

# H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> 催化氧化改性活性炭研究

左晶<sup>1</sup>, 李紫萱<sup>2</sup>, 杜晓旭<sup>1</sup>, 杨青青<sup>1</sup>

(1. 西安科技大学化学与化工学院, 陕西 西安 710054; 2. 西北大学化学与材料学院, 陕西 西安 710069)

**摘要:**采用 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> 催化氧化改性活性炭。以含氧官能团总量为主要指标、比表面积和碘吸附值为辅助指标评价改性效果。在活性炭质量和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体积一定的条件下, 考察了 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 质量分数、O<sub>3</sub> 浓度、反应时间及反应温度等因素对活性炭性能的影响。在 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 质量分数为 10%、O<sub>3</sub> 浓度为 4.32 mg · L<sup>-1</sup>、反应时间为 2.5 h、反应温度为 50℃ 的最优改性条件下, 活性炭的含氧官能团总量为 1.525 mmol · g<sup>-1</sup>, 比改性前提高 61.38%。

**关键词:**活性炭; 臭氧; 过氧化氢; 含氧官能团**中图分类号:** TQ 424.1**文献标识码:** A**文章编号:** 1672-5425(2010)10-0021-04

活性炭是含碳有机物质经炭化、活化而制成的黑色固体多孔物质, 具有丰富的孔隙结构和优良的吸附性能。根据氧化反应程度, 活性炭可生成 H-型和 L-型两类, H-型活性炭在水中带正电荷, 吸附强酸, 具有疏水性; L-型活性炭在水中带负电荷, 中和强酸, 具有亲水性<sup>[1]</sup>。

活性炭表面化学组成的不同对其酸性、湿润性、吸附选择性、催化性能及导电性等都会产生影响<sup>[2]</sup>。活性炭表面含有多种官能团: 酸性官能团、中性官能团和碱性官能团。活性炭表面所含的氧, 大多以含氧官能团的形式存在, 这也是活性炭最主要的活性基团, 包括强酸基、弱酸基、酚羟基、羰基等<sup>[3]</sup>。表面氧化物赋予活性炭弱极性, 增强或扩大了其催化性能, 改变了其对有机物、无机物的吸附选择性。作者在此通过催化氧化方法改变活性炭的表面结构和化学特性, 以期提高活性炭的吸附能力。

## 1 实验

### 1.1 主要试剂与仪器

粒状果壳活性炭、30%过氧化氢、氢氧化钠、碳酸氢钠、无水碳酸钠、盐酸、碘、碘化钾、淀粉、硫代硫酸钠、硫酸、重铬酸钾、无水乙醇、甲基橙、甲基红等, 均为分析纯。

臭氧发生器, 恒温磁力搅拌器, 多头磁力加热搅拌器, 可见分光光度计, 多用振荡器, 离心机, 电子天平等。

### 1.2 样品氧化

(1) 活性炭预氧化: 将活性炭与蒸馏水以约 1:10 (体积比) 的比例放入烧杯中, 搅拌下煮沸 30 min, 冷却, 过滤; 再加入蒸馏水煮沸, 过滤, 反复 3 次; 110℃ 烘干至恒重, 再放入干燥器中, 备用。

(2) 活性炭氧化改性: 称取干燥活性炭 9 g 置于烧杯中, 加入 50 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 再通入臭氧, 搅拌使其反应; 反应结束后, 过滤, 用蒸馏水洗涤, 110℃ 烘干至恒重, 再放入干燥器中, 备用。

### 1.3 性能测试

按国标要求对改性后的活性炭进行碘吸附值测定、比表面积测定; 采用 Boehm 酸碱中和法测定活性炭表面官能团的含量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 未改性活性炭的性能

未改性活性炭含氧官能团总量为 0.945 mmol · g<sup>-1</sup>、比表面积为 769.73 m<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup>、碘吸附值为 1027.07 mg · g<sup>-1</sup>。

