

活性炭的表面化学改性研究进展

刘 成¹ 高乃云¹ 黄廷林²

(1. 同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092;

2. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 陕西西安 710055)

摘要 针对活性炭表面化学性质的氧化改性、还原改性、金属负载改性、酸碱改性进行了综述, 并对活性炭改性在饮用水处理中应用的前景进行了讨论, 认为根据原水水质对活性炭进行适当的改性处理可提高对水中有机物的去除效果。

关键词 表面化学改性 氧化 还原 金属负载 酸碱处理

The Research Development of the Chemical Modification of the Activated Carbon

Liu Cheng¹ Qao Naiyun¹ Huang Tinglin²

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. School of Envir. & Muni. Eng., Xian Univ. of Arch. & Tech., Xian 710055, China)

Abstract In this article, the modification of the activated carbon by oxidation, reduction, ion loading and acid of base treating were introduced, in addition, according to the author's work the perspective of modification of the activated carbon was discussed, and modification of the activated carbon according to the raw water's quality could enhance the removal effect of the organic matters.

Keywords surface chemical modification oxidation reduction ion-loading acid-base treating

活性炭作为一种优良的吸附剂在给水处理领域得到广泛的应用, 是去除水中有机物、嗅、特别是合成有机物的有效手段。活性炭具有很大的吸附性能主要是由其特殊的表面结构特性和表面化学特性所决定, 同时活性炭的电化学性质对吸附性能也有很大影响。有机物分子与炭表面的化学相互作用有可能相当显著, 甚至超过物理相互作用, 这种相互作用是三个因子的函数: 目标分子的结构、活性炭的表面化学、溶液化学^[1]。

1 活性炭的表面官能团

活性炭的表面化学性质决定了其化学吸附特性。化学性质主要指活性炭表面的化学官能团, 可分为含氧官能团和含氮官能团; 含氧官能团又可分为酸性含氧官能团和碱性含氧官能团: 酸性基团有羧基、酚羟基、醌型羰基、正内酯基及环式过氧基等, 碱性氧化物普遍认为是苯并噁啉的衍生物或类吡喃酮结构基团。酸性氧化物使活性炭具有极性的性质, 有利于吸附各种极性较强的化合物; 碱性化合物

易吸附极性较弱或非极性物质。

2 活性炭的表面改性

化学官能团作为活性中心支配了活性炭表面化学性质, 而活性炭表面官能团的数量和种类主要是由生产活性炭的原材料所决定, 从而对成品活性炭进行改性处理以改善其吸附性能就有一定的意义。活性炭表面化学性质的改性可以从氧化改性、还原改性、酸碱处理改性、负载金属改性、酸碱改性等方面进行。下面分别加以论述:

2.1 氧化改性

一般活性炭属于非极性物质, 由于它的疏水性, 使它可以在水溶液中有效吸附各种非极性有机物, 但吸附溶液中具有一定极性的亲水性的溶质就有困难。天然有机物中的非腐殖质物质包括碳水化合物、蛋白质、肽类、氨基酸、脂肪和色素等许多低分子量有机物以及藻类有机物等。一般说来, 这类有机物易被微生物分解。近年来的研究表明, 消毒副产物相当一部分是来自水中的非腐殖质部分的天然有机物, 按 DOC 计算, 与腐殖质部分的天然有机物形成的消毒副产物相比, 二者比例相当^[2]。而这部分

物质在常规处理工艺中的去除作用较弱,因此可以通过改变活性炭表面碱性和酸性基团的含量,从而对活性炭进行氧化处理以提高对此类物质的吸附能力。氧化改性主要是利用强氧化剂在适当的温度下对活性炭表面的官能团进行氧化处理,从而提高表面含氧基团的含量,增强表面的极性。表面极性较强的活性炭易吸附极性物质,从而可以达到吸附回收或废水处理的目的。当前对活性炭氧化改性研究主要以硝酸氧化改性为主^[3,4],此外针对过氧化氢^[5]和次氯酸^[6]的研究也较多。对活性炭进行氧化改性处理可使其化学性质和微孔结构同时发生改变,缓和的氧化改性处理可使活性炭表面的含氧集团增多,结构的微孔变化不大,吸附性能变化也不大;强氧化改性则使其微孔结构遭破坏,过渡孔系增多,吸附性能明显降低。活性炭经氧化处理后,表面酸性基团大量增加,表面亲水性增强,零电点 pH (pHpzc) 值降低,而硝酸氧化同时可导致活性炭的结构塌陷,比表面积降低,过氧化氢对纤维活性炭 (ACF) 有一定的活化作用^[5,6,7]。氧化改性可增强活性炭对 CO₂^[8]、SO₂^[6]、苯^[5]、金属离子^[3] 等极性较强的物质的吸附,但减弱了对苯酚、腐殖酸等有机物质的吸附^[9]。王琳发现利用强氧化剂对活性炭进行改性,改变了活性炭表面官能团的性质,使原来具有催化还原能力的官能团,改性为具有氧化能力的官能团,从而抑制了活性炭中亚硝酸盐的形成,使出水中亚硝酸盐浓度从未改性活性炭的 2.0mg/L 降低为改性后的 0.01mg/L^[10]。

