

doi:10.3969/j.issn.1673-5854.2020.05.009

综述评论——生物质材料

活性炭改性技术研究进展

建晓朋, 许伟, 侯兴隆, 刘石彩*

(中国林业科学研究院林产化学工业研究所; 生物质化学利用国家工程实验室; 国家林业和草原局林产化学工程重点实验室; 江苏省生物质能源与材料重点实验室; 江苏省林业资源高效加工利用协同创新中心, 江苏南京 210042)

摘要: 活性炭拥有独特的物理化学特性, 广泛应用于工业、民用及国防等诸多领域, 具有不可替代的重要作用。普通的活性炭已经不能满足人类在生产 and 生活中日益扩大的需求, 所以进一步研究活性炭改性技术成为目前的热点。总结了活性炭在化学改性(氧化改性、还原改性、酸碱改性、金属负载改性和等离子体改性)和物理改性(高温热处理改性和微波改性)两方面取得的研究成果, 比较了不同改性方法的技术特征, 并对活性炭改性技术的未来发展进行了展望。

关键词: 活性炭; 化学改性; 物理改性

中图分类号: TQ35

文献标识码: A

文章编号: 1673-5854(2020)05-0066-07

引文格式: 建晓朋, 许伟, 侯兴隆, 等. 活性炭改性技术研究进展[J]. 生物质化学工程, 2020, 54(5): 66-72.

Research Progress on Activated Carbon Modification Technology

JIAN Xiaopeng, XU Wei, HOU Xinglong, LIU Shicai

(Institute of Chemical Industry of Forest Products, CAF; National Engineering Lab. for Biomass Chemical Utilization; Key Lab. of Chemical Engineering of Forest Products, National Forestry and Grassland Administration; Key Lab. of Biomass Energy and Material, Jiangsu Province; Jiangsu Co-Innovation Center of Efficient Processing and Utilization of Forest Resources, Nanjing 210042, China)

Abstract: Activated carbon has unique physical and chemical properties and is widely used in many fields such as industry, civil and national defense, and has an irreplaceable important role. Common activated carbon can not meet the needs of human production and life expansion, so further research on modified activated carbon technology has become a hot spot. In this paper, the research results of chemical modification (oxidation modification, reduction modification, acid and alkali modification, loading metal modification and plasma modification) and physical modification (high temperature heat treatment and microwave modification) of activated carbon were summarized, the technical characteristics of different modification methods were compared and the future development of the modification technology was prospected.

Key word: activated carbon; chemical modification; physical modification

活性炭是通过木质、煤质等含碳原料进行炭化、活化等一系列工艺操作制备出来的微晶质碳物质, 外观呈黑色, 内部有不同孔隙结构, 表面积大而且表面化学基团丰富^[1]。活性炭表面官能团的数量及种类决定了其化学性质, 孔径分布和比表面积决定了其物理性质, 而化学性质和物理性质决定了其吸附性能^[2]。近年来, 我国工业发展迅速, 产生大量化学污染物, 引发了灰霾、光化学烟雾等大气污染问题。由于活性炭原料易得、成本廉价且吸附性好, 所以利用活性炭处理污染物具有广阔的应用前景。但常规方法制备的活性炭存在孔径分布不均匀、吸附选择性差、比表面积小等缺点^[3], 为了满足工业上活性炭对不同污染物高吸附量的要求, 需通过不同的改性方法提高活性炭的吸附能力。作者总结了活性炭在化学改性和物理改性两方面取得的研究成果, 比较了不同改性方法的技术特征, 旨在为活性炭

收稿日期: 2019-09-09

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2017YFD0601006)

作者简介: 建晓朋(1992—), 女, 河南三门峡人, 硕士生, 主要从事活性炭吸附应用研究; **E-mail:** 15515748107@163.com

* 通讯作者: 刘石彩, 研究员, 硕士生导师, 主要从事生物质能源及活性炭研究; **E-mail:** lshicai@sina.com。

吸附不同物质的应用研究提供参考依据。

1 活性炭的化学改性方法

化学改性通过改变活性炭表面的官能团种类和数量,使活性炭的吸附活性位点发生改变,从而影响了其亲水/疏水性能以及对金属及金属氧化物的吸附能力^[4]。目前,常用的化学改性技术有氧化改性、还原改性、酸碱改性、金属负载改性和等离子体改性等。

