活性炭的双氧水表面改性及其吸附二氧化硫性能研究

杨森,赵耀辉,徐淑权,杨欢

(西南技术工程研究所,重庆 400039)

摘要:目的 制备武器装备贮存微环境用单组分的二氧化硫吸附材料。方法 采用双氧水对椰壳活性炭进 行表面改性,研究改性活性炭孔隙结构、表面化学性质的变化及其对二氧化硫吸附性能的影响。结果 活 性炭存在微孔和中孔,改性后活性炭比表面积略有增加,平均孔径减小。双氧水与活性炭反应起到刻蚀 作用,在活性炭表面产生了纳米尺度的网孔结构,降低了活性炭表面碳微晶有序程度,同时双氧水与活 性炭反应时起到了氧化作用,提升了活性炭表面氧元素和含氧官能团含量。体积分数为 20%的双氧水改 性活性炭的吸附容量最高,达到 154.15 mg/g,约为改性前的 5 倍。结论 双氧水对活性炭经表面改性后, 产生了纳米尺度的孔隙,并提升了活性炭表面含氧官能团,在两者协同作用下显著提升活性炭对 SO₂ 吸附性能,具有良好的装备应用前景。 关键词:椰壳活性炭;双氧水;吸附;二氧化硫;表面改性

中图分类号: TQ424.1 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2023)07-0046-08 DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2023.07.006

Surface Modification of Activated Carbon with Hydrogen Peroxide and Its Adsorption Performance for Sulfur Dioxide

YANG Sen, ZHAO Yao-hui, XU Shu-quan, YANG Huan

(Southwest Institute of Technology and Engineering, Chongqing 400039, China)

ABSTRACT: The work aims to prepare single component sulfur dioxide adsorbent for storage microenvironment of weapons and equipment. Hydrogen peroxide was used to modify the surface of activated carbon. The porous structure and the change of surface chemical property of modified activated carbon were investigated and the adsorption performance for sulfur dioxide was also studied. Activated carbon had micropores and mesopores. After surface modification, the specific surface area increased and the average pore diameter decreased. Hydrogen peroxide reacted with activated carbon, resulting in etching, which generated nano-scale pore structure on the surface of activated carbon and reduced the order degree of carbon microcrystalline on the surface of activated carbon. At the same time, hydrogen peroxide reacted with activated carbon to play an oxidation role, which improved the content of oxygen elements and oxygen-containing functional groups on the surface of activated carbon. The activated carbon with surface modified by hydrogen peroxide generates nano-scale pores and improves the oxygen-containing functional groups. Under the synergistic effect of nano-scale pores and oxygen-containing functional groups. Under the synergistic effect of nano-scale pores and oxygen-containing functional groups. Under the synergistic effect of nano-scale pores and oxygen-containing functional groups. Under the synergistic effect of nano-scale pores and oxygen-containing functional groups.

KEY WORDS: coconut shell activated carbon; hydrogen peroxide; adsorption; sulfur dioxide; surface modification

导弹、战斗部、火炸药等武器装备具有贮存周期 长、使用次数少等特点,贮存状态是其平时最基本的 状态^[1]。在贮存微环境中,二氧化硫(SO₂)等酸性 气体和水蒸气会对产品造成不可逆的腐蚀性破坏^[2]。 目前,通过高效吸湿材料和发泡材料形成了武器装备 贮存微环境的防潮、可靠缓冲防护控制技术^[3],但是 针对长贮微环境中的 SO₂等酸性腐蚀气氛的高效吸 收/吸附技术报道较少。高浓度 SO₂的吸收/吸附在工 业尾气处理领域已经广泛应用,开发了湿法、干法、 半干法脱硫等成熟技术^[4],干法脱硫所使用的材料包 括活性炭、活性炭纤维、分子筛等吸附材料,其中活 性炭具有来源广、成本低,长期使用性能好等优点, 被广泛应用于水处理,空气净化等领域^[5-7]。

