

氨水浓度对果壳活性炭结构及性能的影响

林燕

(福建工程学院 材料科学与工程学院, 福建 福州 350118)

摘要: 采用氨水浸渍法对果壳活性炭进行改性处理, 讨论不同氨水浓度(5%、10%、15%、20%)对果壳活性炭结构及性能的影响。采用场发射扫描电镜、比表面及孔径分析仪及紫外分光光度计对改性后的果壳活性炭结构及吸附性能进行研究。结果表明: 氨水浓度对果壳活性炭的结构及吸附性能有显著影响, 当氨水浓度为10%时, 活性炭表面形态清晰, 凹槽分布均匀, 比表面积提高至 $775.1382\text{ m}^2/\text{g}$, 较改性前提高了6.5%; 改性前后活性炭微孔孔径集中分布在3.5 nm; 果壳活性炭的吸附率随氨水浓度的变化而变化, 当氨水浓度为10%和15%时, 吸附率分别达到86.51%和86.54%, 吸附率相比改性前有所提高。而当氨水浓度进一步增加时, 活性炭对苯酚的吸附率略微下降。

关键词: 果壳活性炭; 氨水浓度; 孔径; 吸附率

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 1672-4348(2017)01-0009-06

Effect of aqueous ammonia concentration on the structure and property of nut activated carbon

Lin Yan

(College of Materials Science and Engineering, Fujian University of Technology, Fuzhou 350118, China)

Abstract: Fruit nut activated carbon was modified by immersion in aqueous ammonia. The effects of different ammonia concentrations (5%, 10%, 15%, 20%) on the structure and property of the nut activated carbon were investigated. Field emission scanning electron microscopy, surface area and pore size analyzer and UV spectrophotometer were applied to study the structure and adsorption property of the modified activated carbon. The results show that ammonia concentration has significant influences on the structure and adsorption property of the nut activated carbon. When the ammonia concentration is 10%, the surface morphology of the modified activated carbon is clear and the grooves are distributed uniformly. Compared with unmodified activated carbon, the specific surface area of the modified activated carbon is increased to $775.1382\text{ m}^2/\text{g}$, which is increased by about 6.5%. The main pore size distributions of the modified and unmodified nut activated carbon are concentrated at 3.5 nm. The adsorption rate of the modified nut activated carbon changes with the concentration of the ammonia. When the ammonia concentrations are 10% and 15%, the adsorption rates reach 86.51% and 86.54%, respectively. Compared to the unmodified nut activated carbon, the adsorption rate increases. When the ammonia concentration increases further, the adsorption rate of phenol on the nut activated carbon decreases slightly.

Keywords: nut activated carbon; ammonia concentration; pore size; adsorption rate

收稿日期: 2016-12-27

基金项目: 福建省高校产学研合作科技重大专项(2015N007); 福建工程学院实验教改项目(SJ2016004)

作者简介: 林燕(1990-), 女, 福建仙游人, 助理实验师, 硕士, 研究方向: 材料表面处理及改性。

活性炭因其特殊的多孔表面结构及化学特性,能有效吸附气体、有机色素及胶态物质等,被广泛运用于化学工业、食品工业和环境保护等领域^[1-4]。果壳活性炭材料来源广且经济耐用,但由于其孔径分布不均匀,比表面积较小,需要对其进行改性处理。通常,活性炭改性可分为物理法、化学法以及物理化学联合法^[5-8]。目前关于化学法改性主要有氧化改性、还原改性、负载金属改性、酸碱改性、电化学改性和负载杂原子及化合物改性等方式。本课题通过利用氨水对果壳活性炭进行化学还原改性,探究不同氨水浓度对改性后活性炭的表面形貌、比表面积及吸附效果的影响。