1.1 氧化改性

氧化改性是利用氧化剂改变活性炭表面含氧官能团数量,通过增强活性炭表面的亲水性、酸性和极性,使其吸附性能得到提高^[5]。目前常用的氧化剂主要有 HNO₃、H₂O₂、臭氧和 KMnO₄等。Song 等^[6]研究了 HNO₃ 改性对活性炭吸附 Pb²⁺ 的影响,研究表明:改性后活性炭表面含氧官能团数量增加,亲水性增强,吸附铅离子的活性位点数量增加,使得活性炭的吸附能力提高 2.5 倍。Shan 等^[7]通过对煤基活性炭和椰壳活性炭进行 HNO₃、(NH₄)₂S₂O₈、KMnO₄ 氧化改性,研究改性后活性炭对 NH₃ 吸附情况。结果发现:经过 3 种氧化剂改性后的 2 种活性炭对 NH₃ 吸附容量都显著增加,其中经过 (NH₄)₂S₂O₈ 改性的活性炭对 NH₃ 吸附量最大。何萌等^[8]研究了用不同质量分数的 KMnO₄ 溶液改性的椰壳活性炭对甲醛的吸附能力,结果发现:经 KMnO₄ 改性的活性炭的亲水基团如 C=O 和 C—OH 含量有所增加,提高了其对甲醛的吸附能力;当 KMnO₄ 质量分数为 2% 时,活性炭对甲醛的吸附性能最佳。韩鹏等^[9]研究了 H₂O₂ 改性煤质柱状活性炭对三甲胺废气的吸附性能,结果表明:经 H₂O₂ 改性的活性炭表面含氧官能团增加,比表面积增大,当 H₂O₂ 体积分数为 15% 时,改性活性炭对三甲胺的吸附量相比改前提高了 281.5%。黄慧珍^[10]以龙眼壳活性炭为原料,研究经过硝酸改性后的活性炭对水溶液中 Pb²⁺ 的吸附情况,结果表明:硝酸改性使龙眼壳活性炭对水溶液中 Pb²⁺ 的吸附性能提高了 16.4%。对经过 O₃ 氧化改性的活性炭对汞的吸附能力,研究发现:O₃ 改性的活性炭能够提高其表面含氧官能团含量,从而提高对汞的吸附量^[11-12]。氧化改性使活性炭对极性物质吸附能力增强,但对非极性物质吸附能力降低。

1.2 还原改性

还原改性是在一定的温度下加入还原剂对活性炭进行改性,改性后活性炭表面的碱性官能团数量增加,使活性炭表面碱性、非极性和疏水性增加,使其对非极性物质的吸附能力增强^[13]。常用的还原剂有: H₂、N₂ 和氨气。李霞^[14]以商用椰壳活性炭作为原料,在不同温度下通入氮气进行改性,研究改性后的活性炭对甲萘威的吸附效果,结果发现:还原改性能够提高活性炭表面的孔隙数量和比表面积,尤其在 600 °C 下改性的活性炭比表面积提高效果最显著,但还原改性却使其酸性官能团分解,氧元素含量降低。刘斌等^[15]将经过高温氮气处理的椰壳活性炭浸渍在氨水中,结果发现:经过还原改性后,活性炭的比表面积、孔数量以及表面非极性均增加;当高温氮气处理温度为 500 °C,氨水质量分数为 15% 时,改性活性炭的表面非极性显著提高。Boudou 等^[16]将活性炭通过氨气和水蒸气混合气体还原改性,结果发现:改性后活性炭表面微孔孔隙增大,含氮基团数量有一定的增加,吸附性能增强。方彦等^[17]通过对无烟煤基活性炭、长焰煤基活性炭、褐煤基活性炭和椰壳基活性炭进行 N₂ 和 NH₃ 改性,研究改性后的 4 种活性炭对苯吸附效果,结果发现:经过还原改性后,4 种活性炭孔结构有一定程度的发育,表面的碱性官能团含量增加,椰壳基活性炭对苯吸附量显著增加,而且 NH₃ 改性比 N₂ 改性能提高活性炭对苯的吸附性能;但改性后的煤基活性炭表面含氧官能团相对较少,改性前后苯吸附值变化不大。李玉堂等^[18]将活性炭浸渍在氨水中进行还原改性,研究改性后活性炭对水溶液中汞离子吸附量的变化,结果表明:改性后活性炭孔隙结构基本没有变化,但在活性炭表面上有含氮官能团,提高了对水溶液中汞离子的吸附去除率。还原改性使活性炭对非极性物质吸附能力增强,但对极性物质吸附能力降低。

1.3 酸碱改性

酸碱改性是指将活性炭放在非氧化还原性酸溶液 (H₂SO₄、H₃PO₄) 或碱溶液 (NaOH) 中进行改性,一方面可以除去活性炭表面杂质,另一方面改变了活性炭表面的化学官能团,使其吸附能发生改变。

