

引用本文: 张中慧, 肖春英, 鞠博, 翟玲娟, 耿谦, 贾建国, 刘仁超. 硫酸铜含量和不同助剂对椰壳活性炭氨气防护效果的影响研究 [J]. 离子交换与吸附, 2025, 41(4): 347-352.

Citation: ZHANG Zhong-hui, XIAO Chun-ying, JU Bo, ZHAI Ling-juan, GENG Qian, JIA Jian-guo, LIU Ren-chao. Study on the Effects of Copper Sulfate Content and Different Additives on the Ammonia Protection Efficiency of Coconut Shell Activated Carbon [J]. Ion Exchange and Adsorption, 2025, 41(4): 347-352.

· 技术与应用 ·

文章编号: 1001-5493(2025)04-0347-06

DOI: 10.16026/j.cnki.iea.2025040348

## 硫酸铜含量和不同助剂对椰壳活性炭氨气防护效果的影响研究\*

张中慧<sup>1,2</sup>, 肖春英<sup>1,2</sup>, 鞠博<sup>1,2</sup>, 翟玲娟<sup>1,2</sup>, 耿谦<sup>1,2</sup>, 贾建国<sup>1,2\*\*</sup>, 刘仁超<sup>1,2</sup>

(<sup>1</sup>中国船舶集团有限公司第七一八研究所, 邯郸 056027; <sup>2</sup>河北省核生化防护重点实验室, 邯郸 056027)

**摘要:** 通过改变浸渍液中硫酸铜含量并加入不同助剂(盐酸和磷酸), 文章研究了硫酸铜含量和助剂对椰壳活性炭氨气防护效果的影响, 确定了最佳浸渍液配比; 通过比表面积分析仪、扫描电镜-能谱仪、X射线粉末衍射仪对浸渍炭和基炭的孔径分布、表面形貌和物相结构进行了分析。结果表明, 浸渍炭的氨气防护效果由硫酸铜含量、助剂种类及含量共同决定; 在测试的2种助剂中, 磷酸的氨气防护效果优于盐酸; 最佳浸渍液配比为30 mL磷酸和3%硫酸铜(以铜离子相对基炭质量比计)。

**关键词:** 椰壳活性炭, 氨气防护, 硫酸铜, 孔径分析, 结构表征

**中图分类号:** TB34 **文献标志码:** A

## 1 前言

氨气(NH<sub>3</sub>)作为一种有毒的碱性气体<sup>[1]</sup>, 其浓度是目前舰船防化领域重要的防护指标之一。活性炭比表面积较大, 孔隙发达, 是一种高效的有害气体吸附材料<sup>[2]</sup>。但仅靠活性炭的吸附能力难以满足有毒有害气体的防护需求。为增强吸附效果, 需要加入一些金属化合物(如Cu、Ag、Mo等元素的氧化物或金属盐<sup>[3]</sup>)作为浸渍剂对活性炭进行改性处理<sup>[4-7]</sup>, 使其成为浸渍炭。浸渍炭作为有毒气体防护的基础材料, 在军事领域得到广泛应用<sup>[8-11]</sup>。当吸附剂表面的孔径与吸附质分子的临界直径相近时, 吸附效率达到最大, 孔径过大或过小都会使吸附效率急剧降低<sup>[12]</sup>。有学者认为, 吸附剂孔径为吸附质分子直径的1.7~3.0倍时, 吸附效率最高<sup>[13-15]</sup>。氨气分子直径约为0.3 nm, 而活性炭的平均孔径为1~2 nm<sup>[1]</sup>。近年来, 防护器材中使用的防护浸渍炭逐渐转变为无铬浸渍体系, 因为无铬

配方在安全性和环保性方面都更符合当前要求<sup>[8]</sup>。现有的无铬浸渍炭具有很好的化学毒剂和酸性工业气体防护性能<sup>[16,17]</sup>, 目前是防护装备的主体材料<sup>[18,19]</sup>, 但对氨气等碱性气体防护性能较差。要提高对氨气的防护能力, 需要重新选择活性组分体系。

本文对浸渍剂的活性组分及组分配比进行了实验研究, 并评价了浸渍炭的氨气防护效果, 以期找出更为优异的活性组分配方, 为研制具有更好综合防护性能的浸渍炭奠定基础。

## 2 实验部分

### 2.1 材料和仪器

#### 2.1.1 实验材料

浸渍炭制备: 椰壳活性炭(基炭), 购于山西信实炭材料有限公司; 五水合硫酸铜, 购于天津奥普升化工有限公司; 氨水、盐酸、磷酸, 购于天津欧博凯化工有限公司。所用试剂均为分析纯。

\* 收稿日期: 2025-05-26

作者简介: 张中慧(1997—), 女, 助理工程师, 硕士。

\*\*通信作者: 贾建国, E-mail: jjg718@163.com.