1 实验材料和方法

1.1 实验材料

颗粒果壳活性炭;苯酚(C_6H_5OH),分析纯;氨水(NH_3),分析纯。

1.2 实验方法

取一定量的颗粒果壳活性炭放入烧杯,加入适量的去离子水,放置在数显恒温水浴锅中煮沸 2 h,之后用纯水冲洗 3 次后,置于 100 ℃ 烘箱中烘干,取出后进行密封处理备用;称取一定量预处理后的果壳活性炭放入烧杯中,分别用 5%、10%、15%、20% 的氨水浸泡,将其在磁力搅拌器上搅拌 2 h,再用去离子水将上述活性炭冲洗至 pH 值达到 7 为止,然后在 100 ℃ 恒温干燥箱中干燥 24 h,即可得到经氨水改性后的果壳活性炭。

1.3 测试表征

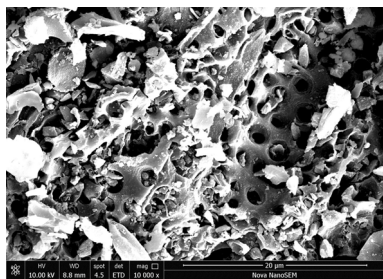
采用美国 FEI Nova Nano SEM450 场发射扫描电镜观察不同氨水浓度下改性后的果壳活性炭(以下简称 GAC)表面形貌;通过美国 ASAP 2020 型比表面积及孔径分析仪进行测量,利用低温(77K)氮气吸附法测定固体样品的比表面积、孔隙率和孔径分布等参数;称取 (1.0 ± 0.0005) g 改性活性炭置于烧杯中,加入 100 mg/L 的苯酚溶液,置于磁力加热搅拌器搅拌 3 h,然后用 UV-2600 型紫外分光光度计测定溶液中苯酚的吸收值,以考察其吸附效果的差异。

2 实验结果与讨论

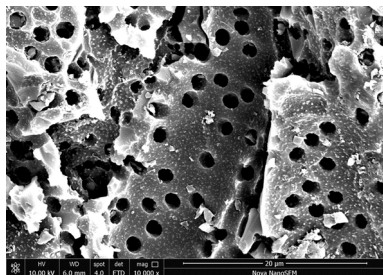
2.1 氨水浓度对果壳活性炭表面形貌的影响

改性前,果壳活性炭表面有较多碎屑,部分碎屑直接填充在孔洞里面,如图 1(a)。在 5% 氨水

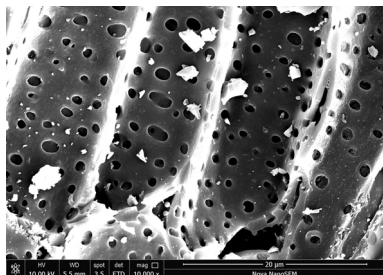
改性后,活性炭表面碎屑明显减少并发生内凹,出现大量沟槽,这些沟槽里又分布着大量孔洞,这些孔洞是微晶碳被不断烧失,新旧孔隙频繁交替的产物^[9],而且分布比较均匀,孔径约为 $1.1 \mu m$,如图 1(b)。随着氨水浓度提高到 10%,改性后的活性炭表面杂质进一步减少,沟槽呈明显的均匀分布,孔洞边缘形貌更为清晰,孔径大小均匀性较 5% 氨水改性样品稍差,可以看到“孔中带孔”的现象,孔洞并不完全通透,里面还有一层孔洞,可明显增加活性炭的比表面积。而在 15% 氨水改性后,活性炭表面形貌及结构发生显著改变,碱性增强后沟槽遭到更严重的腐蚀,结构几乎消失,而孔洞则呈均匀分布,孔径明显减小,约为 $0.9 \mu m$ 。经过 20% 氨水改性后,内凹加深,重新获得较为完整的沟槽结构,孔洞分布较为均匀,尺寸则进一步变小,约为 $0.6 \mu m$,如图 1(e)。出现上述现象主要是由于氨水对果壳活性炭表面有一定的腐蚀作用,能腐蚀活性炭表面的孔壁^[10]。在一定范围



