

# KOH 溶液浸渍法活化处理 煤基电极材料的研究

陈 瑶<sup>1</sup>, 宋永辉<sup>1,2\*</sup>, 周 军<sup>1,2</sup>, 田宇红<sup>1,2</sup>, 兰新哲<sup>1,2</sup>

(1. 西安建筑科技大学, 陕西 西安 710055; 2. 陕西省黄金与资源重点实验室, 陕西 西安 710055)

**摘要:**采用 KOH 溶液浸渍法对夹杂碳纤维的煤基电极材料(CBCF)进行活化处理,主要研究了 KOH 浓度对 CBCF 结构与性能的影响规律,确定了最佳工艺条件与技术参数。并利用 SEM-EDS、FT-IR、N<sub>2</sub> 吸附仪等对煤基极板的形貌特征、表面官能团及孔径结构进行分析表征。研究结果表明,随着 KOH 浓度的增加,CBCF 表面性能、孔结构以及电化学性能均得到了极大的改善。随着 KOH 浓度的升高,CBCF 的循环伏安曲线的面积逐渐增大,而体系的传质阻抗则逐渐减小。以 CBCF 为主电极,活性炭为粒子电极,采用三维电极体系处理氰化废水,当电压为 4 V、时间为 5 h、极距为 10 mm 时,废水中总氰、游离氰去除率达到 94% 以上。

**关键词:**KOH 浓度;碳纤维;改性;煤基电极材料;氰化废水

**中图分类号:**TF09;TQ536

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2019)05-0114-05

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.05.025

## Study on activation of coal-based electrode materials by KOH solution impregnation

CHEN Yao<sup>1</sup>, SONG Yong-hui<sup>1,2,\*</sup>, ZHOU Jun<sup>1,2</sup>, TIAN Yu-hong<sup>1,2</sup>, LAN Xin-zhe<sup>1,2</sup>

(1. Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China;

2. Shaanxi Key Laboratory of Gold and Resources, Xi'an 710055, China)

**Abstract:** KOH solution impregnation method is used to activate the coal-based carbon fiber-containing (CBCF) electrode material. The effect of KOH concentration on the structure and properties of CBCF is studied mainly and the optimum process conditions and technical parameters are determined. SEM-EDS, FT-IR and N<sub>2</sub> adsorption instruments are utilized to analyze and characterize the morphology, surface functional groups and pore size structures of coal-based electrode plates. Study results illustrate that the surface properties, pore structure and electrochemical performance of CBCF are improved greatly with the increase of KOH concentration. With the increase of KOH concentration, the area of cyclic voltammetry curve of CBCF increases gradually while the mass transfer impedance of CBCF decreases gradually. A three-dimensional electrode system with CBCF as main electrode and activated carbon as particle electrode is used to treat with cyanide-containing wastewater. The removal rates of both total cyanide and free cyanide in wastewater exceed 94% when the voltage is 4 V, time is 5 h and the polar distance is 10 mm.

**Key words:** KOH concentration; carbon fiber; modification; coal-based electrode materials; cyanide-containing wastewater

在一定温度下, KOH 能与煤中的碳元素反应释放出 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O 等气体,从而有效改善煤基材料的比表面积、孔径分布以及表面含氧官能团的分布<sup>[1-2]</sup>。一般情况下,加入固体 KOH 可以获得较好的比表面积与孔径分布。蒋绍阶等<sup>[3]</sup>利用 KOH 对市售的活性炭粉末进行改性处理,改性后的活性炭比表面积从 512 m<sup>2</sup>/g 增加到 975 m<sup>2</sup>/g,中孔孔容的百分比提

高了 48.28%,大大提高了活性炭电极的吸附速率。Li Shijie 等<sup>[4]</sup>以马尾藻为原料、KOH 为活化剂制备超级活性炭(SAC)。在活化温度为 800℃、活化时间为 120 min、浸渍比为 4:1 的条件下,SAC 的比表面积达到最大值为 3 362 m<sup>2</sup>/g。Li-Yeh Hsu 等<sup>[5]</sup>分别用 ZnCl<sub>2</sub>、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、KOH 活化烟煤制备煤基电极材料,最大比表面积分别为 960、770 m<sup>2</sup>/g 和 3 300 m<sup>2</sup>/g,

