

# 活性炭表面性质定向调控技术研究进展

谭心<sup>1,2</sup>, 刘勃<sup>1,2</sup>, 洪卫<sup>1,2\*</sup>, 岳钦艳<sup>3</sup>, 孙媛媛<sup>4</sup>, 常功法<sup>1,2</sup>

(1. 山东省环境保护科学研究设计院重点实验室, 山东 济南 250102;

2. 山东省环科院环境科技有限公司, 山东 济南 250102;

3. 山东大学环境科学与工程学院, 山东 济南 250100;

4. 中国科学院青岛生物能源与过程研究所生物燃料重点实验室, 山东 青岛 266101)

**摘要:**从表面物理结构调控, 表面化学性质调控以及其他表面改性方法 3 方面, 综述了活性炭定向调控技术, 分析了国内外研究成果及各种改性方法的优缺点, 并对活性炭产业未来发展方向进行了展望。指出提高改性方法的科学性、定向性、可操作性, 形成廉价、高效、利用范围广泛且环境友好的改性产品, 是活性炭行业未来的发展方向。

**关键词:**活性炭; 表面改性; 定向调控

中图分类号: TQ424.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)04-0042-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2016.04.010

## Research progree of directional control techniques for activated carbon surface

TAN Xin<sup>1,2</sup>, LIU Bo<sup>1,2</sup>, HONG Wei<sup>1,2\*</sup>, YUE Qin-yan<sup>3</sup>, SUN Yuan-yuan<sup>4</sup>, CHANG Gong-fa<sup>1,2</sup>

(1. Key Laboratory of Shandong Academy of Environmental Science, Jinan 250102, China;

2. SAES Environmental Science and Technology Co., Ltd., Jinan 250102, China; 3. School of Environmental

Science and Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China; 4. Key Laboratory of Biofuels,

Qingdao Institute of Bioenergy and Bioprocess Technology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266101, China)

**Abstract:** The research progress of the directional control technologies for activated carbon surface is reviewed from the aspects of surface physical structure regulation, surface chemical properties regulation, etc. The advantages and disadvantages of various modifaciton technologies for activated carbon surface at home and abroad are analyzed. Their prospects are proposed as well. The strategies for improvement of the scientific, directional and maneuverability of the modification methods are pointed out, which are useful to produce the cheap, efficient, environmental-friendly and widely used products.

**Key words:** activated carbon; modification; directional control

活性炭是经过特殊工艺加工而成的无定形碳, 具有丰富的微孔结构和巨大的比表面积<sup>[1]</sup>, 对多数污染物具有较好的吸附性能, 是一种优良的吸附材料。活性炭的吸附性能取决于其表面的物理和化学性质<sup>[2]</sup>。活性炭吸附剂的选择性较差, 影响了其对特定污染物的吸附性能。针对去除特定污染物的类型对活性炭表面性质进行定向调控, 可有效提高其对某种物质的选择性吸附效果。

对活性炭性质的定向调控主要包括对活性炭表面物理结构的改性, 以及对活性炭表面化学性质的改性。活性炭表面物理结构改性指的是通过一定方法来增加活性炭材料的比表面积, 调整活性炭的孔隙结构及分布, 使其孔结构发生改变, 从而改变其吸附性能。活性炭的表面化学性质改性则指改变活性炭的表面官能团、表面的杂原子及其周边氛围的构造, 使吸附过程中的活性位点增多, 从而控制其亲

水/疏水性能以及提高与吸附质的结合能力<sup>[3]</sup>。

活性炭性质的调控方法主要可分为物理改性、氧化改性、还原改性、负载改性和其他改性方法等<sup>[1-3]</sup>。利用不同改性方法对活性炭表面性质进行定向调控, 研制出对特定物质具有高效吸附性的活性炭, 制备新型功能吸附材料, 将提高活性炭的利用效率, 扩大其应用范围, 是新兴的活性炭研究热点。