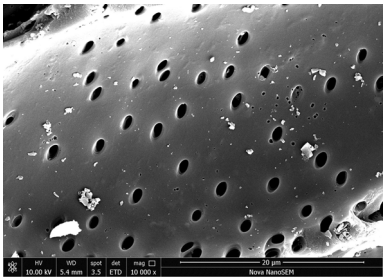
(a) 改性前 GAC



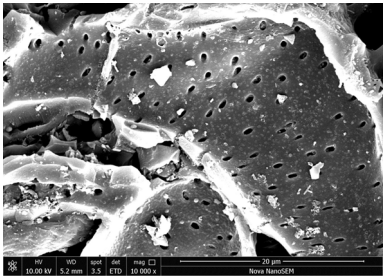
(b) 5% 氨水浓度改性 GAC



(c) 10% 氨水浓度改性 GAC



(d) 15%氨水浓度改性 GAC



(e) 20%氨水浓度改性 GAC

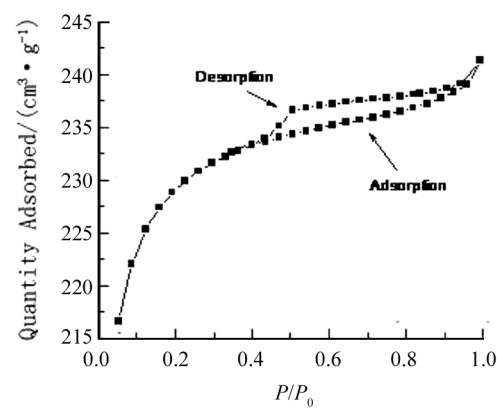
图 1 不同浓度氨水改性后果壳活性炭的 FESEM 图
Fig.1 The FESEM images of modified GAC under different concentrations of aqueous ammonia

内,随着氨水浓度的增加,果壳活性炭表面的腐蚀程度不断加强,所得到的沟槽结构随之发生变化。

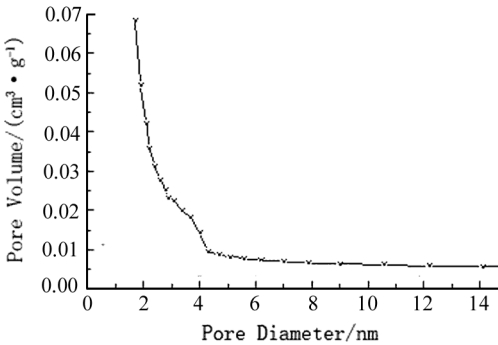
2.2 氨水浓度对果壳活性炭孔结构的影响

在实际应用中,通常是利用活性炭的微孔结构来实现其吸附功能,因此,对于改性后的活性炭来说,测定不同氨水浓度对果壳活性炭微孔结构的影响尤为重要。本实验利用氮气等温吸附脱附原理进行测定。由毛细凝聚理论可得,在不同的 P/P_0 下,发生毛细凝聚现象的孔径范围各不相同。根据凯尔文方程可知: $R_k = -0.414/\lg(P/P_0)$, 临界半径 R_k 完全取决于相对压力 P/P_0 。通过测定样品在不同 P/P_0 下凝聚氮气量,即可绘制出其等温吸脱附曲线,再用不同的理论方法计算,就能得出其孔容积与孔径分布曲线。通常利用 BJH 理论计算,称之为 BJH 孔容积和孔径分布。本实验通过测定改性后的果壳活性炭在不同 P/P_0 下凝聚氮气量,绘制出其等温吸脱附曲线及孔径分布曲线如图 2,通过 BJH 理论计算得出其孔容及孔径分布情况如表 1。

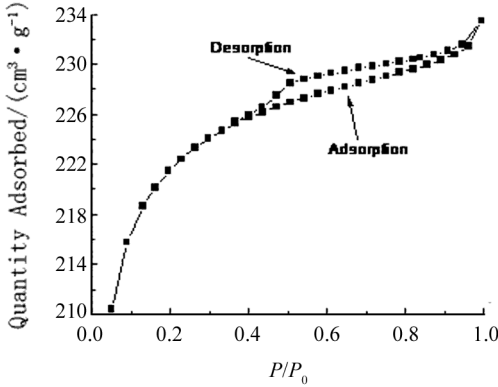
从图 2 的吸附-脱附曲线可知,果壳活性炭的孔径结构属于介孔结构。在低 P/P_0 区,曲线凸向上,而在较高 P/P_0 区,吸附质发生毛细管凝聚现象,等温线呈现迅速上升的变化。此外,由于发



