

## 改性活性炭对氨气吸附性能研究



SHENG Li-li

盛丽丽, 唐颖, 尹魏能, 陆峥峥, 崔群\*, 陈海军, 王海燕, 姚虎卿

(南京工业大学化学化工学院, 江苏 南京 210009)

**摘 要:** 对活性炭进行改性, 增加其表面酸性基团含量, 提高活性炭对氨(NH<sub>3</sub>)的吸附量, 以强化活性炭-NH<sub>3</sub> 工质对的吸附制冷过程。筛选了活性炭改性试剂, 考察改性工艺条件对表面基团含量的影响; 用红外光谱和扫描电镜对改性前后活性炭进行表征; 测定活性炭对 NH<sub>3</sub> 吸附量。结果表明: HNO<sub>3</sub> 改性可显著增加活性炭表面酸性基团含量; HNO<sub>3</sub> 改性活性炭较为适宜条件为: HNO<sub>3</sub> 浓度 4 mol/L, 温度 20 ℃, 时间 12 h; 改性后活性炭表面酸性基团含量提高 3.5 倍, 碘值降低 9.2%, 对 NH<sub>3</sub> 吸附量提高了 36.98%。

**关键词:** 活性炭; 吸附; 氨; 表面基团

中图分类号: TQ424.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2010)05-0035-05

### Study on Adsorption Properties of Modified Activated Carbon on NH<sub>3</sub>

SHENG Li-li, TANG Ying, YIN Wei-neng, LU Zheng-zheng, CUI Qun,  
CHEN Hai-jun, WANG Hai-yan, YAO Hu-qing

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

**Abstract:** Modification of activated carbon could increase the content of surface acid functional groups and NH<sub>3</sub> adsorption capacity, which would strengthen adsorption refrigeration process using activated carbon-NH<sub>3</sub> working pairs. Modification reagents were screened out. The effects of modification conditions on the content of superficial groups were investigated. Superficial microstructure of modified activated carbon was analyzed by FT-IR and SEM. Adsorption capacity of NH<sub>3</sub> on activated carbon was measured. The results show that nitric acid modification can obviously increase surface acid functional groups of activated carbon. The feasible modification conditions are: concentration of nitric acid 4 mol/L, temperature 20 ℃, modification time 12 h. Compared to the original sample, the acidic functional groups content of activated carbon increased 3.5 times, adsorption capacity for NH<sub>3</sub> increased 36.98% while iodine value decreased 9.20% after nitric acid modification.

**Key words:** activated carbon; adsorption; NH<sub>3</sub>; functional groups

活性炭是吸附制冷领域使用最广泛的吸附剂之一, 活性炭可与 NH<sub>3</sub>、CH<sub>3</sub>OH 和 CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH 组成吸附制冷工质对<sup>[1-3]</sup>。其中, 活性炭-NH<sub>3</sub> 工质对的吸附制冷系统操作压力为 0.25~1.65 MPa, 避免了其它吸附工质对需要在真空条件下运行, 致使系统性能不稳定的问题, 有利于提高系统效率、缩小设备体积。活性炭-NH<sub>3</sub> 被认为是最具有应用前景的吸附制冷工质对。活性炭种类繁多, 性能差异较大, 筛选或改性获得具有较大吸附 NH<sub>3</sub> 量的活性炭, 对于提高吸附制冷系统效率至关重要。目前, 在吸附制冷领域有关活性炭改性的研究较为缺乏。关于吸附 NH<sub>3</sub> 的活性炭改性研究<sup>[4-7]</sup>, 大多针对空气中 NH<sub>3</sub> 污染治理过程, 如: 傅成诚等<sup>[8]</sup>用柠檬酸改性活性炭, 增加活性炭表面酸性基团含量, 改性后活性炭对 NH<sub>3</sub> 的平均净化率提高 36.2%; Shan 等<sup>[9]</sup>研究了 HNO<sub>3</sub> 和 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 改性活性炭的吸附 NH<sub>3</sub> 性能; Park 等<sup>[10]</sup>用臭氧改性活性炭, 使其对 NH<sub>3</sub> 的去除率提高 66%; Huang 等<sup>[11]</sup>对比了 HNO<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 CH<sub>3</sub>COOH 对活性炭表面改性效果。作者对活性炭改性试剂进行筛选, 考察改性工艺条件及其对活性炭表面基团种类和含量的影响, 测定活性炭改性前后碘值的变化和吸附 NH<sub>3</sub> 量, 用红外

收稿日期: 2010-02-03

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20876074)

作者简介: 盛丽丽(1986-), 女, 江苏连云港人, 硕士生, 研究方向为吸附制冷

\* 通讯作者: 崔群, 教授, 研究领域为吸附分离及应用; E-mail: cuiqun@njut.edu.cn.