收稿日期:2018-09-13;修回日期:2019-03-22

基金项目:国家自然科学基金(51774227);陕西省自然科学基金基础研究计划重大基础研究项目(2017ZDJC-33)

作者简介:陈瑶(1994-),女,硕士研究生,研究方向为冶金资源综合利用,294778585@qq.com;宋永辉(1972-),男,博士,教授,博士生导师,研究方向为贵金属冶金、纳米材料的制备及冶金资源综合利用,通讯联系人 syh1231@126.com。

孔隙率随着碳化温度的升高而增大,KOH 可以用来制备高孔隙率的电极材料。邢宝林等<sup>[6]</sup>采用微波加热 KOH 活化内蒙古优质褐煤制备煤基活性炭,结果表明,当碱炭比为 3,微波活化 20 min 制备出的煤基活性炭比表面积达 2 593 m<sup>2</sup>/g,总孔容达 1.685 cm<sup>3</sup>/g,孔径主要分布在 0.5~10 nm 之间,中孔率达 67.3%。

因此,KOH 活化不仅可以得到极高的比表面积,而且对中孔率的提升有明显的作用。但是,一般情况下 KOH 的加入均采用的是固体混合的方式,在其强腐蚀能力的作用下,往往会导致炭基材料收率降低、强度减小,同时对反应器的腐蚀也相当严重。因此,笔者采用 KOH 浸泡的方式,尽可能增加 KOH 添加量,以期在保证煤基电极材料强度和收率的同时获得较高的比表面积和良好的吸附性能。

## 1 实验程序

### 1.1 实验原料

低变质粉煤与液化残渣均来源于陕西榆林某煤化工企业,将低变质粉煤与液化残渣(HF 去灰后)干燥处理后采用高速万能粉碎机粉碎至 80 目(质量分数≥90%)左右<sup>[1,7]</sup>,原料的工业分析与元素分析如表 1 所示。实验所用的碳纤维材料为市售的聚氨酯海绵+活性炭纤维(50%),平均孔径为 2~3 mm,厚度为 5 mm。

表 1 原料的工业分析和元素分析<sup>[8]</sup>

试样分析	工业分析				
	M <sub>t</sub>	A <sub>ad</sub>	V <sub>ad</sub>	C <sub>ad</sub>	
低变质粉煤	3.41	2.64	37.79	56.16	
液化残渣	0.14	17.74	33.75	48.37	
试样分析	元素分析				
	C <sub>ad</sub>	O <sub>ad</sub>	H <sub>ad</sub>	N <sub>ad</sub>	S <sub>ad</sub>
低变质粉煤	76.4	17.6	4.7	1.0	0.3
液化残渣	75.00	17.83	4.22	0.79	2.16

实验所用氰化废水来自于河南某黄金冶炼厂,其成分组成如表 2 所示。

表 2 实验所用氰化废水主要成分

成分	CN <sub>r</sub>	CN <sup>-</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	SCN <sup>-</sup>
质量浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )	1872.6	383.4	593.2	468.8	262.15

### 1.2 夹杂碳纤维的煤基电极材料(CBCF)的制备

夹杂碳纤维的煤基电极材料是以 2 g 低变质粉煤、液化残渣(质量比为 6.5:3.5)为原料,与质量分数为 10%蒸馏水混合均匀,以质量分数为 5%市售碳纤维(直径为 20 mm)为骨架,加入到自制模具中,置于压片机上于 8~10 MPa 压力下成型,得到直径为 30 mm、厚度为 2 mm 的圆片。将圆片自然风干后置于自制石英管中,在热解炉内 800℃ 条件下热解 4 h,得到煤基电极材料样品。样品随炉冷却后置于不同浓度的 KOH 溶液中浸泡 2 h,取出自然风干后 800℃ 条件下进行二次热解,再用质量分数为 40%的硝酸进行活化处理,最后用蒸馏水反复冲洗至出水 pH 为 7。取出后在真空干燥箱内于 100℃ 干燥,得到最终的煤基电极材料样品<sup>[9-11]</sup>。

