

活性炭材料改性及其在环境治理中的应用

张春山, 邵曼君

(中国科学院过程工程研究所多相反应开放实验室, 北京 100080)

摘要: 从活性炭材料的表面结构性质和表面化学性质两方面论述了活性炭材料改性的研究进展, 就活性炭材料在环境污水处理以及大气污染防治方面的应用进展进行了评述, 并展望了活性炭材料改性的前景。

关键词: 表面性质; 活性炭材料; 改性; 环境保护; 应用

中图分类号: Q424

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2005)02-0223-05

1 前言

活性炭材料是一种重要的无定形碳素材料, 为黑色多孔固体, 孔隙结构发达, 具有巨大的比表面积, 一般可高达 $1000\sim 3000\text{ m}^2/\text{g}$, 对气体、溶液中的无机或有机物质及胶体颗粒等都有很强的吸附能力. 作为一种性能优良的吸附剂, 活性炭材料具有独特的孔隙结构和表面活性官能团, 化学性质稳定, 机械强度高, 耐酸、耐碱、耐热, 不溶于水和有机溶剂, 使用失效后可以再生, 广泛地应用于环保、化工、食品加工、湿法冶金、药物精制、军事化学防护等各个领域^[1]. 活性炭材料在治理环境污染方面也越来显示诱人的前景, 被广泛用于污水处理、大气污染防治等方面.

2 活性炭材料的结构与性质

碳元素主要以金刚石、石墨和无定形碳 3 种形式存在^[2]. 活性炭材料主要指活性炭(Activated Carbon, AC)和活性炭纤维(Activated Carbon Fibers, ACF)等.

2.1 活性炭材料的孔隙结构

活性炭材料的结构比较特殊, 从晶体学角度看, 属于非结晶性物质, 是由微细的石墨微晶和将这些石墨微晶连接在一起的碳氢化合物组成^[3]. 其固体部分之间的间隙形成了活性炭材料的孔隙, 赋予活性炭材料特有的吸附性能.

活性炭材料具有多种用途的最主要原因在于其多孔性结构. 如图 1 所示, 活性炭材料具有各种孔隙, 可以发挥不同的功能. 微孔(直径 $< 2\text{ nm}$)拥有很大的比表面积, 呈现出很强的吸附作用; 中孔(直径 $2\sim 50\text{ nm}$), 又叫中间孔, 能用于添载触媒及化学药品脱臭; 大孔(直径 $> 50\text{ nm}$)通过微生物及菌类在其中繁殖, 就可以使无机的碳材料发挥生物质的功能.

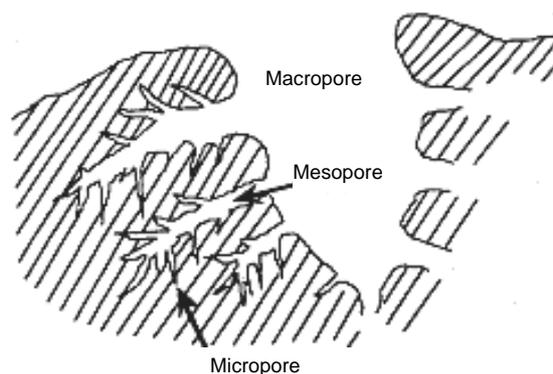


图 1 活性炭材料的空隙结构模型

Fig.1 Structure model of activated carbon material

2.2 活性炭材料表面官能团

活性炭材料在制备过程中由于灰分和其他杂原子的存在, 使其基本结构产生缺陷和不饱和价, 氧和其他杂原子在活化过程中可以吸着于这些缺陷上, 形成各种官能团, 因而使活性炭材料产生了各种吸附特性. 对活性炭材料产生重要影响的化学官能团主要是含氧官能团和含氮官能团^[4-6].

Boehm^[4]在研究活性炭材料表面的含氧官能团的表征手段时, 指出活性炭材料表面可能存在下面几种含氧官能团: 羧基、酸酐、酚羟基、羰基、醌基、内酯基、乳醇基、醚基. Kienle 等^[7]已经成功地测定了这些官能团的化学结构. Barton 等^[8]通过高温解吸、质量滴定和量热分析法等手段研究了活性炭材料上的酸性位和碱性位.