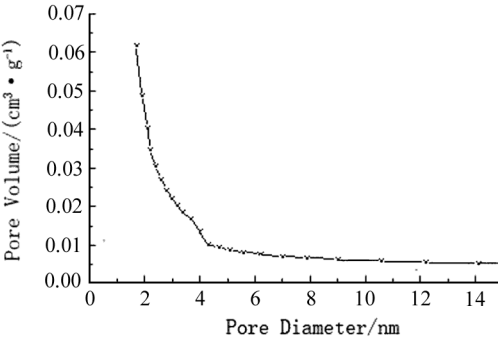
(a) 改性前 GAC 吸附-脱附曲线



(b) 改性前 GAC 孔径分布曲线



(c) 5%GAC 吸附-脱附曲线



(d) 5%GAC 孔径分布曲线

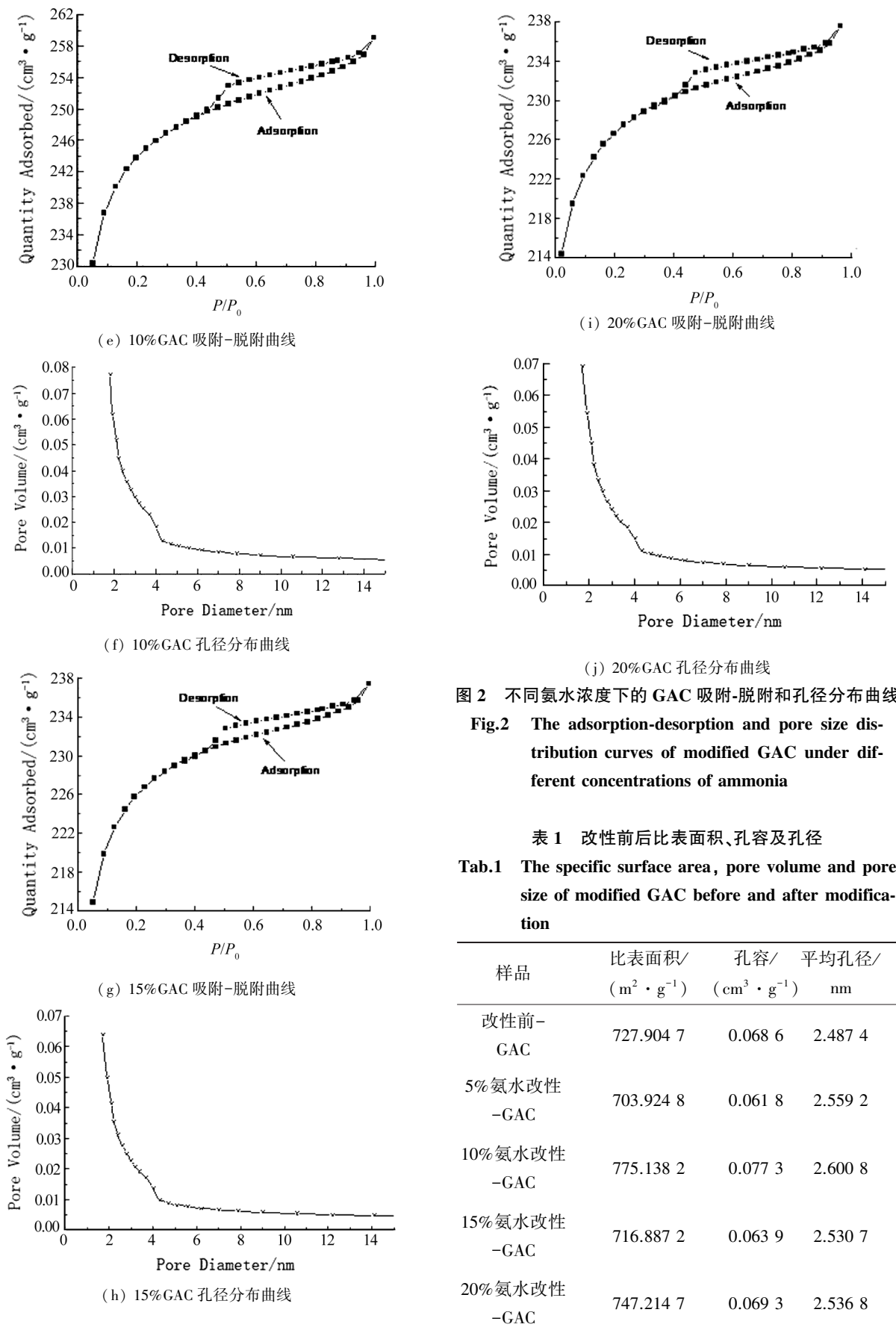


图 2 不同氨水浓度下的 GAC 吸附-脱附和孔径分布曲线
Fig.2 The adsorption-desorption and pore size distribution curves of modified GAC under different concentrations of ammonia

表 1 改性前后比表面积、孔容及孔径
Tab.1 The specific surface area, pore volume and pore size of modified GAC before and after modification

样品	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径/ nm
改性前-GAC	727.904 7	0.068 6	2.487 4
5%氨水改性-GAC	703.924 8	0.061 8	2.559 2
10%氨水改性-GAC	775.138 2	0.077 3	2.600 8
15%氨水改性-GAC	716.887 2	0.063 9	2.530 7
20%氨水改性-GAC	747.214 7	0.069 3	2.536 8

生毛细管凝聚,在这个区域内还可明显观察到滞后现象,在脱附时得到的等温线和吸附时得到的等温线出现“分支”现象,即吸附等温线在脱附等温线的下方,产生吸附滞后,呈现出滞后环。通过分析吸附-脱附曲线所出现的滞后环可知,这种吸附滞后现象与孔的形状和大小有关,主要由狭缝孔造成,与普通的粒子堆集不同,由类似层状结构产生的孔造成。

