

# 表面改性活性炭吸附 CS<sub>2</sub> 及微波场中再生的研究

田生友, 梅 华

(南京工业大学化学化工学院, 江苏 南京 210009)

**摘要:**利用浸渍法探讨氧化物和含氮物质表面改性活性炭对 CS<sub>2</sub> 吸附性能的影响,通过 boehm 滴定和 FT-IR 分析结果证明:双氧水改性使活性炭表面碱性基团数增多,CS<sub>2</sub> 动态吸附量增大;氨水和乙二胺改性活性炭,其表面碱性基团数增多,并引入含氮官能团,提高了 CS<sub>2</sub> 吸附容量。建立微波再生正交实验,确定微波再生最优实验条件:微波功率 110 W、辐射时间 2 min、载气流量 250 mL/min 时,活性炭再生综合率最大。对改性活性炭进行 TG-DSC 热分析,为活性炭微波热再生提供可靠参考依据。实验结果证明:双氧水、氨水、乙二胺改性可提高活性炭综合再生恢复率,硝酸改性对活性炭再生不利。

**关键词:**活性炭;表面改性;微波;再生;二硫化碳

中图分类号:TQ424

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2012)01-0041-05

## Surface modification of activated carbon for CS<sub>2</sub> adsorption and regeneration by microwave heating

TIAN Sheng-you, MEI Hua

(Department of Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

**Abstract:** The behavior of CS<sub>2</sub> adsorption on modified activated carbon by oxide and nitride was studied by boehm titration and FT-IR. The results show that, compared with the non-modified activated carbon, the hydrogen peroxide modification of activated carbon leads to the increase of basic groups on the surface and CS<sub>2</sub> adsorption capacity. The activated carbon modified by ammonia and 1,2-ethylenediamine has more basic groups on the surface as well. The incorporation of azotic group is helpful to improve the CS<sub>2</sub> adsorption capacity. To explore the optimal regeneration by microwave radiation, the orthogonal experiment is designed. The total recovery rate of regeneration is optimum, at 110 W of microwave power, 2 min of irradiation time and 250 ml/min of flow of nitrogen.

**Key words:** activated carbon; surface modification; microwave; regeneration; carbon disulfide

二硫化碳广泛存在于煤、石油、天然气中,微量的 CS<sub>2</sub> 存在使合成甲醇、合成氨等催化剂中毒失活<sup>[1]</sup>,空气中的 CS<sub>2</sub> 缓慢氧化成 SO<sub>2</sub> 而形成酸雨造成大气污染<sup>[2]</sup>。同时 CS<sub>2</sub> 也是一种重要的工业原料,应用于黏胶人造纤维、玻璃纸等。因此对 CS<sub>2</sub> 的回收具有重要的现实意义。脱除 CS<sub>2</sub> 主要有 2 种方法<sup>[3]</sup>:一是冷凝法;二是吸附分离法。也可以采用水解或加氢转化<sup>[4]</sup>。

活性炭具有发达的孔道结构和强大的比表面积,常用作吸附剂。通过改性处理对其表面化学性质、孔道分布进行修饰,从而提高对吸附质吸附选择性和吸附容量。Hadi Shamsijazeyi 等<sup>[5]</sup>研究发现,硝酸氧化改性活性炭对其表面官能团具有较大的影响。Przepiorski 等<sup>[6]</sup>研究氨水改性活性炭提高其表面含氮官能团对吸附 CO<sub>2</sub> 有积极作用。对吸附饱和的活性炭再生的文献报道的主要方法有热再生、

溶剂再生、电化学再生等,这些方法各有弊端。微波加热再生具有加热快、无温度梯度、炭损耗小等优点而被广泛研究<sup>[7]</sup>。张威等<sup>[8]</sup>研究微波再生活性炭取得了较好效果,但对改性活性炭吸附 CS<sub>2</sub> 以及吸附剂再生重复利用相关文献报道较少。笔者探讨了硝酸和双氧水氧化改性以及氨水、乙二胺含氮物质改性活性炭对 CS<sub>2</sub> 的吸附性能的影响;对吸附饱和的活性炭进行微波再生;通过 FT-IR、TG-DSC 等对改性活性炭进行表征测试,为实验结果提供可靠的依据。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂和仪器

颗粒活性炭,唐山新建公司生产;过氧化氢、无水乙二胺、氨水、硝酸均为分析纯。美国进口的温岭福立分析仪器有限公司的 GC9790 气相色谱仪;Cahn-2000 真空电子天平。

