

活性炭的改性以及应用研究进展

王梦霞 尹梦岩 (国家知识产权局专利局专利审查协作广东中心, 广东 广州 510655)

摘要: 活性炭具有丰富的空隙结构和较大的比表面积, 具有很好的吸附特性。通过适合的改性方法可提高活性炭的吸附性能, 相比于未改性的活性炭, 改性的活性炭对重金属、有机污染物、VOCs 等表现出更好的吸附和去除效果。

关键词: 活性炭; 改性; 应用

活性炭是由含碳物质经过炭化和活化后制备而成的多孔物质, 具有丰富的空隙结构和较大的比表面积。孔隙结构和表面化学性质是活性炭吸附性的主要影响因素。孔隙结构包括孔的形状、孔径分布、孔容和表面积等。活性炭在制备过程中其结构会产生一定的缺陷, 这些缺陷位和碳原子将构成活性炭的活性位点, 使氧、氢、氮、硫等吸附在上述活性位点上, 生成稳定的表面络合物, 从而形成活性炭的局部表面官能团结构。生物质活性炭是由生物质原料在缺氧或厌氧条件下经过热裂解转化形成的固态物质。生物质活性炭的原料来源广泛, 常见的包括作物秸秆、稻壳、竹料、禽畜粪便等。活性炭还对酸、碱具有优良的化学稳定性, 对环境友好, 在环保、石化、生活等领域具有广泛应用。

1 活性炭的改性方法

普通的活性炭存在灰分高、孔容小、微孔分布较宽、比表面积小, 加上其表面官能团的一些限制, 活性炭的吸附能力显得有限。为了提高活性炭吸附性能, 可以选择通过改性使得活性炭表面官能团种类与数量发生改变。

1.1 表面结构改性

活性炭的表面结构改性主要是通过物理方法或化学方法改变活性炭的比表面积和孔径分布, 通过扩大或缩小孔径的方式, 实现活性炭表面结构的改变。现有的改性一般是通过活化以及在活化过程中加入适量的活化剂实现开孔、扩孔、创造新孔的目的。另外, 还可采用热收缩法、浸渍覆盖法、气相降解堵孔法等达到缩孔的目的。活性炭的活化方法中通常采用的活化剂有碱金属、碱土金属的氢氧化物、无机盐类, 以及酸、碱类化合物。用氢氧化钠或盐酸对活性炭进行处理后, 活性炭表面的碱性含氧官能团发生变化, 碱性基团越多, 碳表面的 pH 值越高。碳表面的碱性是由于存在吡喃酮型和 / 或含氧表面基团、无氧路易斯碱性位点。由于电子转

移反应, 铁的引入可显著提高活性炭对甲硫醇的去除能力, 使硫醇根离子被氧化为二甲基二硫化物。

1.2 表面氧化改性

表面氧化改性是指利用合适的氧化剂在适当的温度下对活性炭材料表面的官能团进行氧化处理, 从而提高材料表面的酸性含氧官能团的含量, 含氧官能团可以是羧基、酚羟基、酯基等, 这些含氧官能团的含量的增加可以增强活性炭对极性物质的吸附能力。目前常用的强氧化剂有 O_3 、 H_2O_2 、 HNO_3 、 $KMnO_4$ 、 $HClO_3$ 等。活性炭的化学性质可通过程序升温脱附和 X 射线光电子能谱来表征。采用 H_2O_2 氧化改性后, 活性炭表面羧基、醚基含量有所增加。用硝酸处理活性炭, 可促使更多的氧官能团 (羧基、羟基及内酯基数量) 的富集, 进而使得活性炭对乙硫醇等气体的吸附能力显著提高, 需要注意的是, 采用高浓度硝酸处理时, 活性炭孔结构被破坏, 比表面积和孔容均有所下降, 因此应当根据实际情况选择合适浓度的硝酸。将活性炭用硝酸氧化并用氨水处理后可以将氮官能团结合到碳中, 碳中的氮官能团充当表面配位点, 提高了从水溶液中吸附过渡金属离子, 过渡金属阳离子可以是 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Cu^{2+} 等。

1.3 表面还原改性

还原改性主要是指在适当的温度下, 通过还原剂还原活性炭表面官能团, 增加活性炭表面碱性含氧官能团的含量, 增强表面的非极性, 提高对非极性物质的吸附能力。常用的还原剂有 H_2 、 N_2 、 $NaOH$ 、 KOH 、氨水等。其中, 用氨溶液对活性炭进行热处理, 氨分解成的自由基吸附到碳表面形成含氮官能团, 提高活性炭表面的含氮量, 并且孔结构和表面性质得到优化, 改善了活性炭的表面化学和微孔结构, 提高了对 CO_2 、 SO_2 等气体的捕获能力。

1.4 表面杂原子改性

表面杂原子改性是将活性炭和含卤素、硫化合

物等发生反应,在活性炭的表面生成含硫或卤素的官能团。在较高温度下硫浸渍活性炭,经过硫浸渍的活性炭,硫和碳表面之间的键合更强。当用于重金属汞的去除时,活性硫原子和气相汞分子之间发生反应,高表面积和大部分活性硫末端原子的数量促进了有效的汞移动,提高汞的去除效果。