普通活性炭吸附容量低,吸附速率慢,难以满足 武器装备苛刻的长贮微环境对 SO₂等酸性腐蚀气氛 的控制要求,故需要对其进行改性。目前,已有研究 通过硝酸锌、硝酸镍、高锰酸钾等金属盐制备了负载 型活性炭,提升了其对 SO₂的吸附性能^[8-9],但是多 组分的金属盐负载活性炭与武器装备接触会导致电 化学腐蚀等次生问题。为了制备武器装备长贮微环境 用 SO₂吸附材料,本文采用双氧水(H₂O₂)对椰壳活 性炭进行表面改性,制备单组分的高效吸附材料,着 重探讨改性活性炭表面微观结构和化学性质变化及 其对 SO₂吸附途径的影响。

1 实验

1.1 实验原料与仪器

主要原料:椰壳活性炭,福建鑫森炭业有限公司;体积分数为30%为双氧水,AR级,重庆川东化工(集团)有限公司。

主要仪器:超声波清洗仪,JP-020型,深圳市 洁盟清洗设备有限公司;全自动比表面积及孔隙度分 析仪(BET),ASAP2460型号,美国麦克默瑞提克有 限公司;X射线衍射仪(XRD),SmartLab型,日本 理学公司;扫描电子显微镜--能谱仪(SEM-EDS), Quanta 400 FEG型,美国 FEI 公司;傅里叶变换红外 光谱仪(FTIR),Nicolet iS5型,美国赛默飞公司;X 射线光电子能谱仪(XPS),Escalab 250Xi型,美国 赛默飞公司。

1.2 改性活性炭制备

将椰壳活性炭用去离子水清洗过滤后放入烘箱, 在 95 ℃下活化 10 h,样品记为 AC。配制体积分数分 别为 5%、10%、15%、20%、25%的 H₂O₂溶液,将 25 g活性炭加入到 100 mL 的 H₂O₂溶液中进行反应改 性,反应时超声(频率为 40 kHz)辅助 30 min,浸 渍反应 20 h 后滤去溶液。将改性后活性炭放入烘箱, 在 95 ℃下活化 10 h,不同体积分数 H₂O₂制备的改性 活性炭分别记为 AC-5%、AC-10%、AC-15%、 AC-20%、AC-25%。

1.3 样品表征

采用全自动比表面积及孔隙度分析仪对样品孔 隙结构进行表征,测试气体为氮气。采用 X 射线衍 射仪对样品进行表征,测试波长 λ=0.154 06 nm,管电 压为 40 kV,管电流为 30 mA,扫描速率为 10(°)/min。 采用扫描电子显微镜-能谱仪对活性炭进行微观形貌 观察和元素含量测试,加速电压为 20 kV。采用傅里 叶变换红外光谱仪和 X 射线光电子能谱仪对样品表 面化学性质进行表征。

1.4 吸附性能测试

 SO_2 的吸附性能通过图 1 所示的系统进行测试, SO_2 气体流量为 2 L/min, 浓度 1 000×10⁻⁶。



图 1 实验装置 Fig.1 Experimental device

吸附穿透谷重和	₹据式(Ⅰ)计算得¦	Цo
$q = \sum_{i=1}^{n} \int_{t_{i-1}}^{t_i} \left[\frac{(C_0 Q)}{1 + 1} \right]^{t_i}$	$\frac{-C_i Q) \cdot M \cdot 10^3}{m \cdot 22.4}] \mathrm{d}t$	(1)

式中: q 为气体吸附量, mg/g; C 为吸附气体实 时浓度; Q 为气体流量, L/min; M 为吸附气体相对 分子质量; m 为吸附材料使用量, g; t 为吸附时间, min。

2 结果与分析

2.1 H₂O₂ 改性对活性炭孔隙结构的影响

改性前后活性炭对氮气的等温吸附--脱附曲线和 孔径分布如图 2 所示,孔隙参数如表 1 所示。从图 2a 中可以看出,活性炭在低压区吸附量急剧增加, 这是由于活性炭微孔相邻壁面势能相互叠加所致。随 着压力增大,吸附量增加趋于平缓,当 *P*/*P*₀大于 0.4 后,出现较明显的回滞环,说明活性炭孔隙结构不均 匀,除微孔之外,同时存在中孔^[10]。从图 2b 可以看 出,改性前后活性炭孔径主要分布在 0~3 nm,经 H₂O₂ 改性后活性炭表面产生了极微孔^[11],导致平均 孔径降低,比表面积增加。



