



文章栏目：大气污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201907124

中图分类号 X742

文献标识码 A

宫微羽,王春雨,赵飞,等.酸碱盐改性对活性炭吸附油气特征的影响[J].环境工程学报,2020,14(5):1276-1285.

GONG Zhiyu, WANG Chunyu, ZHAO Fei, et al. Effect of acid, alkali and salt modification on adsorption characteristics of oil vapour by activated carbon[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(5): 1276-1285.

酸碱盐改性对活性炭吸附油气特征的影响

宫微羽^{1,2},王春雨^{1,2},赵飞²,许丹芸²,罗清月²,朱玲^{2,*}

1.北京工业大学环境与能源工程学院,北京 100124

2.北京石油化工学院环境工程系,北京 102617

第一作者:宫微羽(1996—),女,硕士研究生。研究方向:有机物吸附。E-mail: 807404412@qq.com

*通信作者:朱玲(1975—),女,博士,教授。研究方向:有机废气净化、环境友好型材料。E-mail: zhuling75@bipt.edu.cn

摘要 采用酸碱盐溶液浸渍方法对活性炭进行改性,探究了其吸附油气的特征,考察了改性后的活性炭对油气吸附量和穿透时间的影响,采用 BET、SEM、XRD 及 FT-IR 等方法对活性炭进行了表征。结果表明:改性后的活性炭孔结构和表面化学性质发生了明显的变化,2#样品(醋酸改性)比表面积最大为 $1\ 264.33\ \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,碱改性活性炭对油气的吸附性能优于其他改性方法,3#样品(氨水改性)吸附容量最高为 $0.279\ \text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,拟合动力学速率常数 k' 值是 $0.096\ 3$,5#样品(氢氧化钾改性)穿透时间最长为 $130\ \text{min}$;改性处理后,增加了活性炭表面的一OH 与 C=C 含量,正丁烷主要以 $-\text{CH}_2$ 基团吸附在吸附剂表面。在综合酸碱盐溶液改性的基础上,利用 Yoon-Nelson 动力学方程对吸附曲线进行拟合,评价改性活性炭对油气的吸附性能。以上研究结果可为活性炭吸附油气的工业应用提供参考。

关键词 油气;活性炭吸附;酸碱盐改性;动力学拟合

随着我国经济的快速发展和人民生活水平的提高,汽油的使用量日益增长。由于汽油等轻质油品挥发性强^[1],在储运销过程中会产生挥发性有机化合物(volatile organic compounds, VOCs,行业俗称其为“油气”),对环境及人类健康造成一定的危害^[2],同时也造成油品损失和浪费^[3-5]。2018年,国内汽油使用量超过 $1.3\times 10^8\ \text{t}$ ^[6],排入空气中油气达到 $6\times 10^8\ \text{m}^3$ 。因此,油气回收治理已成为我国重要的环保工作之一。

目前,油气回收与净化技术主要包括吸收法、吸附法、冷凝法和膜分离法等。吸附法由于回收率高、净化后尾气排放浓度低及一次性投资成本低等优点,单独或与其他技术集成的处理工艺已成为当前国内外油气回收的主要技术。作为吸附法油气回收技术的核心,吸附剂的选择至关重要^[7-9]。油气回收工艺中使用的吸附剂几乎都采用活性炭(activated carbon, AC)^[10],能有效地吸附不同的有机烃类物质。但是普通的活性炭吸附油气时存在吸附容量较小、穿透时间较短等缺点^[11-14],因此,活性炭表面改性一直是人们关注的焦点^[15],可以采用合适的方法对活性炭进行改性处理以制备高效的炭基 VOCs 吸附剂。

活性炭的改性方法主要包括酸碱改性法、负载杂原子和化合物改性法、低温等离子体改性

收稿日期:2019-07-21;录用日期:2019-08-28

基金项目:北京市长城学者培养计划项目(CIT&TCD20190314)

法、微波改性法等^[16]。在活性炭改性的诸多方法中，酸碱改性方法由于操作简单且效果较好而被广泛应用^[17-19]。常用的酸碱改性剂包括硫酸溶液、硝酸溶液和氢氧化钠溶液等^[20-22]，其他研究中的改性方法多为碱改性和酸碱改性，对常见的酸碱盐改性并未进行系统的对比。因此，本研究采用酸碱盐分别对活性炭进行改性实验，通过表征方法分析改性对活性炭微观结构的调变，结合性能评价实验和动力学模拟参数计算，探讨改性与吸附性能的内在联系；通过原位红外简要分析吸附过程机理，为材料改性的研究和活性炭吸附油气的工业应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 样品制备

将活性炭装入锥形瓶中，加入的改性液体浓度均为1%，室温下，在摇床中振荡2 h后，抽滤，用去离子水清洗至中性后放入烘箱，150 ℃烘干6 h。

将未改性活性炭命名为0#样品，按浸渍液将改性活性炭分别命名为1#样品(盐酸改性)、2#样品(醋酸改性)、3#样品(氨水改性)、4#样品(氢氧化钠改性)、5#样品(氢氧化钾改性)、6#样品(硝酸铜改性)、7#样品(磷酸二氢钾改性)、8#样品(磷酸氢二钾改性)。

1.2 样品表征

XRD分析采用日本岛津公司的XRD-7000型X光衍射光谱仪。测试条件：Cu靶，K α 射线，Ni滤光片，光源波长 $\lambda=0.154\ 18\ \text{nm}$ ，管压40 kV，管电流30 mA。扫描角度为10°~80°，扫描速度10(°)·min⁻¹，扫描步长0.018°。