1.5 表面负载金属改性

负载金属改性是利用活性炭对金属离子的还原性和吸附性,使得金属离子在其表面上吸附。夏启斌等^[1]在活性炭表面分别负载 Fe^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cu^{2+} ,增大了活性炭表面的酸性,虽然少部分的微孔被金属堵塞,负载金属后的活性炭的孔径有所减小,但相比于未负载的空白样,改性后的活性炭吸附三氯甲烷与二氯甲烷的能力明显加强。付兴平等^[2]通过混合碱活化、炭化、水热沉积法制备竹活性炭/ MnO_2 复合材料,与未负载 MnO_2 活性炭相比,竹活性炭/ MnO_2 复合材料的孔径分布大致相似,保持了活性炭的孔径分布结构,大的孔径通道有利于离子的传输,从而提高复合材料的充放电性能,且 MnO_2 在竹活性炭表面形成非均匀性的覆盖,竹活性炭表面变得更加粗糙,有助于电解液的渗透,提高活性炭的电化学性能。

1.6 等离子体改性

等离子体技术能控制活性炭界面物性,并改变表面化学性质。该技术一般是通过氧氮等离子体、 CF_4 、 Cl_2 等离子体改性活性炭,引入含氧、氮等官能团,或通过电晕放电、辉光放电和微波放电等方法产生等离子体,提高活性炭表面能。Jun Zhang 等^[3]研究表明,与原始活性炭相比,用氧非热等离子体处理的活性炭具有更好的元素汞去除性能。这归因于氧非热等离子体处理增加了活性炭表面的酯基、羰基和吸附活化位点。该研究还通过一级模型和伪二级模型描述非改性和改性活性炭的吸附动力学,表明外部扩散和化学吸附是原料和改性活性炭汞吸附过程中的控制步骤。

1.7 电化学性质改性

活性炭表面的电化学性质同时决定其物理吸附和化学吸附,相比于未经处理的活性炭,阳极氧化处理过的活性炭的酸度和表面官能团增加。Ban A 等^[4]研究了活性炭在工业废水处理中的电吸附/解吸潜力,结果表明通过水溶液的电吸附,可以在一个电位控制的吸附/解吸循环中将浓度提高五倍。使用溶剂甲醇代替水进行解吸可以在解吸步骤中将浓度提高数百倍,活性炭的吸附能力仅随循环次

数略有变化。

1.8 离子液体改性

河北科技大学^[5]用以咪唑类化合物与含磺酸基团的铵盐为主要原料,制备得到化学稳定性良好的离子液体,将其用于改性活性炭,可以增加活性炭表面的羟基、醚基、酯基等含氧官能团含量,使离子液体很好地键合在活性炭上,提高活性炭的化学稳定性。改性后的活性炭,活性炭的氧化活性减弱从而降低活性炭的活化能,使得活性炭难与氧气发生反应,从而降低其自燃爆炸发生的概率。研究发现,离子液体改性后的活性炭的自燃温度增高了 $35\sim 55^\circ\text{C}$,自燃点变高。

2 活性炭的应用

2.1 水处理

使用活性炭进行水处理时,最主要是利用物理吸附来去除水中的污染物。石河子大学^[6]利用微波加热法制备高脱除性能的煤基活性炭,用其脱除废水中的多环芳烃菲,对于初始浓度 500mg/L 、初始 pH 等于 1 的初始含菲水溶液,用其制备的活性炭脱除 20min 后,可实现菲的 99.67% 脱除率和 86.89mg/g 的脱除量,脱除时间短、脱除容量大、脱除效果显著。温州大学制备的负载纳米铁的活性炭,同时具有活性炭的优良吸附作用和纳米铁的强还原作用,而且铁构成阳极,活性炭构成阴极,组成原电池,对还原反应具有促进作用。阳极生产的 Fe^{2+} 在有氧和碱性条件下,会生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 等,进一步吸附混凝沉淀各种难降解物质。活性炭负载纳米铁对甲基橙具有极强的催化降解能力,当水体中甲基橙的浓度为 20mg/L 时,负载纳米铁的活性炭能在 4h 内将甲基橙的浓度降到 0.5mg/L 以下。另外,利用装载有活性炭的过滤器去除饮用水中的有机污染物,同时进一步配套辐射源杀死被过滤的水中的微生物。

2.2 土壤修复

活性炭具有较好的吸附作用,且活性炭可以与土壤中的污染有机物和有害重金属发生吸附作用而被去除。通过酸碱改性或者接枝一些具有配位基团的化学试剂,可以增加活性炭表面的含氧官能团含量,增强与重金属的配位和螯合作用,提高对土壤中污染重金属的修复效果。同时,由于活性炭具有碱性特征,具有较高的含碳量,且含有一定量的以盐基离子形式呈现的灰分,可作为酸性土壤的调节剂,施入土壤后可以改善土壤中 C/N 值,改善土壤的营养情况,提高农作物的产量。由于活性