## 1 活性炭表面物理结构特性的调控

对活性炭表面物理结构特性的调控, 目的是改变活性炭的比表面积, 以及调整活性炭孔结构。调整活性炭孔结构主要在于调整活性炭孔隙大小与结构组成, 使活性炭的孔径大小与吸附分子的尺寸相当, 提高其吸附效率。一般采用加入活化剂来开孔、扩孔, 不同活化剂种类对生成的孔结构的影响不尽相同<sup>[3]</sup>。通过调整活化剂种类与活化条件, 能够调

收稿日期: 2015-09-09; 修回日期: 2016-01-27

基金项目: 山东省科技发展计划项目(2014GSF117025)

作者简介: 谭心(1987-), 女, 硕士, 工程师, 主要从事工业废水处理技术研究, 0531-66595713, tanxin\_saes@163.com; 洪卫(1982-), 硕士, 工程师, 主要从事工业废水处理技术应用研究, 通讯联系人, 0531-66595707, honw@163.com。

控活性炭表面开孔和扩孔;缩孔则可采用热收缩法、浸渍覆盖法和气相热解堵孔法等<sup>[4]</sup>。微波法也是改变活性炭孔结构的有效方法。

在活性炭生产过程中,采用物理活化法制备及活化活性炭时,添加活化剂、控制活化温度及时间、控制活化剂浸渍比例等方法,都能够有效调控活性炭表面物理性质。李学琴等<sup>[5]</sup>以磷酸为主活化剂,硫酸辅助活化制备木屑活性炭,研究表明,制备的样品活性炭对亚甲基蓝脱色力的控制主要通过调整活化温度和浸渍比来实现,而对碘吸附值的控制则通过调整浸渍比、活化时间和活化温度3个因素实现。

采用化学法对活性炭进行改性调控,通过在活性炭的活化过程中加入一些化学活化剂,如一些酸类、碱类以及无机盐类等化学试剂,可有效起到扩孔的作用。詹亮等<sup>[6]</sup>采用KOH对普通的煤焦活性炭进行改性,大大提高了活性炭的比表面积,从而提高了煤焦活性炭的吸附能力。目前较成熟的化学活化剂有 $ZnCl_2$ 、 $H_3PO_4$ 、KOH和NaOH等,不同活化剂种类对活性炭表面性质的调控作用不尽相同。在加入化学活化剂的同时,加入一些化学试剂作为催化剂同样能起到调节孔径的作用<sup>[7]</sup>。

物理化学联合法是将物理活化及化学活化2种方法结合起来的活性炭孔径调控方法,物理活化和化学活化相结合的方式可成功地获得微孔非常丰富的活性炭。宋磊等<sup>[8]</sup>利用颗粒活性炭,通过硝酸钙、水蒸汽调控得到比表面积、微孔量丰富且含有较高中孔率的介孔活性炭,并研究了成品活性炭中孔结构对卷烟烟气中三醋酸甘油酯和挥发性有机物吸附性能的影响。研究表明,活性炭对三醋酸甘油酯的吸附主要受到比表面积和微孔的影响,中孔对其吸附性能没有太明显作用;中孔结构对苯、甲苯、丙酮的吸附可以起到明显的通道效应,硝酸钙水蒸汽改性法大大提高了活性炭对挥发性有机物的去除能力。

## 2 活性炭表面化学特性的调控

### 2.1 活性炭表面氧化改性技术

表面氧化改性是指在一定温度下,通过使用适当的氧化剂对活性炭表面官能团进行处理,从而提高其表面含氧官能团(如羧基、酚羟基、酯基等)的含量,增强表面极性,降低零电点pH,以提高其对极性物质的亲和能力和吸附能力<sup>[1-2]</sup>。氧化改性是常用的活性炭改性方法,常用的氧化剂有 $HNO_3$ 、