浸渍炭性能评价: 空气发生器 (ZK-2000, 中昊仪器有限公司); 氨气 (99.999%); 毛细管柱、压差流量计, 均为定制; 超纯水; 酚酞溶液、硫酸标准溶液、氢氧化钠标准溶液、甲基红指示剂, 购于天津奥普升化工有限公司。所用试剂均为分析纯。

### 2.1.2 实验仪器

扫描电镜-能谱仪 (SU8220, 日立), 用于观察基炭和浸渍炭的表面形貌; 比表面积分析仪 (TRISTAR II 3020, 美国麦克), 用于表征分析基炭和浸渍炭的比表面积及孔径分布; X-射线粉末衍射仪 (D/Max-2200, 日本理学株式会社), 用于表征基炭和浸渍炭的物相组成。

## 2.2 实验方法

### 2.2.1 浸渍炭制备

活性组分选用硫酸铜、磷酸和盐酸。制备方法为: 分别称取不同质量的硫酸铜, 加入 40 mL 氨水, 再加入不同体积的磷酸或盐酸, 配制成有效成分浓度不同的浸渍液; 将浸渍液与 100 g 基炭混合, 充分搅拌均匀, 放入流化床中, 在 170 °C 空气流下活化 3 h。

### 2.2.2 氨气防护性能评价

将制备好的样品通过图 1 装置进行氨气防护性能评价。将样品装入 2 支动力管中, 装填炭层高度为 2 cm。调节毒气瓶和空气发生器控制氨气浓度, 通过压差流量计使动力管中的气体流速为 0.25 L/(min·cm<sup>2</sup>)。2 个马利奥特瓶中各加入 20 mL 硫酸标准溶液, 将其接入管路中以吸收氨气。一段时间后记录通过的气体体积, 并用氢氧化钠标准溶液滴定马利奥特瓶中的溶液 (甲基红作为指示剂), 从而计算氨气浓度。待混合气体中氨气浓度稳定在 (2.1±0.2) mg/L 后, 接入动力管和指示剂瓶并开始计时。指示剂瓶中加入 20 mL 超纯水和 2 滴酚酞溶液, 待溶液变为浅粉色时视为到达防护剂量最大值, 记录最大防护时间。每个样品重复检测 3 次, 若测试结果的相对标准偏差 ≤ 10%, 则记录平均值作为最大防护时间。实验温度为 25 °C, 相对湿度为 60%。氨气浓度的计算公式为:

$$C = \frac{17.03 \times (c_1 \times 40 - c_2 \times V_0) \times 1000}{V} \quad (1)$$

式中:  $C$  为氨气浓度, mg/L;  $c_1$  为硫酸标准溶液浓度, mol/L;  $c_2$  为氢氧化钠标准溶液浓度,

mol/L;  $V_0$  为氢氧化钠标准溶液滴定体积, mL;  $V$  为通过的气体体积, mL。

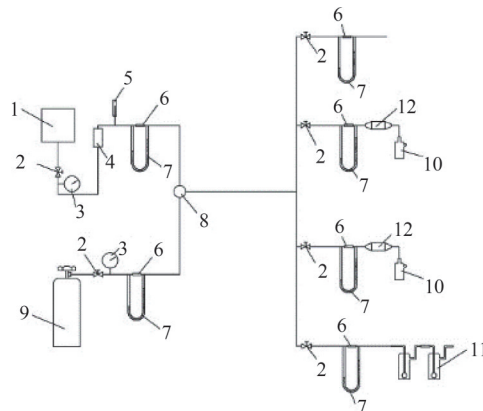


图 1 氨气防护效果评价装置。

Figure 1 Ammonia prevention evaluation device.