比表面积和孔结构分析采用美国康塔仪器公司Autosorb-iQ全自动比表面积和孔径分布分析仪。测试条件：样品测定前在150 ℃下真空脱气3 h以上。

SEM采用美国FEI公司的Quanta 200F场发射扫描电子显微镜，对材料进行微观形貌分析。测试条件：加速电压为200 V~30 kV，分辨率<1.2 nm，放大2 000~20 000倍。

Situ-IR采用德国布鲁克公司的Tensor27红外光谱仪(配有高真空系统)。测试条件：LN-MCT检测器，测量范围为600~4 000 cm⁻¹，分辨率为4 cm⁻¹。在50 mL·min⁻¹纯氮气气氛下，吹扫30 min，通入C₄H₁₀-N₂反应气，每隔3 min扫描一次；脱附实验也在50 mL·min⁻¹纯氮气气氛下进行吹扫，每隔3 min扫描一次，直到谱图基本不变为止。

1.3 实验装备

本研究在固定床吸附装置(如图1所示)上对油气动态吸附性能进行评价。汽油在一定条件下气化后通过氮气吹扫产生，通过调节氮气平衡气的流量控制油气浓度为1.5%，气体总流量为60 mL·min⁻¹。将吸附剂样品装入内径为6 mm的U型石英管，氮气保护，加热到110 ℃，去除表面

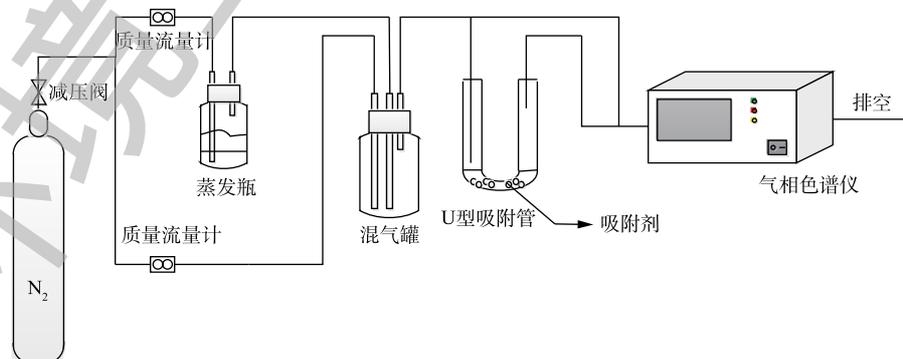


图1 活性炭吸附汽油油气性能评价装置

Fig. 1 Evaluating equipment of oil vapour adsorption onto AC

吸附的水分子和其他有机小分子杂质，待冷却到室温后，再进行吸脱附实验。从固定床出来的气流通过六通阀与北分BF-3420气相色谱仪相连，在线检测吸附前后尾气中油气的浓度，直至峰面积不再变化为止。在吸附后尾气中油气浓度 C_A 为 $0.1C_0$ 时，对应的时间为穿透时间。

气相色谱检测的条件：总烃柱宽×高为3 mm×1 m，使用FID检测器，进样口温度为100 ℃，柱箱温度为80 ℃，检测器温度为150 ℃；氢气流量为40 mL·min⁻¹，空气流量为300 mL·min⁻¹，载气(氮气)流量为30 mL·min⁻¹；定量管的体积为0.1 mL。样品的吸附容量计算方法如式(1)所示。

$$q = \frac{m_2 - m_1}{m_2 - m_0} \quad (1)$$

式中： q 为吸附容量； m_0 为U型管质量，g； m_1 、 m_2 为吸附前、后样品和U管的质量，g。

2 结果与讨论

2.1 改性对活性炭表面及孔径结构的影响

图2为活性炭的XRD图谱。改性前后样品均在 $2\theta=44.04^\circ$ 、 64.38° 和 77.42° 有特征峰，说明不同溶液改性基本不会影响活性炭的结构，这可能与活性炭材料的无定型结构有关，但是碱改性和盐改性之后的峰强略有变宽，表明经过改性处理后，活性炭材料的完整性和对称性可能会受影响。

活性炭样品的比表面积和微观结构测试结果见表1。未改性活性炭的比表面积为 $1\ 072.57\ \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ，平均孔径为1.87 nm，微孔孔容占总孔容的88%，改性后样品(除6#外)的比表面积均有所增加，其中以2#(醋酸改性)比表面积的增加最为明显，增加到 $1\ 264.33\ \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。对于酸改性而言，醋酸改性样品的微观结构数据都优于盐酸改性的样品；在碱改性样品中，3#样品的比表面积 $1\ 189.56\ \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 和平均孔径2.07 nm最大，4#样品的总孔容 $0.62\ \text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 和微孔孔容 $0.54\ \text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 最大；对于盐改性样品而言，总孔容均不断增加，相比未改性样品，6#样品的比表面积减小到 $1\ 062.31\ \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ，8#样品的比表面积增加到 $1\ 103.42\ \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。

由图3和表1可知，1#样品总孔容和平均孔径减少，这是由于盐酸的强酸性对于活性炭具有强烈的蚀刻作用。一方面，蚀刻作用导致活性炭内部某些孔道被腐蚀，同时活性炭内部部分微孔被盐酸氧化侵蚀交联，导致活性炭孔容和平均孔径均有减少^[23-24]。另一方面，活性炭经过碱改性后，原来附着在活性炭表面或者堵塞在孔道里的杂质得以清除或者溶解在改性溶剂里，从而“腾出”了新的孔道空间^[25-26]，使得改性后样品微孔表面积及微孔容积有所增加；活性炭经过盐溶液浸渍后，可能会改变活性炭