收稿日期:2011-08-23

基金项目:江苏科技计划项目(BG2006041)

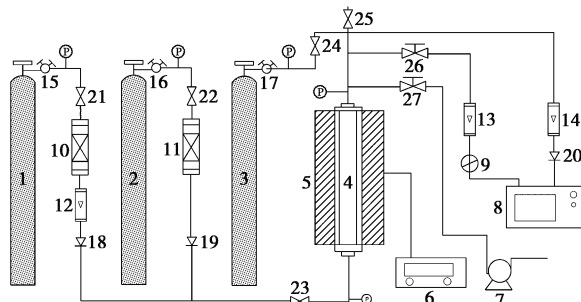
作者简介:田生友(1985-),男,硕士生,tsy450873686@163.com;梅华(1970-),博士,教授,主要研究方向为催化加氢及吸附分离,njmei608@sohu.com。

## 1.2 改性活性炭的制备

称取一定量活性炭用去离子水清洗,120℃条件下干燥12 h,标记为AC。称取3 g活性炭(AC),分别由50 mL不同摩尔浓度的过氧化氢、硝酸溶液和50 mL不同体积分数的氨水、无水乙二胺溶液常温浸渍改性24 h,过滤,由去离子水洗涤至中性。120℃条件下干燥12 h,制成成品。分别标记为AC-HO、AC-HN、AC-NH和AC-CN。

## 1.3 活性炭动态CS<sub>2</sub>吸附量的测定

动态吸附性能的测定是在自制的吸附固定床层中进行,如图1所示。由N<sub>2</sub>和CS<sub>2</sub>混合模拟低浓度



1—混合气瓶;2—N<sub>2</sub>瓶;3—H<sub>2</sub>瓶;4—吸附固定床;5—加热套;  
6—热电偶温度仪;7—真空泵;8—气相色谱仪;9—六通阀;  
10~11—干燥器;12~14—转子流量计;15~17—减压阀;  
18~20—单向阀;21~27—阀门

图1 动态吸附实验流程

工业废气。在固定吸附床中填充5 g活性炭。吸附前用N<sub>2</sub>充压至吸附压力,吸附床的出口气体通过皂沫流量计和六通阀接入气相色谱进行动态分析。

在一定温度和压力下,通过气相色谱对出口气体浓度进行测定。二硫化碳动态平衡吸附量为<sup>[9]</sup>:

$$q_i = y_{oi}F_o t_s - \int_0^{t_s} y_{si}(t)F_s(t)dt \quad (1)$$

式(1)中, $y$ 代表组分 $i$ 的浓度, $t_s$ 代表达到吸附平衡的时间, $F$ 为气体的流量,下标 $o$ 代表吸附床进口, $s$ 代表吸附床的出口。

## 1.4 微波再生

对吸附CS<sub>2</sub>达到饱和的活性炭在微波场中再生建立正交实验,考察微波功率、辐射时间、载气流量对活性炭再生性能的影响。活性炭再生性能由再生恢复率( $H$ )、损耗率( $S$ )、再生综合恢复率( $Z$ )来表示<sup>[10]</sup>,其计算方法分别表示如下:

$$H = \text{活性炭再生后吸附量} / \text{活性炭再生前吸附量} = Q_1 / Q_2$$

$$S = (\text{活性炭再生前后质量变化量} / \text{活性炭再生前质量}) \times 100\% = (\Delta m / m) \times 100\%$$

$$Z = H \times (1 - S)$$

## 1.5 滴定分析

采用boehm滴定法测定改性活性炭表面官能团的数量<sup>[11]</sup>。改性活性炭碘值的测定按照国标GB/T 12496.8—1999木质活性炭碘值吸附值的测定方法。

(上接第40页)