### 2.2 O<sub>3</sub> 氧化对活性炭性能的影响

取预处理活性炭 9 g, 加入 50 mL 蒸馏水, 调节 O<sub>3</sub> 流速 1.5 L · min<sup>-1</sup>、氧化温度 25℃, 在不同的 O<sub>3</sub> 浓度下反应 30 min。反应后活性炭性能如图 1 所示。

由图 1 可知, 适宜浓度的 O<sub>3</sub> 氧化可使活性炭表面含氧官能团总量增加, 在 O<sub>3</sub> 浓度为 8.64 mg · L<sup>-1</sup> 时, 含氧官能团总量达到最大; 但当 O<sub>3</sub> 浓度过大时,

收稿日期: 2010-06-28

作者简介: 左晶(1977-), 女, 陕西铜川人, 工程师, 研究方向: 废水处理技术。E-mail: zuojing7002@163.com。

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

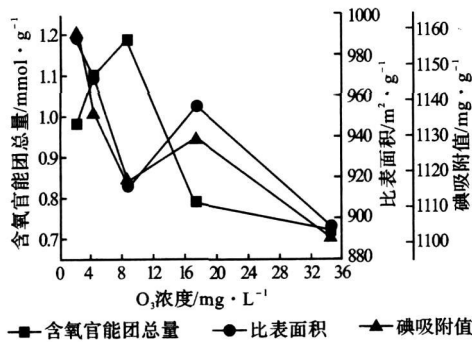


图 1  $\text{O}_3$  氧化对活性炭性能的影响

Fig.1 Effect of  $\text{O}_3$  treatment on properties of active carbon

含氧官能团总量却下降。这是因为活性炭同时含有碱性官能团,  $\text{O}_3$  浓度过大, 氧化性太强, 使部分酸性官能团被氧化成碱性官能团。随着  $\text{O}_3$  浓度的增大, 活性炭比表面积和碘吸附值逐渐减小; 在  $\text{O}_3$  浓度为  $8.64 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时两个指标开始升高, 在  $\text{O}_3$  浓度为  $17.28 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 活性炭比表面积和碘吸附值分别为  $958 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  和  $1128 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , 均比未改性前的值大, 这可能是由于氧化性太强, 造成活性炭内部结构塌陷。可以推测  $\text{O}_3$  氧化对活性炭微孔影响不大。

2.3  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$  氧化对活性炭性能的影响

取预处理活性炭  $9 \text{ g}$ , 与  $50 \text{ mL } 10\%$  (质量分数, 下同) 的  $\text{H}_2\text{O}_2$  混合, 调节  $\text{O}_3$  流速为  $1.5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 、反应温度为  $25^\circ\text{C}$ , 在不同  $\text{O}_3$  浓度下反应  $30 \text{ min}$ 。反应后活性炭性能如表 1 所示。

表 1  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$  氧化对活性炭性能的影响  
Tab.1 Effect of  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$  treatment on properties of active carbon

$\text{O}_3$ 浓度 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	含氧官能团总量 $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$	比表面积 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	碘吸附值 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$
2.16	1.180	934.86	1109.84
4.32	1.215	959.06	1113.04
8.64	1.195	906.57	1101.49
17.28	0.960	883.08	1099.92
34.56	0.635	861.94	1167.12

由表 1 可以看出, 与  $\text{O}_3$  氧化相比,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$  氧化后活性炭的含氧官能团总量有所增加, 且在  $\text{O}_3$  浓度为  $4.32 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 含氧官能团总量就达到最大。这是因为  $\text{O}_3$  与  $\text{H}_2\text{O}_2$  反应生成  $\cdot\text{OH}$  自由基,  $\cdot\text{OH}$  自由基氧化能力更强, 这样用少量的  $\text{O}_3$  就可以达到很好的氧化效果。  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$  氧化活性炭的比表面积和碘吸附值相对于  $\text{O}_3$  氧化活性炭有所下降, 可能是体

