

活性炭表面氧化改性技术及其对吸附性能的影响

吴光前, 孙新元, 张齐生

(南京林业大学 木材工业学院, 江苏 南京 210037)

摘要: 介绍了活性炭表面氧化改性技术的基本原理, 对国内外研究者运用不同氧化工艺改性活性炭及其吸附性能变化的研究成果进行了分析总结。经过氧化改性后的活性炭在比表面积、孔容积等方面均有不同程度降低, 而表面含氧官能团的数量增加显著。氧化改性后的活性炭对于各种重金属离子的吸附性能提升十分明显, 而对于有机物的吸附性能则有不同程度的下降。最后, 提出了活性炭表面氧化改性技术的发展趋势和方向。图 1 参 40

关键词: 林业工程; 活性炭; 改性技术; 吸附; 综述

中图分类号: TQ424.1; S7-05

文献标志码: A

文章编号: 2095-0756(2011)06-0955-07

Review of surface oxidizing modification of activated carbon and influence on adsorption capacity

WU Guang-qian, SUN Xin-yuan, ZHANG Qi-sheng

(College of Wood Science and Technology, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, Jiangsu, China)

Abstract: The surface characteristics and chemical properties of activated carbon are important factors to determine the adsorption capacity. These two factors can be changed through certain surface oxidizing modification technology of activated carbon, and the adsorption capacity can be affected as well. The principle of surface oxidizing modification technology of activated carbon is introduced; the literatures of native and foreign researchers in recent years are summarized and reviewed. These studies showed that the surface area and pore volume decreased after the modification, while the number of surface oxygen-containing groups increased greatly. The surface oxidizing modification was helpful to the adsorption capacity of modified activated carbon to specific heavy metals, but it also has some negative effect on the adsorption of organic matters. The future development of surface oxidizing modification technology of activated carbon is also suggested at the end of this paper. [Ch, 1 fig. 40 ref.]

Key words: forest engineering; activated carbon; modification; adsorption; review

活性炭是一种多孔性的高效吸附材料, 目前已经被广泛的应用于吸附、分离、催化和电子等诸多领域。根据国内外学者对活性炭进行的广泛研究^[1-5], 活性炭之所以具有较强的吸附性能, 是由 2 个因素决定的: 活性炭的表面结构特征(包括比表面积、孔隙结构和孔容积等)和表面化学性质(包括表面酸碱性、官能团特性和电化学性质等)。因此, 通过对活性炭进行相应的改性, 可以调控活性炭的以上 2 点性质, 改变对不同物质的吸附性能, 进而为活性炭的应用开辟新的方向。

1 活性炭表面氧化改性技术简介

1.1 概述

活性炭的表面结构特征和表面化学性质的形成取决于 2 个方面: 活性炭加工的工艺条件和活性炭的

收稿日期: 2011-02-23; 修回日期: 2011-04-30

基金项目: 江苏省高校科研产业化基金资助项目 (JH08-38, JH09-54, JH10-73); 江苏省研究生创新基金资助项目; 江苏省高校优势学科建设工程资助项目

作者简介: 吴光前, 讲师, 博士研究生, 从事水污染控制技术和环境功能材料的开发利用研究。E-mail: kd-wu@163.com

后处理技术,主要是表面改性技术。因此,在生产条件确定的情况下,通过采取特定的技术对活性炭进行表面改性,可以对活性炭的表面结构特征和化学性质进行定向调控,从而改变活性炭的吸附性能。

近年来,国内外研究人员采取各种技术手段对活性炭进行表面改性,通过改变活性炭的表面结构特征和化学性质,试图增强它们在吸附环境中特定污染物的性能。目前,活性炭表面改性技术已经成为活性炭研究领域的一个新的热点。围绕这一课题,国内外学者开展了很多研究工作,取得了大量的研究成果。这些研究为扩展活性炭在各个领域的应用提供了新的方法和手段。

从国内外已经报道的研究来看,活性炭的改性方法很多,总结起来,主要包括氧化改性和还原改性(国外文献常称作酸性改性和碱性改性^[1])。近年来,采用等离子体方法对活性炭进行改性也逐渐开展了越来越多的研究。在这3种主要的改性方法中,表面氧化改性方法的研究历史较长,研究成果较为丰富全面,因此,笔者主要对活性炭的表面氧化改性技术进行详细介绍。