### 1.3 分析表征

煤基电极材料表面结构、形貌及负载物组成分别用 VERTEX70 型红外光谱仪、JMS-6390Lv 型电子扫描显微镜(带能谱 IE300X)进行分析表征;N<sub>2</sub> 吸附脱附曲线、孔径分布以及比表面积利用 AsiQM0000-3 型物理吸附仪进行测定;极板表面负载金属离子价态采用赛默飞 K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪进行测定;循环伏安曲线和交流阻抗测试采用 PARSTAT-4000 型电化学工作站测定。

## 2 结果与讨论

选择 KOH 溶液浓度分别为 6、9、12、15 mol/L 及 18 mol/L 进行实验,并对实验结果进行分析讨论。

### 2.1 收率、抗压强度及碘吸附值的变化情况

KOH 浓度对 CBCF 的收率、抗压强度及碘吸附值的影响如表 3 所示。

表 3 KOH 浓度对 CBCF 的收率、抗压强度及碘吸附值的影响

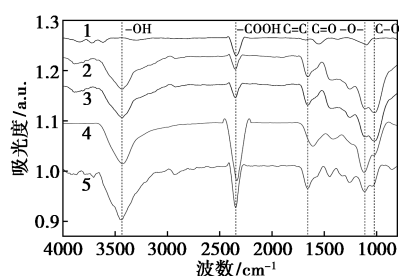
KOH 的浓度/(mol·L <sup>-1</sup> )	6	9	12	15	18
CBCF 的收率/%	66.02	61.16	57.14	54.21	53.26
抗压强度/MPa	19.604	16.242	12.662	9.529	4.185
碘吸附值/(mg·g <sup>-1</sup> )	538.48	660.4	736.6	782.32	812.8

由表 3 可以看出,随着 KOH 浓度的逐渐增大,CBCF 收率与抗压强度逐渐下降,而碘吸附值则逐渐增大。炭化后的 CBCF 具有一定的孔隙率,浸泡于 KOH 溶液中,KOH 会逐渐渗透并附着于材料表面。800℃ 活化时,在强大的刻蚀力和渗透作用

下<sup>[12-13]</sup>,附着的 KOH 会与 C 的基体发生反应,产生  $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}$  等气体,从而改变煤基材料的孔结构以及含氧官能团的分布。KOH 浓度越高刻蚀作用越强,活化反应越强烈,收率越低。另外,气体的大量析出会在 CBCF 表面形成大量的微孔、中孔与少量的大孔结构,同时还会形成大量的含氧官能团(如羟基、羧基、羰基等),因此,CBCF 的抗压强度会有所降低,而其碘吸附值则增大。当 KOH 浓度为 15 mol/L 时,CBCF 的抗压强度可达到 9.529 MPa,与无夹杂碳纤维的煤基电极相比高出 5 MPa 以上<sup>[1]</sup>。说明由于碳纤维的骨架作用,炭化过程中在液化残渣的作用下,煤粉颗粒会均匀附着在纤维表面,形成均匀的炭化层,导致煤基电极材料的抗压强度大幅提高。