王磊等^[19]用一定浓度的硫酸溶液、硝酸溶液和氢氧化钠溶液分别对椰壳活性炭进行改性处理,研究改性后活性炭过滤空气中挥发性有机物(VOC)气体的效果,结果表明:经过硫酸、硝酸溶液改性后,活性炭表面极性增强且酸性官能团含量显著增加;经过氢氧化钠溶液改性后,活性炭表面非极性增强且碱性官能团含量增加;同时,酸碱改性后活性炭过滤空气中VOC气体的效果与未改性的活性炭相比增加显著。刘寒冰等^[20]分别用酸溶液(H_2SO_4 、 H_3PO_4 、 HNO_3)和碱溶液(NaOH 或 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)对活性炭进行改性,并用改性后的活性炭来吸附甲苯蒸气。结果表明:由于酸改性使活性炭比表面积和微孔面积、容积减少,但使表面酸性官能团数量增加,碱改性活性炭的理化性质呈现相反的变化。与原活性炭相比,酸改性后活性炭对甲苯蒸气吸附量减少了9.6%~20.0%,碱改性使活性炭对甲苯蒸气吸附量增加了29.2%~39.2%。张梦竹等^[21]以氢氧化钠对椰壳活性炭进行表面改性,研究了改性后活性炭对甲烷的吸附性能,结果表明:经 NaOH 改性后,活性炭表面含氧基团显著减少,与改性前的活性炭相比,改性后活性炭对甲烷吸附量提高了24%。程文慧等^[22]先用 HNO_3 浸渍活性炭,再用 KOH 改性,研究了改性后活性炭对微污染源水中 Ni^{2+} 的吸附能力,结果发现:改性活性炭虽然比表面积和总孔容有所下降,但其表面含氧酸性官能团数量增加,同时改性后活性炭提高了对微污染源水中 Ni^{2+} 的吸附能力。陈益清等^[23]研究了氢氧化钠改性活性炭对丁酮、乙酸乙酯、甲苯和四氯化碳的吸附规律,结果表明:经过碱改性的活性炭吸附性能显著提升,并且活性炭的吸附量与比表面积成正相关,而与孔径、孔容无明显关系。酸碱改性使活性炭表面官能团数量发生改变,从而能得到针对某种物质吸附的专用活性炭,但会导致活性炭比表面积减小,影响其吸附量。

1.4 金属负载改性

金属负载改性是在一定的条件下,利用活性炭的吸附性将金属离子、原子附着在表面,通过还原作用置换出单质,或者是化合物附着在表面。金属离子吸附在活性炭表面,使其孔隙结构发生改变,同时也改变了表面化学官能团的种类^[24]。一般活性炭负载金属离子使其对大多数物质吸附能力得到提升。Li等^[25]研究了负载 TiO_2 的纳米活性炭纤维(TiO_2/ACF)对甲苯的吸附效果,结果表明: TiO_2/ACF 对甲苯有显著的吸附性能,并且甲苯质量浓度不同, TiO_2/ACF 对甲苯的吸附效率也不同,当甲苯质量浓度高达26 mg/L时, TiO_2/ACF 对甲苯吸附效率达到了77%。范俊刚等^[26]将铜离子负载到椰壳活性炭上,以噻吩为吸附质来研究金属负载改性后活性炭的吸附性能,结果表明:改性后活性炭对噻吩的饱和吸附量为2.37 mg/g,是未改性活性炭吸附量的1.4倍,吸附量有了显著提升,吸附脱除效果优于未改性活性炭。陈明燕等^[27]研究了 Ag^+ 、 Cu^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 和 Zn^{2+} 金属负载改性活性炭纤维对模型油(二苯并噻吩-正辛烷)的吸附脱硫效果,结果表明:与未改性相比,经金属负载改性的活性炭纤维对二苯并噻吩-正辛烷吸附脱硫效果明显提升,其中 Zn^{2+} 和 Ag^+ 改性后的活性炭纤维脱硫率高达97.55%。Mullick等^[28]研究经过Zr改性后的活性炭对氟化物的去除效果,结果发现:当氟化物质量浓度为2.5 mg/L,吸附时间为180 min时,改性活性炭对氟化物去除率为94.4%。缪宏超等^[29]以羊毛活性炭为原料,以 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 作为浸渍液,制备了负载不同种类金属氧化物的活性炭,并研究其对模拟染料废水吸附脱色效果。结果表明:负载氧化铁和氧化铜显著提升了羊毛活性炭的吸附脱色效果,且羊毛活性炭负载铁氧化物脱色率达到85%,负载铜氧化物的吸附脱色率达到83.89%。温迪等^[30]对 ZnCl_2 溶液改性活性炭催化氧化2-硝基-4-甲砒基甲苯制备2-硝基-4-甲砒基苯甲酸的能力进行了研究,结果表明:经过 ZnCl_2 溶液改性后的活性炭,酸性官能团含量增加,碱性官能团含量下降,比表面积、微孔和中孔都有提高,催化氧化2-硝基-4-甲砒基甲苯制备2-硝基-4-甲砒基苯甲酸的酸性性能明显提高。Cheng等^[31]研究了 ZnCl_2 溶液改性的椰壳活性炭催化 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ 再生的能力,结果表明: ZnCl_2 溶液的改性增加了活性炭表面的微孔比表面积,改性后的椰壳活性炭对 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ 催化性能明显提高。金属负载改性使活性炭对有害物质比如水中的重金属离子 Cu^{2+} 、 Cr^{3+} 及 Pb^{2+} 等吸附能力显著提升,同时由于活性炭本身的还原性与金属自身的特殊性能(催化性和还原性等)使Cu、Fe等金属重复利用性好。但对不同物质的吸附,需要负载不同的金属离子或化合物。

