



酚醛树脂基球型活性炭制备及VOCs废气吸附性能研究

蔡雨霏 郭珊珊 张健 王镇涛 马玲 吴卫兵 黄钰婷 虞赫祥 赵伟荣

Synthesis of phenolic resin-based spherical activated carbon and its adsorption performance for VOCs

CAI Yufei, GUO Shanshan, ZHANG Jian, WANG Zhentao, MA Ling, WU Weibing, HUANG Yuting, YU Hexiang, ZHAO Weirong

在线阅读 View online: <https://www.hjgcjsxb.org.cn/article/doi/10.12153/j.issn.1674-991X.20240697>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

蜂窝活性炭吸/脱附苯系物性能及水汽的影响

Adsorption and desorption performance of benzene series of honeycomb activated carbon and the effects of water vapor
环境工程技术学报. 2022, 12(3): 769-775. <https://doi.org/10.12153/j.issn.1674-991X.20210222>

生物炭对农业面源污染物中农药分子的吸附性能研究

Research on adsorption properties of biochar for pesticide molecules of agricultural non-point source pollutants
环境工程技术学报. 2020, 10(6): 1057-1062. <https://doi.org/10.12153/j.issn.1674-991X.20200033>

葫芦[6]脲对印染废水中染料曙红的吸附特性及影响因素

Adsorption characteristics and influencing factors of cucurbit[6] uril for dye eosin Y from printing and dyeing wastewater
环境工程技术学报. 2020, 10(5): 837-844. <https://doi.org/10.12153/j.issn.1674-991X.20200019>

6种矿物基填料的氨氮和磷吸附性能比较与作用机制

Comparison and mechanism of ammonia nitrogen and phosphorus adsorption properties of six mineral-based fillers
环境工程技术学报. 2024, 14(5): 1646-1654. <https://doi.org/10.12153/j.issn.1674-991X.20240225>

磁性生物炭及其老化后对 Cd^{2+} 的吸附性能影响

Effect of magnetic biochar and its aging on the adsorption performance of Cd^{2+}
环境工程技术学报. 2023, 13(5): 1865-1873. <https://doi.org/10.12153/j.issn.1674-991X.20221019>

一种固定化生物填料的制备及应用

Preparation and application of an immobilized bio-filler
环境工程技术学报. 2023, 13(6): 2240-2247. <https://doi.org/10.12153/j.issn.1674-991X.20230054>



关注微信公众号，获得更多资讯信息

蔡雨霏,郭珊珊,张健,等.酚醛树脂基球型活性炭制备及 VOCs 废气吸附性能研究 [J].环境工程技术学报, 2025, 15(4): 1240-1248.

CAI Y F, GUO S S, ZHANG J, et al. Synthesis of phenolic resin-based spherical activated carbon and its adsorption performance for VOCs [J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2025, 15(4): 1240-1248.

酚醛树脂基球型活性炭制备及 VOCs 废气吸附性能研究

蔡雨霏^{1,2}, 郭珊珊^{1,2}, 张健^{1,2}, 王镇涛¹, 马玲¹, 吴卫兵^{1,2}, 黄钰婷¹, 虞赫祥¹, 赵伟荣^{1,2*}

1. 浙江大学环境与资源学院

2. 浙江大学长三角智慧绿洲创新中心

摘要 在碳达峰、碳中和目标及欧盟 ESG 法规的推动下,活性炭吸附-回收工艺凭借治理挥发性有机化合物(VOCs)和回收溶剂的优势,有效降低产品碳关税,竞争力日益凸显。以酚醛树脂、六亚甲基四胺和乙醇为原料制备酚醛树脂基球型活性炭(PSAC),以甲苯和乙酸乙酯为目标污染物,考察温度对 PSAC 吸附性能的影响,分析其吸附动力学,并与性能良好的沥青基球状活性炭(BAC)展开对比。结果显示:PSAC 在 40 °C 时乙酸乙酯吸附能力最佳,为 695.0 mg/g; 50 °C 时甲苯吸附能力最佳,为 450.3 mg/g。Yoon-Nelson、Thomas 和 Adams-Bohart 模型均能较好地拟合吸附穿透曲线;准二阶模型较准一阶模型更适用于 VOCs 的吸附模拟。PSAC 具备由大孔、介孔和微孔构成的多级多孔结构,微孔分布集中,吸附容量为 BAC 的 101.4%。此外,PSAC 还展现出更高的 VOCs 吸附速率(0.096 min^{-1})、更低的扩散阻力及较低的制备成本(4.6 万元/t)。经 12 次吸附循环后,PSAC 对 VOCs 的吸附性能仍能保持在 80% 以上。PSAC 商业价值和市场竞争力突出,可支撑后续反应器设计和工艺应用,在碳关税挑战中具有明显优势。

关键词 活性炭; 孔径分布; 吸附; 动力学

中图分类号: X701 文章编号: 1674-991X(2025)04-1240-09 doi: 10.12153/j.issn.1674-991X.20240697

Synthesis of phenolic resin-based spherical activated carbon and its adsorption performance for VOCs

CAI Yufei^{1,2}, GUO Shanshan^{1,2}, ZHANG Jian^{1,2}, WANG Zhentao¹, MA Ling¹, WU Weibing^{1,2},