2.2 表面还原改性

强还原改性主要是通过还原剂在适当的温度下对活性炭表面的官能团进行还原改性,从而提高含氧碱性基团的比含量,增强表面的非极性,这种活性炭对非极性物质具有更强的吸附性能。有人认为,活性炭的碱性主要是由于其无氧的 Lewis 碱表面,可以通过在还原性气体 H₂ 或 N₂ 等惰性气体下高温处理得到碱性基团含量较多的活性炭^[11]。还原改性的手段主要集中在 H₂ 或 N₂ 等惰性气体对活性炭的高温处理和氨水浸渍处理,主要机理是去除活性炭表面的大部分酸性基团,而万福成采用氨水、苯胺对活性炭进行改性时发现:活性炭表面微晶结构发生了改变,孔隙半径增大^[12]。Manuel 等人将活性炭进行有选择的改性,通过检测改性活性炭试样表面化学性质、结构特性以及对不同染料的吸附效果可以看出,活性炭表面化学性质在染料吸附过

程中起了关键的作用。经 H₂ 在 700℃ 吹扫处理的活性炭对多种染料有着很好的吸附效果^[13];而作者本人研究的结果也表明经氨水改性处理的粉末活性炭对原水中有机的去除效果较原活性炭提高 12% 以上^[14]。

2.3 负载金属离子改性

负载金属改性的原理大都是通过活性炭的还原性和吸附性,使金属离子在活性炭的表面上优先吸附,再利用活性炭的还原性,将金属离子还原成单质或低价态的离子,通过金属离子或金属对被吸附物较强的结合力,从而增加活性炭对被吸附物的吸附性能。目前经常用来负载的金属离子包括铜离子^[15]、铁离子^[16] 等。李德伏等采用三种方法对活性炭进行改性研究,发现硝酸铜水溶液改性效果好,并认为原因是 Cu(II) 在焙烧过程中还原成 Cu(I),由于与乙烯可发生络合吸附作用,从而增强了改性活性炭吸附乙烯的能力;但也发现,金属浸渍量过高时,会堵塞部分孔隙结构,使其对烃类的吸附量降低^[17]。另有研究表明,由于腐殖酸与铜离子有特异的结合力,而且由于腐殖酸的吸附,使活性炭的离子强度增强,从而增加了铜离子的吸附能力,铜离子的吸附动力学可用扩散模型来描述^[18]。从而可以认为,如果活性炭事先负载适量的铜离子再用来吸附腐殖酸,可以取得对腐殖酸更好的去除效果,笔者前期所做的研究证实了这一点,活性炭经适当浓度的铜离子负载改性后,对水中有机的去除效果较原活性炭增加了 10% 以上。

2.4 酸碱改性

酸碱改性是利用酸、碱等物质处理活性炭,根据实际需要调整活性炭表面的官能团至所需要的数量。通常对活性炭进行酸碱改性是为了改善活性炭对以铜离子为代表的金属离子的吸附效果,常用的改性剂有 HCl^[3]、NaOH^[3] 柠檬酸^[19]。研究表明:NaOH 处理可以增加活性炭表面羟基的数量,而 HCl 处理则大大增加了诸如酚羟基、内酯基等含单键氧官能团的数量^[3];柠檬酸处理后的活性炭虽然比表面积降低了 34%,但对铜离子的吸附能力却增加了 140%。由以上可以推出,经过酸碱处理后的活性炭可提高对某些种类的有机物质的吸附能力,张丽丹等人对活性炭改性酸碱处理,除去酸碱可溶性物质,使活性炭的灰分大大降低,从而提高了活性炭的比表面积,并提高了活性炭的吸附活性,可以大大提高活性炭对苯的吸附能力^[20]。

3 讨论

目前对活性炭进行改性的研究虽然不少,但大多是针对去除废水中的金属离子、特定有机物质等的,针对处理饮用水处理的研究较少,而在目前我国大部分城市水源受到不同程度污染,常规处理工艺不能有效工作的情况下,活性炭可作为饮用水处理深度处理、预处理的有效手段,从而针对活性炭去除饮用水中有机物质的研究很有意义。范延臻等人研究认为以去除水中有机物为目的的活性炭表面改性的研究方向应为:减少表面内酯基及羧基等含氧官能团的含量,增加活性炭表面的疏水性^[9],但作者实验中选择了两种活性炭分别进行了氨水改性的研究,发现并非活性炭表面的疏水性越高越好,当活性炭的疏水性过高时,活性炭与水的亲和性差,难以赶走活性炭孔隙内的空气并置换成水,从而对溶解在水中的有机化合物的吸附效果变差^[14]。另外,由于粉末活性炭在饮用水处理中多为一次应用,故鲜见有针对粉末活性炭进行改性的研究,对粉末活性炭进行赋磁的研究,不但增加了对水中有机物的去除效果,并为粉末活性炭的回收利用创造了条件^[21]。