1.5 等离子体改性

等离子体表面改性是利用离子、电子和活性粒子的等离子体与活性炭表面相互作用,在保持活性炭本身优良性能的前提下改变其表面微观物理化学特性。目前采用等离子体表面处理的优点是效率高、速度快、节省能源。等离子体改性是近年来发展很快的一种材料表面改性技术,改性效果主要与放电功率、时间、压力和远程距离等因素有关^[32]。

Wu 等^[33]研究了用低温等离子体 Ar-O₂ 处理的活性炭吸附汞的性能,结果表明:Ar-O₂ 低温等离子体改性活性炭的除汞性能明显优于未改性活性炭,原因是 O₂ 在等离子体系统中产生更多的 O 自由基,促进活性炭表面羰基和酯基的形成,从而提高脱汞效果。万文杰^[34]先用磷酸活化活性炭,后将其放在空气气氛下进行等离子体改性,研究了改性前后活性炭对铜离子的吸附效果,结果表明:用等离子体对活性炭进行改性后,其表面含磷官能团(磷酸根、焦磷酸根)和含碳官能团(羧基)的含量显著提升,改善了活性炭对铜离子的吸附性能。Wu 等^[35]通过对磷酸活性炭进行介质阻挡放电(DBD)非热等离子体改性,研究改性后活性炭对 Cu²⁺ 吸附的影响,结果表明:与未改性活性炭相比,在最佳条件下,改性后活性炭对 Cu²⁺ 的吸附量提升了约 150%。吴光前等^[36]研究了氧等离子体改性竹活性炭对苯胺的吸附,研究表明:改性后的竹活性炭对苯胺吸附性能高于未改性的竹活性炭,并且发现氧等离子体改性轻微破坏了竹活性炭表面的微观物理结构,且表面化学性质发生了很大改变,零电荷点(pH_{pzc})下降十分显著,表面的羧基和酚羟基的数量显著增加。蒋浩等^[37]探究了低温等离子体改性活性炭对不同极性苯系物的吸附,结果表明:改性后活性炭纤维比表面积和微孔孔容显著增加,并且提高了对邻二甲苯、间二甲苯和对二甲苯的吸附性能。Moosburger-Will 等^[38]采用低压氨等离子体对炭化后未经处理的碳纤维表面进行了处理,研究表明:与未处理的纤维相比,等离子体改性后纤维表面形貌并没有发生变化,但表面氮官能团浓度增加,表面能增加。Shen 等^[39]采用常压等离子体射流火花放电法对椰壳活性炭进行改性,研究表明:此方法处理后活性炭表面形貌发生改变,表面孔隙结构增多(如图 1 所示),活性炭的比表面积和总孔容体积提高,同时活性炭表面含氧官能团的量增加,活性炭对亚甲基蓝(MB)的去除能力增强。等离子体改性技术在不改变活性炭界面物性的条件下,改变其表面化学性质,使等离子体改性技术优于传统改性技术。但因等离子体技术运行成本高又不易控制使其在一些应用方面受到限制。不同化学改性方式具体特点及优劣见表 1。