## 2.2 红外光谱分析

KOH 浓度不同时煤基电极材料的红外谱线如图 1 所示。



1—6 mol/L;2—9 mol/L;3—12 mol/L;4—15 mol/L;5—18 mol/L

图 1 不同 KOH 浓度改性下的 CBCF 的 FT-IR 图

由图 1 可以看出,活化后的煤基电极表面分布有丰富的含氧官能团,KOH 浓度的变化并未引起表面含氧官能团种类的变化,主要以  $3440\text{ cm}^{-1}$  处—OH 的吸收峰、 $2350\text{ cm}^{-1}$  处—COOH 的伸缩振动峰、 $1660\text{ cm}^{-1}$  处 C=O 或 C=C 引起的伸缩振动峰以及  $1110.00\text{ cm}^{-1}$  和  $1030\text{ cm}^{-1}$  处出现的 C—O 和—O—伸缩振动峰为主。其中, $3440\text{ cm}^{-1}$  处—OH 的吸收峰与  $2350\text{ cm}^{-1}$  处—COOH 的伸缩振动峰强度随着 KOH 浓度的增大逐渐增强。说明 CBCF 表面存在醇、羧酸以及酚类等物质,KOH 的加入产生大量的羟基,这是由于电极表面的水分子与氢键强烈缔合引起的,其中一部分羟基与羰基结合形成羧基,在高浓度 KOH 条件下—COOH 可以向—OH 转化,表明 KOH 改性有利于煤基电极表面含氧官能团的形成<sup>[14-15]</sup>。

## 2.3 SEM 分析

不同 KOH 浓度改性后的 CBCF 的 SEM 图如

图 2 所示。

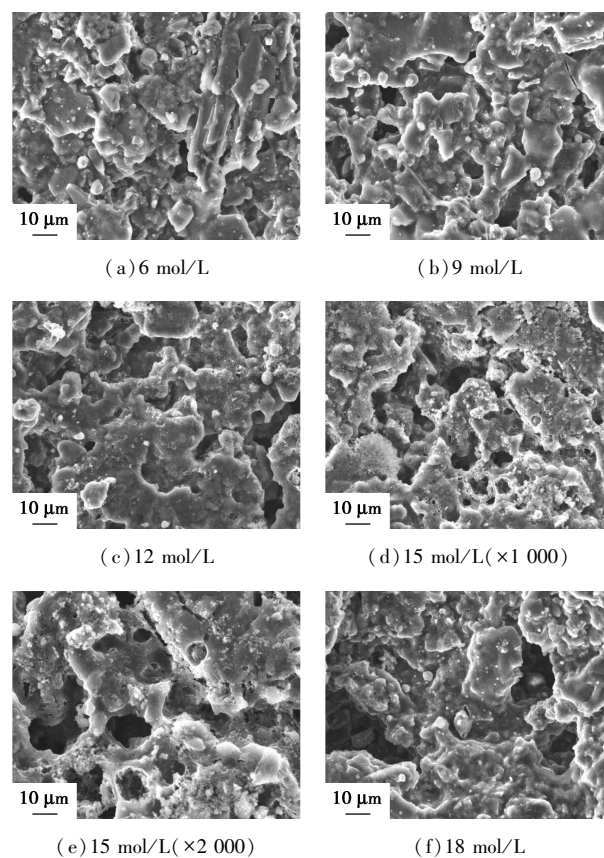
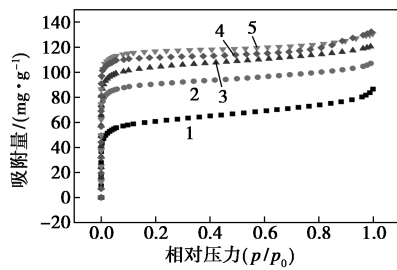


图 2 不同 KOH 浓度下 CBCF 的 SEM 图

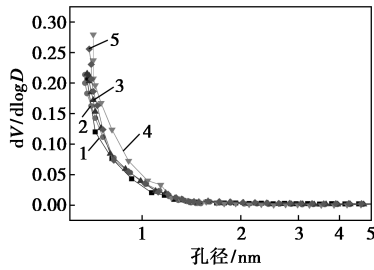
由图 2 可以看出,KOH 溶液浓度的改变会对 CBCF 的蜂窝状孔结构产生很大的影响,随着 KOH 浓度的升高,煤基电极的孔结构越来越丰富,这是由于吸附在电极表面及孔隙中的 KOH 在  $800\text{ }^\circ\text{C}$  条件下分解得到  $\text{K}_2\text{O}$  和  $\text{H}_2\text{O}$ , $\text{K}_2\text{O}$  会催化 C 与水的反应,生成  $\text{CO}$  和  $\text{H}_2$ , $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2$  等气体在逸出过程中会形成大量的孔结构;当然 KOH 也会与 C 反应生成  $\text{K}_2\text{CO}_3$  与  $\text{K}$ , $\text{K}_2\text{CO}_3$  也是一种非常常用的活化剂,其分解产生的  $\text{CO}_2$  在逸出过程会造成大量的微孔结构<sup>[16-17]</sup>;同时形成的单质 K 在  $800\text{ }^\circ\text{C}$  条件下会以气态存在,其拥有非常强的渗透作用,再更深层次对 CBCF 进行活化,形成大量蜂窝状孔结构<sup>[1]</sup>;当 KOH 浓度为 15 mol/L 时,其表面的孔隙最为丰富;当 KOH 浓度再升高时,会破坏其形成的蜂窝状结构,这是由于 C 的过度消耗导致孔隙坍塌,形成大孔,从而会大大降低电吸附处理废水的效率。