图 2 改性前后活性炭孔隙结构 Fig.2 Pore structures of AC and modified AC

表 1	改性前后比表面积和平均孔径
Tab.1	Specific surface area and average
pore	diameter of AC and modified AC

样品	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	平均孔径/nm
AC	1 403	2.088
AC-5%	1 455	2.004
AC-20%	1 471	1.971

图 3 为改性前后活性炭的 XRD 图谱。从图 3 中 可知,在 24°和 43°附近有 2 个较大的弥散峰,这 2 个峰分别为碳微晶中(002)和(101)晶面特征峰, 说明椰壳活性炭主要由无定形碳组成^[12-13]。经 H₂O₂ 改性后活性炭在 24°和 43°附近的衍射峰强度显著降 低,峰的半高宽变大,这说明 H₂O₂ 与活性炭表面碳 层发生反应,使其表面碳微晶结构受到破坏,有序程 度降低。



图 3 改性前后活性炭的 XRD 谱图 Fig.3 XRD patterns of AC and modified AC

图 4 为改性前后活性炭的微观形貌照片。从 图 4 中可以看出,活性炭表面呈现发达的孔隙结 构,改性前活性炭表面相对平整光滑。与改性前 相比,经体积分数为 5%的 H₂O₂改性后活性炭表 面变得粗糙,呈现纳米尺度的凹凸结构;而经体 积分数为 20%的 H₂O₂改性后活性炭表面变化更加 明显。从图 4f 中可看出,改性后活性炭表面产生 纳米尺度的网孔结构,这是由于 H₂O₂与活性炭表 面碳层发生化学反应,产生了刻蚀效应^[14],导致 其表层碳微晶结构受到破坏,从而导致活性炭比 表面积增加。

2.2 H₂O₂ 改性对活性炭表面化学性质的 影响

图 5 给出了改性前后活性炭 EDS 面扫图和点扫 图。从图 5 中可以看出,改性前活性炭表面以碳和氧 元素为主,其中碳元素质量分数为 95.52%,氧元素 质量分数为 4.04%,其余为 Si 等杂质元素。经 H₂O₂ 改性后,未引入其他元素,其中碳元素含量下降,氧 元素含量显著增加,这说明 H₂O₂与活性炭表层反应 后,改变了活性炭表面化学性质,增加其表面含氧官 能团含量。

改性前后活性炭的 FTIR 图谱如图 6 所示。图 6 中 2 900 cm⁻¹和 2 860 cm⁻¹附近为 C-H的伸缩振动, 1 570 cm⁻¹附近为 C=C 骨架振动。改性前后的样品 在 1 720 cm⁻¹和 1 740 cm⁻¹均呈现 C=O 伸缩振动峰, 但改性后的活性炭在 1 380 cm⁻¹出现了 O=C-O 的 伸缩振动峰^[15-16],在 1 100 cm⁻¹出现 C-O-C 的伸 缩振动峰。这说明 H₂O₂与活性炭表面反应后改变了 含氧官能团种类,产生了酯基、酸酐、羰基等含氧 官能团。







图 7 为改性前后活性炭的 XPS 全谱图。从图 7 可知,在 285 eV 和 533 eV 附近为活性炭的 C1s 和 O1s 峰。活性炭表面以碳元素和氧元素为主,经 H₂O₂改性后活性炭表面碳元素含量下降,氧元素含量由 4.13%提升至 5.57%,变化趋势与 EDS 表征结果一致。

为定量地分析含氧官能团的变化,图 8 进一步给出 了活性炭 O1s 和 C1s 分峰拟合谱图。C1s 峰的 C--C、 C-O、C=O、COOH 和 π-π*的结合能分别在 284.8、 286.0、287.0、288.0 和 290.0 eV 附近,O1s 峰的 O=C、 O-H、O-C 和 O=C-O 的结合能分别在 530.8、 532.1、533.4 和 534.9 eV 附近^[13]。从 C1s 图谱可知, 经 H₂O₂氧化后,在活性炭表面引入了 COOH 基团, 且 C=O 基团的含量有所提升。从 O1s 图谱可知,经 H₂O₂氧化后,活性炭表面的 O-H 基团含量显著降低, 被氧化为 C=O 和 O=C-O 等基团。