由表 1 数据可知,10%浓度的氨水溶液改性后,孔容增至 $0.077\ 3\ \text{cm}^3/\text{g}$,达到最大。这是因为改性后随着微晶碳被不断烧失,新旧孔隙频繁交替,而微孔的直径变化并不是很明显,只是孔洞向内凹陷,造成了孔容的增加。从表 1 还可看出,在氨水浓度为 10%时,活性炭的比表面积最大,达到 $775.138\ 2\ \text{m}^2/\text{g}$,较改性前提高了 6.5%。结合图 1 可以看出,当氨水浓度为 5%和 15%时,比表面积较改性前有所下降,因为在氨水浓度较低时,活性炭表面杂质减少,而杂质本身也具备一定的表面积,并且此时的活性炭内凹不完全,且新的微孔还未完全形成,造成比表面积下降;在氨水浓度为 20%时,活性炭表面存在明显大小不一的凹陷,导致比表面积下降。当且仅当氨水浓度为 10%时,改性后的活性炭表面内凹明显,微孔结构发达,呈现出“孔中带孔”的现象,此时比表面积达到最大。而在其他浓度下,活性炭表面并未出现这一现象,说明 10%浓度氨水所形成的“孔中带孔”结构对活性炭比表面积有一定的影响。此外,从图 2 可知,改性前后活性炭孔径集中分布在 $3.5\ \text{nm}$ 。

2.3 氨水浓度对果壳活性炭吸附性能的影响

2.3.1 苯酚标准浓度曲线的绘制

在 UV2600 型紫外可见分光光度计上,用 $1\ \text{cm}$ 石英吸收池、蒸馏水作参比溶液,在 $200\sim 330\ \text{nm}$ 波长范围扫描,绘制苯酚的吸收曲线。由曲线上找出 λ_{max} ,并求出 ε_{max} 与其所对应的吸收度的比值,与苯酚紫外吸收光谱数据表对比,鉴定苯酚。在本实验中,分别调配 8、16、24、32、40 mg/L 的苯酚标准溶液,测定其吸光度,绘制标准浓度曲线,如图 3 所示。