1.2 基本原理

黄伟等^[6]在研究中指出:表面化学官能团作为活性中心支配了活性炭的表面化学性质,其中含氧官能团对活性炭的吸附性能起着重要的作用。因此,活性炭的表面氧化改性技术主要是在不同的温度下利用强氧化剂,对活性炭表面进行氧化处理,从而提高表面含氧官能团的含量,增强表面极性以及对极性物质和金属离子的吸附性能。

目前,国内外研究者在活性炭的氧化处理中采用的改性氧化剂种类很多,主要有硝酸、过氧化氢、臭氧、硫酸、盐酸、氨基酸、单宁酸等^[7-33],其中试验研究结果表明:改性效果较强烈的是硝酸改性和臭氧改性。

2 国内外研究概况

活性炭表面氧化改性技术已经有10余年的研究历史。目前,国内外学者针对活性炭的表面氧化改性技术及其吸附性能变化的研究主要针对以下几点。

2.1 表面氧化改性前后的活性炭表面结构特征变化研究

张佳^[7]在研究中使用体积分数为30%的过氧化氢改性活性炭并测定改性前后的比表面积和孔容积,结果表明:活性炭的比表面积从改性前的 $1\,919.5\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 降低到改性后的 $1\,359.9\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,总孔容积从 $1.425\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 降低到 $0.908\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$,其中,中孔容积从 $1.322\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 降低到 $0.733\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$,但是微孔容积从 $0.018\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 增加到 $0.079\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 。刘桂芳等^[8]在研究中使用 $15\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硝酸溶液在 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴条件下处理活性炭6 h,活性炭的表面积从改性前的 $1\,753.00\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 降低到改性后的 $1.27\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$;范延臻等^[9]在研究中使用5种不同浓度的硝酸对活性炭分别进行了1 h和4 h的改性试验,改性前后的活性炭比表面积从平均 $960\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 降低到 $722\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$;刘守新等^[10-11]在研究中使用 $7\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硝酸溶液在 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴条件下处理活性炭12 h,活性炭的表面积从改性前的 $999.00\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 降低到改性后的 $923.00\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。Maroto-Valer等^[12]在研究中使用硝酸处理活性炭导致其比表面积和总孔容积分别减小了9.2%和8.8%;Rios等^[13]在研究中使用浓硝酸处理活性炭38 h后,活性炭的比表面积降低了33.7%,Aburub等^[14]在研究中使用等摩尔浓度的硝酸/硫酸混合液处理活性炭24 h后,活性炭的比表面积降低了6.5%。Gil等^[15]在研究了使用浓硝酸在298,333和363 K等3个温度下对活性炭进行改性处理,发现在298,333和363 K等3个条件下活性炭的比表面积和孔容积均有10%~15%的下降,而在363 K条件下,甚至能够观测到活性炭内部形成了少数的超微孔,他认为这些超微孔的形成是由于含氧官能团吸附在微孔的内壁上,使原有的活性炭微孔变得更狭窄而形成的;Stavropoulos等^[16]在研究中分别使用 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 的含有体积分数为5%氧气的氦气流和 $5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硝酸对比表面积为 $1\,000.00\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 活性炭进行了不同时间的改性处理,结果表明:含有体积分数为5%氧气的氦气流的氧化能力很弱,在2个温度下改性后的活性炭比表面积基本不变,而 $5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硝酸氧化能力很强,改性后的活性炭平均比表面积下降到 $553.00\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。从以上国内外研究结果可以看出:表面氧化改性后的活性炭的比表面积和总孔容积均有不同程度的减小,减小的程度与氧化改性条件的剧烈程度成正比,即氧化剂氧化性越强、氧化改性条件越剧烈,活性炭比表面积和孔容积减小得越多。在研究中,国内外学者普遍认为造成氧化改性后活性炭比表面积和总孔容积减小的原因有2点:①由于氧化剂对于活性炭的内表面孔道形成强烈的腐蚀,导致孔道坍塌,从而堵