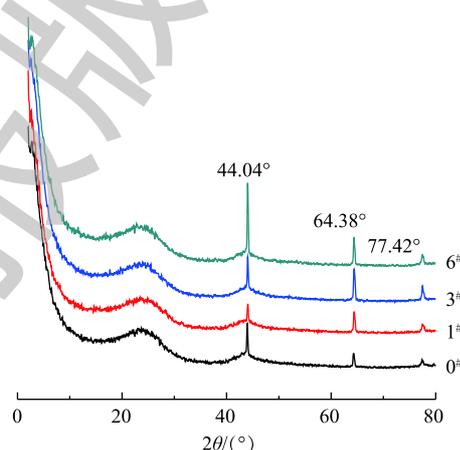


图2 典型活性炭样品的XRD图谱

Fig. 2 XRD patterns of typical AC samples

表1 样品的表面及孔道结构数据

Table 1 Surface property and pore structure data of the samples

编号	比表面积/ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	总孔容/ ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	微孔孔容/ ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	平均孔径/ nm
0#	1 072.57	0.50	0.44	1.87
1#	1 080.23	0.49	0.44	1.82
2#	1 264.33	0.65	0.56	1.83
3#	1 189.56	0.60	0.49	2.07
4#	1 131.84	0.62	0.54	1.94
5#	1 088.55	0.59	0.51	1.85
6#	1 062.31	0.52	0.44	1.94
7#	1 090.17	0.55	0.48	1.90
8#	1 103.42	0.56	0.50	1.87

内部的孔道结构，拓宽孔道，使得改性后的平均孔径和总孔容增加。

活性炭孔道结构的改变会影响油气蒸气的吸附性能，内部空间增大能容纳更多的油气分子，也相应增加了油气的吸附容量。

图 4 和图 5 分别为样品的扫描电镜 SEM 图和典型样品的 EDS 能谱图。由图 4 可知，经过酸浸渍液浸渍之后的活性炭样品 (1[#]和 2[#]) 较未处理的样品表面均出现了不同程度的凹凸不平、烧蚀现象^[27]，使活性炭表面孔结构有不同程度的破坏，其平均孔径从 1.87 nm 减少到 1.83 nm 左右；碱改性的 3[#]和 4[#]样品堵塞的孔道较少，活性炭微孔体积有所增加，从而增加了活性炭的比表面积及孔容，活性炭的炭层经过碱改性处理后，出现了新的断层，这也在一定程度上扩