$H_2O_2$ 、 $HClO$ 、 $H_2SO_4$ 、 $O_3$ 、 $(NH_4)_2S_2O_8$ 等。氧化剂种类不同,在活性炭表面形成的含氧官能团的种类和数量也随之改变。同时氧化剂的氧化性越强,在改性过程中越容易破坏活性炭的孔壁,造成微孔缺失,中孔和大孔增多,比表面积和孔容积减小,影响吸附效果<sup>[9]</sup>。因此改性过程中应选择适宜的氧化剂种类、用量和浓度。

刘耀源等<sup>[10]</sup>利用 $H_2O_2/H_2SO_4$ 对制备的玉米秸秆活性炭进行改性,可使活性炭平均孔径增大,表面含氧酸性官能团含量提高,产品活性炭对甲醛的饱和吸附量提高了165.94%。Rivera-Utrilla等<sup>[11]</sup>研究表明,采用 $H_2O_2$ 改性比较温和,表面结构性质受影响程度小,改性后孔结构破坏微小,同时有效增加了酚羟基、羧基、酮基、醚类等表面含氧官能团含量。Chen等<sup>[12]</sup>利用柠檬酸对市售活性炭进行氧化改性,使活性炭的比表面积降低了34%,等电荷点( $pH_{pzc}$ )降低了0.5,同时产品活性炭对铜离子吸附能力提高至14.92 mg/g,比原料活性炭提高了140%。

$HNO_3$ 是活性炭改性常用的氧化剂。郑超等<sup>[13]</sup>的研究表明,活性炭经适量的 $HNO_3$ 改性处理后,表面羧基增加,亲水性提高,但过量 $HNO_3$ 处理会增加活性炭表面不稳定基团,降低活性炭作为催化剂的活性。刘文宏等<sup>[14]</sup>使用浓 $HNO_3$ 分别在常温和沸腾状态下对活性炭进行改性,研究表明,2种改性状态下都使活性炭表面产生更多的含氧基团,经常温浓 $HNO_3$ 改性后,提高了 $[Ag(NH_3)_2]^+$ 在活性炭表面的吸附还原反应;而经沸腾浓 $HNO_3$ 改性后,比表面积和孔容明显减小。殷玉蓉等<sup>[15]</sup>利用 $HNO_3$ 对粉末活性炭进行改性,结果表明, $HNO_3$ 改性使粉末活性炭表面孔隙结构在破坏的同时也不断生成,比表面积增大,改性后活性炭对城市污水处理厂尾水中的COD、 $NH_3-N$ 及TP的去除率有显著提高。

### 2.2 活性炭表面还原改性

活性炭表面还原改性主要是指在适当的温度条件下,利用合适的还原剂对活性炭表面官能团进行还原,增强表面非极性,提高表面碱性官能团的相对含量,从而提高活性炭的还原能力和对水体中的有机物、酸性气体以及非极性物质的吸附能力。还原改性的常用手段主要为在高温处理活性炭过程中通入 $N_2$ 、 $H_2$ 等惰性气体,得到含量较多的碱性基团,以及利用氨水浸渍处理得到含量较丰富的含氮官能团等。

王亮梅等<sup>[16]</sup>利用椰壳活性炭为原料,在高温条

件下通入氢气对活性炭进行改性,研究表明,产品活性炭表面酸性基团大量去除,碱性基团显著增加,对汞离子的吸附能力显著提高。Watson等<sup>[17]</sup>在700℃条件下对粉末活性炭进行氨改性,定向调控其在微生物燃料电池中的氧化还原特性,研究表明,改性后的活性炭粉末在中性条件下氧化还原能力显著增强,表面含氧官能团减少,含氮官能团增加,表面碱性增强。Mohammad等<sup>[18]</sup>采用氧化预处理、高温氨改性方式对活性炭进行定向调控,使活性炭表面酸性含氧官能团减少,表面碱性增强,同时活性炭微孔结构增加,产品活性炭对CO<sub>2</sub>的吸附能力显著提高。