活性炭材料表面还有酰胺、酰亚胺、内酰胺、吡咯和嘧啶等含氮官能团^[6,9,10]. 活性炭材料表面的氮原子可通过两种方式引入: (1) 活性炭材料与含氮试剂反应, 如与氨反应; (2) 用含氮原料制备.

3 活性炭材料的改性

活性炭材料具有很强的吸附性能主要是由其特殊

收稿日期: 2004-02-20, 修回日期: 2004-06-01

基金项目: 中国科学院多相开放实验室基金资助项目

作者简介: 张春山(1973-), 男, 山西省平遥县人, 博士研究生, 化学工程专业; 邵曼君, 通讯联系人, Tel: 010-62558393, E-mail: mjshao@hotmail.com.

的吸附表面结构特性和表面化学特性所决定。

3.1 活性炭材料吸附表面结构改性

活性炭材料的吸附表面结构改性就是指在活性炭材料的制备过程中通过物理或者化学的方法来增加活性炭材料的比表面积、调节孔径及其分布,使活性炭材料的吸附表面结构发生改变,从而改变活性炭材料的物理吸附性能。

通常的活化过程包括两个步骤:首先对原料进行炭化处理以除去其中的可挥发组分,然后用合适的氧化性气体(H_2O , CO_2 , O_2 和空气)对炭化物进行活化处理,通过开孔、扩孔、创造新孔,进而形成发达的孔系结构^[11]。活性炭材料的性质除与原料有关外,还与炭化条件(炭化温度、炭化时间、活化温度、活化时间、活化剂种类以及活载比等)有密切关系。

为了创造出更加丰富的孔隙结构,使孔径分布更加均匀,常常还会在活化过程中加入一些活化剂。常用的活化剂有碱金属、碱土金属的氢氧化物、无机盐类以及一些酸类。目前应用较多、较成熟的化学活化剂有 KOH , $NaOH$, $ZnCl_2$, $CaCl_2$ 和 H_3PO_4 等^[12-14]。不同的活化剂及其用量使活性炭的制备变得更加灵活。Caturla 等^[15]以核桃壳为原料,用 $ZnCl_2$ 活化后,再用二氧化碳于 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 处理,进一步开孔和拓孔,制得比表面积高达 $3000\text{ m}^2/\text{g}$ 的活性炭。Molina-Sabio 等^[16]先用 68%(w)的 H_3PO_4 在 $85\text{ }^\circ\text{C}$ 下浸泡木质纤维素 2 h,然后将浸泡样在 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 下炭化 4 h,再用蒸馏水清洗后,用二氧化碳在 $825\text{ }^\circ\text{C}$ 处理,结果获得了比表面积达 $3000\text{ m}^2/\text{g}$ 、总孔容达 2 mL/g 的超级活性炭材料。

3.2 活性炭材料吸附表面化学性质改性

活性炭材料的吸附表面化学性质改性就是指通过一定的方法改善活性炭材料吸附表面的官能团及其周边氛围的构造,使其成为特定吸附过程中的活性点,从而可以控制其亲水/疏水性能以及金属或金属氧化物的结合能力。活性炭材料表面化学组成的不同对活性炭材料的酸碱性、润湿性、吸附选择性、催化特性等产生影响^[17-20]。活性炭材料吸附表面化学性质的改性可以通过表面氧化改性、表面还原改性以及负载金属改性等进行。

3.2.1 表面氧化改性

表面氧化改性主要是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,从而提高表面含氧官能团的含量,增强表面的极性即亲水性。常用的氧化剂主要有 HNO_3 , $HClO_3$ 和 H_2O_2 等^[14,20,21]。通过氧化改性的活性炭材料表面几何形状变得更加均一。Morwski 等^[22]采用硝酸对酚基合成炭进行处理,处理后的活性炭材料对三卤甲烷的吸附性能大幅度提高。

Tsutsumi 等^[23]将活性炭材料活化后,先在隔绝空气条件下冷却到 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 左右,然后与空气充分接触实现氧化处理,可增加活性炭材料碱性表面氧化物(表面的羟基官能团),使表面极性及其亲水性都有所增加,能较好地吸附水溶液中的极性有机物及无机物。