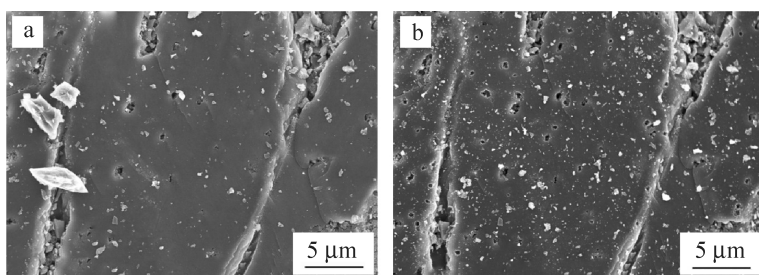


图 1 常压等离子体处理活性炭前(a)、后(b)的 SEM 图像^[39]

Fig. 1 SEM images before (a) and after (b) treatment of activated carbon with atmospheric plasma^[39]

2 活性炭的物理改性方法

2.1 高温热处理改性

高温热处理改性是在惰性气体(常为 N₂)氛围下对活性炭进行高温加热,从而改变其外表面的孔隙结构。一般来讲,活性炭在高温改性后的变化主要体现在比表面积受热变大,内部微孔体积扩大。Attia 等^[41]对活性炭进行高温处理,实验结果证实了高温处理有利于活性炭的比表面积和微孔容积的增大。徐江海等^[42]为探究活性炭孔隙和表面化学性质在高温下是否有显著改变,在氮气气氛下对活性炭进行 1 000 °C 高温热处理,研究结果发现经高温处理后活性炭比表面积和孔容有所增加,表面酸性基团数量减少。Heidari 等^[43]在 400 和 800 °C 温度环境下对活性炭进行改性,发现其比表面积和微孔

容积经高温热处理改性后都有所增加。蒋京晏等^[44]对活性炭进行了高温改性,以废水中甘油为吸附质,研究了改性前后活性炭的吸附量,结果表明:相比于未改性炭(吸附量 12.83 mg/g),在温度 800 °C 的条件改性 2 h 制备的改性活性炭对甘油的吸附量达到 59.93 mg/g。侯剑峰等^[45]以椰壳活性炭为原料,研究高温改性对活性炭表面性能的影响,结果表明:相比于未改性活性炭,高温改性后活性炭比表面积由 918 m²/g 增加到 2 544 m²/g,同时优化了表面孔径分布,而且高温没有使炭表面的化学官能团种类减少。

表 1 不同化学改性方法的对比^[40]Table 1 Comparison of chemical modification methods^[40]

改性方式 modified way	特点 characteristic	优劣 advantages and disadvantages
氧化改性 oxidation modification	含氧官能团的数量增加 the number of oxygen-containing functional groups increases	优点:活性炭表面的亲水性、酸性、极性增加,从而使得比表面积增大,对极性物质吸附性增强;缺点:对非极性物质吸附能力降低 advantages: activated carbon surface hydrophilic, acidic, polar increase, so as to increase the specific surface area, the polarity of the absorption of substances enhanced; disadvantages: the adsorption ability of non-polar substances is reduced
还原改性 reduction modification	含碱性官能团的数量增加 the number of basic functional groups increases	优点:活性炭表面的非极性增加,对非极性物质吸附性增强;缺点:对极性物质吸附能力降低 advantages: the surface of activated carbon non-polar increase, non-polar material adsorption enhancement; disadvantages: the adsorption ability of polar substances is reduced
酸碱改性 acid and alkali modification	改变活性炭表面官能团数量和种类 change the number and type of functional groups on the surface of activated carbon	优点:能够得到针对某类物质吸附的专用活性炭;缺点:比表面积减少 advantage: get a specific kind of material adsorption activated carbon; disadvantages: reduced surface area
负载金属改性 loading metal modification	调控活性炭表面基团类型 regulate the surface group type of activated carbon	优点:对金属离子的吸附性增强;再生性和重复性利用好;缺点:对不同物质吸附,需要负载的原子和化合物不同 advantages: the adsorbability of metal ions is enhanced; reproducibility and repeatability; disadvantages: adsorption of different substances, need to load different atoms and compounds
等离子体改性 plasma modification	表面处理 surface treatment	优点:效率高、速度快、功能多、可大面积工业化运行;缺点:运行成本高,不易控制 advantages: high efficiency, high speed, many functions, large area of industrialization; disadvantages: high operating cost, not easy to control