塞了很多微孔甚至中孔，从而导致比表面积和总孔容积减小。氧化剂的氧化能力越强，改性条件越剧烈，所导致的活性炭内部孔道坍塌越严重，比表面积和总孔容积损失越大，但是伴随着这种孔道坍塌堵塞的过程，活性炭内部的大孔和中孔有可能转变成为微孔，因此，微孔的体积是有可能增加的。②由于强氧化剂在改性活性炭的过程中，在活性炭内部孔隙表面形成了大量的含氧官能团，这些含氧官能团吸附在孔隙内表面，导致孔隙变的狭窄，所以比表面积和总孔容积减小，与此同时，在活性炭内部也形成了少量的超微孔。

2.2 表面氧化改性前后的活性炭表面官能团变化研究

国内外学者在研究活性炭表面氧化改性的过程中，普遍采用了 Boehm 滴定法^[17]对改性前后的活性炭表面含氧官能团进行定量，均发现氧化改性后的活性炭在表面生成大量的含氧官能团。张佳^[7]、刘桂芳等^[8]、范延臻等^[9]、刘守新等^[10-11]、白树林等^[18]、单晓梅等^[19]、余梅芳等^[20]采用臭氧、硝酸、过氧化氢等氧化剂对活性炭改性进行了深入的研究，发现经过硝酸氧化改性处理的活性炭表面含氧官能团数量显著增加，增加的幅度和氧化剂的氧化能力以及改性条件有关系。Tamon 等^[21]将活性炭在沸腾温度下用硝酸氧化改性处理；Haydar 等^[22]利用由橄榄石为原料制备的活性炭进行硝酸和次氯酸钠氧化改性；Fernando^[23]等使用硝酸、过氧化氢以及 700 °C 氢气保护等 3 种改性条件对活性炭进行处理，El-Hendawy^[24]在研究中采用体积分数为 65% 的硝酸在 60 °C 条件下处理活性炭 1 h，均表明氧化改性引入了大量的含氧官能团。Alvarez 等^[25]研究了臭氧对活性炭进行表面改性，发现臭氧改性后的活性炭表面出现了较多的含氧官能团。进一步研究表明：在室温 25 °C 条件下臭氧改性的活性炭表面主要以羧基为主，但是在 100 °C 条件下的臭氧改性则出现了羧基、内酯基、羟基、炭基等含氧官能团。这一研究结果表明：在使用同一种氧化剂的情况下，活性炭表面含氧官能团的变化情况还受到改性温度的显著影响。不仅如此，El-Hendawy^[24]还在研究中采用热质量/微商热质量(TG/DTG)曲线来分析改性前后活性炭表面的官能团变化，结果表明：改性前活性炭的 TG 曲线在 500 ~700 °C 度范围内急剧下降，而 DTG 曲线只有一个最大峰出现在 570 °C，在小于 500 °C 和大于 700 °C 的范围内 TG 曲线基本保持水平，DTG 曲线也基本水平。这种 TG/DTG 曲线的变化趋势显示改性前活性炭的质量随着加热温度的变化只是集中发生在 500~700 °C 温度范围内，在 570 °C 下质量损失速度最快。而经过硝酸改性后的活性炭，从 107 °C 开始，其 TG 曲线即开始有明显下降。他认为在此温度下的质量损失是由于氧化改性后的活性炭亲水性增强，表面所吸附的大量水分子蒸发而导致的。此后，TG 曲线在 200~800 °C 范围内呈现一种连续下降的趋势，显示改性后活性炭的质量损失是随加热温度上升而均匀发生的。与此同时，DTG 曲线则在 110, 270, 400, 570 和 740 °C 等 5 个温度下出现了最大峰，显示活性炭在这 5 个温度下具有最大的质量损失速率。他认为造成这种现象的原因是由于改性后的活性炭在表面引入大量的水分子和各种不同的含氧官能团而导致的。这些水分子和不同的含氧官能团会随着加热温度的上升而在不同的温度条件下从活性炭表面失去，从而使得活性炭的质量损失随着加热温度的升高而均匀发生。他的研究从一个侧面验证了氧化改性的活性炭在表面引入大量含氧官能团的实验结论。