2.3 H₂O₂改性活性炭对SO₂吸附性能及机理

图 9 为改性前后活性炭对 SO2 气氛的吸附穿透曲 线和吸附穿透容量。从吸附穿透曲线可以看出,在吸 附初期,改性前后的活性炭在出口处的 SO₂ 浓度极 低,这是由于活性炭具有较大的比较面积和丰富的孔 隙结构,对 SO₂具有一定的吸附能力。约 20 min 后, 改性前活性炭出口位置的 SO2浓度急剧升高,并迅速 达到设定的浓度1000×10⁻⁶,达到吸附穿透饱和。经 H₂O₂ 改性后活性炭的吸附穿透曲线与改性前活性炭 的呈现较大的差异,一方面,改性后活性炭吸附穿透 曲线不平顺,出口位置 SO2浓度在吸附过程中出现一 定的波动,这说明改性后活性炭对 SO₂的吸附过程是 不稳定的状态,瞬时吸附速率也存在一定的波动;另 一方面,出口处的 SO2呈现缓慢增加的趋势,且吸附 穿透时间显著提升,改性后活性炭在吸附中后期对 SO₂依然具有一定的吸附能力,这表明改性后活性炭 微观结构和表面化学性质的变化影响了 SO2 的吸附 途径。



图 8 改性前后活性炭 C1s 和 O1s 谱图 Fig.8 C1s and O1s spectra of AC and modifed AC

从图 9b 可知, 经 H₂O₂ 改性后的活性炭对 SO₂ 的吸附穿透容量显著提升, 且吸附容量随着 H₂O₂ 体 积分数的增加而增加。当 H₂O₂ 体积分数为 25%时, 吸附容量略有下降,这可能是由于高浓度 H₂O₂ 在反 应时造成部分微孔结构坍塌所致^[17]。改性前活性炭对 SO₂ 的吸附穿透容量为 30.37 mg/g, 经体积分数为 20%的 H₂O₂ 改性活性炭后对 SO₂ 的吸附穿透容量达 到 154.15 mg/g,约为改性前的 5 倍。

活性炭对 SO₂气氛的吸附机理已有较多的研究^[18-19], 吸附过程如下:

$$SO_2(gas)+C \rightarrow SO_2(ad)$$
 (2)

$$H_2O(gas)+C \rightarrow H_2O(ad)$$
(3)

$$SO_2(ad) + O_2(gas) \rightarrow SO_3(ad)$$
 (4)

 $SO_3(ad) + H_2O(ad) \rightarrow H_2SO_4(ad)$ (5)

 $H_2SO_4(ad) + H_2O(liq) \rightarrow H_2SO_4(liq)$ (6)

式中: (gas)表示气态; (ad)表示吸附态; (liq)表

示液态。

在有氧和水蒸气的情况下,活性炭既作吸附剂又 做催化剂,使 SO₂在活性炭微孔表面发生催化氧化反 应。式(2)中 SO₂由气态变为吸附态的反应最弱, 因此,通常采用改变活性炭表面化学性质的方式来提 升其对 SO₂的吸附性能^[19]。

H₂O₂ 表面改性活性炭对 SO₂ 的吸附机理如图 10 所示。一方面 H₂O₂ 与活性炭反应起到刻蚀作用,产 生了纳米尺度的孔隙结构,比表面积增大,吸附点位 增加,促进了 SO₂ 的吸附。另一方面,由于 H₂O₂改 性后活性炭表面增加了大量的含氧官能团,导致极性 增加,促进了气态 SO₂转变为吸附态。同时,研究表 明^[20-22]含氧官能团中 C=O和 O=C-O等不饱和基团 能够显著地促进 SO₂转化为 SO₃, SO₃溶于水后释放 吸附点位,从而提升 SO₂ 的吸附性能。因此,经 H₂O₂ 表面改性的活性炭对 SO₂ 吸附性能显著提升。