1—空气发生器; 2—流量阀; 3—压力表; 4—加湿器; 5—温湿  
度计; 6—毛细管柱; 7—压差流量计; 8—混合球; 9—毒气瓶;  
10—指示剂瓶; 11—马利奥特瓶; 12—动力管。

## 3 结果与讨论

### 3.1 不同助剂对氨气防护效果的影响

将铜离子质量分数从 5% 至 9% (相对于基炭质量, 下同) 配制 5 种浓度浸渍液, 每个浓度配制 2 份, 分别加入 20 mL 磷酸 (85%) 和盐酸 (36%) 制备浸渍炭样品。氨气防护效果的实验结果如图 2 所示。

图 2 显示, 在不同铜离子质量分数条件下, 加入磷酸的样品防护效果均优于加入盐酸的样品。随着铜离子质量分数的增加, 加入磷酸样

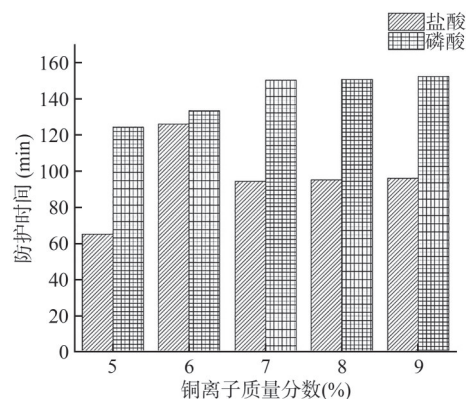


图 2 不同铜离子质量分数样品加入不同助剂后氨气防护时间的比较。

Figure 2 Comparison of ammonia protection time for samples with different Cu<sup>2+</sup> contents respectively added with different additives.

品的防护时间呈增长趋势; 当铜离子质量分数>6%时, 防护效果不再随铜离子质量分数增加而增强, 防护时间最长为152 min。

### 3.2 助剂添加量对氨气防护效果的影响

配制铜离子质量分数为5%、6%、7%、8%、9%的浸渍液各3份, 分别加入10、20、30 mL磷酸制备浸渍炭样品。氨气防护效果的实验结果如图3所示。结果显示, 随着磷酸体积的增加, 不同铜离子质量分数浸渍炭的防护效果均增强。然而, 助剂用量增加会导致浸渍液体积增大, 当浸渍液体积过大时, 部分浸渍剂因无法完全固定在基炭表面而导致的活性组分流失, 因此磷酸用量最多增加至30 mL。

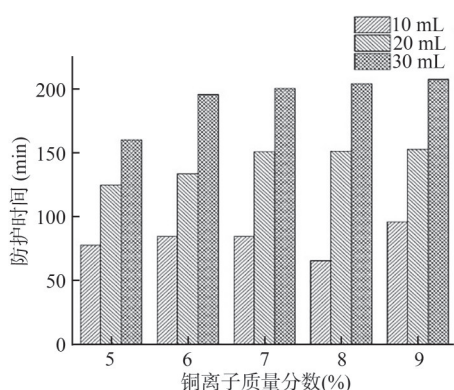


图3 不同铜离子质量分数样品加入不同体积磷酸后氨气防护时间的比较。

Figure 3 Comparison of ammonia protection time for samples with different Cu<sup>2+</sup> contents respectively added different volumes of phosphoric acid.

### 3.3 铜离子质量分数对氨气防护效果的影响

配制铜离子质量分数为1%、2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%和9%的浸渍液, 分别加入30 mL磷酸制备浸渍炭样品。结果如图4所示: 随着铜离子质量分数的增加, 浸渍炭的防护时间在铜离子质量分数<6%时呈先增加后减小的趋势, 在铜离子质量分数≥6%后趋于平稳。铜离子质量分数为3%和≥6%时的防护时间基本相当, 这可能是由于当铜离子质量分数<3%时, 浸渍炭的防护效果由基炭本身的物理吸附、硫酸铜的化学吸附和磷酸与氨的反应共同决定; 而铜离子质量分数继续增加至3%~5%时, 基炭的微孔和介孔被占满, 降低了基炭颗粒的比表面积, 导致氨的吸附量降低。当铜离子质量分数>5%时, 防护作