2.2 微波改性

微波改性是利用微波热作用使活性炭内部被快速加热,一方面活性炭内部产生新的孔道,另一方面孔道受到热作用使孔结构发生改变,同时部分表面官能团也发生变化。

Qiu 等^[46]用微波辐射并通入 CO₂ 来改性活性炭,研究改性后活性炭对甲苯的吸附情况,结果表明:改性后活性炭孔容增加,吸附阻力极大减小,与未改性活性炭相比,微波改性活性炭对甲苯吸附率提高了 8.81%。李章良等^[47]探讨了微波诱导改性前后的活性炭催化降解邻苯二甲酸二甲酯(DMP)的机理,结果表明:改性活性炭的 BET 比表面积、总孔容、微孔孔容和平均孔径均有所增加,在微波诱导改性后的活性炭催化体系中,改性后的活性炭通过表面吸附-微波诱导氧化协同作用极大地提高了对 DMP 的降解率。李立清等^[48]研究了微波改性对活性炭吸附 1,2-二氯乙烷性能的影响,结果发现微波改性后活性炭表面碱性基团增多,微孔比表面积增加,比表面积减小,总孔容、中孔孔容、大孔孔容、表面酸性基团的数量都有所下降,但改性后活性炭对 1,2-二氯乙烷吸附能力提高 28.6%。但在 O₂ 氛围下对活性炭进行微波辐射后会使得表面含氧官能团羧基数量明显增加,而且通过比较相同时间下不同功率的微波辐照对孔径的影响,结果发现孔径与功率的大小成正相关^[49]。Nabais 等^[50]研究了微波处理活性炭纤维(ACF),结果表明:微波处理导致微孔容积和微孔尺寸减小,同时发现微波处理后活性炭表面生成吡咯酮基团,改变了活性炭纤维的表面化学性质。刘文卿等^[51]研究了微波改性后的活性炭对含磷废水吸附效果,结果表明:经过微波强化改性后,活性炭孔容增大,增强了对磷的吸附能力。不同物理改性方法制备的活性炭特点见表 2。

表2 不同物理改性方法的对比^[52]
Table 2 Comparison of physical modification methods^[52]

改性方式 modified way	特点 characteristic	优劣 advantages and disadvantages
高温热处理改性 high temperature heat treatment modification	改变孔隙结构 change of pore structure	优点:化学性质稳定,活性炭比表面积和总孔容增加;缺点:孔道易收缩导致吸附能下降 advantages: stable chemical properties, activated carbon specific surface area and total pore volume increase; disadvantages: the pore is easy to shrink, resulting in the decrease of adsorption energy
微波改性 microwave modification	既改变孔隙结构,又影响表面官能团种类和数量 it not only changes the pore structure, but also affects the type and quantity of surface functional groups	优点:加热快、无污染、高效节能和控制方便;缺点:孔径变小,表面粗糙和碳骨架容易收缩 advantages: fast heating, no pollution, high efficiency, energy saving and easy control; disadvantages: small aperture, rough surface and easy shrinkage of carbon skeleton

3 结语

活性炭有着孔隙丰富、比表面积大等优良特性,经常作为水处理的吸附剂,可以对水中一种或多种物质进行吸附,同时也可以根据水环境中污染物的种类对活性炭进行特殊改性处理,从而实现活性炭在水处理中的专用化。近几十年来活性炭改性技术有了长足的进步。目前研究的最普遍、技术相对成熟的是酸改性。酸改性的优点是使活性炭表面酸性官能团增多,增大了对水中金属离子的吸附能力。通过对活性炭表面负载不同的化学基团,来特异性地强化对目标吸附质的吸附能力,这是负载改性的优势。等离子体改性可使活性炭表面物理结构不被破坏,从而可保持其优良的物理特性,同时可以增加活性炭表面所需官能团的含量。但活性炭改性领域仍有较广的发展空间和应用范围,如改性活性炭针对有机挥发物的吸附研究还比较缺乏,而且目前在多种改性方法同时复合使用方面的探究还比较少,如果可以通过复合改性来同时吸附两种或多种不同种类的污染物,则可在很大程度上增加活性炭的利用率。因此,可通过不断完善活性炭改性技术来实现活性炭在各个领域中更广泛的应用。

参考文献:

- [1] 杨四娥,林建清. 活性炭的改性技术及其应用研究进展[J]. 安徽农业科学,2014,42(9):2712-2715.
- [2] 黄河,刘洪波,高赛赛,等. 酸改性活性炭在重金属与氨氮废水处理中的应用[J]. 四川环境,2013,32(5):131-134.
- [3] 杨坤,刘洋,杨静. 制备及改性活性炭对 VOCs 吸附的研究进展[J]. 广东化工,2018,45(1):87-89.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] SONG X L, LIU H Y, CHENG L, et al. Surface modification of coconut-based activated carbon by liquid-phase oxidation and its effects on lead ion adsorption[J]. Desalination, 2010, 255(1/2/3):78-83.
- [7] SHAN X M, ZHU S Q, ZHANG W H. Effect of surface modification of activated carbon on its adsorption capacity for NH₃[J]. Journal of China University of Mining and Technology, 2008, 18(2):261-265, 274.
- [8] 何萌,袁琳,曲可琪,等. 高锰酸钾改性活性炭对甲醛吸附性能的研究[J]. 广州化工,2017,45(14):93-95.
- [9] 韩鹏,任爱玲,郭斌,等. 过氧化氢改性活性炭对三甲胺废气的吸附[J]. 河北科技大学学报,2013,34(2):159-165.
- [10] 黄慧珍. 硝酸改性龙眼壳活性炭对 Pb(II) 的吸附性能研究[J]. 长江大学学报(自科版),2018,15(10):46-49.
- [11] MANCHESTER S, WANG X L, KULAOTS I, et al. High capacity mercury adsorption on freshly ozone-treated carbon surfaces[J]. Carbon, 2008, 46(3):518-524.
- [12] 方弘,李洲,马丹竹,等. 烟气脱硫活性炭改性方法研究进展[J]. 冶金能源,2017,36(6):56-61.
- [13] 黄丽. 活性炭微结构与丁酮吸附、解吸的关系研究[D]. 北京:中国林业科学研究院,2017.
- [14] 李霞. 高温还原改性活性炭的制备及其去除水中甲萘威的试验研究[D]. 衡阳:南华大学,2017.
- [15] 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):90-93,114.
- [16] BOUDOU J P, CHEHIMI M, BRONIEK E, et al. Adsorption of H₂S and SO₂ on activated carbon cloth modified by ammonia treatment[J]. Carbon, 2003, 41(10):1999-2007.