2.3.2 氨水浓度对果壳活性炭吸附性能的影响

表 2 为果壳活性炭改性前后对苯酚的吸附率。由表 2 可看出,吸附效果随氨水浓度的变化而变化(吸附时间为 3 h,温度为 $25\ ^\circ\text{C}$)。在改性

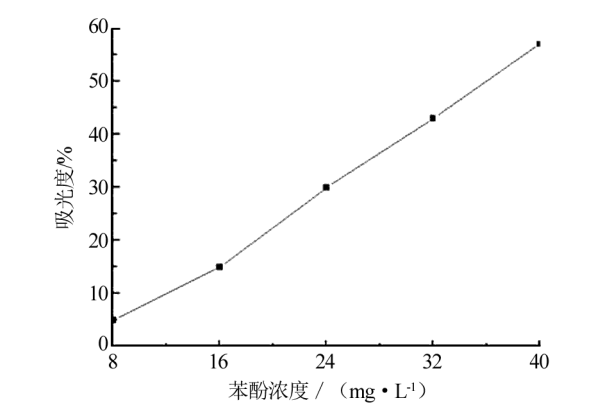


图 3 苯酚浓度标准曲线

Fig.3 The standard curve of phenol in different concentrations

前,活性炭吸附率为 78.81%,在氨水浓度为 5%时,虽然活性炭有内凹,但是由于孔洞分布不均,碱性官能团增加不明显,导致吸附效果无明显提高,仅为 70.09%。当氨水浓度进一步提高,改性后的果壳活性炭吸附率比改性前有明显提高,分别达到 86.91%和 86.54%。这是因为活性炭表面发生中和反应导致酸性官能团降低^[11],亲水性降低,而苯酚为疏水性且呈弱酸,在中性条件下表现为带负电荷,因此,改性后的活性炭更有利于苯酚的吸附。而当氨水浓度增加到 20%时,活性炭对苯酚的吸附率为 84.52%,略微下降。这可能是凹槽宽度增加,导致整个活性炭表面相比于之前的样品比表面积下降,从而使苯酚的吸附率有所下降。

表 2 改性前后活性炭对苯酚吸附效率表

Tab.2 The adsorption of phenol by GAC before and after modification

样品名称	改性前-GAC	5%-GAC	10%-GAC	15%-GAC	20%-GAC
吸附率/%	78.81	70.09	86.91	86.54	84.52

出现这一吸附变化现象是由于活性炭的功能特性主要取决于它的表面化学性质以及孔隙结构^[12-13],而吸附容量的大小取决于比表面积的大小以及孔隙结构的情况,这两者都是考量活性炭吸附特性的重要参数指标。首先,表面化学性质主要由化学官能团、表面杂质原子和表面化合物确定,而同极性或非极性吸附质之间的相互作用力是受表面化学性质影响。利用不同浓度的氨水对活性炭进行表面官能团的改性时,必然会伴随

着表面化学性质的改变,从而改变活性炭对苯酚的吸附率。此外,孔隙结构对于活性炭的吸附性能也有明显影响。活性炭的孔隙结构决定其吸附物质的容量大小。在一定范围内,孔径越大,吸附效果越好。通过不同的氨水浓度对果壳活性炭孔隙大小的改变,而造成吸附效果的变化。

2.3.3 反应温度对果壳活性炭吸附性能的影响

分别在不同温度下(25、35、45、55℃)研究 10%-GAC 对苯酚溶液的吸附情况,结果如图 4。从图 4 可看出,活性炭对苯酚的吸附效率随着温度的升高略微上升,但总体变化不明显。这是因为温度的提高可以增大溶液中分子的活度并向碳表面扩散,同样在碳内部的孔隙和通道的游动也加快。因此,提高温度对于吸附率的影响不大。