光谱和扫描电镜对活性炭进行表征。为吸附制冷用活性炭筛选或制备提供基础研究。

## 1 实验

### 1.1 主要原料和试剂

椰壳活性炭,南京木林森炭业有限公司,碘值 1 550 mg/g,粒度为 0.15~0.3 mm。实验所用试剂均为分析纯。

### 1.2 活性炭表面改性

采用浸渍法对活性炭进行表面改性,具体步骤为:称取一定量的活性炭,加入 100 mL 改性试剂( $\text{HNO}_3$ 、 $\text{HCl}$  或  $\text{H}_2\text{O}_2$ ),在一定温度下,浸渍一定时间;用去离子水洗涤至中性;在 105 °C 下烘干,备用。

### 1.3 活性炭碘值和表面基团含量测定

采用《木质活性炭试验方法 碘吸附值的测定》(GB/T 12496.8 - 1999)测定活性炭碘值。用 Boehm 滴定法<sup>[12]</sup>测定活性炭表面酸性含氧基团和碱性基团含量。

### 1.4 活性炭表征

用 Thermo Nicolet 型傅立叶变换红外光谱仪测定活性炭表面基团,扫描范围 400~4000  $\text{cm}^{-1}$ ,扫描次数 32 次,分辨率 4  $\text{cm}^{-1}$ 。通过 FEI 公司 QUANTA 200 扫描电镜观察活性炭改性前后的表面形貌。

### 1.5 活性炭对 $\text{NH}_3$ 的吸附量测定

采用重量法建立活性炭对  $\text{NH}_3$  吸附量测定装置,具体流程如图 1 所示。

主要测定步骤:首先称取空吸附柱质量( $m_0$ ),将经过活化处理的活性炭装入吸附柱,再称取装有活性炭的吸附柱质量( $m_1$ );安装好吸附柱后,对系统抽真空、脱气;充入适量  $\text{NH}_3$ ,进行吸附;吸附饱和后,取下吸附柱称质量( $m_2$ )。按下式计算吸附量( $q$ , kg/kg)。

$$q = \frac{m_2 - m_1}{m_1 - m_0}$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 改性试剂的筛选

活性炭表面存在以羧基、内酯基和酚羟基等形式的酸性含氧官能团,以及吡喃酮结构为主的碱性基团。用氧化性试剂或酸性试剂对活性炭进行表面改性,可增加表面酸性含氧基团含量,以提高活性炭对  $\text{NH}_3$  的吸附能力。

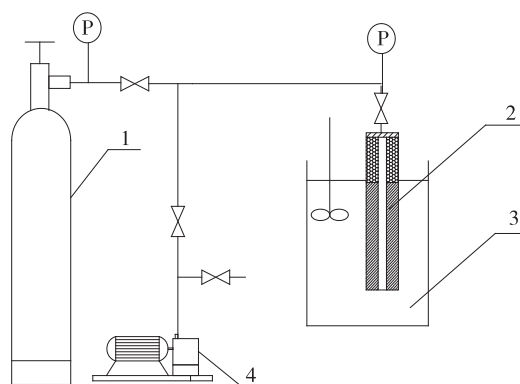
分别用 10% (质量分数)  $\text{HNO}_3$ 、 $\text{HCl}$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  对活性炭(AC)进行表面改性,浸渍温度 20 °C,浸渍时间 12 h,通过 Boehm 滴定分析不同改性试剂处理后活性炭(AC- $\text{HNO}_3$ 、AC- $\text{HCl}$  和 AC- $\text{H}_2\text{O}_2$ )表面基团含量的变化,结果如表 1 所示。