2.3 表面氧化改性前后的活性炭对金属离子吸附性能的变化研究

刘守新等^[10-11]在研究中指出：液相条件下活性炭的吸附性能受到其表面化学性质的影响十分显著，氧含量越高，酸性也就越强，具有酸性表面基团的活性炭具有阳离子交换特性，经过氧化改性处理后的活性炭表面含氧酸性官能团数量增加，对铬离子 Cr^{6+} 的吸附容量和吸附速度显著改变。白树林等^[18]、单晓梅等^[19]、余梅芳等^[20]采用硝酸、过氧化氢等氧化剂对活性炭改性进行了深入的研究，发现经过硝酸氧化改性处理的活性炭表面含氧官能团数量显著增加，对水中的铬离子 Cr^{3+} 和铜离子 Cu^{2+} 的吸附性能有较大幅度的提高。范延臻等^[9]研究了硝酸改性对活性炭的性能影响和对金属离子的吸附性能，表明硝酸改性可以显著增加活性炭对铅离子 Pb^{2+} 的吸附量。Aggarwal 等^[26]使用硝酸改性活性炭并吸附铬离子 Cr^{3+} ，吸附效率分别提高 370%。Ali 等^[27]采用氢氟酸对活性炭进行表面氧化改性并用来吸附铜离子 Cu^{2+} ，效率分别提高了 140%(pH 3)和 120%(pH 5)。Goyal 等^[28]采用硝酸改性活性炭，并用来吸附铜离子 Cu^{2+} ，效率提高了 300%。Park 等^[29]采用盐酸对活性炭进行改性并研究了对铬离子 Cr^{6+} 的吸附性能，吸附效率提高了 170%。Rivera-Utrilla 等^[30]采用臭氧对活性炭进行处理然后用于吸附铬离子 Cr^{6+} ，吸附效率提高了 260%。Ucer 等^[31-32]使用单宁酸改性活性炭，吸附铁离子 Fe^{3+} ，镉离子 Cd^{2+} 和锌离子 Zn^{2+} ，吸附效率提高 20%，14%

和 17%。Rios 等^[13]、Monser 等^[33]、Kikuchi 等^[34]在研究中认为,氧化改性后的活性炭表面引入了大量的含氧官能团,其中羧基—COOH 的大量生成对于金属离子吸附具有重要的贡献,羧基对金属离子的吸附主要是通过螯合反应而发生的(图 1),反应方程式用下式来表示^[13,33-34]: $M^{n+} + n(-COOH) \rightleftharpoons (-COOH)_nM + nH^+$ 。这一理论较好地解释了氧化改性后的活性炭对金属离子的吸附能力提高的现象。根据这一理论,可以认为:从提高活性炭对金属离子吸附能力这一角度出发,应采取适宜的改性方法来提高活性炭表面的羧基含量。

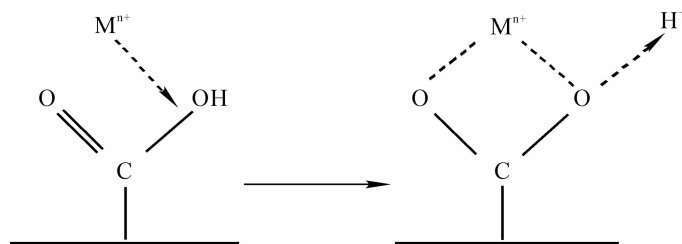


图 1 Rios 等^[13]提出的金属离子和活性炭表面羧基的螯合反应示意图

Figure 1 Cation exchange mechanism with the carbon surface carboxylic group suggested by Rios