用主要为磷酸与氨的反应和基炭表面硫酸铜的化学吸附<sup>[20]</sup>, 其吸附效果随铜离子质量分数的增加而略有增强, 但提升不明显。

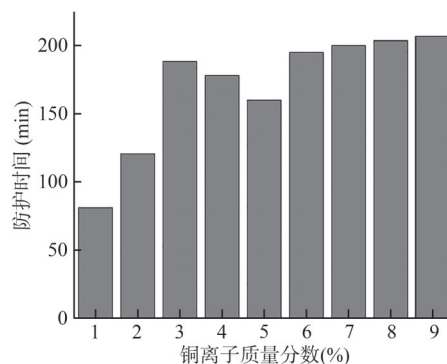


图4 不同铜离子质量分数样品氨气防护时间比较。

Figure 4 Comparison of ammonia protection time for samples with different Cu<sup>2+</sup> contents.

### 3.4 浸渍剂组分对氨气防护效果的影响

图5为3%Cu、30 mL磷酸、3%Cu+30 mL磷酸的浸渍炭样品的氨气防护效果测试结果。由图4和图5可知, 只含硫酸铜的浸渍炭样品防护时间较短; 只添加磷酸的浸渍炭样品防护时间明显增加, 表明磷酸对氨气防护效果的影响更大; 当铜离子质量分数<4%时, 随着铜离子质量分数增加, 防护效果明显提升, 这可能是由于硫酸铜促进了磷酸在基炭表面的附着。铜离子质量分数为3%时, 防护时间已经达到189 min。

### 3.5 防护效果对比

将采用本实验优化配方制备的浸渍炭与2种市售氨气防护浸渍炭进行防护效果对比, 结果

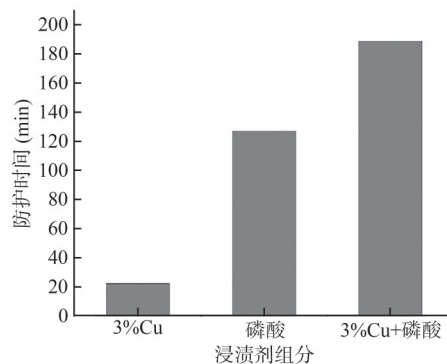


图5 不同浸渍组分浸渍炭氨气防护时间比较。

Figure 5 Comparison of ammonia prevention time of impregnated carbon with different impregnation components.

如图6所示。结果显示,本实验制备的浸渍炭的氨气防护时间几乎为市售浸渍炭的2倍。

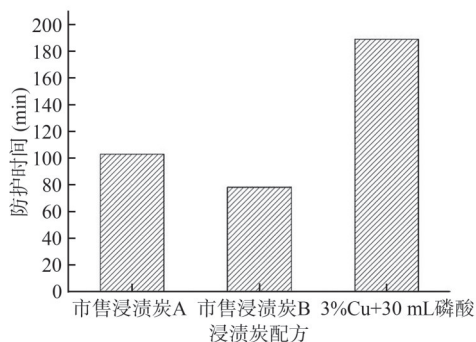


图6 不同浸渍炭氨气防护时间比较.

Figure 6 Comparison of ammonia prevention time of different impregnated carbon.

### 3.6 浸渍炭表征

#### 3.6.1 比表面积和孔容分析

对基炭和11种浸渍炭样品进行比表面积和

表1 不同浸渍炭样品比表面积和不同孔径范围孔容百分比.

Table 1 Specific surface area and percentage of pore volume in the range of multiple pore sizes for different impregnated carbon samples.

样品	比表面积(m <sup>2</sup> /g)	不同孔径范围孔容百分比 (%)			
		2~10 nm	10~20 nm	20~50 nm	>50 nm
基炭	1104.3	79.3	7.8	7.0	5.8
3%Cu	948.6	83.2	5.1	5.4	6.3
30 mL 磷酸	349.9	75.1	7.5	5.7	11.8
1%Cu+30 mL 磷酸	289.5	77.2	8.4	6.1	8.3
2%Cu+30 mL 磷酸	318.2	72.5	7.8	9.1	10.7
3%Cu+30 mL 磷酸	283.5	64.6	10.1	9.6	15.7
4%Cu+30 mL 磷酸	227.7	74.2	8.4	9.3	8.1
5%Cu+30 mL 磷酸	265.0	71.6	9.5	7.4	11.5
6%Cu+30 mL 磷酸	293.4	66.2	9.3	10.7	13.8
7%Cu+30 mL 磷酸	431.4	66.7	8.6	8.7	16.0
8%Cu+30 mL 磷酸	291.4	69.8	11.6	8.0	10.6
9%Cu+30 mL 磷酸	259.8	62.3	9.5	8.8	19.4