4 总结

通过对活性炭表面的改性研究的论述表明:

氧化改性可使酸性集团相对含量增多,还原改性可使碱性集团含量增加,从而改善活性炭对不同极性物质的吸附性能;金属离子负载可增强对某些物质的吸附效果;酸碱改性则大大改善了对金属离子的吸附。

活性炭改性在饮用水处理中的方向应根据原水水质和原活性炭的性质确定。

活性炭表面改性的同时,伴随着表面化学结构的变化,其表面基团、孔容积和孔径分布等都会发生改变,这也会大大影响活性炭的吸附性,因此在进行表面化学改性时要考虑物理结构和化学结构双重变化引起的影响

参考文献

- 1 王琳、五宝祯. 饮用水深度处理技术[M]. 化学工业出版社, 2003. 1
- 2 于惠芳, 马峥, 张振良. 饮用水处理技术进展[J]. 环境保护, 1999, 5: 13~17
- 3 Paul Chen, Shunlian Wu. Acid/base-treated activated carbon: characterization of functional groups and metal adsorptive prop-

- erties[J]. Langmuir, 2004, 20: 2033~2242
- 4 Moreno C C, Carrasco M F, Maldonado H F, et al. Effect of non-oxidant and oxidant acid treatment on the surface properties of activated carbon with very low ash content[J]. Carbon, 1998, 36(1-2): 145~151
- 5 黄正宏, 康飞宇, 吴慧等. 湿氧化改性多孔炭对低浓度苯和丁酮蒸汽的吸附[J]. 清华大学学报(自然科学版), 2000, 40(10): 111~115
- 6 高首山, 邓景屹, 刘文川. 活性炭纤维的化学改性[J]. 鞍山钢铁学院学报, 2000, 23(6): 406~409
- 7 Polovina M, Babic B, Kaluderovic B, et al. Surface characterization of oxidized activated carbon cloth[J]. Carbon, 1997, 35(8): 1047~1052
- 8 王重庆, 刘晓勤, 姚虎卿. 表面改性活性炭对 CO₂ 的吸附性能[J]. 南京化工大学学报, 2000, 22(2): 63~65
- 9 范延臻, 王宝贞, 王琳等. 改性活性炭对有机物的吸附性能[J]. 环境化学, 2001, 20(5): 444~448
- 10 王琳, 王宝贞, 秦晓荃. 抑制饮用水中亚硝酸盐形成的研究[J]. 中国环境科学, 2001, 21(1): 58~60
- 11 Menendez J A, Phillips J, Xia B, et al. On the modification of chemical surface properties of activated carbon; in the search of carbon with stable basic properties[J]. Langmuir, 1996, 12: 4404~4410
- 12 万福成, 李炳诗. 活性炭富集溶液中 Au(Ⅲ) 研究[J]. 信阳农业高等专科学校学报, 1999, 9(2): 39~41
- 13 Manuel F R, Pereira, Samants F S, et al. Adsorption of dyes on activated carbons; influence of surface chemical groups[J]. Carbon, 2003, 41(4): 811~821
- 14 刘成. 粉末活性炭在微污染源水处理中的应用[J]. 西安建筑科技大学硕士学位论文 2004. 6
- 15 王红娟, 奚红霞, 张海兵等. 正己醇在改性活性炭上的脱附活化能[J]. 华南理工大学学报(自然科学版) 2002, 30(7): 35~38
- 16 何春红, 郑嘉明, 原湘泉. 活性炭在烟气脱硫中的应用[J]. 化学工业与工程, 2002, 29(1): 96~100
- 17 李德伏, 曾海, 王金渠等. 活性炭的改性及对乙烯的吸附性[J]. 石油化工, 2001, 30(9): 677~680
- 18 J Paul Chen, Shunlian Wu. Simultaneous adsorption of copper ions and humic acid onto activated carbon, Journal of colloid and interface science[J]. 2004, 280(2): 334~342
- 19 J Paul Chen, Shunlian Wu, Kai-hua Chong. Surface modification of a granular activated carbon by citric acid for enhancement of copper adsorption[J]. Carbon, 2003, 41: 1979~1986
- 20 张丽丹, 赵晓鹏, 马群等. 改性活性炭对苯废气吸附性能的研究[J]. 新型炭材料, 2002, 17(2): 41~44
- 21 郭丽燕, 马伟, 扈振友等. 赋磁活性炭粉去除饮用水中的有机物[J]. 中国给水排水, 2001, 17(2): 71~72

收稿日期: 2004-10-10