2.4 表面氧化改性前后的活性炭对有机物吸附性能的变化研究

国内外的研究显示:氧化改性后的活性炭在大幅度提高金属离子吸附性能的同时,对有机物,特别是酚类物质的吸附性能有一定程度的下降。刘桂芳等^[8]对硝酸改性前后活性炭吸附双酚-A 的性能进行了研究,试验结果表明:改性前活性炭对双酚-A 的饱和吸附量为 $476.19 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,而硝酸改性后的活性炭对双酚-A 的饱和吸附量为 $175.44 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,吸附能力下降了 63%;刘守新等^[11]研究了采用硝酸改性前后活性炭对硝基苯的吸附性能,改性前后的饱和吸附量分别为 483.00 和 $321.00 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,降低了 33%;范延臻等^[35]的研究表明:使用浓硝酸改性后的活性炭基本丧失了对苯酚、苯胺、腐殖酸、氯仿和四氯化碳的吸附性能;Stavropoulos 等^[16]研究了硝酸改性活性炭对苯酚的吸附性能,表明硝酸改性后的活性炭对苯酚的吸附性能显著下降。Tamon 等^[36]将活性炭在沸腾温度下硝酸氧化改性处理,研究了改性活性炭对 11 种不同气体和蒸汽的吸附特性。发现改性活性炭对环己胺、苯、2-丙醇和 2-丁醇的吸附容量大大降低,他认为这主要归结于活性炭表面经过强氧化后微孔的大量缺失而造成的吸附性能下降。值得注意的是,有些研究者^[26,37]在氧化改性活性炭的过程中使用了比较剧烈的改性条件,发现在剧烈条件下改性的活性炭对同一种有机物的吸附能力反而比未改性之前提高。Alvarez 等^[25]在试验中研究了臭氧对活性炭进行表面改性,及其对水溶液中苯酚、硝基苯酚和氯酚类物质的吸附性能。吸附试验结果表明:25 ℃条件下改性后的活性炭对苯酚的吸附性能呈现下降的趋势,但是在 100 ℃条件下处理的活性炭,对苯酚和硝基苯酚的吸附性能反而有所上升。Terzyk^[37]在研究中发现:改性前后活性炭的吸附性能不仅与活性炭自身有关,还和所吸附的溶质的浓度有关。在低浓度下,使用硝酸改性后的活性炭对苯酚的吸附性能下降,但是当苯酚超过一定的浓度,即溶质处于高浓度状态下,使用硝酸改性后的活性炭对苯酚的吸附性能反而上升了。他把这种现象归结于高浓度情况下苯酚分子互相之间发生了吸附作用,这种吸附质之间的相互作用因为含氧官能团的出现而增强了。在观察到氧化改性后活性炭对有机物,特别是酚类物质吸附现象的同时,国内外研究者对造成这些现象的原因进行了初步的探讨。范延臻等^[35]认为:造成氧化改性后活性炭对有机物吸附能力下降的原因是由于改性后的活性炭表面亲水性增强,水分子占据了活性炭表面的吸附位置,导致活性炭对有机物的吸附性能下降,其次是由于氧化改性后的活性炭表面含氧官能团增加,炭表面在中性水溶液中呈现负电性(pH 7 以下),而苯酚类物质为弱酸,在中性条件下表现为带少量负电荷。这种互相的排斥作用使得改性后的活性炭对苯酚类物质的吸附能力降低。刘守新等^[11]认为造成氧化改性后活性炭对有机物吸附性能下降的原因有 2 点:首先是由于改性后活性炭表面亲水性增强,导致吸附水分子数量增加,水分子在活性炭孔隙内部和入口处形成簇状结构,阻碍了硝基苯分子进入炭孔隙内部,降低了吸附容量;其次由于改性导致活性炭表面 π 电子云密度降低,从而降低了吸附量。Santiago 等^[38]在研究中认为:氧化改性后的活性炭对有机物吸附性能下降的原因在于氧化改性造成活性炭表面的碱性基团大量损失,而碱性基团是有机物,特别是酚类物质的吸附点,这种吸附性能的损失在低浓度

溶液的情况下更加明显。Alvarez 等^[5]、Coughlin 等^[39]认为, 活性炭表层碳原子上 π 电子与酚类化合物上苯环上 π 电子之间发生的“ π - π ”色散作用是导致活性炭吸附酚类化合物的主要原因, 而由于活性炭进行了氧化改性, 表面官能团中氧原子含量增多, 减少了活性炭表层碳原子的 π 电子密度, 弱化了活性炭表层碳原子的 π 电子与酚类化合物上苯环的 π 电子之间存在的“ π - π ”色散作用, 导致吸附性能下降。Mattson 等^[40]针对活性炭吸附芳香族化合物的问题, 提出了电子供体-受体(donor-acceptor)理论, 即活性炭表面的羰基作为电子供体, 而酚类物质上的芳香环作为电子受体, 从而发生吸附作用。Terzyk^[37]根据在试验中所发现的表面氧化改性后活性炭在某些情况下对于有机物的吸附性能提高的现象, 提出了“溶剂效应(solvent effect)”理论: 他认为“溶剂效应”是和前 2 种理论共同支配活性炭对酚类物质的吸附作用, 但是对于以上这 3 种吸附的机制还需要进一步的开展相关研究。