3.2.2 表面还原改性

表面还原改性主要是通过还原剂在适当的温度下对活性炭材料表面官能团进行还原改性,从而提高含氧碱性基团(表面的羟基官能团)的比含量,增强表面的非极性,这种活性炭材料对非极性物质具有更强的吸附性能。Menendez 等^[24]认为,活性炭材料的碱性主要是由于其无氧的 Lewis 碱,可以通过在还原性气体 H_2 或 N_2 等惰性气体下高温处理得到碱性基团含量较多的活性炭材料。高尚愚等^[25]利用氢气改性活性炭材料,结果表明,氢气改性后的活性炭材料孔隙性质没有明显的变化,但是由于表面含氧官能团,特别是含氧酸性官能团显著减少,使活性炭对苯酚的吸附能力提高近 2.5 倍。

3.2.3 负载金属改性

活性炭材料作为一种特殊的载体,不仅因为具有很大的比表面积、规则良好的孔径分布以及丰富的表面官能团,而且由于活性炭材料不论在酸性还是碱性氛围下都具有很好的物理化学性质的稳定性,使它成为一种理想的催化剂载体^[26-29]。此外,从一些贵金属催化剂的回收再生考虑,活性炭材料作为催化剂载体由于可以燃烧完全,使贵金属的回收成本很低。同时也不会产生固体废物而造成环境的二次污染。

4 活性炭材料在环境治理中的应用

活性炭材料作为一种极其重要的吸附剂,在环境保护领域被广泛用于污水处理、大气污染防治等方面。

4.1 活性炭材料在水处理中的应用

活性炭在水处理中主要用于:(1) 污水源的净化^[30]。用活性炭吸附水中有有机物、颜色、臭味、油、苯酚等;(2) 有机工业废水处理。由于活性炭对水中的有机物具有突出的去除能力,对一些难以被生物降解的有机物更有独特的去除效果而被用于制革废水处理、造纸染料化工废水处理、焦化废水处理及其他有机废水处理中。Tomaszewska 等^[31]研究了 Mavmee 河中的有机污染物后指出:常规的处理方法不能有效地去除河水中的一些杀虫剂等物质,而活性炭则有较好的去除效果,在河水中投入 10 mg/L 的活性炭可以将引起臭味的土臭素(Geosmin)和 2-甲基异茨酸(MIB)从 66 mg/L 降到 2 mg/L ;(3) 无机工业废水处理^[32,33]。某些活性炭对于废水中无机重金属离子具有一定的选择吸附能力。如颗粒

状活性炭对于 Ag^+ , Pd^{2+} , Cd^{2+} , CrO_4^{2-} 等离子的吸附去除率可达 85% 以上. 对其他金属离子如镉、铋、锡、汞、钴、铅、镍、铁等均具有良好的吸附能力; (4) 饮用水及微污染水净化领域. 臭氧-生物活性炭工艺^[34,35]以其可以高效去除水中溶解性有机物和致癌突变物、出水安全、优质而备受瞩目和重视. 在这种工艺中, 活性炭起着生物膜的载体材料的作用, 而且活性炭可以很快地把臭氧分解掉, 使液体中的溶解氧量增加, 稳定了微生物的生存环境, 为好气性微生物的生长提供了保证. 陈洪斌等^[36]对炼油厂外排污水采用悬浮载体生物接触氧化、砂滤和臭氧生物活性炭工艺深度处理, 对主要污染物都有良好的去除效果, 出水清澈、无色, 可以满足多种回收使用要求. 分析表明, 大部分还原性污染物通过生物深度处理而被去除, 而微量有机物主要由臭氧生物活性炭去除. 此工艺系统具有除污染效率高、运行稳定、抗冲击能力强等优点.

4.2 活性炭材料在烟气治理中的应用

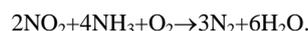
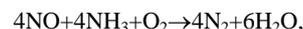
煤炭燃烧在我国能源构成中占有很大的比例, 而煤燃烧过程中排放出的 SO_2 和 NO_x (NO 和 N_2O) 是主要的大气污染物, 所以烟气污染是我国亟需解决的环境问题. 在纷繁复杂的治理技术中, 活性炭材料脱硫脱硝因其处理效果好、投资运行费用低、实现“资源化”、且易于再生利用等优点而引人注目. 尤其是改性后的活性炭材料其脱硫脱硝性能远远好于普通的活性炭材料.