对活性炭的氨改性不仅可以通过高温气化处理,还可以通过低温氨水浸渍,也能得到含量丰富的含氮官能团。Shaarani等<sup>[19]</sup>的研究证实,活性炭经氨改性后表面的碱性增强,活性炭表面带有更多的正电荷,对2,4-DCP的吸附能力增加了22.86%。刘斌等<sup>[20]</sup>采用高温氮气、氨水还原改性椰壳活性炭,以定向调控活性炭表面非极性,结果表明,改性活性炭表面孔数量及比表面积增加,且非极性吸附得到显著提高,与原料炭相比,产品活性炭对染料废水的脱色率、COD的去除率都有明显提高。

### 2.3 活性炭表面负载物质改性技术

活性炭负载改性指利用活性炭巨大的比表面积和孔容,把活性炭浸渍在特定溶液中,通过液相沉积的方法,将金属离子或其他化合物引入活性炭表面,利用金属离子或化合物对吸附质的较强结合力,增加活性炭对吸附质的吸附效果。常用于活性炭负载改性的金属离子有铜离子、铁离子、铝离子和银离子等,负载用化合物有碳酸钠、醋酸纤维素(CA)、四丁胺(TBA)、二乙二硫代氨基甲酸钠(SDDC)等。有研究表明,后处理浸渍法改性是目前脱汞活性炭制备及改性的常用方法,也是较为有效提高脱汞活性炭汞脱除效率的方法,浸渍成分主要包括金属氧化物、卤化物、金属卤化物、有机物等<sup>[21]</sup>。

浸渍改性法最常用的浸渍液为铁盐溶液。Zhu等<sup>[22]</sup>采用硫酸亚铁浸渍活性炭,后将吸附到活性炭表面的铁离子还原为铁单质,以达到负载单质铁的目的,克服了单质铁单独存在时易团聚的缺陷;在pH为6.5时,负载活性炭对亚砷酸根和砷酸根的吸附量分别为6.5、18.2 mg/g,吸附性能优于其他吸附材料。除铁盐外,其他的金属也常用于对活性炭的负载改性。Chen等<sup>[23]</sup>报道了腐殖酸与铜离子有特异的结合力,在活性炭表面负载一定量的铜离子,

可定向提高其对腐殖酸的去除效率。

利用其他化合物在活性炭表面浸渍改性,能够定向调控活性炭表面结构,获得选择性更强的活性炭产品。刘峥<sup>[24]</sup>在活性炭吸附净化丙酮和二氧化硫的研究中发现,利用酯类试剂浸泡-真空干燥法改性活性炭,可以定向改变活性炭结构,促使中孔比表面积减小,微孔比表面积增大,同时可使其表面富含酯类基团,增加了活性炭的疏水性,产品活性炭在处理高湿度、低浓度丙酮气体过程中对丙酮具有良好的吸附性能,且吸附能力基本不受水蒸汽含量的影响。仲凯凯等<sup>[25]</sup>利用柠檬酸钠与铜离子的络合作用,研究柠檬酸钠改性活性炭吸附剂去除水体中铜离子的效果。研究表明,柠檬酸钠浸渍改性提高了活性炭表面的总酸度特别是羧基含量,有利于吸附剂表面与铜离子的络合反应,产品活性炭对铜离子的吸附容量是原料的2.76倍,且经过3次再生后的吸附剂对铜离子的吸附容量仍然能够达到95%以上。

### 3 其他改性方法

除以上改性方法外,活性炭改性方法还有低温等离子体改性、电炉加热法、微波辐射法、有机物接枝法等。解强等<sup>[26]</sup>研究采用低压O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>等离子体对活性炭进行表面改性,经P-O<sub>2</sub>改性后的活性炭表面上引入大量的含氧官能团,经P-N<sub>2</sub>改性的活性炭表面含氧酸性官能团减少,含氮官能团增加,得到了表面富含硝基、胺基和酰胺基的活性炭。Zhang等<sup>[27]</sup>采用等离子体氧对活性炭进行改性研究并吸附二苯并噻吩(DBT),结果表明,改性后的活性炭表面增加了大量的酸性含氧官能团,对二苯并噻吩的吸附性能提高49.1%。