## 2.4 $\text{N}_2$ 吸附曲线及孔径分布

不同 KOH 浓度改性后的 CBCF 的  $\text{N}_2$  吸附曲线及孔径分布如图 3 所示。CBCF 的比表面积及孔结构参数如表 4 所示。



(a) N<sub>2</sub> 吸附曲线



(b) 孔径分布

1—6 mol/L; 2—9 mol/L; 3—12 mol/L; 4—15 mol/L; 5—18 mol/L

图3 N<sub>2</sub> 吸附曲线及孔径分布

表4 KOH 浓度不同时 CBCF 的比表面积及孔结构参数

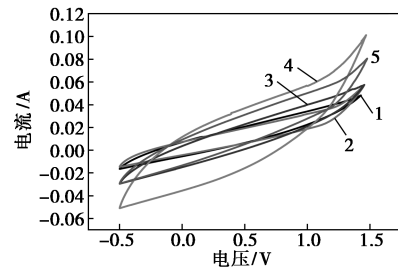
KOH 浓度/ (mol·L <sup>-1</sup> )	孔径/ nm	比表 面积/ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	总孔容/ (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	微孔 孔容/ (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	中孔 孔容/ (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	微孔率/ %
6	2.477	216	0.134	0.091	0.042	68.42
9	2.284	324	0.166	0.123	0.043	74.15
12	2.132	374	0.181	0.145	0.036	80.24
15	2.069	412	0.213	0.179	0.034	84.04
18	2.194	381	0.201	0.156	0.045	78.07

由图3可以看出, KOH 浓度对 CBCF 的吸附曲线及孔径分布都有着决定性的影响, 当  $p/p_0$  约为 0 时, 电极的吸附容量瞬间增大, 曲线几乎垂直于 X 轴, 这主要是由于活化过程产生了巨量的微孔导致, 随着 KOH 浓度增大, 其微孔数量也在不断增加; 当  $p/p_0$  继续增加时, 形成了一条非常平缓的曲线, 但其末尾又有快速增加的趋势, 这是由于在活化过程中形成一定数量的中孔及少量的大孔结构, 其尾部增加的趋势越大, 中孔和大孔的数量也就越多。由图3(b)可以看出, 经 KOH 活化后 CBCF 的孔径分布主要以微孔为主, 其直径 < 2 nm, 随着 KOH 浓度的增加, 微孔数量也在不断增加, 因此其孔径在不断减小, 其微孔孔容在不断增大。由表4可以看出, 当 KOH 浓度为 15 mol/L 时, CBCF 的比表面积

为 412 m<sup>2</sup>/g, 总孔容为 0.213 cm<sup>3</sup>/g, 微孔孔容为 0.179 cm<sup>3</sup>/g, 中孔孔容为 0.034 cm<sup>3</sup>/g, 其微孔率高达 84.04%; 当 KOH 过量后 (18 mol/L), 会导致 C 的过量消耗, 微孔结构遭到严重侵蚀, 形成了中孔和大孔, 导致其孔径增加, 比表面降低, 微孔孔容减小。说明适量浓度的 KOH 对 CBCF 的孔结构改善极为有利<sup>[17-18]</sup>。