改性活性炭材料脱硫脱硝就是首先利用活性炭材料的吸附性能将烟气中的污染气体 SO_2 和 NO_x 物理吸附于活性炭材料表面, 在活性炭材料表面官能团或负载金属的催化作用下, 将 SO_2 和 NO_x 转化为 SO_3 和无污染的 N_2 或 NO_2 . 在有水蒸汽存在的情况下, SO_3 将会与水结合生成硫酸回收.

在炭载金属脱硫剂方面, Wey 等^[37]研究了炭载金属铜和铈脱硫剂的脱硫性能, 结果表明, 在 473~820 K 温度范围内, 其脱硫活性依次为 $\text{CeO}_2/\text{AC} > \text{CuO}/\text{AC} > \text{CuCe}/\text{AC}$, 脱硫性能为钙脱硫剂的 2 倍多. 并指出活性炭优良的吸附特性是脱硫剂脱硫的先决条件. 刘守军等^[38-41]对炭载金属脱硫剂做了详细深入的研究. 他们通过炭载 CuO , K_2O 及 CaO 等十几种金属氧化物制成的脱硫剂吸附 SO_2 的 TPD 实验, 得出炭载氧化铜脱硫剂对 SO_2 的吸附容量最大. 通过添加助剂改善了铜物种在活性炭材料表面的分散性, 得出 Cu/AC 脱硫剂在不高于 5% 的铜载量时, 脱硫活性组分仅以表面 CuO 形式存在, 在 AC 表面具有高的分散性; 铜载量高于 7% 时, 脱硫剂表面出现体相 CuO , 且随着铜载量的继续增加, 体相 CuO 相对表面 CuO 的比例明显增加. 表面 CuO 因与活

性炭材料有较强的相互作用, 与 SO_2 呈高的反应活性; 体相 CuO 在低温下与 SO_2 反应相对较难, 所以过高的铜载量不能提高脱硫剂的低温脱硫活性. 最后通过一系列的 TPD 实验并结合前人的成果得出了 Cu/AC 脱除 SO_2 的机理.

在脱硝工艺中, 目前研究较多的是以氨气为还原剂的还原法^[42-44], 反应机理如下式:



Teng 等^[45]研究了在炭催化剂上用 NH_3 还原 NO 的反应, 反应温度范围为 140~320 °C. 结果表明, 活性炭的表面积在 NH_3 还原 NO 的反应中起着重要的作用, 随着活性炭比表面积的增加, 反应中活性炭的活性增大; O_2 的预处理是活性炭表面积增大的原因; 在没有 O_2 存在的情况下, (Selective Catalytic Reduction, SCR) 的表观活化能为 (19 ± 2) kJ/mol, 在有 O_2 存在的情况下, SCR 的表观活化能为 (18 ± 2) kJ/mol; NO 在低温时是 NH_3 浓度的弱函数, 而在较高温度时是 NH_3 浓度的强函数. 他们还认为 SCR 的控制为两个连续的步骤: (1) NH_3 在活性炭活性位上的吸附; (2) NO 或 NO_x 在 $\text{C}(\text{NH}_3)$ 相邻活性位上的吸附. Zhu 等^[46]也研究了活性炭负载金属钒与另外一种过渡金属的脱硝催化剂 V-M-AC (M 代表 W, Mo, Zr 和 Sn) 上氨还原 NO 的低温反应特性. 结果表明, 金属氧化物的存在并没有提高 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{AC}$ 的催化活性, 反而是降低了其催化活性.

关于活性炭材料的脱硫脱硝, 尽管在发电、焚烧炉、FCC 催化剂再生中获得实际应用, 但是由于其脱硫脱硝工艺的差异性, 完善的一体脱硫脱硝工艺还处于研究阶段. 此外相对较高的制造成本也是限制活性炭材料在这一领域广泛应用的一个重要因素.