系氧化性强, 而致活性炭结构塌陷。

2.4  $\text{H}_2\text{O}_2$  质量分数对活性炭性能的影响

取预处理活性炭  $9 \text{ g}$ , 与  $50 \text{ mL}$  不同质量分数  $\text{H}_2\text{O}_2$  混合, 调节  $\text{O}_3$  流速为  $1.5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 、 $\text{O}_3$  浓度为  $8.64 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、反应温度为  $25^\circ\text{C}$ 、反应时间为  $30 \text{ min}$ 。反应后活性炭性能如图 2 所示。

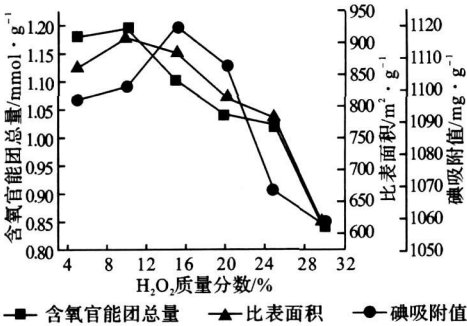


图 2  $\text{H}_2\text{O}_2$  质量分数对活性炭性能的影响

Fig.2 Effect of  $\text{H}_2\text{O}_2$  mass fraction on properties of active carbon

由图 2 可知,  $\text{H}_2\text{O}_2$  质量分数对活性炭性能有一定的影响。  $\text{H}_2\text{O}_2$  质量分数越大, 与  $\text{O}_3$  生成  $\cdot\text{OH}$  自由基的机会越多, 氧化性越强, 则可能使含氧官能团被氧化成碱性官能团, 含氧官能团总量下降, 同时比表面积也有所下降; 碘吸附值则随着  $\text{H}_2\text{O}_2$  质量分数的增大先升高后降低。当  $\text{H}_2\text{O}_2$  质量分数为  $10\%$  时, 含氧官能团总量和比表面积达到最大, 碘吸附值也达到一个较为理想的水平。因此,  $\text{H}_2\text{O}_2$  的质量分数宜选为  $10\%$ 。

2.5 反应时间对活性炭性能的影响

取  $9 \text{ g}$  预处理的活性炭, 与  $50 \text{ mL } 10\%$  的  $\text{H}_2\text{O}_2$  混合, 调节  $\text{O}_3$  流速为  $1.5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 、 $\text{O}_3$  浓度为  $8.64 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、反应温度为  $25^\circ\text{C}$ , 反应不同时间。反应后活性炭性能如表 2 所示。

表 2 反应时间对活性炭性能的影响  
Tab.2 Effect of reaction time on properties of active carbon

反应时间 h	含氧官能团总量 $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$	比表面积 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	碘吸附值 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$
0.5	1.195	906.57	1101.49
1	1.230	856.85	1110.70
2	1.415	966.10	1142.89
3	1.385	868.06	1114.33

由表 2 可知, 随着反应时间的延长, 活性炭的含氧官能团总量、比表面积和碘吸附值都有一定程度的增

加。但当反应时间为 3 h 时,活性炭的含氧官能团总量、比表面积和碘吸附值则开始下降;而且在反应时间为 1 h 时,比表面积有所下降,可能是因为在在此过程中  $\text{H}_2\text{O}_2$  与  $\text{O}_3$  的浓度比下降,而使反应不完全所致。因此,适宜的反应时间为 2 h。

## 2.6 反应温度对活性炭性能的影响

取 9 g 预处理的活性炭,与 50 mL 10% 的  $\text{H}_2\text{O}_2$  混合,调节  $\text{O}_3$  流速为  $1.5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 、 $\text{O}_3$  浓度为  $8.64 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,在不同温度下反应 2 h。反应后活性炭性能如表 3 所示。

随反应温度的升高,  $\text{H}_2\text{O}_2$  的分解速率加快,在分解的同时,会带走一部分  $\text{O}_3$ ,使反应不能充分进行,因此要选择适宜的温度。由表 3 可知,含氧官能团总量在  $25^\circ\text{C}$  下最大,比表面积在  $40^\circ\text{C}$  时最大,碘吸附值在  $60^\circ\text{C}$  时最大。综合考虑,选择反应温度为  $40^\circ\text{C}$ 。