3 展望与结论

活性炭的表面结构特征和表面化学性质是影响活性炭吸附性能的重要因素。对活性炭进行表面氧化改性, 会导致活性炭的表面结构特征和表面化学性质发生较明显的变化, 主要体现在比表面积和孔容积有不同程度的降低; 活性炭表面生成大量的含氧官能团; 对金属离子的吸附能力增强, 对有机物的吸附性能根据具体物质和改性条件的不同而变化。因此, 在总结以上国内外研究成果的基础上, 对活性炭进行有针对性的氧化改性, 可以有针对性的改变活性炭对某些物质的吸附性能。通过对国内外在该领域的研究现状来看, 以下问题需要进一步开展研究: ①表面氧化改性前后活性炭对金属离子和有机物的吸附机制仍然是一种设想, 还需要在今后的研究中加以进一步的完善; ②由于实际应用中的活性炭多处于多种有机物共存的竞争性吸附条件下, 而目前试验中, 大多研究的是对单一有机物的吸附问题, 因此, 活性炭对多种吸附质共同存在情况下的竞争吸附及其机制需要深入研究; ③目前, 所开展的表面氧化改性活性炭吸附性能的研究仍处在实验室的小试阶段, 因此, 还需要进一步开展扩大试验甚至中试和实际生产试验的研究, 对表面氧化改性活性炭在实际生产中的性能进行分析。

总体而言, 活性炭的表面氧化改性技术为活性炭的应用提供了新的思路, 在对现有研究加以完善的基础上, 该技术可望得到更广泛的应用。

参考文献:

- [1] CHUN Yangin, AROUA M K, DAUD W M A W. Review of modification of activated carbon for enhancing contaminant uptake from aqueous solutions [J]. *Separ Purific Technol*, 2007, **52**: 403 – 415.
- [2] 韩全和, 全燮, 薛大明, 等. 活性炭改性研究进展[J]. 环境污染治理技术与设备, 2003, **4** (1): 33 – 37.
HAN Yanhe, QUAN Xie, XUE Daming, *et al.* Advance of research on modified activated carbon [J]. *Tech Equip Environ Pollut Control*, 2003, **4** (1): 33 – 37.
- [3] CHINGOMBE P, SAHA B, WAKEMAN R J. Surface modification and characterisation of a coal-based activated carbon [J]. *Carbon*, 2005, **43**: 3132 – 3143.
- [4] 王鹏, 张海禄. 表面化学改性吸附用活性炭的研究进展[J]. 炭素技术, 2003, **126** (3): 23 – 28.
WANG Peng, ZHANG Hailu. Progress in surface chemical modification of activated carbon for absorption [J]. *Carbon Tech*, 2003, **126** (3): 23 – 28.
- [5] 陈孝云, 林秀兰, 魏起华, 等. 活性炭表面化学改性及应用研究进展[J]. 科学技术与工程, 2008, **8** (19): 5463 – 5467.
CHEN Xiaoyun, LIN Xiulan, WEI Qihua, *et al.* Development of the surface chemical modification of the activated carbon and its applications [J]. *Sci Technol Eng*, 2008, **8** (19): 5463 – 5467.
- [6] 黄伟, 贾艳秋, 孙盛凯. 活性炭及其改性研究进展[J]. 化学工业与工程, 2006, **27** (5): 39 – 44.
HUANG Wei, JIA Yanqiu, SUN Shengkai. Research advance of active carbon and its modification [J]. *J Chem Ind Eng*, 2006, **27** (5): 39 – 44.
- [7] 张佳. 中孔活性炭的化学改性及其对 Pb^{2+} 的吸附性能研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2007.
ZHANG Jia. *Study on the Chemistry Modification of Mesoporous Activated Carbon and Its Adsorption Capacity of Lead Ion* [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2007.