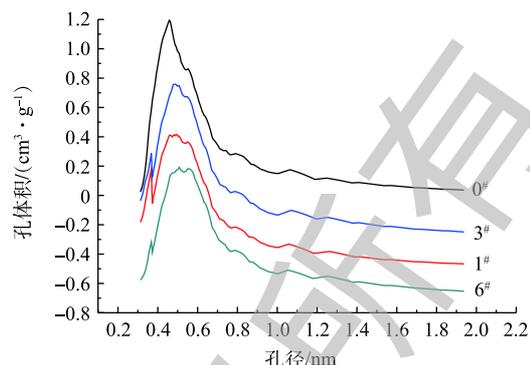


图 3 典型活性炭样品的孔径分布
Fig. 3 Pore size distribution of typical AC samples

大了活性炭的比表面积及孔容，活性炭的炭层经过碱改性处理后，出现了新的断层，这也在一定程度上扩

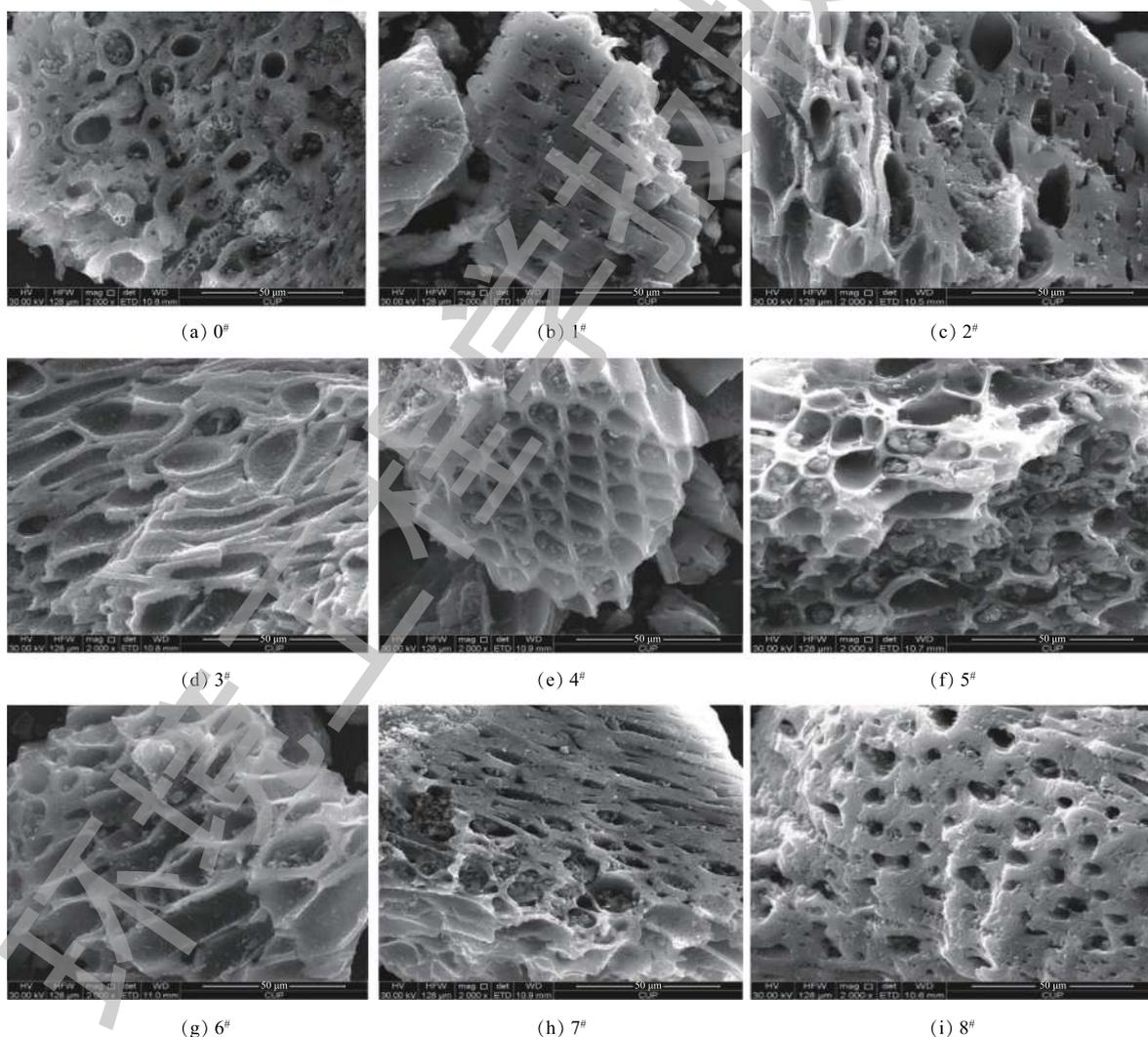


图 4 活性炭材料的 SEM 图
Fig. 4 SEM images of AC material

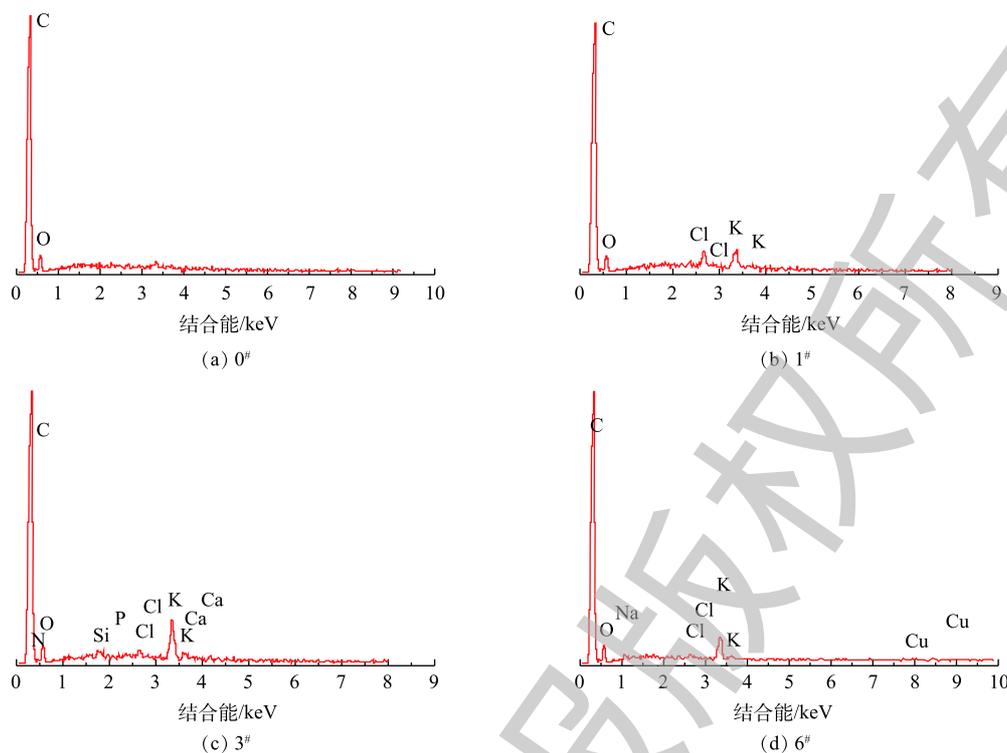


图5 典型样品的EDS能谱图

Fig. 5 EDS spectra of typical samples

大了活性炭的孔道，其中3[#]、4[#]和5[#]样品微孔孔容均有增加，从 $0.44 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 分别增加至 0.49 、 0.54 和 $0.51 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ；盐改性后，6[#]、7[#]和8[#]样品的孔道结构均出现堵塞，其中8[#]样品堵塞最为严重，孔径内壁增厚，使孔径变得最小，为 1.87 nm 。

EDS分析可以提供活性炭改性前后表面的元素分布信息，因为活性炭表面吸附活性位点与含氧官能团有关，含氧官能团作为表面官能团可以决定活性炭表面一些物化性质，如极性、亲/疏水性等，所以会对吸附物质产生一定的影响^[28]。未改性活性炭及典型的酸碱盐改性后的EDS能谱图见图5。由图5以及表2可知，在未改性活性炭表面和孔内部主要是C、O元素，其他样品中出现Cl、N、Na、K、Cu、P等新元素。所有的样品中均含有氧元素，这表明在样品表面都含有含氧官能团，含氧基团是影响有机蒸气吸附的一个重要因素，说明改性后的样品会对蒸气吸附有影响^[28]。

2.2 活性炭吸附性能评价

改性活性炭对油气的吸附性能见表3。改性后活性炭对油气的吸附容量和穿透时间都有所增加，其中碱改性3[#]样品吸附容量最大，从 $0.179 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ 增加到 $0.279 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ ，5[#]样品穿透时间从 50 min 延长到 130 min ，酸改性2[#]样品穿透时间仅增加了 20 min ，盐改性7[#]和8[#]样品仅增加了 30 min ，说明碱性溶液处理活性炭得到的吸附效果较好。