在活性炭表面性质定向调控过程中,结合几种改性方法使调控效果叠加,往往能取得更好的调控效果。王雨等<sup>[28]</sup>通过采用锰盐对普通颗粒活性炭进行改性,添加少量铁屑后,获得了对电镀废水中重金属铬具有更强吸附能力的改性活性炭铁吸附剂,实现了低浓度含铬废水90%以上的总铬去除率。梁美生等<sup>[29]</sup>通过高温水热化学改性与硫酸铜溶液浸渍联合对活性炭进行改性,以定向提高活性炭对养殖场中硫化氢气体的去除效率。研究表明,产品活性炭的比表面积、微孔面积、微孔容积和平均孔径都有所增加,表面碱性官能团增多,碱性增强,对硫化氢气体的吸附量提高了2.93倍。舒羚等<sup>[30]</sup>根据非溶剂致相分离原理,使用醋酸纤维素(CA)/

丙酮/水3组分溶液与活性炭颗粒表面被覆多孔CA膜,产品吸附剂对气化状态和气溶胶状态的茈、肉桂腈、苯酚等有害物质的吸附量均高于活性炭原样,而对苯甲酸、麝香草等香味成分的吸附量均低于活性炭原样,表现出较好的选择吸附性。

#### 4 结语及展望

综合上述文献报道结论,针对活性炭表面性质的定向调控,理论上是可以实现的。通过优化各类活性炭表面改性方法,结合被吸附目标物质的性质,不但能够针对特定吸附质取得良好的处理效果,还能够保证产品活性炭可连续长时间处理等优势。目前,关于活性炭表面性质定向调控的研究大多为各高校及科研院所的实验室小试状态,操作过程往往非常复杂,添加大量化学成分,并且极有可能产生二次污染。进一步提高各种改性方法的科学性、定向性、可操作性,形成廉价、高效、利用范围广泛且环境友好的改性产品,是活性炭行业未来的发展方向。