4.3 活性炭材料在空气净化中的应用

在实际的工业生产过程中, 为了改善作业环境、保护作业人员的健康等, 通常采用换气的方式净化作业室的环境. 为了达到节能的要求, 希望尽可能在小的排风量下, 有效地净化作业环境. 为此, 人们正在开发各种高效空气净化器. 活性炭材料因其优异的吸附性能被广泛地用作空气净化器中的吸附剂^[3]. 蔡来胜等^[47]研究了活性炭纤维在空气净化机中的应用, 通过实验得出复合活性炭纤维对空气净化机产生的臭氧以及室内的二氧化碳有很好的去除效果.

在这种空气净化装置的使用过程中, 目前需要重点关注的两个问题是活性炭吸附剂的更换费用和更换后活性炭的处理问题. 由于这种空气净化装置本身没有再

生装置,所以当吸附剂吸附有害物质达到饱和时,就需要更换活性炭吸附剂,而吸附剂的更换费用与有害物质的浓度有密切关系.这也就限制了这种空气净化装置的使用范围,不能用于有害物浓度高的环境中.另外,为了彻底保护环境,防止二次污染,需要对更换下来的活性炭吸附剂进行统一的管理和处理.

5 展望

为了使活性炭这种神奇的绿色环保吸附材料能够更广泛地应用到垃圾焚烧、室内空气净化、高速公路隧道以及大城市交通通过密地区的空气治理等新的领域,应当在有效降低其成本的同时,针对特定的场合和目的有针对性地进行改性,使其能够更好地应用于环境治理.

为达到这一目标,应着重从以下一些方面对活性炭材料进行改性研究:

(1) 针对特定的应用领域及目的,选择能够控制炭化产物表面组成的原料,通过合适的活化工艺获得合适的孔径分布以及最大的比表面积,并使活性炭材料的形状、强度及填装形式和填装空隙更加容易控制.

(2) 通过活化方法的改进以及恰当的助剂,使活性炭材料表面的含氧官能团更加丰富且易于控制其表面活性点及周边构造的改性.

(3) 通过触媒的选择和担载方法的改进,使金属及其氧化物在活性炭材料表面的分布以及与表面官能团的协同作用功能更加合理.

参考文献:

- [1] 闵恩泽,吴巍.绿色化学与化工[M].北京:化学工业出版社,2000. 65-66.
- [2] Boehm H P. Chemical Identification of Surface Groups [J]. Adv. Catal., 1966, 37: 179-225.
- [3] 立本英机,安部郁夫.活性炭材料的应用技术[M].高尚愚,译.南京:东南大学出版社,2002. 6-7.
- [4] Boehm H P. Some Aspects of the Surface Chemistry of Carbon Blacks and Other Carbons [J]. Carbon, 1994, 32(5): 759-769.
- [5] Lahaye J Q. The Chemistry of Carbon Surface [J]. Fuel, 1998, 77(6): 543-547.
- [6] 范延臻,王宝贞.活性炭材料表面化学[J].煤炭转化,2000,23(4): 26-30.
- [7] Kienle H, Bader E. 活性炭材料及其工业应用[M].魏同成,译.北京:中国环境科学出版社,1990. 7-13.
- [8] Barton S S, Evans M J B. Acidic and Basic Sites on the Surface of Porous Carbon [J]. Carbon, 1997, 35(9): 1361-1366.
- [9] Mangun C L, Debar J A, Economy J, et al. Adsorption of Sulfur Dioxide on Ammonia-treated Activated Carbon Fibers [J]. Carbon, 2001, 39(11): 1689-1696.
- [10] Boudou J P, Chehimi M, Broniek E, et al. Adsorption of H₂S or SO₂ on an Activated Carbon Cloth Modified by Ammonia Treatment [J]. Carbon, 2003, 41(10): 1999-2007.
- [11] Yang T, Lua A C. Characteristics of Activated Carbons Prepared from Pistachio-nut Shells by Physical Activation [J]. J. Colloid Interface Sci., 2003, 267(2): 408-417.
- [12] Puziy A M, Poddubnaya O I, Martínez-Alonso A, et al. Characterization of Synthetic Carbons Activated with Phosphoric Acid [J]. Appl. Surf. Sci., 2002, 200(1-4): 196-202.
- [13] Yang T, Lua A C. Characteristics of Activated Carbons Prepared from Pistachio-nut Shells by Potassium Hydroxide Activation [J]. Microporous Mesoporous Mater., 2003, 63(1-3): 113-124.
- [14] Girgis B S, Yunis S S, Soliman A M. Characteristics of Activated Carbon from Peanut Hulls in Relation to Conditions of Preparation [J]. Mater. Lett., 2002, 57(1): 164-172.
- [15] Caturla F, Molina-Sabio M, Rodriguez-Reinoso F. Preparation of Activated Carbon by Chemical Activation with ZnCl₂ [J]. Carbon, 1991, 29(7): 999-1007.
- [16] Molina-Sabio M, Rodriguez-Reinoso F, Caturla F. Development of Porosity in Combined Acid—Carbon Dioxide Activation [J]. Carbon, 1996, 34(4): 457-462.
- [17] Bae J S, Do D D. Surface Diffusion of Strongly Adsorbing Vapors in Activated Carbon by a Differential Permeation Method [J]. Chem. Eng. Sci., 2003, 58(19): 4403-4415.
- [18] Ania C O, Parra J B, Pis J J. Influence of Oxygen-containing Functional Groups on Active Carbon Adsorption of Selected Organic Compounds [J]. Fuel Process. Technol., 2002, 79(3): 265-271.
- [19] Akmil BaAr C, Karagunduz A, Keskinler B, et al. Effect of Presence of Ions on Surface Characteristics of Surfactant Modified Powdered Activated Carbon (PAC) [J]. Appl. Surf. Sci., 2003, 218(1-4): 170-175.
- [20] Aksoylu A E, Faria J L, Pereira M F R. Highly Dispersed Activated Carbon Supported Platinum Catalysts Prepared by OMCVD: A Comparison with Wet Impregnated Catalysts [J]. Appl. Catal. A: General, 2003, 243(2): 357-365.
- [21] 宋燕,凌立成,李开喜.超级活性炭材料的制备和结构及其性能研究进展[J].煤炭转化,2001,24(2): 27-31.
- [22] Morwski A W, Inagaki M. Application of Modified Synthetic Carbon for Adsorption of Trihalomethanes from Water [J]. Desalination, 1997, 114: 23-27.130
- [23] Tsutsumi K, Matsushima Y, Matsuoto A. Surface Heterogeneity of Modified Active Carbons [J]. Langmuir, 1993, 9: 2665-2669.
- [24] Menendez J A, Phillips J, Xia B, et al. On The Modification of Chemical Surface Properties of Active Carbon: In the Search of Carbon with Stable Basic Properties [J]. Langmuir, 1996, 12: 4404-4410.
- [25] 高尚愚,安部郁夫.表面改性活性炭材料对苯酚及苯磺酸吸附的研究[J].林产化学与工业,1994,24(3): 29-34.
- [26] Lee J J, Han S J, Kim H Y, et al. Performance of Comos Catalysts Supported on Nanoporous Carbon in the Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene and 4,6-Dimethyldibenzothiophene [J]. Catal. Today, 2003, 86(1-4):141-149.
- [27] Ferrari M, Delmon B, Grange P. Influence of the Active Phase Loading in Carbon Supported Molybdenum-Cobalt Catalysts for Hydrodeoxygenation Reactions [J]. Microporous Mesoporous Mater., 2002, 56(3): 279-290.
- [28] Iwasa N, Mayanagi T, Nomura W, et al. Effect of Zn Addition to Supported Pd Catalysts in the Steam Reforming of Methanol [J]. Appl. Catal. A: General, 2003, 248(1-2): 153-160.
- [29] Zhong Z, Liu B, Sun L F. Dispersing and Coating of Transition Metals Co, Fe and Ni on Carbon Materials [J]. Chem. Phys. Lett.,