表征了此纳米材料的结构,其为剥离型纳米水滑石,片层直径50 nm左右,有部分发生团聚。此材料与MgAl-LDH相比,具有更高的热稳定性。因此具有潜在的应用价值。

## 参考文献

- [1] 汪关才,卢忠远,胡小平,等. 无机阻燃剂的作用机理及研究现状[J]. 材料导报,2007,21(2):47-50.
- [2] Liu C X, Hou W G, Li Y, et al. Synthesis and characterization of camptothecin intercalated into Mg/Al layered double hydroxide [J]. Chin J Chem,2008,26(10):1806-1810.
- [3] Ferry Winter, Xinyu Xia, Krijn P de Jong, et al. On the nature and accessibility of the bronsted-base sites in activated hydrotalcite catalysts [J]. J Phys Chem B,2006,110(18):9211-9218.
- [4] Toshihiko Ohnuki, Naofumi Kozai, Sridhar Komarneni. Selenium oxyanions; Highly selective uptake by a novel anion exchanger [J]. J Mater Res,2002,17(12):2993-2996.
- [5] You Y W, Zhao H T, Vance George F. Adsorption of dicamba (3,6-dichloro-2-methoxy benzoic acid) in aqueous solution by calcined-layered double hydroxide [J]. Appl Clay Sci, 2002, 21 (5/6): 217-226.
- [6] Mohd Z H, Tan K H. Synthesis and properties of layered organic-inorganic hybrid material; Zn-Al layered double hydroxide-dioctyl sulfosuccinate nanocomposite [J]. J Nanopart Res, 2000, 2: 293-298.
- [7] Velu S, Ramkumar V, Narayanan A, et al. Effect of interlayer anions on the physicochemical properties of zinc-aluminum hydrotalcite-like compounds [J]. J Mater Sci, 1997, 32: 957-964.
- [8] 李巧云,王学琳,孙淑萍. 羧酸及其盐结构红外定性研究 [J]. 哈尔滨师范大学:自然科学学报,1996,12(1):67-70.
- [9] Cavani F, Trifiro F, Vaccari A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications [J]. Catal Today, 1991, 11: 173-301.
- [10] Vaia R A, Liu W J. Layered double hydroxides and their intercalation compounds in photochemistry and medicinal chemistry [J]. Polym Sci Part B: Polym Phys, 2002, 40: 159-162.
- [11] 何书珩,蒲敏,李军男,等. 酸性橙插层铝水滑石的组装及其结构与性能 [J]. 物理化学学报,2010,26(1):259-264.
- [12] Chen H, Zhang W G. A strong-fluorescent Tb-containing hydrotalcite-kike compound [J]. J Am Ceram Soc, 2010, 93(8): 2305-2310.
- [13] Rey F, Fornes V, Rojo J M. Thermal decomposition of hydrotalcites an infrared and nuclear magnetic resonance spectroscopic study [J]. J Chem Soc Faraday Trans, 1992, 88(15): 2233-2238. ■

## 1.6 改性活性炭表征

### 1.6.1 傅里叶红外光谱实验

改性活性炭样品骨架结构红外光谱测定在美国尼高力公司生产 Niolet AVATAR 360 FT-IR 光谱仪上进行。采用 KBr 压片,扫描图谱的测试范围为 400~4 000 cm<sup>-1</sup>,图谱分辨率为 4 cm<sup>-1</sup>。

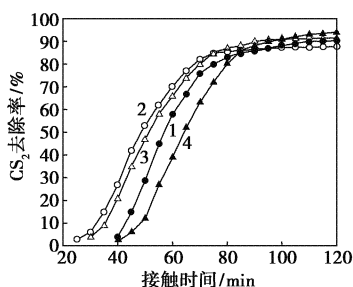
### 1.6.2 热分析(TG-DSC)

采用 NETZSCH STA 409PC 型同步热分析仪测定催化剂的差热和热重。以氮气作载气,升温速率为 10℃/min,升温到 600℃。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 动态吸附实验

在图 1 所示的固定吸附床中进行活性炭动态吸附 CS<sub>2</sub> 实验,由气相色谱在线检测出口气体 CS<sub>2</sub> 的浓度。当出/进口 CS<sub>2</sub> 浓度比为 0.1 时,认为吸附达到穿透点;当出/进口 CS<sub>2</sub> 浓度比为 0.9 时,认为动态吸附达到饱和。不同改性活性炭吸附穿透曲线如图 2 所示。



1—AC-NH;2—AC-HO;3—AC-NH;4—AC-CN

图 2 改性活性炭吸附 CS<sub>2</sub> 的穿透曲线

由式(1)可以计算出不同改性活性炭的动态吸附量,AC-HO 在 42 min 为穿透点,动态吸附量最大,为 0.753 g/g,较原炭吸附量(0.524 g/g)提高了 44%;氨水、乙二胺改性活性炭动态吸附量分别为 0.675、0.654 g/g,较原炭吸附量提高了 27%。硝酸改性活性炭动态吸附量为 0.612 g/g。通过滴定分析和红外表征对其表面化学性质进行测定,考察活性炭表面不同化学性质对 CS<sub>2</sub> 吸附容量的影响。