- [8] 刘桂芳, 马军, 关春雨, 等. 改性活性炭对水溶液中双酚-A 的吸附研究[J]. 环境科学, 2008, **29** (2): 349 – 354.
LIU Guifang, MA Jun, GUAN Chunyu, *et al.* Study on adsorption of bisphenol-a from aqueous solution on modified activated carbons [J]. *Environ Sci*, 2008, **29** (2): 349 – 354
- [9] 范延臻, 王宝贞, 王琳, 等. 改性活性炭的表面特征及其对金属离子的吸附性能[J]. 环境化学, 2001, **20** (5): 444 – 448.
FAN Yanzhen, WANG Baozhen, WANG Lin, *et al.* Surface characteristics of modified activated carbons and its adsorption performance of heavy metal ions [J]. *Environ Chem*, 2001, **20** (5): 444 – 448.
- [10] 刘守新, 隋淑娟, 孙承林. 臭氧化对活性炭表面化学结构及 Cr^{6+} 吸附性质的影响[J]. 林产化学与工业, 2006, **26** (1): 33 – 37.
LIU Shouxin, SUI Shujuan, SUN Chenglin. Effects of ozone treatment on surface characteristics and Cr^{6+} adsorption capacity of activated carbon [J]. *Chem Ind For Prod*, 2006, **26** (1): 33 – 37.
- [11] 刘守新, 陈曦, 张显权. 活性炭孔结构和表面化学性质对吸附硝基苯的影响[J]. 环境科学, 2008, **29** (5): 1192 – 1196.
LIU Shouxin, CHEN Xi, ZHANG Xianquan. Influence of surface chemical properties and pore structure characteristics of activated carbon on the adsorption of nitrobenzene from aqueous solution [J]. *Environ Sci*, 2008, **29** (5): 1192 – 1196.
- [12] MAROTO-VALER M M, DRANCA I, LUPASCU T, *et al.* Effect of adsorbate polarity on thermodesorption profiles from oxidized and metal-impregnated activated carbons [J]. *Carbon*, 2004, **42** (12/13): 2655 – 2659.
- [13] RIOS R R V A, ALVES D E, DALMAZIO I, *et al.* Tailoring activated carbon by surface chemical modification with O, S and N containing molecules [J]. *Mater Res*, 2003, **6** (2): 129 – 135.
- [14] ABURUB A, WURSTER D E. Phenol barbital interactions with derivatized activated carbon surfaces [J]. *J Colloid Interface Sci*, 2006, **296**: 79 – 85.
- [15] GIL A, de La PUENTI G, GRANGE P. Evidence of textural modifications of an activated carbon on liquid phase oxidation treatments [J]. *Microprous Mater*, 1997, **12**: 51 – 61.
- [16] STAVROPOULOS G G, SAMARAS P, SAKELLAROPOULOS G P. Effect of activated carbons modification on porosity, surface structure and phenol adsorption [J]. *J Hazardous Mater*, 2008, **151**: 414 – 421.
- [17] BOEHM H P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons [J]. *Carbon*, 1994, **32** (5): 759 – 769.
- [18] 白树林, 赵桂英, 付希贤. 改性活性炭对水溶液中 Cr^{3+} 吸附的研究[J]. 化学研究与应用, 2001 (6): 21 – 24.
BAI Shulin, ZHAO Guiying, FU Xixian. Improvement of adsorption of Cr^{3+} from aqueous solution by activated carbon [J]. *Chem Res Appl*, 2001 (6): 21 – 24.
- [19] 单晓梅, 朱书全, 张文辉, 等. 氧化法改性煤基活性炭和椰壳活性炭的研究[J]. 中国矿业大学学报, 2003, **32** (6): 729 – 735.
SHAN Xiaomei, ZHU Shuquan, ZHANG Wenhui, *et al.* Modification surface properties of coal-base and coconut shell activated carbons by oxidation [J]. *J China Univ Min & Technol*, 2003, **32** (6): 729 – 735.
- [20] 余梅芳, 胡晓斌, 倪生良. 化学改性活性炭对 Cu^{2+} 离子吸附性能的研究[J]. 湖州师范学院学报, 2006, **28** (2): 42 – 45.
YU Meifang, HU Xiaobin, NI Shengliang. Adsorption of Cu^{2+} from aqueous solutions using chemical modified activated carbon [J]. *J Huzhou Teach Coll*, 2006, **28** (2): 42 – 45.
- [21] TAMON H, KAZAKI M. Influence of acidic surface oxides of activated carbon on gas adsorption characteristics [J]. *Carbon*, 1996, **34** (6): 741 – 746.
- [22] HAYDAR S, AFERRO-GARCIA M, RIVERAL-UTRALLA J, *et al.* Adsorption of p-nitrophenol on an activated carbon with different oxidations [J]. *Carbon*, 2003, **41** (3): 387 – 395.
- [23] PEREIRA M F R, SOARES S F, ÓRFÃO J J M, *et al.* Adsorption of dyes on activated carbons: influence of surface chemical groups [J]. *Carbon*, 2003, **41** (4): 811 – 821.
- [24] EL-HENDAWY A N. Influence of HNO_3 oxidation on the structure and adsorptive properties of corncob-based activated carbon [J]. *Carbon*, 2003, **41** (4): 713 – 722.
- [25] ALVAREZ P M, GARCIA-ARAYA J F, BELTRAN F J, *et al.* Ozonation of activated carbons: effect on the ad-