表 1 不同试剂改性后活性炭的表面基团含量

Table 1 Content of surface groups of activated carbons modified by different reagents

mmol/g

活性炭类型 activated carbon types	羧基 carboxyl	内酯基 inner ester group	酚羟基 phenolic hydroxyl	总酸性基团 total acidic group	碱性基团 alkalinic group
AC	0.02	0.06	0.10	0.18	0.53
AC- $\text{HNO}_3$	0.29	0.05	0.44	0.77	0.16
AC- $\text{HCl}$	0.22	0.10	0.09	0.41	0.19
AC- $\text{H}_2\text{O}_2$	0.01	0.03	0.25	0.30	0.60



1.  $\text{NH}_3$  钢瓶  $\text{NH}_3$  cylinder; 2. 吸附柱 adsorption column;  
3. 恒温水浴 thermostatic water bath; 4. 真空泵 vacuum pump

图 1 吸附量测定装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental set-up

由表1可见:经 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{HCl}$ 和 $\text{H}_2\text{O}_2$ 改性后,活性炭表面总酸性基团含量分别增加328%、128%和67%。其中, $\text{HNO}_3$ 改性活性炭的表面羧基和酚羟基含量分别是改性前的14.5倍和4.4倍,明显高于 $\text{HCl}$ 和 $\text{H}_2\text{O}_2$ 改性活性炭;内酯基含量变化不明显。因此,选取 $\text{HNO}_3$ 为活性炭改性试剂。

## 2.2 $\text{HNO}_3$ 改性活性炭工艺条件

以 $\text{HNO}_3$ 为活性炭改性处理试剂,进一步考察浸渍温度、浸渍时间和 $\text{HNO}_3$ 浓度对活性炭表面基团含量和碘值的影响,以确定合适的改性工艺条件。

**2.2.1 浸渍温度** 在 $\text{HNO}_3$ 浓度为6 mol/L、浸渍时间12 h的条件下,分别测定了不同浸渍温度时 $\text{HNO}_3$ 改性活性炭(AC-20、AC-35、AC-65和AC-80)的表面基团含量和碘值,结果列于表2。

由表2可知:在20℃下,改性活性炭表面羧基含量为0.34 mmol/g,是未改性活性炭的17倍,活性炭表面总酸性基团提高333%,碱性基团降低77%,活性炭碘值降低9.6%;当 $\text{HNO}_3$ 改性温度从20℃提高到80℃,活性炭表面羧基含量、总酸性基团含量和碱性基团分别增加62%、44%和133%,活性炭碘值降低约12%。可见,改性活性炭使其表面总酸性基团含量显著增加,同时活性炭碘值降低明显。综合考虑活性炭的碘值、表面酸性和碱性基团含量变化,选取 $\text{HNO}_3$ 改性(浸渍)温度为20℃(接近环境温度)。

**2.2.2 浸渍时间** 在浸渍温度20℃和 $\text{HNO}_3$ 浓度6 mol/L的条件下,测定经过不同浸渍时间改性的活性炭表面基团含量和碘值,结果亦列于表2。

由表中可见:随着浸渍时间的延长,活性炭表面羧基和总酸性基团含量逐渐增加,碱性基团含量逐渐减小。当浸渍时间超过12 h后,酸性和碱性基团含量变化不大;浸渍时间24 h时活性炭表面总酸性基团含量比浸渍时间为12 h时仅提高2.56%,碱性基团含量降低8.33%。 $\text{HNO}_3$ 浸渍时间对改性活性炭的碘值影响不大。因此,选取 $\text{HNO}_3$ 改性活性炭的浸渍时间为12 h。

**2.2.3  $\text{HNO}_3$  浓度** 在浸渍温度20℃和浸渍时间12 h条件下,测定经过不同 $\text{HNO}_3$ 浓度改性的活性炭表面基团含量和碘值,结果同样列于表2。

由表中可以看出: $\text{HNO}_3$ 浓度对活性炭的表面改性影响比较显著。当 $\text{HNO}_3$ 浓度低于4 mol/L时,随着 $\text{HNO}_3$ 浓度的增加,活性炭表面羧基和总酸性基团含量逐渐增加,碱性基团含量逐渐减小;当 $\text{HNO}_3$ 浓度为6 mol/L时,活性炭表面的酸性基团含量略有减小,碱性基团含量略有增加,这与文献[13]结果一致。 $\text{HNO}_3$ 浓度对改性的活性炭碘值的影响不如温度显著,提高 $\text{HNO}_3$ 浓度,活性炭碘值有所降低。因此,选取改性活性炭的 $\text{HNO}_3$ 浓度为4 mol/L。