### 2.2 滴定分析和 FT-IR 表征

#### 2.2.1 滴定分析

通过 boehm 滴定、碘值分析测定不同浸渍液改性活性炭的表面官能团数量与碘值,结果如表 1 所示。双氧水、氨水和乙二胺改性增加了活性炭表面碱性基团数量,使其活性炭表面性质表现为碱性特征和阴离子交换特性<sup>[12]</sup>。硝酸改性活性炭,其表面

的酚羟基团数、羧基团数均增多,碱性基团数下降 53.48%;氨水具有一定的碱性,易与活性炭表面酸性官能团作用,使得活性炭表面酸性官能团比原样减少 73.87%,表面碱性官能团比原样增加 35.73%,碘值与原样相比增加了 209 mg/g;由于活性炭具有大比表面积,促使改性液双氧水在活性炭表面分解为水和氧气<sup>[13]</sup>,双氧水改性使活性炭表面酸性官能团比原样减少 38.34%,表面碱性官能团较原样增加 32.42%。碘值增加了 271 mg/g。乙二胺改性活性炭,改性前后酸性官能团减少了 28.71%,碱性官能团增加了 29.72%,碘值增加了 182 mg/g。

表 1 不同试剂改性的活性炭表面官能团含量及碘值

基团数	$m(\text{酸性基团})/(\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1})$	$m(\text{碱性基团})/(\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1})$	$m(\text{酚羟基基团})/(\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1})$	$m(\text{羧基基团})/(\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1})$	碘值/ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )
原样炭	0.4726	0.5013	0.1024	0.0342	1175
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.2914	0.6638	0.2531	0.052	1446
HNO <sub>3</sub>	1.4838	0.2332	0.8627	0.4904	1372
氨水	0.1235	0.6804	0.0416	0.0429	1384
乙二胺	0.3369	0.6503	0.0378	0.0294	1357

#### 2.2.2 傅里叶红外光谱分析

FT-IR 分析结果如图 3 所示,改性活性炭在 3 430 cm<sup>-1</sup>和 3 439 cm<sup>-1</sup>处具有较强吸附峰,这是活性炭表面羧基—COOH 或羟基—C—OH 中 O—H 伸缩振动吸收带<sup>[14]</sup>。双氧水改性活性炭在此吸收谱带的峰面积最小,说明其表面羧基和羟基等酸性基团数较少,这与 boehm 滴定结果相吻合。由氨水、硝酸、乙二胺改性活性炭在其表面引入胺基—NH<sub>2</sub>,2 个 N—H 反对称伸缩振动和对称伸缩振动吸收带为 3 436 cm<sup>-1</sup>,与 O—H 吸收峰相重叠。在 2 360 cm<sup>-1</sup>处的特征吸收峰可能是活性炭表面—N=C=O 吸收峰<sup>[15]</sup>。其中硝酸改性活性炭在 1 338 cm<sup>-1</sup>处为硝基—NO<sub>2</sub> 的特征吸收峰。由于

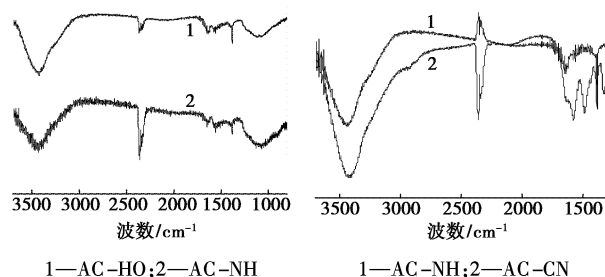
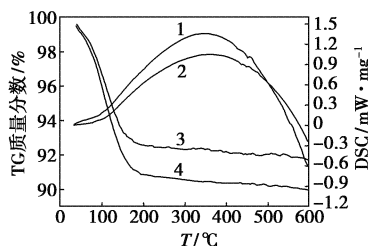


图 3 改性活性炭的 FT-IR 谱图

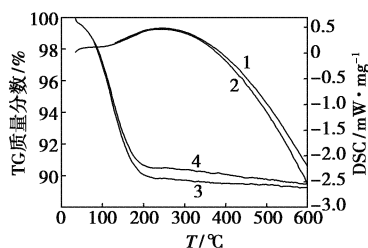
硝酸改性活性炭,因硝酸是强酸且具有强氧化性,氧化活性炭表面羰基—C=O使其基团数含量减少。表现为活性炭表面酸性增强,这与 boehm 滴定结果相符合。