的较大的比表面积和丰富的孔隙结构结构,添加至土壤中后,可以改善土壤的孔隙率,增加土壤的透气性、持水率和阳离子交换容量,尤其对板结土壤的改良具有较好的效果。另外,由于活性炭具有的丰富孔隙结构,可以为土壤中的微生物提供生存空间,即可作为微生物的载体使用,对土壤有稳定作用,提高土壤的微生物存活率、存活时间、以及微生物多样性,使得土壤处于较为稳定的微生物状态。土活性炭为黑色物质,具有一定的吸热性,具备传递和蓄存外界热量的作用,尤其是在较低温度下,可保持土壤的温度,降低大棚种植的成本。但是,应该注意的是,不同来源和不同制备方法制备得到的活性炭,基于其碱性、灰分、孔隙结构、比表面积等会有所不同,对于土壤的改良情况也表现出一定的差异。在实际应用中,由于单一的土壤修复剂的发挥的作用有限,一般采用活性炭与其他类型的修复剂配合使用,形成 $1+1 > 2$ 的效果,在减少修复剂的使用量、节约成本的同时,还可以提高对土壤的修复效果。其中,可选择的其他类型的修复剂可以是微量元素、矿物类修复剂、以及与植物修复联合使用等。

2.3 废气处理

活性炭作为吸附剂用于吸附回收多种类型的有机废气,如苯、甲苯、苯乙烯、丙酮、氯代烷烃、环烷烃、正己烷、乙醚等。中国石油化工股份有限公司利用特殊设计的活性炭纤维吸附装置,吸附容量增加了 2-10%,且由于活性炭纤维的吸附容量的增加,延长了吸附周期,解析次数减少,活性炭纤维的使用寿命提高 5-15%,克服了现有技术吸附率低、吸附周期短、解析频率高、废气处理成本增加等问题。河北科技大学^[5]用离子液体改性活性炭,与未改性前的活性炭表面空隙很少,孔的形状各异,不均匀,且表面平整的形貌相比,改性活性炭表面均匀分布大量椭圆形孔洞,且活性炭的表面较为粗糙。离子液体改性增加了活性炭的表面积,增大了 VOC 废气的吸附饱和量。

2.4 气味吸附剂

座椅是汽车乘员舱内比表面积最大的零件,座椅泡沫主要是由异氰酸酯和多元醇两种主要化学物质按一定比例化学反应,未参与反应小分子物质会通过泡沫的表面开孔持续向车内环境中扩散。不同粒径的改性活性炭在异氰酸酯溶液中的分散性有差异,通过筛选出活性炭填充的最佳粒径范围,可在保证聚氨酯泡沫力学强度基础上,填充的活性

炭起到良好地吸收车内异味及 VOC 的作用。同时结合活性炭的改性,提高活性炭捕获 VOC 的能力,并将改性后活性炭与生成聚氨酯的原料一起混合原位生成含有改性活性炭的聚氨酯泡沫材料,提高活性炭在聚氨酯泡沫中的分散性,能够进一步有效降低异味和 VOC。

3 展望

目前的研究主要集中于改进活性炭的应用范围较广,但是上述研究仍然有进一步研究的空间。例如在土壤改良应用中,活性炭施加于土壤中以后,虽然钝化了重金属,但是仍然存留在土壤中,存留的重金属因为所处环境条件的变化有进一步释放的可能性。因此可进一步研究如何避免吸附钝化后的重金属的重新释放,及如何低成本将钝化的重金属从土壤中去除,为生物质活性炭钝化修复重金属污染土壤技术应用的可行性提供技术依据。另外,土壤或污染水中的环境较为复杂,影响活性炭的吸附作用的因素较多,不同的条件下使用同样的方法可能会出现较大的差异,因此,在实际应用中,需摸索活性炭的最优使用条件,不能生搬硬套。

参考文献:

- [1] 夏启斌等. 金属离子改性活性炭对二氯甲烷/三氯甲烷吸附性能的影响 [J]. 功能材料, 2009, 11(40):1911-1914.
- [2] 付兴平等. 分级多孔竹基炭 / MnO_2 复合材料的研究 [J]. 武夷学院学报, 2016(12):11-15.
- [3] Jun Zhang, et al. Adsorptive removal of gas-phase mercury by oxygen non-thermal plasma modified activated carbon [J]. Chemical Engineering Journal, 2016(294):281-289.
- [4] Ban A, Schafer A, Wendt H. Fundamentals of electrosorption on activated carbon for wastewater treatment of industrial effluents [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1998, 28(3):227-236.
- [5] 河北科技大学. 离子液体、其应用和改性活性炭及其制备方法 [P]. CN110142025A, 2019-08-20.
- [6] 石河子大学. 一种煤基活性炭脱除废水中多环芳烃菲的方法 [P]. CN104014306A, 2014-09-03.

作者简介:

王梦霞 (1988-), 女, 硕士, 助理研究员, 研究方向: 化学高分子领域专利实质审查。

尹梦岩 (1989-), 等同于第一作者, 男, 硕士, 助理研究员, 研究方向: 化学高分子领域专利实质审查。