表 4 正交实验结果与分析

Tab. 4 The results and analysis of orthogonal experiment

实验号	$\text{H}_2\text{O}_2$ 质量分数/%	$\text{O}_3$ 浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	反应时间/h	反应温度/ $^\circ\text{C}$	含氧官能团总量/ $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$	比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	碘吸附值/ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$
1	5	2.16	1.5	30	1.150	977.02	1110.93
2	5	4.32	2.0	40	1.235	1012.17	1129.46
3	5	8.64	2.5	50	1.325	951.31	1026.41
4	10	2.16	2.0	50	1.505	899.71	1120.70
5	10	4.32	2.5	30	1.365	864.56	1112.28
6	10	8.64	1.5	40	1.335	834.10	1097.27
7	15	2.16	2.5	40	1.290	854.51	1091.24
8	15	4.32	1.5	50	1.390	931.02	1104.96
9	15	8.64	2.0	30	1.235	891.05	1162.82
$K_1$	3.710	3.945	3.875	3.750			
$K_2$	4.205	3.990	3.975	3.860			
$K_3$	3.915	3.895	3.980	4.220			
$k_1$	1.237	1.315	1.292	1.250			
$k_2$	1.402	1.330	1.325	1.287			
$k_3$	1.305	1.298	1.327	1.407			
$R$	0.165	0.032	0.035	0.157			

注:  $K$  为每列各水平下的指标数据之和,  $k$  为  $K$  的平均值,两者均基于含氧官能团总量计算

由表 4 可知,各因素对活性炭含氧官能团总量的影响大小为  $A > D > C > B$ ,即对活性炭改性影响最大的是  $\text{H}_2\text{O}_2$  质量分数,其次是反应温度,再次是反应时间,最后是  $\text{O}_3$  浓度。优化反应条件为:  $\text{H}_2\text{O}_2$  质量分数 10%、 $\text{O}_3$  浓度  $4.32 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、反应温度  $50^\circ\text{C}$ 、反应时间 2.5 h。

由表 5 可知,因子 A 有显著影响,因子 C 无显著影响,因子 D 有显著影响,与直观分析结果一致。表明以  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$  催化氧化改性活性炭时,  $\text{H}_2\text{O}_2$  质量分数对活性炭含氧官能团总量影响最大,  $\text{O}_3$  浓度影响最小。

表 3 反应温度对活性炭性能的影响

Tab. 3 Effect of reaction temperature on properties of active carbon

反应温度/ $^\circ\text{C}$	含氧官能团总量/ $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$	比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	碘吸附值/ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$
25	1.415	966.10	1142.89
40	1.305	1058.4	1123.70
60	1.125	954.30	1169.51
75	1.030	779.89	1117.08

## 2.7 正交实验

影响改性活性炭性能的主要因素有  $\text{H}_2\text{O}_2$  质量分数(A)、 $\text{O}_3$  浓度(B)、反应时间(C)及反应温度(D),以含氧官能团总量、比表面积和碘吸附值为考察指标,选择正交方案  $L_9(3^4)$  进行实验,结果及分析见表 4,方差分析见表 5。

表 5 正交实验方差分析

Tab. 5 The variance analysis of orthogonal experiment

方差来源	偏差平方和	自由度	均方	$F$ 值	显著性
A	0.041258	2	0.013753	21.29	有显著影响
C	0.002318	2	0.000773	1.200	无显著影响
D	0.040418	2	0.013473	20.86	有显著影响
误差(B)	0.001938	2	0.000646		

注:  $F_{0.01}(2, 2) = 99$ ;  $F_{0.05}(2, 2) = 19$ ;  $F_{0.1}(2, 2) = 9$

在最优条件下,对活性炭进行  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$  催化氧化

改性,测得改性后活性炭含氧官能团总量为  $1.525 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ,比改性前提高了 61.38%。