为更好地分析出口气体浓度与时间的关系，本研究运用吸附理论经典模型对穿透曲线进行预测，计算方法^[29]如式(2)所示。

$$\frac{C_A}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp[k'(\tau_0 - t)]} \quad (2)$$

式中： C_A 、 C_0 分别为吸附床层出口和进口气流中VOCs的浓度； τ_0 为化学计量时间（即在 $C_A=0.5C_0$ 的时间点）， min ； k' 为吸附速率常数， min^{-1} 。

图6为未改性活性炭与酸改性活性炭的拟合曲线。酸改性能改善活性炭对油气的吸附性能，其

表 2 0[#]~8[#]活性炭样品的 EDS 能谱元素含量
Table 2 Elements content determined by EDS spectra of AC samples 0[#]~8[#] %

元素	0 [#]		1 [#]		2 [#]		3 [#]		4 [#]		5 [#]		6 [#]		7 [#]		8 [#]	
	质量分数	原子占比																
C	84.8	88.1	87.6	92.7	91.8	95.1	83.0	88.3	83.4	89.4	86.7	92.1	90.4	94.1	88.7	93.1	93.7	95.8
O	15.1	11.8	6.7	5.3	4.9	3.8	7.1	5.7	8.7	7.0	7.3	5.9	5.6	4.4	7.0	5.5	4.7	3.6
N	-	-	-	-	-	-	4.4	4.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Si	-	-	-	-	-	-	0.4	0.2	0.9	0.4	-	-	-	-	-	-	-	-
P	-	-	-	-	-	-	0.5	0.2	0.5	0.2	-	-	-	-	0.2	0.1	0.2	0.1
Cl	-	-	2.9	1.0	1.4	0.5	0.4	0.1	0.4	0.1	0.7	0.2	0.3	0.1	0.6	0.2	-	-
K	-	-	2.5	0.8	1.8	0.5	2.7	0.8	2.6	0.8	5.0	1.6	2.5	0.8	2.3	0.7	1.2	0.3
Ca	-	-	-	-	-	-	1.1	0.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Al	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Na	-	-	-	-	-	-	-	-	3.0	1.7	-	-	0.9	0.5	-	-	-	-
Mg	-	-	-	-	-	-	-	-	0.2	0.1	-	-	-	-	-	-	-	-
Cu	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.0	0.2	-	-

中醋酸改性 2[#]样品性能提升尤为明显，饱和吸附量为 0.270 g·g⁻¹，比 0[#]样品增加了 50.8%；吸附穿透时间为 70 min，比盐酸改性的 1[#]样品穿透时间延长 15 min，说明醋酸改性样品吸附效果强于盐酸改性，这可能是因为强酸浸渍后活性炭的孔道结构坍塌，1[#]样品孔容和平均孔径均有减少^[23-24]。根据动力学拟合计算结果，1[#]样品吸附速率常数为 0.081 6 min⁻¹，2[#]样品吸附速率常数为 0.094 8 min⁻¹，盐酸改性样品的吸附速率低于醋酸改性样品的吸附速率。

图 7 为未改性活性炭与碱改性活性炭吸附油气的拟合曲线。碱改性活性炭对油气吸附性能均有所提升。氨水改性 3[#]样品对油气吸附量在 110 min 达到饱和，相比 0[#]样品，饱和吸附量提高了约 56%；氢氧化钾改性 5[#]样品的穿透时间最长达到 130 min，相比未改性活性炭延长了 80 min；4[#]和 5[#]样品中均含氢氧根，在 5[#]样品中 K⁺是活化的主要组分，也是活性炭形成发达微孔的主要途径，游离 K⁺的存在可形成负载金属，使活性炭吸附性能提高^[30]，因此，5[#]样品吸附性能强于 4[#]样品，由表 3 看出，3[#]样品吸附速率常数为 0.096 3 min⁻¹，5[#]样品吸附速率常数为 0.075 4 min⁻¹，可见氨水改性活性炭对其吸附能力提高较大。碱改性样品能较好地提高吸附性能，主要是因为碱改性可提高活性炭表面含氧碱性基团的数量，导致表面零电势点的 pH_{pzc} 升高，从而增强活性炭表面非极性^[24,28]，提高对油气的吸附量。

图 8 为未改性活性炭与盐改性活性炭的拟合曲线。硝酸铜改性 6[#]样品和磷酸二氢钾改性 7[#]样品饱和吸附量为 0.272 g·g⁻¹，相比 0[#]样品提高了 52.0%；7[#]样品和 8[#]样品吸附穿透时间为 80 min，

表 3 活性炭样品对油气的吸附性能

Table 3 Adsorption performance of AC samples towards oil vapour

编号	实验数据		拟合数据		
	吸附容量/(g·g ⁻¹)	穿透时间/min	τ ₀ /min	k'/min ⁻¹	R ²
0 [#]	0.179	50	93.043 0	0.069 6	0.998 4
1 [#]	0.268	55	89.143 2	0.081 6	0.997 8
2 [#]	0.270	70	106.219 4	0.094 8	0.998 2
3 [#]	0.279	110	148.597 3	0.096 3	0.999 4
4 [#]	0.271	75	112.848 1	0.100 1	0.999 4
5 [#]	0.269	130	196.225 7	0.075 4	0.996 6
6 [#]	0.272	60	119.053 3	0.045 5	0.997 7
7 [#]	0.272	80	117.298 8	0.078 8	0.998 7
8 [#]	0.271	80	133.056 3	0.066 9	0.999 1