### 2.3 TG-DSC 热分析

为研究不同改性活性炭对 CS<sub>2</sub> 吸附作用力及脱附性能的影响,实验通过 TG-DSC 对改性活性炭进行热分析,其结果如图 4 所示。



1—AC-HN DSC 曲线;2—AC-HO DSC 曲线;  
3—AC-HN TG 曲线;4—AC-HO TG 曲线



1—AC-NH DSC 曲线;2—AC-CN DSC 曲线;  
3—AC-NH TG 曲线;4—AC-CN TG 曲线

图 4 活性炭样品 DTA-TG 分析

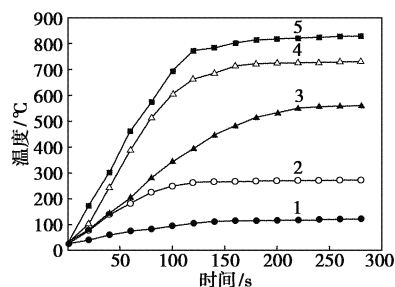
由图 4 可知,氧化改性活性炭和含氮物质改性活性炭在 200~300°C 失重可达 95%,这为活性炭热再生提供可靠的参考依据。活性炭 AC-HO 的 TG 曲线梯度大于 AC-HN,说明在程序升温中 AC-HO 脱附量大,这与动态吸附曲线结果相吻合。活性炭 AC-CN、AC-NH 的 TG-DSC 曲线区分度较小,说明含氮物质氨水和乙二胺表面改性活性炭对 CS<sub>2</sub> 吸附作用力及吸附容量的影响相近,这跟动态吸附、boehm 滴定和红外分析结果相吻合。

### 2.4 活性炭微波场中再生

#### 2.4.1 活性炭微波场中升温情况

微波热再生活性炭实验中,需考察不同微波功率对活性炭升温速率的影响,并结合 TG-DSC 热分析确定最适微波再生功率。不同微波功率的活性炭升温速率如图 5 所示。

实验结果证明,微波功率为 110 W 时,活性炭最大稳定温度  $T_m = 270^\circ\text{C}$ ,随着微波功率的升高, $T_m$  增大。微波再生功率过大,对活性炭损耗也变大。



微波功率/W:1—60;2—110;3—200;4—300;5—400

图 5 不同微波功率活性炭升温情况

由 TG-DSC 可知,活性炭在 200~300°C、100~150 s 左右脱附接近完全,可选取微波功率在 110 W 较合适。为确定微波再生最优条件,需建立微波正交实验选取再生最优条件。

#### 2.4.2 活性炭微波场中再生正交实验

探讨微波再生最优条件,以活性炭再生综合利用率  $Z$  为评价指标,考察微波功率、辐射时间和 N<sub>2</sub> 的吹扫流速 3 因素对活性炭再生性能的影响,建立的正交表如表 2 所示。

表 2 正交实验因素和水平

水平	因素		
	微波功率/W	辐射时间/min	载气流速/mL·min <sup>-1</sup>
1	60	1	150
2	110	2	250
3	200	3	350

按正交实验表 2,进行 3<sup>3</sup> 实验,其正交实验结果如表 3 所示。

表 3 正交实验结果

序号	微波功率/W	辐射时间/min	载气流量/mL·min <sup>-1</sup>	再生恢复率 H	损耗率 S/%	综合恢复率 Z/%
1	60	1	250	0.64	8	58.88
2	60	2	150	0.70	11	62.30
3	60	3	350	0.67	14	57.62
4	110	1	150	0.74	13	64.38
5	110	2	250	0.82	14	70.52
6	110	3	350	0.68	16	57.12
7	200	1	250	0.72	15	61.20
8	200	2	350	0.68	18	55.76
9	200	3	150	0.62	21	48.98

以活性炭再生综合恢复率为指标进行极差分析,实验结果如表 4 所示。

表4 以碘值为指标的正交实验极差分析

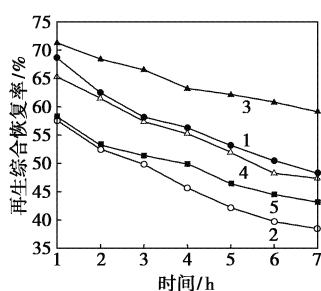
水平	因素					
	微波功率		辐射时间		载气流速	
	K	k	K	k	K	k
1	178.80	59.60	184.46	61.49	175.66	58.55
2	192.02	64.00	188.58	62.86	190.60	63.53
3	165.94	53.31	163.72	54.57	170.50	56.83
R	10.69		8.29		6.70	