3 结论

采用氨水浸渍法对预处理后的果壳活性炭进行改性处理,随着氨水浓度的变化,果壳活性炭的表面也随之发生变化。当且仅当氨水浓度为 10% 时,所获改性后的活性炭表面形态清晰,内凹明显,微孔结构发达,呈现“孔中带孔”现象,此时比表面积达到最大值为 $775.138\text{ m}^2/\text{g}$,较改性前提高

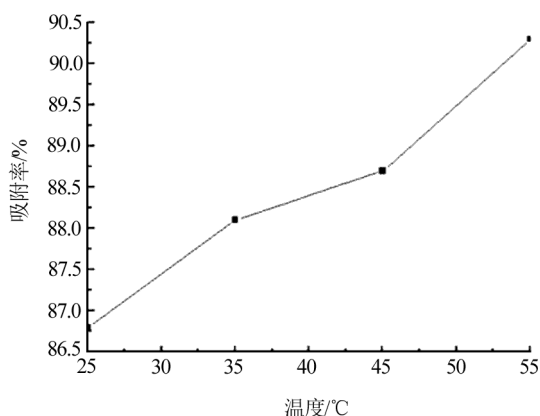


图 4 10%氨水改性-GAC 对苯酚溶液的温度-吸附率变化

Fig.4 The adsorption rate of GAC modified by 10% ammonia under different temperatures

6.5%。改性前后活性炭微孔孔径主要集中在 3.5 nm 处。果壳活性炭的吸附率随氨水浓度的变化而变化,改性前,活性炭吸附率为 78.81%,氨水浓度为 5%时,碱性官能团增加不明显,导致吸附效果提高不显著,为 70.09%。当氨水浓度为 10%和 15%时,吸附率分别为 86.51%和 86.54%,吸附率相比于改性前稍有提高。而当氨水浓度进一步增加时,活性炭对苯酚的吸附率略微下降。

参考文献:

- [1] 王勇,刘金玲,伍毓强,等.超高比表面积活性炭的制备与表征[J].功能材料,2015,46(13):13116-13120.
- [2] 韩严和,全燮,薛大明,等.活性炭改性研究进展[J].环境工程学报,2003,4(1):33-37.
- [3] 曹晓强,陆洪省,黄学敏.微波辐照活性炭改性机理研究[J].环境科学与技术,2011,34(6):89-91.
- [4] 邢宝林,陈丽薇,张传祥,等.玉米芯活性炭的制备及其电化学性能研究[J].材料导报,2015,29(6):45-48.
- [5] 臧花运,苏小欢,曾宝强,等.生物化学法处理含酚废水的研究进展[J].新疆环境保护,2005,27(1):29-30.
- [6] 范延臻,王宝贞,王琳,等.改性活性炭的表面特性及其对金属离子的吸附性能[J].环境化学,2001,20(5):437-443.
- [7] 高珊珊,赵竞博,田家宇,等.化学改性对活性炭吸附磺胺甲恶唑和布洛芬的影响[J].环境工程学报,2015,9(10):4650-4654.
- [8] Haydar S, Ferro-Garcia M A, Rivera-Utrilla J, et al. Adsorption of p-nitrophenol on an activated carbon with different oxidations[J]. Carbon, 2003, 41(3):387-395.
- [9] 唐晓龙,郝吉明,易红宏,等.活性炭改性整体催化剂上低温选择性还原 NO_x [J].中国环境科学,2007,27(6):845-850.
- [10] 丁春生,倪芳明,缪佳,等.氨水改性活性炭的制备及其对苯酚吸附性能的研究[J].武汉理工大学学报,2011,35(6):1237-1241.
- [11] 杨颖,李磊,孙振亚,等.活性炭表面官能团的氧化改性及其吸附机理的研究[J].科学技术与工程,2012,12(24):6132-6138.
- [12] 王鹏,张海禄.表面化学改性吸附用活性炭的研究进展[J].炭素技术,2003(3):23-28.
- [13] 孟冠华,李爱民,张全兴.活性炭的表面含氧官能团及其对吸附影响的研究进展[J].离子交换与吸附,2007,23(1):88-94.