图 9 改性前后活性炭的吸附性能 Fig.9 Adsorption performance of AC and modified AC



图 10 改性活性炭吸附二氧化硫的途径 Fig.10 Adsorption path of modified AC for SO₂

3 结语

本文以椰壳活性炭为基体,采用了双氧水对活性 炭进行表面改性,制备了一种武器装备贮存微环境用 SO2吸附材料,得出结论如下:

1)H₂O₂与活性炭表面碳层发生反应,改变了活 性炭微观孔隙结构,双氧水与活性炭反应起到刻蚀作 用,破坏了表面碳微晶有序程度,在活性炭表面产生 了纳米尺度的网孔结构和极微孔,从而降低了平均孔 径,提升了比表面积。

2)H₂O₂与活性炭发生氧化还原反应,改变了活 性炭表面化学性质,制备了单组分的吸附材料,改性 后活性炭氧元素和 COOH、C=O 等含氧官能团含量 增加。

3)表面改性活性炭在产生的孔隙和含氧官能团 协同作用下,SO2吸附性能显著提升,吸附穿透容量 随着 H₂O2体积分数增加呈现先增加后略微降低的趋 势。体积分数为 20%的 H₂O2改性活性炭的吸附性能 最佳,吸附穿透容量达到 154.15 mg/g,约为改性前 的 5 倍。

参考文献:

- 安振涛, 巩永校. 关于建立军械包装战技指标标准的 探讨[J]. 包装工程, 1993, 14(4): 165-169.
 AN Zhen-tao, GONG Yong-xiao. An Approach to the Setting up of the Standard of the Tactical Technique Index for Ordnance Packaging[J]. Packaging Engineering, 1993, 14(4): 165-169.
- [2] 王震文,修光利,胡博娴,等. 竹炭净化文物保存微 环境中低浓度二氧化硫的研究[J]. 文物保护与考古科 学,2013,25(4):14-18.

WANG Zhen-wen, XIU Guang-li, HU Bo-xian, et al. Research of Bamboo Carbon on Purifying the Low Concentration SO₂ in Cultural Relics Conservation Environment[J]. Sciences of Conservation and Archaeology, 2013, 25(4): 14-18.

- [3] 蔡建. 军品包装的精细化设计[J]. 包装工程, 2008, 29(6): 185-187.
 CAI Jian. Fine Design of Military Packaging[J]. Packaging Engineering, 2008, 29(6): 185-187.
- [4] YASMINE B, JEAN L T, GUY D W, et al. In-situ Copper Impregnation by Chemical Activation with CuCl₂ and its Application to SO₂ and H₂S Capture by Activated Carbons[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 372: 631-637.
- [5] JIANG X, XIA H Y, ZHANG L B, et al. Ultrasound and Microwave-assisted Synthesis of Copper-activated Carbon and Application to Organic Dyes Removal[J].

Powder Technology, 2018, 338: 857-868.

- [6] ZHANG J, XIE Q, LIU J, et al. Role of Ni(NO₃)₂ in the Preparation of a Magnetic Coal-based Activated Carbon
 [J]. Mining Science and Technology (China), 2011, 21: 599-603.
- [7] 孙鹏,柳佳鹏,王维大,等.活性炭强化热活化过硫酸盐降解对硝基苯酚[J].中国环境科学,2020,40(11):4779-4785.
 SUN Peng, LIU Jia-peng, WANG Wei-da, et al. Active Carbon Fachanced Thermal Activation of Durality for

Carbon Enhanced Thermal Activation of Persulfate for Degradation of P-Nitrophenol[J]. China Environmental Science, 2020, 40(11): 4779-4785.

- [8] 苏青青,杨嘉谟.改性活性炭吸附烟气中二氧化硫气体实验研究[J].安全与环境工程,2008,15(2):95-98. SU Qing-qing, YANG Jia-mo. Experimental Study on Removing Dioxide Sulfur from Flue Gas by Using Modified Activated Carbon[J]. Safety and Environmental Engineering, 2008, 15(2): 95-98.
- [9] 扶江, 张远. 改性活性炭吸附 SO₂ 的试验研究[J]. 贵 阳学院学报(自然科学版), 2008, 3(1): 35-38.
 FU Jiang, ZHANG Yuan. An Experimental Study on Adsorption of SO₂ by Modified Active Carbons[J]. Journal of Guiyang College (Natural Sciences), 2008, 3(1): 35-38.