#### 3.6.2 表面形貌分析

对基炭和浸渍炭样品进行SEM分析(图8),结果显示基炭表面存在大量不规则孔隙。图9显示了基炭被硫酸铜溶液和磷酸浸渍后的表面形貌变化:当单独浸渍硫酸铜或磷酸时,基炭表面被浸渍组分覆盖;而当同时浸渍硫酸铜和磷酸时,基炭表面出现了针状结晶结构。这种特

殊形貌增加了浸渍炭的表面粗糙度,有利于增强对氨气的吸附性能。

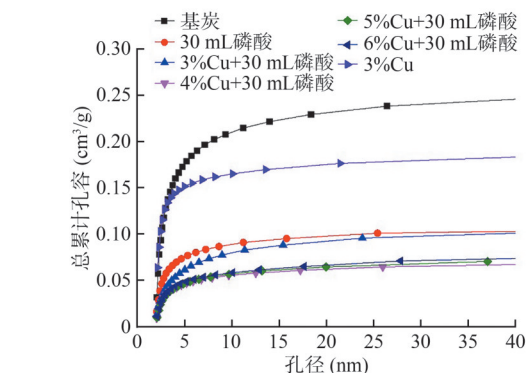


图7 不同浸渍炭样品总累计孔容.

Figure 7 Total cumulative pore volume of different impregnated carbon samples.

殊形貌增加了浸渍炭的表面粗糙度,有利于增强对氨气的吸附性能。

#### 3.6.3 XRD检测

对基炭和浸渍炭样品进行XRD分析,结果如图10所示。所有样品均在 $2\theta=25^\circ$ 和 $43^\circ$ 处观察到基炭的(002)和(100)衍射峰,但未检测到其他明显特征峰。结果表明,不同含量的硫酸铜

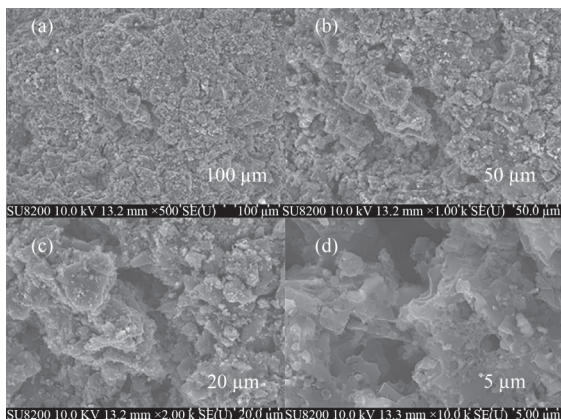


图8 基炭SEM图片: (a) 100  $\mu\text{m}$ ; (b) 50  $\mu\text{m}$ ; (c) 20  $\mu\text{m}$ ; (d) 5  $\mu\text{m}$ .

Figure 8 SEM photograph of base carbon:(a) 100  $\mu\text{m}$ ; (b) 50  $\mu\text{m}$ ; (c) 20  $\mu\text{m}$ ; (d) 5  $\mu\text{m}$ .