注:其中,K为某一因素和水平各指标之和;k为某水平下多次重复M的平均值;R为某因素各水平条件下m的极大值与极小值的差。

通过正交实验极差分析,各因素对活性炭再生影响大小依次为:微波功率>辐射时间>载气流量。微波功率愈大,辐射时间愈长,其恢复率升高,但空隙结构重组加剧,烧结增加,炭损耗增大。正交实验结果确定最优微波再生条件为:微波功率为110 W,辐射时间为2 min,载气流量为250 mL/min时,再生综合恢复率Z最大。

#### 2.4.3 重复再生次数对活性炭再生性能的影响

实验中考察了在微波功率为110 W、辐射时间为2 min和载气流量为250 mL/min条件下,不同改性活性炭在微波场中再生次数与其再生综合恢复率的关系,如图6所示。



1—AC-HO;2—AC-HN;3—AC-NH;4—AC-CN;5—AC

图6 再生次数与综合恢复率Z的关系

实验结果显示,氨水改性活性炭的综合回恢复率Z最大,微波再生次数越多,活性炭的损耗率S及再生恢复率H均下降,故综合恢复率也变小。硝酸因具有强氧化性和强酸性,对改性活性炭的孔道破坏较大,降低了活性炭的机械强度,微波再生综合恢复Z率较原炭要小。

### 3 结论

(1) 双氧水改性使活性炭表面碱性基团增多,酸性基团数减少,对CS<sub>2</sub>吸附量较原炭提高了

44%。氨水和乙二胺改性使活性炭表面碱性基团增多,引入含氮基团,增强了活性炭表面非极性,CS<sub>2</sub>吸附量较原炭提高了27%。

(2) 通过微波正交实验确定微波再生活性炭最优实验条件为:微波功率为110 W,辐射时间为2 min,载气流量为250 mL/min,这与TG-DSC结果相吻合。双氧水、氨水和乙二胺改性使得活性炭再生综合利用率增加,提高活性炭重复利用性能。

### 参考文献

- [1] 孔渝华,王国兴,李增敏,等. 常温精脱硫工艺的新进展及其应用[J]. 中氮肥,1995,(2):8-12.
- [2] 邱晓林. 炼油厂LPG脱硫技术新进展[J]. 化工进展,2000,20(20):55-59.
- [3] 田森林,宁平. 有机废气治理技术及其新进展[J]. 环境科学动态,2000,(1):23-27.
- [4] Wang L, Wang S D, Yuan Q. Removal of carbon disulfide via coupled reactions on a bi-functional catalyst: Experimental and modeling results[J]. Chemosphere,2007,69:1689-1694.
- [5] Hadi Shamsijazeyi, Tahereh Kaghazchi. Investigation of nitric acid treatment of activated carbon for enhanced aqueous mercury removal[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry,2010,16:852-858.
- [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,2004,255:235-242.
- [7] Zhang Z Y, Qu W W, Peng J H. Comparison between microwave and conventional thermal reactivations of spent activated carbon generated from vinyl acetate synthesis[J]. Desalination. 2009,294:247-252.
- [8] 张威,王鹏,赵姗姗,等. 微波辐照再生颗粒活性炭(GAC)的研究[J]. 材料科学与工艺,2009,17(1):31-35.
- [9] 蔡健,胡将军,张雁. 改性活性炭纤维对甲醛吸附性能的研究[J]. 环境科学与技术,2004,27(3):16-19.
- [10] 曹晓强,黄学敏,刘胜荣,等. 微波改性活性炭对甲苯吸附性能的实验研究[J]. 西安建筑科技大学学报:自然科学版,2008,40(2):249-253.
- [11] Boehm H P. Surface oxides on carbon and their analysis: A critical assessment[J]. Carbon,2002,40:145-149.
- [12] Huang G L, Shi Jeffrey X, Langrish Tim A G. Removal of Cr(IV) from aqueous solution using activated carbon modified with nitric acid[J]. Chemical Engineering Journal,2009,152:434-439.
- [13] Song W, Li Y, Guo X H. Selective surface modification of activated carbon for enhancing the catalytic performance in hydrogen peroxide production by hydroxylamine oxidation[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical,2010,328:53-59.
- [14] Chingombe P, Saha B, Wakeman R J. Surface modification and characterization of a coal-based activated carbon[J]. Carbon,2005,43:3132-3143.
- [15] Valente Nabais J M, Carrott P J M, Riberiro M M L. Preparation and modification of activated carbon fibres by microwave heating[J]. Carbon,2004,42:1315-1320. ■