表2 不同硝酸改性条件改性后活性炭表面基团含量及碘值

Table 2 Content of surface groups and iodine value of activated carbon modified under different conditions with  $\text{HNO}_3$

改性条件 modifying conditions	羧基/(mmol·g <sup>-1</sup> ) carboxyl	总酸性基团/(mmol·g <sup>-1</sup> ) total acidic group	碱性基团/(mmol·g <sup>-1</sup> ) alkalinic group	碘值/(mg·g <sup>-1</sup> ) iodine value
对照 control	0.02	0.18	0.53	1507
温度/℃ temperature	20	0.34	0.78	1362
	35	0.35	0.87	1253
	65	0.52	1.06	1203
	80	0.55	1.12	1200
时间/h time	6	0.29	0.65	1362
	12	0.34	0.78	1360
	24	0.40	0.80	1350
$\text{HNO}_3$ 浓度/(mol·L <sup>-1</sup> ) $\text{HNO}_3$ concn.	1	0.12	0.45	1381
	2	0.39	0.73	1375
	4	0.42	0.81	1369
	6	0.34	0.78	1362

综上所述, $\text{HNO}_3$ 改性活性炭较适宜的工艺条件为: $\text{HNO}_3$ 浓度4 mol/L,浸渍温度20℃,浸渍时间12 h。在该条件下,活性炭表面羧基含量为0.42 mmol/g,总酸性基团含量为0.81 mmol/g,分别比未改性活性炭提高20倍和3.5倍,碘值降低9.2%。

### 2.3 改性活性炭表征

为了表征  $\text{HNO}_3$  改性后活性炭结构,对改性后的活性炭进行了 IR 分析和扫描电镜(SEM)分析。结果见图2和图3。

由图2可见:未改性活性炭在  $1120$  和  $1570\text{ cm}^{-1}$  处有两个振动峰,分别对应内酯基和羧基的振动峰。改性活性炭的内酯基和羧基振动峰面积增加,且随着  $\text{HNO}_3$  浓度提高,增加愈显著,尤其是在  $1570\text{ cm}^{-1}$  处羧基的振动峰面积增加更加明显,这与 Boehm 滴定分析结果一致。

由图3可见:用  $1\text{ mol/L}$   $\text{HNO}_3$  改性的活性炭比未改性的活性炭表面呈现出更多的小孔,同时出现少量较大的孔;  $4$  和  $6\text{ mol/L}$   $\text{HNO}_3$  改性的活性炭表面出现坑状的孔,且后者大于前者。这是由于对活性炭进行  $\text{HNO}_3$  改性,除了在其表面形成一些含氧基团外,同时除去活性炭表面的一些杂质元素或离子,有一定的清洗作用,从而形成一些小孔,使得孔道更为清晰可见。随着  $\text{HNO}_3$  浓度的提高,侵蚀掉活性炭部分表面成分,较薄的孔壁被破坏,孔壁发生坍塌而呈现出坑状孔,  $4\text{ mol/L}$   $\text{HNO}_3$  改性活性炭的表面孔的大小均匀。  $6\text{ mol/L}$  的  $\text{HNO}_3$  改性活性炭表面的坑状孔比  $4\text{ mol/L}$  的大、且深。这也导致部分微小孔道消失,表现在活性炭的碘值有所降低。故认为采用  $\text{HNO}_3$  改性活性炭时  $\text{HNO}_3$  的浓度应低于  $6\text{ mol/L}$ 。