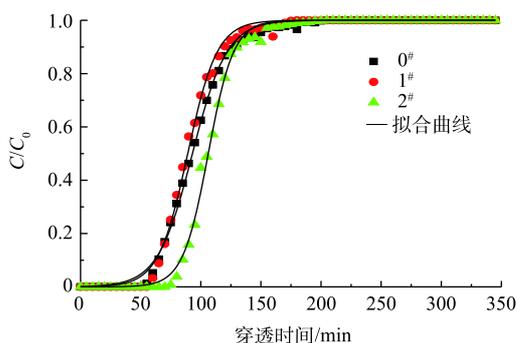


图6 酸改性活性炭样品的动态吸附曲线

Fig. 6 Dynamic adsorption curve of oil vapour by AC modified by different acids

比6#样品穿透时间延长20 min,这主要是因为 KH_2PO_4 中 K^+ 是活化的主要组分,也是活性炭形成发达微孔的主要途径,游离 K^+ 可在活性炭表面富集,使活性炭吸附性能提高^[30]。6#、7#和8#样品吸附速率常数分别为0.045 5、0.078 8和0.066 9 min^{-1} ,7#样品吸附效果较好。

图9为未改性活性炭与较好酸碱盐改性活性炭的拟合曲线。氨水改性活性炭对油气饱和和吸附量最高,比0#样品提高了55.9%;吸附穿透时间为110 min,比2#和7#样品的穿透时间分别延长40 min和30 min,因此,氨水改性活性炭的吸附性能最好。对比表3中2#、3#和7#样品的吸附速率常数值,也可以看出碱改性效果强于酸和盐改性。在样品的改性浸渍过程中,随着样品表面和样品缝隙中的杂质被清理掉或者掉落溶液中与溶质进行反应,使得活性炭样品发生了2个方面的变化:一是活性炭内部的孔道结构发生变化,比表面积的增加和孔径的增大都会使吸附速率变快,活性炭中微孔孔径越小,油气在其中的传质阻力越大,吸附速率也越慢,活性炭增大的内部空间能容纳更多的油气,也增加了活性炭对油气的吸附量;二是样品表面元素含量发生了数量变化,元素含量的变化使得活性炭对油气的组分吸附有了选择性,造成了吸附量和穿透时间的不同^[23-24]。

2.3 吸附过程中的原位红外分析

本研究选用吸附性能最好的3#样品,以正丁烷为探针,研究原位红外测试改性活性炭在1.98% $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{-N}_2$ 吸脱附过程中吸附剂表面基团的变化情况,结果见图10和图11。由图10可知,3 440 cm^{-1} 和1 630 cm^{-1} 处的峰强度有所增加,这表明改性处理后增加了活性炭表面的—OH与

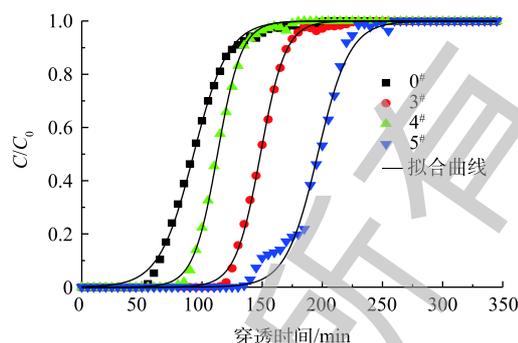


图7 碱改性活性炭样品的动态吸附曲线

Fig. 7 Dynamic adsorption curve of oil vapour by AC modified by different alkalis