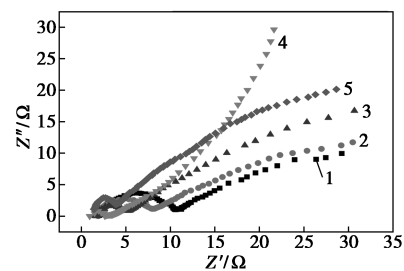
### 2.5 电化学性能测定

不同浓度 KOH 溶液浸泡下 CBCF 的循环伏安曲线与交流阻抗图谱如图4、图5所示。



1—6 mol/L; 2—9 mol/L; 3—12 mol/L; 4—15 mol/L; 5—18 mol/L

图4 循环伏安曲线



1—6 mol/L; 2—9 mol/L; 3—12 mol/L; 4—15 mol/L; 5—18 mol/L

图5 交流阻抗

由图4可以看出, 随着 KOH 浓度的升高, CBCF 的循环伏安曲线的面积逐渐增大, 当浓度为 15 mol/L 时达到最大, 这在一定程度上体现了电极的比电容也在增大。在不同 KOH 浓度下的循环伏安曲线都没有出现明显的氧化还原峰, 表明双电层是电容量的主要提供者, 而不是来自于自法拉第电子的转移, 说明电极材料具有一定的电化学稳定性。由于 CBCF 具有一定的内阻, 其内部存在离子扩散以及电子传递, 使得曲线并不是标准的矩形, 但其具有一定的矩形的特性, 图形基本关于中心对称, 表明具有一定的可逆性。KOH 改性是对 CBCF 的外部及内部双重改善, 内部通过化学反应、气体逸出、K 的渗透作用等来进行造孔; 而外部改善则是丰富其表面含氧官能团, 使其具有更加稳定的双电层结构<sup>[1]</sup>。

由图5可以看出, 随着 KOH 浓度的升高, 在低

频区域,半圆弧的直径逐渐减小,当 KOH 浓度为 15 mol/L 时,其半径最小,说明电极及溶液的传质阻抗越小;当浓度继续增大时,其半圆弧直径有所升高,但变化不是很大,这是由于活化过度产生了许多大孔,使得 CBCF 的阻抗升高导致的;在中频区域,其 45° 所对应的圆弧代表离子在空隙中的扩散阻抗,其与材料的性质与孔结构、表面官能团组成密切相关;在低频区域,圆弧越接近垂直于横轴,表明其电容特性越来越好<sup>[8,19-20]</sup>。

## 2.6 电化学技术处理氰化废水

以 CBCF 为主电极,活性炭为粒子电极,在三维体系中处理氰化废水 50 mL。当处理电压分别为 2 V 与 4 V、处理时间为 5 h、极间距为 10 mm、活性炭粒子质量为 2 g 时,实验结果如表 5 所示。

表 5 不同电压对废水中各离子去除率的影响

电压/V	去除率/%				
	CN <sub>T</sub>	Cu	Zn	CN <sup>-</sup>	SCN <sup>-</sup>
2	65.57	66.23	67.12	80.14	65.14
4	94.14	94.53	98.14	98.55	93.13

由表 5 可以看出,2 V 条件下,体系主要以电吸附与富集沉淀为主,游离氰的去除率最高为 80.14%;当电压为 4 V 时,体系以电沉积为主,游离氰、总氰、SCN<sup>-</sup>、Cu、Zn 等离子去除率均高达 94% 以上。

## 3 结论

(1) 采用 KOH 浸渍法可有效改善煤基电极材料的表面结构及吸附性能。随着 KOH 浓度的升高,CBCF 的收率、抗压强度逐渐减小,而碘吸附值逐渐增大;同时,煤基电极材料表面微孔数量和中孔数量快速增加,循环伏安曲线的面积逐渐增大,而体系的传质阻抗则逐渐减小。

(2) 当 KOH 浓度为 15 mol/L 时,煤基电极材料的碘吸附值为 782.32 mg/g,比表面积为 412 m<sup>2</sup>/g,总孔容为 0.213 cm<sup>3</sup>/g,微孔孔容为 0.179 cm<sup>3</sup>/g,中孔孔容为 0.034 cm<sup>3</sup>/g,微孔率高达 84.04%。