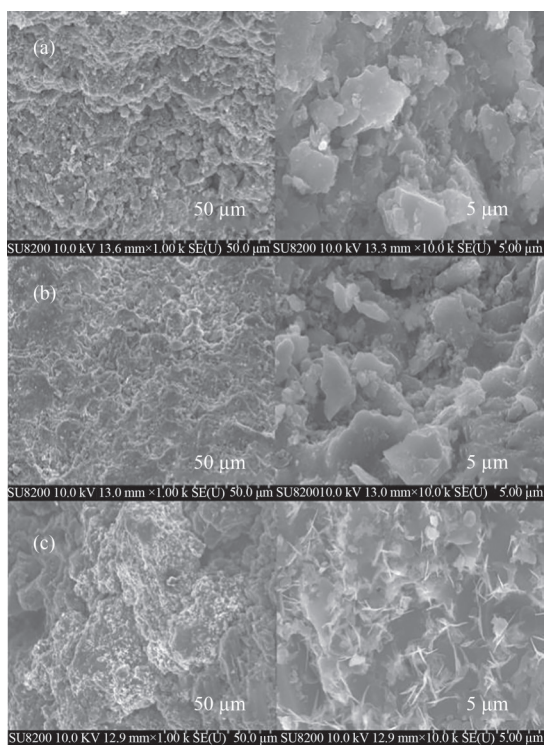


图9 浸渍炭SEM图片: (a) 3%Cu浸渍炭; (b) 30 mL磷酸浸渍炭; (c) 3%Cu+30 mL磷酸浸渍炭.

Figure 9 SEM photograph of impregnated carbon samples: (a) impregnated carbon samples of 3%Cu;(b) impregnated carbon samples of 30ml phosphoric acid;(c) impregnated carbon samples of 30ml phosphoric acid and 3%Cu.

浸渍并未明显改变基炭的结构特征。然而,随着浸渍液中铜离子质量分数的增加,(100)衍射峰强度逐渐降低,表明基炭结构的无序性增加,其变化规律和防护效果测试结果相符。

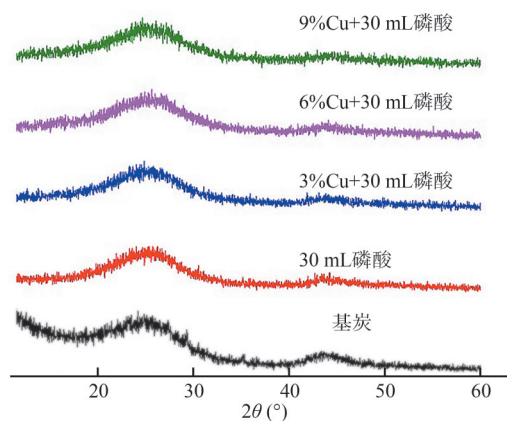


图10 基炭和不同浸渍炭样品XRD图谱.

Figure 10 XRD patterns of base carbon and different impregnated carbon samples.

## 4 结论

通过优化浸渍炭组分配方,并进行氨气防护效果评价和结构表征,主要结论如下:

(1) 通过添加助剂,显著提升了浸渍炭的氨气防护效果,其中磷酸的防护效果优于盐酸,且助剂含量与最大防护时间呈正相关。

(2) 浸渍液中硫酸铜含量对氨气防护效果的影响弱于磷酸,最终效果由硫酸铜含量和磷酸体积共同决定。

(3) 当浸渍液组分配比为3%硫酸铜和30 mL磷酸时,防护效果已达到较优水平,继续增加硫酸铜对防护时间提升有限,因此该配比在保证优异氨气防护效果的同时具有成本优势。

本文研究中发现,活性炭微孔比例与氨气防护效果呈负相关,下一步将探究不同孔径活性炭对其他有毒有害气体防护效果的影响及机理。

## 参考文献

- 金青青,梁晓怿,张佳楠,等.改性球形活性炭对氨气吸附性能的研究[J].无机盐工业,2021,53(4):61-66.
- 贾建国.一种新型高湿抗陈化浸渍活性炭[J].舰船科学技术,2003(S1):6-8.
- 胡玉良,刘国宏,周晓东,等.浸渍炭中铜氧化物的XPS研究[J].广州化工,2018,46(7):73-76.
- Xiao Y H, Wang S D, Wu D Y, et al. Catalytic oxidation of hydrogen sulfide over unmodified and impregnated