#### 参考文献

- [1] 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, 24(12): 6132-6138.
- [2] 吴光前,孙新元,张齐生. 活性炭表面氧化改性技术及其对吸附性能的影响[J]. 浙江农林大学学报, 2011, 28(6): 955-961.
- [3] 梁霞,王学江. 活性炭改性方法及其在水处理中的应用[J]. 水处理技术, 2011, 37(8): 1-6.
- [4] 江霞,蒋文举,金燕,等. 改性活性炭在环境保护中的应用[J]. 环境科学与技术, 2001, 26(5): 52-58.
- [5] 李学琴,李翔宇,亓伟,等. 磷酸-硫酸活化法制备木屑活性炭工艺[J]. 北华大学学报:自然科学版, 2015, 16(1): 118-122.
- [6] 詹亮,李开喜,朱星明,等. 正交实验法在超级活性炭研制中的应用[J]. 煤炭转化, 2001, 24(4): 71-75.
- [7] Qu Yifan, Guo Jiayou, Chu Yinghao, *et al.* The influence of Mn species on the SO<sub>2</sub> removal of Mn-based activated carbon catalysts [J]. Appl Surf Sci, 2013, 282: 425-431.
- [8] 宋磊,陈家元,冯利,等. 中孔结构对活性炭吸附卷烟气中有机物的影响[J]. 环境科学学报, 2014, 34(2): 349-354.
- [9] 叶晓丹,潘雁红,黄宛真,等. 竹基活性炭表面改性及电化学性能研究[J]. 材料导报 B: 研究篇, 2014, 28(11): 44-58.
- [10] 刘耀源,邹长武,侯天瑶,等. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 改性玉米秸秆活性炭对甲醛吸附性能的研究[J]. 湖北农业科学, 2014, 53(19): 4584-4586.
- [11] Rivera-Utrilla J, Maria A Ferro-Garcia, Maria D Mingorance, *et al.* Adsorption of lead on activated carbon from olive stones [J]. J Chem Technol and Biot, 2007, 36(2): 47-52.
- [12] Chen J P, Wu S, Chong K H. Surface modification of a granular activated carbon by citric acid for enhancement of copper adsorption [J]. Carbon, 2003, 41(10): 1979-1986.
- [13] 郑超,王榕,荣成,等. 活性炭表面改性对钉基氨合成催化剂的影响[J]. 工业催化, 2005, 13(10): 31-35.
- [14] 刘文宏,袁怀波,吕建平. 不同温度下 HNO<sub>3</sub> 改性活性炭吸附银的影响[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(4): 663-667.
- [15] 殷玉蓉,凌琪,伍昌年. 改性活性炭对污水厂尾水深度处理的实验研究[J]. 中国西部科技, 2013, 12(3): 19-21.
- [16] 王亮梅,姜维,朱淑飞,等. 活性炭表面改性对水溶液中汞离子吸附行为的研究[J]. 水处理技术, 2013, 39(9): 41-44.
- [17] Watson V J, Delgado C N, Logan B E. Improvement of activated carbons as oxygen reduction catalysts in neutral solutions by ammonia gas treatment and their performance in microbial fuel cells [J]. J Power Sources, 2013, 242: 756-761.
- [18] Mohammad Saleh Shafeeyan, Wan Mohd Ashri, Wan Daud, *et al.* Ammonia modification of activated carbon to enhance carbon dioxide adsorption: Effect of pre-oxidation [J]. Applied Surface Science, 2011, 257(9): 3936-3942.
- [19] Shaarani, F W, Hameed B H. Ammonia-modified activated carbon for the adsorption of 2,4-dichlorophenol [J]. Chem Eng J, 2011, 169(1/2/3): 180-185.
- [20] 刘斌,马叶,顾洁,等. 还原改性活性炭吸附染料废水及其吸附动力学[J]. 科学技术与工程, 2014, 14(8): 90-93.
- [21] 张浩强,梁大明,李兰廷,等. 烟气脱汞用活性炭制备及改性研究进展[J]. 煤炭科学技术, 2013, 41(12): 120-124.
- [22] Zhu Huijie, Jia youfeng, Wu xing, *et al.* Removal of arsenic from water by supported nano zero-valent iron on activated carbon [J]. J Hazard Mater, 2009, 172(2/3): 1591-1596.
- [23] Chen J P, Wu S. Simultaneous adsorption of copper ions and humic acid onto an activated carbon [J]. J Colloid Interf Sci, 2004, 280(2): 334-342.
- [24] 刘峥. 活性炭吸附法净化丙酮和二氧化硫的研究[D]. 长沙:中南大学能源科学与工程学院, 2014.
- [25] 仲凯凯,黄张根,韩小金,等. 柠檬酸钠改性的活性炭对铜离子的吸附性能[J]. 新型碳材料, 2013, 28(2): 156-160.
- [26] 解强,李兰亭,李静,等. 活性炭低温氧/氮等离子体表面改性的研究[J]. 中国矿业大学学报, 2005, 34(6): 688-693.
- [27] Zhang Wei, Liu Haiyong, Xia Qibin, *et al.* Enhancement of dibenzothiophene adsorption on activated carbons by surface modification using low temperature oxygen plasma [J]. Chem Eng J, 2012, 209(0): 597-600.
- [28] 王雨,郭永福,吴伟,等. 改性活性炭吸附剂处理含铬电镀废水[J]. 工业水处理, 2015, 35(1): 18-21.
- [29] 梁美生,陈文杰,郑海涛. 铜盐改性活性炭去除养殖场中的硫化氢[J]. 土木建筑与环境工程, 2014, 36(2): 131-136.
- [30] 舒羚,安毅,王晓晗,等. 选择吸附性活性炭颗粒的制备及性能[J]. 浙江大学学报:农业与生命科学版, 2015, 41(1): 111-118. ■