WANG Hai-pei, CHEN Shao-yun, ZHANG Yong-chun. Study on Adsorption of Carbonyl Sulfide by KOH Modified Activated Carbon and Regeneration Performance[J]. Modern Chemical Industry, 2019, 39(1): 128-132

- [11] 李兵,张立强,蒋海涛,等.活性炭孔隙结构和表面 化学性质对吸附氧化 NO 的影响[J].煤炭学报,2011, 36(11): 1906-1910
 LI Bing, ZHANG Li-qiang, JIANG Hai-tao, et al. Effect of Pore Structure and Surface Chemical Properties of Activated Carbon on the Adsorption and Oxidation of NO[J]. Journal of China Coal Society, 2011, 36(11):
- [12] 刘维赛,黄帮福,刘兰鹏,等.负载 γ-Fe₂O₃ 椰壳活性 炭催化剂的制备与表征[J].炭素技术,2019,38(6): 49-53.

1906-1910

LIU Wei-sai, HUANG Bang-fu, LIU Lan-peng, et al. Preparation and Characterization of Supported γ -Fe₂O₃ Coconut Shell Activated Carbon Catalyst[J]. Carbon Techniques, 2019, 38(6): 49-53.

[13] YU J W, MENG Z Y, YAN S H, et al. Precise Control of

• 52 •

Ultramicropore Structure of Activated Carbon Fiber for the Application of Cu(II) Adsorption/Electro-Adsorption[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9: 105312.

[14] 李心悦, 王郑, 李子木, 等. 双氧水改性活性炭去除水中锑性能及机理研究[J]. 环保科技, 2019, 25(2):
 1-7.

LI Xin-yue, WANG Zheng, LI Zi-mu, et al. Study on the Performance and Mechanism of Removing Antimony in Water by Hydrogen Peroxide Modified Activated Carbon[J]. Environmental Protection and Technology, 2019, 25(2): 1-7.

- [15] SHAN Xue, TU Bi-yang, LI Zu-hao, et al. Enhanced Adsorption of Rhodamine B over Zoysia Sinica Hance-based Carbon Activated by Amminium Chloride and Sodium Hydroxide Treatments[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2021, 616: 126489.
- [16] HAO Na, CAO Jun-nan, YE Jian-she, et al. Content and Morphology of Lead Remediated by Activated Carbon and Biochar: A Spectral Induced Polarization Study[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 411: 124605.
- [17] 韩鹏,任爱玲,郭斌,等. 过氧化氢改性活性炭对三
 甲胺废气的吸附[J]. 河北科技大学学报, 2013, 34(2):
 159-165.

HAN Peng, REN Ai-ling, GUO Bin, et al. Hydrogen Peroxide Modified Activated Carbon for Adsorption of Trimethylamine Exhaust[J]. Journal of Hebei University of Science and Technology, 2013, 34(2): 159-165.

- [18] ZHANG P, WANKO H, ULRICH J. Adsorption of SO₂ on Activated Carbon for Low Gas Concentrations[J]. Chemical Engineering & Technology, 2007, 30(5): 635-641.
- [19] BAGREEV A, BASHKOVA S, BANDOSZ J T. Adsorption of SO₂ on Activated Carbons: the Effect of Nitrogen Functionality and Pore Sizes[J]. Langmuir, 2002, 18(4):1257-1264.
- [20] NILGÜN K, ILKÜN O, REHA Y, et al. Sulfur Dioxide Adsorption by Activated Carbons Having Different Textural and Chemical Properties[J]. Fuel, 2008, 87: 3207-3215.
- [21] GUO Yang-yang, LI Yu-ran, ZHU Ting-yu, et al. Adsorption of SO₂ and Chlorobenzene on Activated Carbon[J]. Adsorption, 2013, 19: 1109-1116.
- [22] ZHANG Xiang-lan, ZHANG Yan, WANG Shuangsheng, et al. Effect of Activation Agents on the Surface Chemical Properties and Desulphurization Performance of Activated Carbon[J]. Science China (Technological Sciences), 2010, 53(9): 2515-2520.

责任编辑:曾钰婵