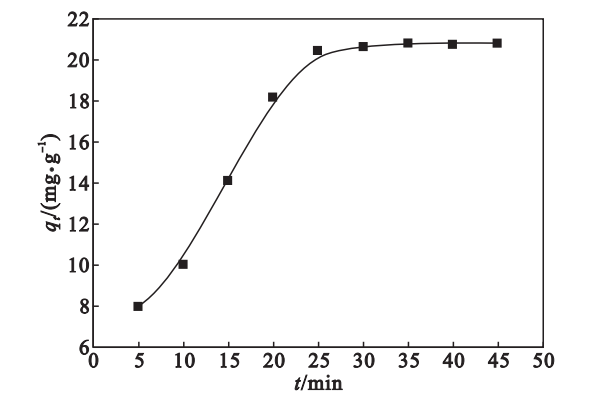


图 6 吸附量随吸附时间的变化关系

Fig. 6 Time dependent adsorption capacity profile

2.5 吸附动力学

采用活性炭吸附过程常用的两种经典动力学模型对表 1 中的数据进行拟合分析. 准一级动力学模型方程如式(2)所示^[10]:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t . \tag{2}$$

式中: q_e 为吸附平衡时活性炭对 K^+ 的吸附量, mg/g ; q_t 为不同吸附时间下活性炭对电解质熔盐中 K^+ 的吸附量, mg/g ; k_1 为准一级动力学常数。

准二级动力学模型方程如式(3)所示^[11-12]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} . \tag{3}$$

式中: q_e 为吸附平衡时活性炭对 K^+ 的吸附量, mg/g ; q_t 为不同吸附时间下活性炭对电解质熔盐中 K^+ 的吸附量, mg/g ; k_2 为准二级动力学常数。

如果吸附动力学符合准一级动力学模型,则以 $\ln(q_e - q_t)$ vs. t 作图应为直线;如果吸附动力学符合准二级动力学模型,则以 $\frac{t}{q_t}$ vs. t 作图应

为直线. 图 7a 和图 7b 是采用准一级动力学模型和准二级动力学模型对实验数据进行拟合的结果. 准一级动力学模型和准二级动力学模型对实验数据的拟合参数列于表 2 中. 由表 2 的拟合参数可以看出,准二级动力学模型拟合计算得出的铝电解质熔盐中 K^+ 在椰壳活性炭上的平衡吸附量 (q_e) 与实验数据非常接近,且相关系数 r 的数据比准一级动力学模型的相关系数更接近于 1, 因此可以判断铝电解质熔盐中 K^+ 在椰壳活性炭上的吸附过程符合准二级动力学模型. 同时,由表 2 分析可得,准二级动力学常数 k_2 的值很小, 这表明吸附可以在很短的时间内达到平衡。

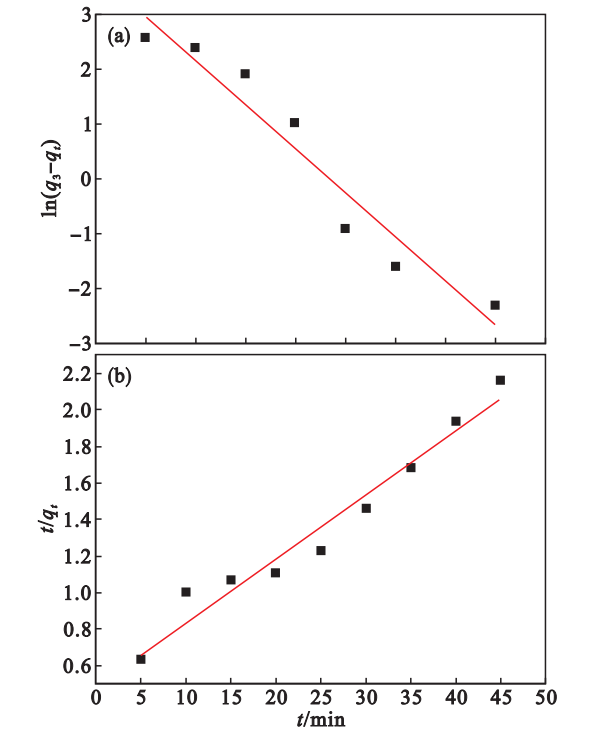


图 7 活性炭吸附电解质熔盐中 K^+ 的动力学模型

Fig. 7 Model of the capacity of removing K^+

(a)—准一级动力学模型; (b)—准二级动力学模型。

表 2 活性炭吸附电解质熔盐中 K^+ 的准一级动力学模型和准二级动力学模型拟合参数

Table 2 Fitted parameters in pseudo-first-order and pseudo-second-order models of the capacity of removing K^+

动力学模型	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	k	r
准一级动力学模型	42.29	0.161	0.960
准二级动力学模型	28.57	0.002 5	0.977

(下转第 1749 页)