- [17] 方彦, 杨文芬, 宫国卓, 等. 活性炭表面改性和苯吸附性能的研究[J]. 中国安全生产科学技术, 2015, 11(4): 71-76.
- [18] 李玉堂, 李柱, 刘志阳, 等. 表面功能化活性炭对水溶液中汞离子的吸附[J]. 广州化工, 2019, 47(5): 72-74.
- [19] 王磊, 刘喜宏, 张忠涛, 等. 酸碱改性活性炭及其过滤空气中 VOC 的研究[J]. 林业机械与木工设备, 2017, 45(4): 36-39.
- [20] 刘寒冰, 杨兵, 薛南冬. 酸碱改性活性炭及其对甲苯吸附的影响[J]. 环境科学, 2016, 37(9): 3670-3678.
- [21] 张梦竹, 李琳, 刘俊新, 等. 碱改性活性炭表面特征及其吸附甲烷的研究[J]. 环境科学, 2013, 34(1): 39-44.
- [22] 程文慧, 罗建中, 姜继琛, 等. 酸碱改性活性炭吸附微污染水源水中的 Ni^{2+} [J]. 环境工程学报, 2017, 11(4): 2205-2211.
- [23] 陈益清, 高晓洋, 伍健威, 等. 碱改性活性炭对 VOCs 的吸附性能[J]. 化工环保, 2019, 39(2): 202-207.
- [24] 郑婧, 乔俊莲, 林志芬. 活性炭的改性及吸附应用进展[J]. 现代化工, 2019, 39(增刊): 53-57.
- [25] LI M, LU B, KE Q F, et al. Synergetic effect between adsorption and photodegradation on nanostructured TiO_2 /activated carbon fiber felt porous composites for toluene removal[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 333: 88-98.
- [26] 范俊刚, 吴雪, 田心瑶, 等. 金属改性活性炭吸附噻吩性能研究[J]. 科技展望, 2016, 26(19): 75.
- [27] 陈明燕, 陈洁, 刘宇程, 等. 负载金属改性活性炭纤维的脱硫性能[J]. 化工环保, 2018, 38(6): 728-732.
- [28] MULLICK A, NEOGI S. Acoustic cavitation induced synthesis of zirconium impregnated activated carbon for effective fluoride scavenging from water by adsorption[J]. Ultrasonics-Sonochemistry, 2018, 45: 65-77.
- [29] 缪宏超, 陈远洋, 赵连英, 等. 负载氧化物的羊毛活性炭对模拟染料废水吸附效果[J]. 纺织学报, 2017, 38(2): 146-151.
- [30] 温迪, 方周文, 贺恒, 等. ZnCl_2 改性活性炭负载磷酸催化氧化 NMST 制备 NMSBA[J]. 农药, 2018, 57(8): 560-563, 581.
- [31] CHENG J Y, YANG L, DONG L, et al. Regeneration of hexamminecobalt(II) under the catalysis of activated carbon modified with ZnCl_2 solution[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2012, 18(5): 1628-1634.
- [32] 崔小琴, 向明林, 郭朝晖, 等. 活性炭预处理的研究进展[J]. 石油化工技术与经济, 2018, 34(3): 51-57.
- [33] WU L, SHANG Z S, ZHU H L, et al. Gas-phase mercury removal by modified activated carbons treated with Ar-O_2 non-thermal plasma under different O_2 concentrations[J]. International Journal of Chemical Reactor Engineering, 2018, 17(3): 1542-6580.
- [34] 万文杰. 等离子体改性活性炭对铜离子吸附性能的研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2017.
- [35] WU L, WAN W J, SHANG Z S, et al. Surface modification of phosphoric acid activated carbon by using non-thermal plasma for enhancement of Cu(II) adsorption from aqueous solutions[J]. Separation and Purification Technology, 2018, 197: 156-169.
- [36] 吴光前, 张鑫, 惠慧, 等. 氧等离子体改性竹活性炭对苯胺的吸附特性[J]. 中国环境科学, 2012, 32(7): 1188-1195.
- [37] 蒋浩, 孙亚兵, 张梦怡. 低温等离子体改性活性炭纤维对不同极性苯系物的吸附[J]. 环境工程学报, 2016, 10(11): 6295-6299.
- [38] MOOSBURGER-WILL J, LACHNER E, LÖFFLER M, et al. Adhesion of carbon fibers to amine hardened epoxy resin: Influence of ammonia plasma functionalization of carbon fibers[J]. Applied Surface Science, 2018, 453: 141-152.
- [39] SHEN C Z, SONG G L, TANG G Y. A facile modification method of activated carbon by spark discharge of atmospheric pressure plasma jets to improve its adsorption performance of methylene blue[J]. Surface & Coatings Technology, 2018, 354(25): 126-133.
- [40] 陆伟伟, 刘廷凤, 秦玲, 等. 活性炭改性方法的研究进展[J]. 广州化工, 2015, 43(10): 14-16.
- [41] ATTIA A A, RASHWAN W E, KHEDR S A. Capacity of activated carbon in the removal of acid dyes subsequent to its thermal treatment[J]. Dyes and Pigments, 2006, 69(3): 128-136.
- [42] 徐江海, 潘红艳, 王宁, 等. N_2 高温热处理对活性炭孔道结构及表面化学性质的影响[J]. 炭素技术, 2014, 33(2): 21-24.
- [43] HEIDARI A, YOUNESI H, RASHIDI A, et al. Evaluation of CO_2 adsorption with eucalyptus wood based activated carbon modified by ammonia solution through heat treatment[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 254: 503-513.
- [44] 蒋京晏, 罗炎, 干志伟, 等. 改性活性炭对废水中甘油吸附动力学研究[J]. 工业安全与环保, 2018, 44(1): 13-17.
- [45] 侯剑峰, 王兆文, 李拓夫, 等. 椰壳类活性炭高温改性及吸附铝电解质熔盐中 K^+ 的性能[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2016, 37(12): 1740-1743, 1749.
- [46] QIU W J, DOU K, ZHOU Y, et al. Hierarchical pore structure of activated carbon fabricated by CO_2 /microwave for volatile organic compounds adsorption[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2018, 26(1): 81-88.
- [47] 李章良, 饶艳英, 赵晓旭, 等. 微波诱导改性活性炭催化降解邻苯二甲酸二甲酯[J]. 环境工程学报, 2019, 13(2): 341-347.
- [48] 李立清, 刘飒, 梁鑫, 等. 微波改性活性炭吸附 1,2-二氯乙烷的性能研究[J]. 湖南大学学报(自然科学版), 2015, 42(6): 90-95.
- [49] JONES D A, LELYVELD T P, MAVROFIDIS S D, et al. Microwave heating applications in environmental engineering: A review[J]. Resources, Conservation & Recycling, 2002, 34(2): 75-90.
- [50] NABAIS J M V, CARROTT P J M, CARROTT M M L R, et al. Preparation and modification of activated carbon fibres by microwave heating[J]. Carbon, 2004, 42(7): 1315-1320.
- [51] 刘文卿, 李亚峰. 微波改性活性炭处理含磷废水的试验研究[C]//2018 中国环境科学学会学术年会论文集(第二卷). 北京: 中国环境科学学会, 2018: 2076-2082.
- [52] 张佩佩, 肖厚荣, 陈静怡, 等. 活性炭改性方法及其在大气污染防治中的应用研究进展[J]. 安徽农学通报, 2017, 23(11): 99-103.