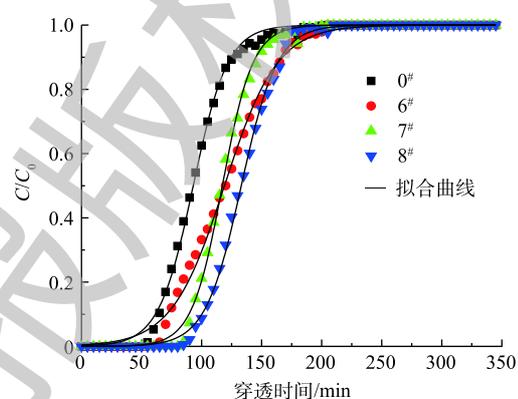


图8 盐改性活性炭样品的动态吸附曲线

Fig. 8 Dynamic adsorption curve of oil vapour by AC modified by different salts

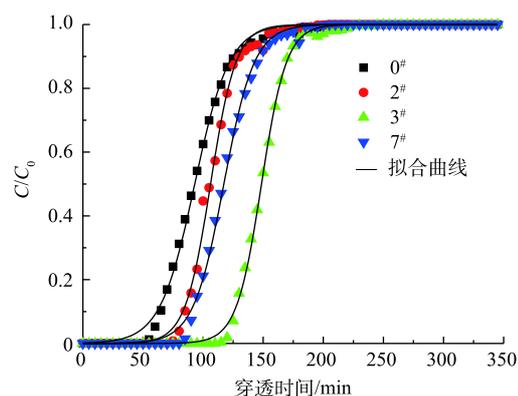


图9 改性活性炭样品的动态吸附曲线

Fig. 9 Dynamic adsorption curve of oil vapour by AC modified samples

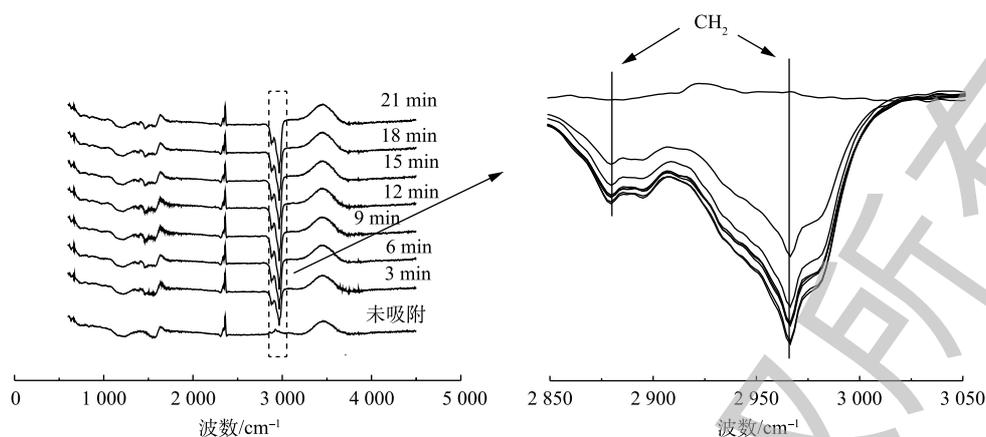


图 10 3#样品吸附正丁烷过程的原位红外图谱

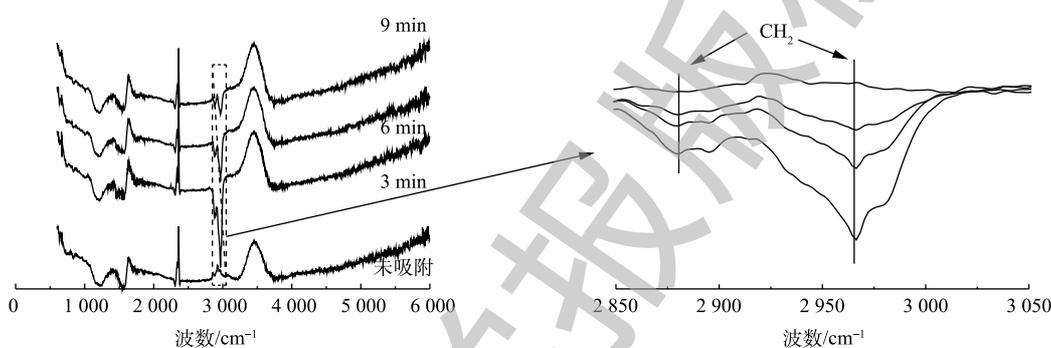
Fig. 10 In-situ-IR spectra of 3# samples during *n*-butane adsorption

图 11 3#样品脱附正丁烷过程的原位红外图谱

Fig. 11 In-situ-IR spectra of 3# samples during *n*-butane desorption

C=C 含量；在样品吸脱附正丁烷过程中，波数为 2960 cm^{-1} 和 2880 cm^{-1} 处新出现 2 个吸收峰； $2800\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ 为 $-\text{CH}_2$ 伸缩振动 ν 峰，可推测在活性炭吸附正丁烷的过程中，主要是由正丁烷中 $-\text{CH}_2$ 基团吸附在吸附剂表面，在脱附过程的原位红外谱图中，经 N_2 吹扫脱附后，样品表面对应于 $-\text{CH}_2$ 基团的吸收峰峰强减弱，这说明正丁烷在样品表面的脱附速率较快。

3 结论

1) 活性炭经过酸碱盐改性后的比表面积和微孔结构有了很大改变，并且对汽油油气的吸附性能产生了不同的影响。

2) 在所有酸碱盐改性样品中，3#样品(氨水改性)得到了最大的吸附容量 $0.279\text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ ，2#样品(醋酸改性)有最大的比表面积 $1264.33\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ，5#样品(氢氧化钾改性)的穿透时间最长为 130 min，结合吸附动力学参数，其中 2#样品吸附速率常数为 0.0948 min^{-1} ，3#样品吸附速率常数为 0.0963 min^{-1} ，7#样品吸附速率常数为 0.0788 min^{-1} ，表明碱改性活性炭的吸附效果强于酸和盐改性活性炭的吸附效果，吸附穿透曲线可用吸附理论经典模型拟合。

3) 以正丁烷为探针，根据原位红外光谱分析结果，改性处理后增加了活性炭表面的 $-\text{OH}$ 与 C=C 含量，正丁烷主要是以 $-\text{CH}_2$ 基团吸附在吸附剂表面，且脱附速率较快。

参考文献

- [1] 樊亚娟, 刘承先, 刘洁, 等. 盐酸表面改性对油气捕集炭吸附性能的影响研究[J]. 广东化工, 2018, 45(13): 135-136.