- activated carbon[J]. *Separation and Purification Technology*, **2008**, 59(1): 326-332.
- 5 陈孝云, 林秀兰, 魏起华, 等. 活性炭表面化学改性及应用研究进展 [J]. *科学技术与工程*, **2008**, 8(19):5463-5467.
  - 6 吴宁安, 蒲大泉. 防化滤毒用浸渍活性炭的防护原理 [J]. *当代化工研究*, **2019**(14): 35-36.
  - 7 曹昊, 唐悦, 唐艳萍, 等. 碱化椰壳活性炭对水中氨氮的吸附性能研究 [J]. *江西科学*, **2022**, 40(4): 670-673.
  - 8 李楠, 栾志强, 李凯, 等. ASZMT型浸渍炭制备条件优化[C]//2014第二届中国指挥控制大会论文集(下). 中国指挥与控制学会, 中国指挥与控制学会, **2014**: 125-127.
  - 9 郑超, 康凯, 周术元, 等. 水蒸气在浸渍活性炭上的吸附平衡 [J]. *天津大学学报(自然科学与工程技术版)*, **2021**, 54(6): 617-626.
  - 10 崔洪, 金彦任, 韩万飞. 防护浸渍炭的再生和资源化利用 [J]. *化工环保*, **2021**, 41(4): 410-417.
  - 11 张淑菊. TF1-10L无铬型综合防护罐的研究 [J]. *中国个体防护装备*, **2005**(5): 14-15.
  - 12 武传朋, 陈妍, 郭大为, 等. HY分子筛的SO<sub>2</sub>吸附性能研究 [J]. *石油炼制与化工*, **2020**, 51(10): 46-52.
  - 13 郭军军, 裴佩, 李鹏, 等. 椰壳活性炭的制备及防护性能研究 [J]. *山西化工*, **2018**, 38(1): 4-8.
  - 14 蒋剑春. 活性炭应用理论与技术[M]. 北京: 化学工业出版社, **2010**.
  - 15 司崇殿, 郭庆杰. 活性炭活化机理与再生研究进展 [J]. *中国粉体技术*, **2008**, 14(5): 48-50.
  - 16 郭锦平, 魏世超, 刘志明, 等. 催化氧化滤毒技术的研究进展 [J]. *船海工程*, **2022**, 15(5): 51-54.
  - 17 Adhoum N, Monser L. Removal of cyanide from aqueous solution using impregnated activated carbon [J]. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, **2002**, 41(1): 17-21.
  - 18 Cheng F Y, Chen J. Metal-air batteries: From oxygen reduction electrochemistry to cathode catalysts [J]. *Chemical Society Reviews*, **2012**, 41(6): 2172-2192.
  - 19 Rabaey K, Verstraete W. Microbial fuel cells-novel biotechnology for energy generation [J]. *Trends in Biotechnology*, **2005**, 23(6):291-298.
  - 20 王雅娟, 闫月明, 周勇, 等. 用于防毒面具的氨吸收剂的研究[J]. *化学工程师*, **2005**(2): 51-53.

## Technology and Application

### Study on the Effects of Copper Sulfate Content and Different Additives on the Ammonia Protection Efficiency of Coconut Shell Activated Carbon

ZHANG Zhong-hui<sup>1,2</sup>, XIAO Chun-ying<sup>1,2</sup>, JU Bo<sup>1,2</sup>, ZHAI Ling-juan<sup>1,2</sup>, GENG Qian<sup>1,2</sup>,  
JIA Jian-guo<sup>1,2\*</sup>, LIU Ren-chao<sup>1,2</sup>

(<sup>1</sup>The 718th Research Institution of CSSC, Handan 056027, China; <sup>2</sup>Laboratory of Hebei Province on CBRN Prevention, Handan 056027, China)

**Abstract** The effects of copper sulfate concentration and diverse additives on the ammonia adsorption capacity of coconut shell-derived activated carbon were examined in this study. The most effective impregnation solution composition was ascertained by modulating the copper sulfate concentration in the impregnation solution and introducing various additives. The pore size distribution, surface topography, and phase structure of both the impregnated and base carbons were characterized using a surface area analyzer, scanning electron microscope-energy dispersive spectrometer (SEM-EDS), and X-ray powder diffractometer. The findings revealed that the ammonia adsorption efficacy of the impregnated carbon is influenced by the concentration of copper sulfate and the type and quantity of additives introduced. In the comparative evaluation conducted within this study, Phosphoric acid demonstrated superior performance in ammonia adsorption compared to hydrochloric acid. The most optimal impregnation solution ratio determined was a combination of 30 mL of phosphoric acid and 3% copper sulfate, based on the mass ratio of copper to the base carbon.

**Keywords** Coconut shell activated carbon, Ammonia protection, Copper sulphate, Aperture analysis, Structural characterization

\* Corresponding author: JIA Jian-guo, E-mail: jjg718@163.com.