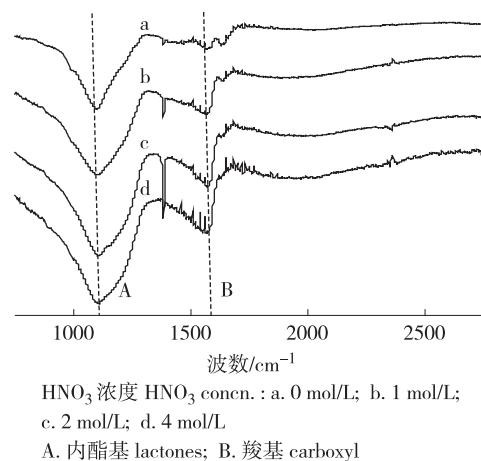


图2 不同浓度  $\text{HNO}_3$  改性的活性炭红外图谱  
Fig.2 IR spectra of activated carbon modified with different  $\text{HNO}_3$  concn.

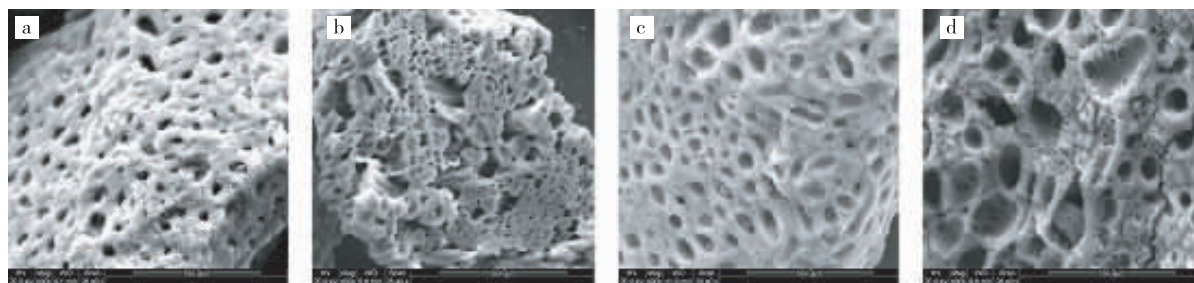


图3  $\text{HNO}_3$  改性活性炭的 SEM 图

Fig.3 SEM images of activated carbon modified with  $\text{HNO}_3$

### 2.4 改性活性炭对 $\text{NH}_3$ 的吸附

为了考察改性活性炭对  $\text{NH}_3$  吸附性能,用重量法测定不同浓度  $\text{HNO}_3$  改性活性炭对  $\text{NH}_3$  的吸附量( $q$ ,  $\text{kg/kg}$ ),以对比分析不同浓度  $\text{HNO}_3$  的改性效果(吸附压力  $0.08\text{ MPa}$ , 吸附温度  $30\text{ }^\circ\text{C}$ ),结果如图4所示。

从图4可见:随着  $\text{HNO}_3$  浓度的增加,改性活性炭对  $\text{NH}_3$  的吸附量先增加后减小。  $4\text{ mol/L}$   $\text{HNO}_3$  改性的活性炭对  $\text{NH}_3$  的吸附量最大,比未改性活性炭提高  $36.98\%$ ; 当  $\text{HNO}_3$  浓度增加到  $6\text{ mol/L}$  时,改性活性炭对  $\text{NH}_3$  的吸附量降低。这与改性活性炭表面酸性基团含量的变化规律一致,活性炭表面的酸性基团含量增加,即活性炭表面的极性增强,对极性物质  $\text{NH}_3$  的吸附量增大。然而,活性炭对氨的吸附性能受活性炭表面特性和孔结构影响,虽然  $4\text{ mol/L}$   $\text{HNO}_3$  改性后活性炭的酸性官能团含量提高  $3.5$  倍,但其碘值较原样相比下降了  $9.2\%$ ,因而对氨的吸附量并没有相

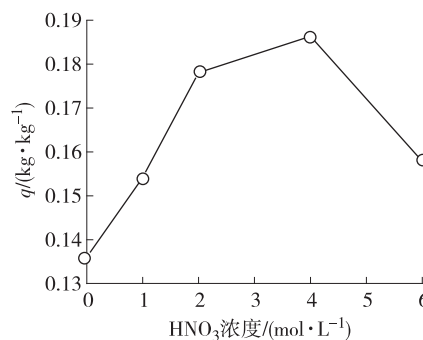


图4 不同浓度  $\text{HNO}_3$  改性的活性炭对  $\text{NH}_3$  吸附量

Fig.4 Adsorption of  $\text{NH}_3$  on activated carbon modified with different  $\text{HNO}_3$  concn.