- [2] 刘昌新, 王宇飞, 王海林, 等. 挥发性有机物征收政策对我国经济的影响分析[J]. 环境科学, 2011, 32(12): 3509-3514.
- [3] 尹树孟. 常温柴油吸收-吸附法油气回收技术在炼厂中的应用[J]. 安全、健康和环境, 2015, 15(10): 34-38.
- [4] 闫柯乐. 不同类型吸附材料对油气分子吸脱附性能对比实验研究[J]. 科学技术与工程, 2017, 17(18): 111-117.
- [5] BRUNCHI C, SANCHEZ J M C, STANKIEWICZ A, et al. Adsorption of volatile organic compounds: Experimental and theoretical study[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51: 16697-16708.
- [6] 中商情报网. 2018年全国各省市汽油产量排行榜TOP20[EB/OL]. [2019-08-10]. <https://baijiahao.baidu.com/s?id=1623986191684898893&wfr=spider&for=pc>, 2019-01-29.
- [7] 黄维秋, 王丹莉, 李峰, 等. 油气回收技术的研究进展与研究重点[J]. 油气储运, 2012, 31(9): 641-646.
- [8] WATANABE H, FUJIKATA K, OAKI Y, et al. Dynamic adsorption of toluene on pore-size tuned supermicroporous silicas[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2015, 214: 41-44.
- [9] VINODH R, JUNG E M, GANESH M, et al. Novel microporous hypercross-linked polymers as sorbent for volatile organic compounds and CO₂ adsorption[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015, 21: 1231-1238.
- [10] 陈龙, 冯新利. 活性炭硅胶吸附法油气回收技术及其应用[J]. 化工设计, 2015, 25(3): 44-45.
- [11] 张益坤, 梁晓怿, 池君杰, 等. 改性活性炭内丙酮吸附的动力学模拟[J]. 原子与分子物理学报, 2018, 35(1): 147-152.
- [12] 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.
- [13] 黄维秋, 吕爱华, 钟碌. 活性炭吸附回收高含量油气的研究[J]. 环境工程学报, 2007, 1(2): 73-77.
- [14] 黄维秋, 吕艳丽, 白娟, 等. 树脂与活性炭吸附油气的实验研究[J]. 环境工程学报, 2011, 5(7): 1586-1591.
- [15] 毛翔芮, 于俊伟, 俞瑾, 等. 改性活性炭动态吸附VOCs[J]. 广东化工, 2018, 45(18): 27-28.
- [16] 李芮, 施宇震, 宁平, 等. 改性活性炭吸附甲苯废气的研究进展[J]. 材料导报, 2019, 33(7): 1133-1140.
- [17] SHAARANI F W, HAMEED B H. Ammonia-modified activated carbon for the adsorption of 2, 4-dichlorophenol[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 169(1/2/3): 180-185.
- [18] 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.
- [19] 左嫣然, 易红宏, 唐晓龙, 等. 酸碱改性对活性焦烧结烟气脱硫性能的影响[J]. 环境工程学报, 2015, 9(7): 3405-3410.
- [20] LI L, LIU S Q, LIU J X. Surface modification of coconut shell based activated carbon for the improvement of hydrophobic VOC removal[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 192(2): 683-690.
- [21] 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.
- [22] 程文慧, 罗建中, 姜继琛, 等. 酸碱改性活性炭吸附微污染源水中的Ni²⁺[J]. 环境工程学报, 2017, 11(4): 2205-2211.
- [23] GARCIA D, GARZON L, MENDOZA P. Effect of some oxidation treatments on the textural characteristics and surface chemical nature of an activated carbon[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2000, 222(2): 233-240.
- [24] 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.
- [25] 丁松, 陈虹月, 徐超, 等. 改性活性炭对羽毛水解液中芳香族氨基酸的吸附[J]. 南京工业大学学报(自然科学版), 2019,

41(3): 311-317.

- [26] 黄帮福, 耿朝阳, 施哲, 等. 酸碱改性及负载镍对活性炭脱硫性能影响研究[J]. 硅酸盐通报, 2018, 37(11): 3617-3622.
- [27] 刘小敏, 邓先伦, 郭昊, 等. 浸渍改性活性炭对正丁烷吸附性能的研究[J]. 可再生能源, 2013, 31(1): 60-65.
- [28] VEGA E, LEMUS J, ANFRUNS A, et al. Adsorption of volatile sulphur compounds onto modified activated carbons: Effect of oxygen functional groups[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 258-259: 77-83.
- [29] 杨阳, 朱玲. 软模板催化法合成石墨化碳微球及其吸附性能研究[J]. 材料导报, 2015, 29(16): 17-21.
- [30] 向守信, 束仁龙, 饶蔚兰, 等. 活性炭改性及其在油气分离回收中的应用[J]. *应用化工*, 2010, 39(10): 1609-1612.
- (本文编辑: 郑晓梅, 张利田)

Effect of acid, alkali and salt modification on adsorption characteristics of oil vapour by activated carbon

GONG Zhiyu^{1,2}, WANG Chunyu^{1,2}, ZHAO Fei², XU Danyun², LUO Qingyue², ZHU Ling^{2,*}

1. College of Environmental and Energy Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China

2. Department of Environmental Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China

*Corresponding author, E-mail: zhuling75@bipt.edu.cn

Abstract Activated carbon (AC) was modified with acid, alkali and salt solution impregnation method, and the oil vapour adsorption characteristics by this modified AC were evaluated in a fixed-bed reactor, as well as the effects of modified AC on oil vapour adsorption amount and penetration time. The activated carbon was characterized by specific surface area and pore size analyzer (BET), scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). The results showed that the significant changes in the pore structure and surface chemical properties of the modified AC occurred, 2[#] samples (acetic acid modification) had the maximum surface area of 1 264.33 m²·g⁻¹. The performance of alkali modification AC had better performance on oil vapour adsorption than other AC samples. The highest adsorption capacity of 3[#] sample (ammonia modification) was up to 0.279 g·g⁻¹ and the fitted kinetic rate constant (*k'*) was 0.096 3, the longest penetration time of 5[#] samples (potassium hydroxide modification) was 130 min. After modification, the content of —OH and C=C on AC surface increased, and n-butane adsorption on the AC surface was mainly through the group of —CH₂. Based on the acid, alkali and salt solution modification of AC, the adsorption curves were fitted by Yoon-Nelson kinetics equation. So this study provides the reference for the industrial application of AC to adsorb oil vapour.

Keywords oil vapour; adsorption by activated carbon; acidic, basic and salt modification; kinetic fitting