### 3 结论

(1)  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$  催化氧化改性活性炭是可行的。 $\text{H}_2\text{O}_2$  作为一种强氧化剂在  $\text{O}_3$  作用下,对活性炭的化学性质和表面结构产生较大的影响。

(2) 单因素分析表明,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$  催化氧化改性活性炭比直接单用  $\text{O}_3$  改性的效果好。

(3) 各因素对改性活性炭含氧官能团总量的影响大小为  $\text{H}_2\text{O}_2$  质量分数  $>$  反应温度  $>$  反应时间  $>$   $\text{O}_3$

浓度。其优化工艺条件为:  $\text{H}_2\text{O}_2$  质量分数 10%、 $\text{O}_3$  浓度  $4.32 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、反应时间 2.5 h、反应温度  $50^\circ\text{C}$ 。在此优化工艺条件下,活性炭含氧官能团总量为  $1.525 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ,较改性前提高了 61.38%。

#### 参考文献:

- [1] Chiang H L, Huang C P, Chiang P C. The surface characteristics of activated carbon as affected by ozone and alkaline treatment [J]. *Chemosphere*, 2002, 47(3): 257-265.
- [2] 杨娇平. 超级电容器用多孔活性炭材料的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2005.
- [3] Lahaye J. The chemistry of carbon surfaces[J]. *Fuel*, 1998, 77(6): 543-547.

## Study on the Modification of Active Carbon by $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ Catalytic Oxidation

ZUO Jing<sup>1</sup>, LI Zi-xuan<sup>2</sup>, DU Xiao-xu<sup>1</sup>, YANG Qing-qing<sup>1</sup>

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China; 2. College of Chemistry and Materials, Northwest University, Xi'an 710069, China)

**Abstract:** The active carbon was modified by hydrogen peroxide and ozone catalytic oxidation. With total content of oxygen functional groups as a key indicator, specific surface area and iodine adsorption as ancillary indicators, the modification of active carbon was evaluated. The effects of  $\text{H}_2\text{O}_2$  mass fraction,  $\text{O}_3$  concentration, reaction time and reaction temperature on the properties of modified active carbon were investigated with certain conditions of quality of active carbon and volume of  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Optimization of modified conditions were obtained as follows: hydrogen peroxide mass fraction of 10%,  $\text{O}_3$  concentration of  $4.32 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , reaction time of 2.5 h, reaction temperature of  $50^\circ\text{C}$ . Under above optimum conditions, the total content of oxygen functional groups of active carbon was  $1.525 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ , which was increased 61.38% than that of unmodified active carbon.

**Keywords:** active carbon; ozone; hydrogen peroxide; oxygen functional group

## 2011 年征订启事

《精细化工中间体》(双月刊),中国化工学会精细化工专业委员会中间体协作网专业期刊,是美国《化学文摘》(CA)全球重点收录期刊,是CA 摘用频度最大的 1000 种期刊之一,由湖南化工研究院主办。国内统一刊号 CN43-1354/TQ,国际标准刊号 ISSN1009-9212。着重报道国内外精细化工领域重点/热点产品或方向的研究开发进展情况;农药/医药及其中间体的研究开发、技术创新及分析测试;染料及其中间体的研究开发、应用研究及分析测试;其它多用途有机中间体的新产品/新工艺/新技术/新设备的研究开发成果;最新有机/无机功能材料的研究开发成果;精细有机化工行业设计、生产等领域的新工艺、新技术、新设备、新材料;精细有机化工生产企业的生产操作经验、技术改造、化工环保、资源再生、循环经济及生产节能;精细有机化工中间体新建项目可行性探讨、工艺技术路线选择与评价、新建项目的投资效益分析。主要栏目有:综述与专论、农药及中间体、医药及中间体、功能材料、有机合成原料、香精香料、表面活性剂、染料颜料涂料、水处理剂、分析测试等。邮发代号 42-132,全年定价 72 元。地址:湖南长沙芙蓉中路二段 251 号(410007);电话:0731-85357909,85357908(传真);E-mail:jfci@163.com。