- sorption of selected phenolic compounds from aqueous solutions [J]. *J Colloid Interface Sci*, 2005, **283**: 503 – 512.
- [26] AGGARWAL D, GOYAL M, BANSAL R C, Adsorption of chromium by activated carbon from aqueous solution [J]. *Carbon*, 1999, **37** (2): 1989 – 1997.
- [27] ALI U F M, AROUA M K, DAUD W M A W. Modification of a granular palm shell based activated carbon by acid pre-treatment for enhancement of copper adsorption [C]// *Proceedings of the Third Technical Postgraduate Symposium (TECHPOS'04)*. Kuala Lumpur:[s. n.], 2004: 75 – 79.
- [28] GOYAL M, RATTAN V K, AGGARWAL D, *et al.* Removal of copper from aqueous solutions by adsorption on activated carbons [J]. *Colloid Surf*, 2001, **190**: 229 – 238.
- [29] PARK S J, JANG Y S. Pore structure and surface properties of chemically modified activated carbons for adsorption mechanism and rate of Cr (IV) [J]. *J Colloid Interface Sci*, 2002, **249**: 458 – 463.
- [30] RIVERA-UTRILLA J, SANCHEZ-POLO M. Adsorption of Cr^{3+} on ozonised activated carbon: importance of $\text{C}\pi$ -cation interactions [J]. *Water Res*, 2003, **37**: 3335 – 3340.
- [31] UCER A, UYANIK A, CAY S, *et al.* Immobilisation of tannic acid onto activated carbon to improve Fe^{3+} adsorption [J]. *Separat Purific Technol*, 2005, **44**: 11 – 17.
- [32] UCER A, UYANIK A, AYGUN S F. Adsorption of Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} and Fe^{3+} ions by tannic acid immobilised activated carbon [J]. *Separat Purific Technol*, 2006, **47**: 113 – 118.
- [33] MONSER L, ADHOUM N. Modified activated carbon for the removal of copper, zinc, chromium and cyanide from wastewater [J]. *Separat Purific Technol*, 2002, **26**: 137 – 146.
- [34] KIKUCHI Y, QIAN Qingrong, MACHIDA M, *et al.* Effect of ZnO loading to activated carbon on Pb^{2+} adsorption from aqueous solution [J]. *Carbon*, 2006, **44** (2): 195 – 206.
- [35] 范延臻, 王宝贞, 王琳. 改性活性炭对有机物的吸附性能[J]. 环境化学, 2001, **20** (5): 444 – 448.
FAN Yanzhen, WANG Baozhen, WANG Lin. Adsorption of organic micropollutants on modified activated carbons [J]. *Environ Chem*, 2001, **20** (5): 444 – 448.
- [36] TAMON H, KAZAKI M. Influence of acidic surface oxides of activated carbon on gas adsorption characteristics [J]. *Carbon*, 1996, **34** (6): 741 – 746.
- [37] TERZYK A P. Further insights into the role of carbon surface functionalities in the mechanism of phenol adsorption [J]. *J Colloid Interface Sci*, 2003, **268**: 301 – 329.
- [38] SANTIAGO M, STUBER F, FABREGAT A, *et al.* Modified activated carbons for catalytic wet air oxidation of phenol [J]. *Carbon*, 2005, **43** (6): 2134 – 2145.
- [39] COUGHLIN R W, EZRA F S. Role of surface acidity in the adsorption of organic pollutants on the surface of carbons [J]. *Environ Sci Technol*, 1968, **2** (4): 291 – 297.
- [40] MATTSON J S, MARK H B Jr, MALBIN M D, *et al.* Surface chemistry of active carbon: specific adsorption of phenol [J]. *J Colloid Interface Sci*, 1969, **31** (1): 116 – 130.