- 2002, 362(1-2): 135-143.
- [30] 王爱平, 刘中华. 活性炭水处理技术及在中国的应用前景 [J]. 昆明理工大学学报, 2002, 27(6): 48-51.
- [31] Tomaszewska M, Mozia S. Removal of Organic Matter from Water by PAC/UF System [J]. Water Res., 2002, 36(16): 4137-4143.
- [32] Abdel-Halim S H, Shehata A M A, El-Shahat M F. Removal of Lead Ions from Industrial Waste Water by Different Types of Natural Materials [J]. Water Res., 2003, 37(7): 1678-1683.
- [33] Lehtola M J, Miettinen L K. Changes in Content of Microbially Available Phosphorus Assimilable Organic Carbon and Microbial Growth Potential during Drinking Water Treatment Processes [J]. Water Res., 2002, 36(15): 3681-3690.
- [34] 于万波. 臭氧-生物活性炭技术在微污染饮用水处理中的应用(上) [J]. 西南给排水, 2003, 25(2): 8-12.
- [35] 于万波. 臭氧-生物活性炭技术在微污染饮用水处理中的应用(下) [J]. 西南给排水, 2003, 25(3): 27-30.
- [36] 陈洪斌, 庞小东, 高廷耀, 等. 炼油厂污水回用处理研究 [J]. 环境科学学报, 2002, 22(5): 570-575.
- [37] Wey M Y, Fu C H, Tseng H H, et al. Catalytic Oxidization of SO₂ from Incineration Flue Gas over Bimetallic Cu-Ce Catalysts Supported on Pre-oxidized Activated Carbon [J]. Fuel, 2003, 82: 2285-2290.
- [38] 刘守军, 刘振宇, 朱珍平, 等. 高活性炭材料载金属脱硫剂的制备与筛选 [J]. 煤炭转化, 2000, 23(2): 53-57.
- [39] 刘守军, 刘振宇, 朱珍平, 等. Cu/AC 脱除烟气中 SO₂ 机理的初步研究 [J]. 煤炭转化, 2000, 23(2): 67-71.
- [40] 刘守军, 刘振宇, 朱珍平, 等. 金属氧化物助剂对 Cu/AC 脱硫剂脱硫活性的影响 [J]. 煤炭转化, 2000, 23(4): 55-58.
- [41] 刘守军, 刘振宇, 朱珍平, 等. 铜物种分散性对 Cu/AC 脱硫剂低温反应性的影响 [J]. 煤炭转化, 2000, 23(4): 63-68.
- [42] Daley M A, Mangun C L, Debrad J A, et al. Adsorption of SO₂ onto Oxidized and Heat-treated Activated Carbon Fibers [J]. Carbon, 1997, 35(3): 411-417.
- [43] Marbán G, Antuña R, Fuertes A B. Low-temperature SCR of NO_x with NH₃ over Activated Carbon Fiber Composite-supported Metal Oxides [J]. Appl. Catal. B: Environ., 2003, 41(3): 323-338.
- [44] Lydio S, Slagt M, Wees J, et al. Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃ over Carbon Supported Catalysts [J]. Catal. Today, 1999, (7): 157-165.
- [45] Teng H H, Hsu Y F, Tu Y T. Reduction of NO with NH₃ over Carbon Catalysts—The Influence of Carbon Surface and the Global Kinetics [J]. Appl. Catal. B: Environ., 1999, 20: 145-154.
- [46] Zhu Z P, Liu Z Y, Liu S J, et al. Catalytic NO Reduction with Ammonia at Low Temperatures on V₂O₅/AC Catalyst: Effect of Metal Oxides Addition and SO₂ [J]. Appl. Catal. B: Environ., 2001, 30: 267-276.
- [47] 蔡来胜, 刘春雁, 刘刚. 活性炭纤维及其在空气净化器中的应用 [J]. 污染防治技术, 2003, 16(3): 36-39.

Modification of Activated Carbon Material and Its Applications in Environmental Protection

ZHANG Chun-shan, SHAO Man-jun

(Key Lab. Multi-phase Reac., Institute of Process Engineering, CAS, Beijing 100080, China)

Abstract: The advances in research on modified activated carbon materials in surface structure and physico-chemical properties are reviewed. The methods of modification of activated carbon materials, such as changing microporosity and modifying chemical surface properties, are discussed. The functional groups on activated carbon materials are described as well. Some applications in the field of environmental protection such as wastewater treatment/purification and removal of SO₂/NO_x in furnace effluents are introduced and analyzed. Finally, some points of idea on modification for activated carbon materials are introduced.

Key words: surface property; activated carbon; modification; environmental protection; application