(3) 以浓度为 15 mol/L KOH 活化后的 CBCF 为主电极,采用三维体系处理氰化废水。当电压为 2 V 时,体系主要以电吸附与富集沉淀为主,游离氰的去除率最高为 80.14%;而当电压为 4 V 时,体系以电沉积为主,游离氰、总氰、SCN<sup>-</sup>、Cu、Zn 等离子

的去除率均高达 94% 以上。

## 参考文献

- [1] 姚迪,宋永辉,张珊,等.KOH 添加量对煤基电极材料结构与性能的影响[J].煤炭转化,2017,40(6):41-47.
- [2] 何沛,刘志华,向能军,等.KOH 活化法制备活性炭及其应用研究[J].云南民族大学学报(自然科学版),2017,26(3):202-205.
- [3] 蒋绍阶,马丹丹,盛贵尚,等.KOH 改性活性炭涂层电极的电容去离子性能研究[J].工业水处理,2015,35(9):53-56.
- [4] Li Shijie, Han Kuihua, Li Jinxiao, et al. Preparation and characterization of super activated carbon produced from gulfweed by KOH activation [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2017, (243):291-300.
- [5] Hsu L Y, Teng H. Influence of different chemical reagents on the preparation of activated carbons from bituminous coal [J]. Fuel Processing Technology, 2000, 64(1-3):155-166.
- [6] 邢宝林,李龙,马爱玲,等.微波法煤基活性炭的制备及其电化学性能研究[J].材料导报,2013,27(18):133-136.
- [7] 宋永辉,李延霞,史军伟,等.煤基成型活性炭活化实验研究及性能表征[J].材料导报,2014,28(10):25-28.
- [8] 马巧娜.陕北低变质粉煤共热解特性及机理研究[D].西安:西安建筑科技大学,2017.
- [9] 张珊,宋永辉,姚迪,等.硝酸改性对煤基电极材料结构及吸附性能的影响[J].煤炭科学技术,2017,45(3):201-206.
- [10] 谌伦建,邢宝林,马亚芬,等.氨解改性煤基活性炭电极材料的电化学性能[J].中国矿业大学学报,2013,42(3):454-460.
- [11] 马亚芬,谌伦建,张传祥,等.煤基活性炭电极材料的改性方法研究现状[J].材料导报,2011,25(17):42-45.
- [12] 宋永辉,田慧,李延霞,等.硝酸浓度对煤基电极材料结构与性能的影响[J].煤炭转化,2015,38(4):84-88.
- [13] 张军,解强,李兰亭.煤质活性炭脱灰工艺的研究进展[J].煤化工,2007,35(2):20-23.
- [14] 岳晓明,吴雅俊,张双全,等.物理化学两步活化法制备煤基活性炭电极材料[J].中国矿业大学学报,2017,46(4):888-894.
- [15] 田宇红,兰新哲,周军,等.微波辐射-KOH 活化兰炭粉制备活性炭[J].化学工程,2010,38(10):225-228.
- [16] Xue Ruisheng, Shen Zengmin. Formation of graphite-potassium intercalation compounds during activation of MCMB with KOH [J]. Carbon, 2003, 41:1851-1864.
- [17] 马承愚,毛宇,徐鹏飞,等.KOH/NaOH 活化法辣椒秸秆制备高表面积活性炭与表征[J].功能材料,2013,44(5):704-708.
- [18] 王秀芳,张会平,陈焕钦.KOH 活化法高比表面积竹质活性炭的制备与表征[J].功能材料,2006,37(4):675-679.
- [19] 陈健军.活化工艺对 PAN 基活性碳纤维结构和性能的影响[D].北京:北京化工大学,2017.
- [20] 邢宝林,谌伦建,张传祥,等.KOH 活化法制备褐煤基活性炭的活化机理研究[J].中国矿业大学学报,2014,43(6):1038-1045. ■