应提高3.5倍。

由此可见:用4 mol/L HNO<sub>3</sub> 改性活性炭,不破坏活性炭孔结构,增加表面酸性基团含量,可以显著提高对NH<sub>3</sub>的吸附能力。

### 3 结论

**3.1** HNO<sub>3</sub> 改性活性炭使其表面总酸性基团含量增加,有利于提高活性炭对NH<sub>3</sub>的吸附能力;当改性活性炭表面总酸性基团含量比未改性活性炭提高3.5倍时,改性活性炭对NH<sub>3</sub>的吸附量增加36.98%。

**3.2** HNO<sub>3</sub> 改性活性炭较适宜条件为:浸渍温度20℃,浸渍时间12h,HNO<sub>3</sub>浓度4 mol/L。在该条件下用HNO<sub>3</sub> 改性活性炭,不破坏活性炭孔结构,碘值变化不大。这对于研制适合于吸附制冷特点的高效工质对有指导意义。

#### 参考文献:

- [1] 王丽伟,吴静怡,王如竹,等. 活性炭-甲醇吸附制冰机的循环特性分析[J]. 工程热物理学报,2004,25(2):208-210.
- [2] CUI Qun,TAO Gang,CHEN Hai-jun, et al. Environmentally benign working pairs for adsorption refrigeration[J]. International Journal of Energy,2005,30(2/3/4):261-271.
- [3] TAMAINOT-TELTO Z,METCALF S J,CRITOPH R E. Carbon-ammonia pairs for adsorption refrigeration applications; Ice making, air conditioning and heat pumping[J]. International Journal of Refrigeration,2009,32(6):1212-1229.
- [4] 张丽丹,赵晓鹏,马群,等. 改性活性炭对苯废气吸附性能的研究[J]. 新型炭材料,2002,17(2):41-44.
- [5] 汤进华,梁晓烽,龙东辉. 活性炭孔结构和表面基团对吸附甲醛性能影响[J]. 炭素技术,2007,26(3):21-25.
- [6] PRZEPIORSKI J,SKRODZEWICZ M,MORAWSKI A W. High temperature ammonia treatment of activated carbon for enhancement of CO<sub>2</sub> adsorption[J]. Applied Surface Science,2004,225(1/2/3/4):235-242.
- [7] 李玉雪,张永春. 改性活性炭脱除二氧化碳中的微量苯[J]. 化工学报,2009,60(6):1494-1499.
- [8] 傅成诚,梅凡民,周亮. 柠檬酸改性对活性炭吸附氨气的研究[J]. 黑龙江科技信息,2008(34):46.
- [9] SHAN Xiao-mei,ZHU Shu-quan,ZHANG Wen-hui. Effect of surface modification of activated carbon on its adsorption capacity for NH<sub>3</sub>[J]. Journal of China University of Mining and Technology,2008,18(2):261-274.
- [10] PARK S J,JIN S Y. Effect of ozone treatment on ammonia removal of activated carbons[J]. Journal of Colloid and Interface Science,2005,286(1):417-419.
- [11] HUANG Chen-chia,LI Hong-song,CHEN Chien-hung. Effect of surface acidic oxides of activated carbon on adsorption of ammonia[J]. Journal of Hazardous Materials,2008,159(2/3):523-527.
- [12] BOEHM H P. Surface oxides on carbon and their analysis; A critical assessment[J]. Carbon,2002,40(2):145-149.
- [13] 单晓梅,朱书全,张文辉,等. 氧化法改性煤基活性炭和椰壳活性炭的研究[J]. 中国矿业大学学报,2003,32(6):1-5.

## 本刊信息

### 《林产化学与工业》杂志被评为中文核心期刊

《中文核心期刊要目总览》2008年版(即第五版)已出版发行,《林产化学与工业》杂志被评定为化学工业类的纤维素的化学加工工业类(TQ35)中文核心期刊(详见《中文核心期刊要目总览》2008年版P96页)。

在此对长期以来关心和支持本刊发展的专家、作者、读者及社会各界人士表示衷心感谢!