HUANG Yuting¹, YU Hexiang¹, ZHAO Weirong^{1,2*}

1. College of Environmental and Resource Sciences, Zhejiang University

2. Innovation Center of Yangtze River Delta, Zhejiang University

Abstract Driven by the goals of carbon peaking and neutrality, and the EU's ESG regulations, the activated carbon adsorption-recovery process has demonstrated increasing competitiveness due to its advantages in treating volatile organic compounds (VOCs) and recovering solvents, effectively reducing product carbon tariffs. This study utilized phenolic resin, hexamethylenetetramine, and ethanol to prepare phenolic resin-based spherical activated carbon (PSAC). It investigated the effect of temperature on the adsorption performance of PSAC using toluene and ethyl acetate as target VOCs. Additionally, a comparison was conducted with high-performance asphalt-based spherical activated carbon (BAC). The results indicated that the adsorption capacity of ethyl acetate reached its peak at 40 °C, measuring 695.0 mg/g, while the optimal toluene adsorption capacity was achieved at 50 °C, recorded at 450.3 mg/g. Yoon-Nelson, Thomas, and Adams-Bohart models all fit the adsorption penetration curve well. The pseudo-second-order kinetic model was found to be more suitable for simulating VOC adsorption than the pseudo-first-order model. PSAC exhibited a multi-level porous structure comprising macropores, mesopores, and micropores, with a concentrated micropore distribution. The adsorption capacity of PSAC was 101.4% of that of BAC. Meanwhile, PSAC had a higher VOCs adsorption rate (0.096 min^{-1}), lower diffusion resistance, and lower preparation cost (46 000 yuan/t). After 12 cycles, the adsorption performance of VOCs exceeded 80%. PSAC possessed significant commercial value and market competitiveness, which could support future reactor design and process applications,

收稿日期: 2024-10-27

基金项目: 浙江省“尖兵”“领雁”研发攻关计划(2022C03045)

作者简介: 蔡雨霏(2000—), 女, 硕士研究生, 主要从事大气污染控制研究, 22214052@zju.edu.cn

* 通信作者: 赵伟荣(1972—), 男, 副教授, 博士, 主要从事大气污染控制研究, wrzhao@vip.163.com

and provide a clear advantage in the face of carbon tariff challenges.

Key words activated carbon; pore size distribution; adsorption; dynamics

挥发性有机化合物(VOCs)作为二次有机气溶胶和对流层臭氧的关键前体物,其排放引起广泛关注,人为 VOCs 排放约占我国总排放量的 50%,“十四五”期间,VOCs 排放将减少 10%^[1]。活性炭吸附技术占 VOCs 处理应用的 47.49%^[2]。Yang 等^[3]综述了吸附和氧化对 VOCs 的处置效果并认为二者集成具有应用前景;Guo 等^[4]通过吸附-循环脱附-矿化工艺实现大风量低浓度 VOCs 废气的富集和氧化,实际工程应用效果良好。但吸附-矿化耦合工艺投资大、能耗高且直接产生 CO₂,增加生产成本、碳排放量和产品碳关税。本质上,VOCs 具有资源属性,从全生命周期评价,吸附-冷凝回收具有更好的环境效益,比吸附-矿化工艺减少 37.49% 的碳排放^[5]。

以沥青基球状活性炭(BAC)为吸附剂的吸附式溶剂回收工艺(GASTAK),可削减 95.8% 来自 VOCs 的 CO₂^[6]。但 GASTAK 工艺的投资高达 360 万元/(万 m³/h),BAC 耗材高达数十万元/t,高昂的成本致其难以大规模应用。在保证材料性能的前提下,需创新活性炭制备路径、降低制备成本,促进吸附-冷凝回收工艺的进一步应用。与煤质、沥青基活性炭相比,树脂基活性炭具有微孔发达、性能优异等优势^[7]。王红宁等^[8]采用 Storb 法开发出一种碳纳米球,甲苯吸附容量达 1.37 g/g,远高于商业活性炭;Li 等^[9]通过添加 g-C₃N₄ 获得疏水性多级多孔树脂基活性炭,对甲苯具有优异的吸附选择性和潮湿条件下的快速吸附动力学。现有研究都表明树脂基活性炭能较好适应 VOCs 治理中对吸附剂吸附容量、孔径分布的要求。

本研究以酚醛树脂为原料、六亚甲基四胺为固化剂、聚乙烯醇为分散剂,通过悬浮乳化制备酚醛树脂球,经过再交联、炭化活化等工序制备酚醛树脂基球型活性炭(PSAC)。选用甲苯和乙酸乙酯为污染物,分析 PSAC 与商业活性炭的 VOCs 吸脱附行为并核算 PSAC 制备成本。以期得到高效、经济的吸附剂并支撑后续反应器设计 and 应用。

1 材料与方法

1.1 试验材料与表征仪器

主要材料:无水乙醇、六亚甲基四胺、聚乙烯醇、乙酸乙酯、甲苯,均为分析纯;线性酚醛树脂(济南欧达铸造);高纯氮、高纯氩,均不低于 99.999%。

表征仪器:PSAC 的表面形貌通过蔡司 Sigma

300 扫描电子显微镜(SEM)得到;活性炭的孔道结构由贝士德 3H-2000PS2 比表面积分析仪得到;吸附性能够通过 VDsorb-91i 多功能程序升温化学吸附仪分析。

1.2 酚醛树脂基球型活性炭制备方法

前驱体制备:配制 A 溶液,酚醛树脂-六亚甲基四胺-乙醇溶液质量比为 1:(0.06~0.10):(0.5~0.7);配制 B 溶液,聚乙烯醇浓度为 0.3%~0.5%;将 A 溶液滴入微沸 B 溶液中,搅拌聚合,经清洗、干燥后制得酚醛树脂球。

再交联:酚醛树脂球在 180 °C 烘箱内再交联固化 60~120 min。

炭化:以酚醛树脂球为原料,在 400 mL/min 的 N₂ 气氛下,以 5 °C/min 升温至 500 °C 后炭化 60 min,得到炭化料。

活化:以炭化料为原料,在 400 mL/min 的 N₂ 气氛下,以 5 °C/min 升温至 900 °C 后改通水蒸气,在 900 °C 下活化 120 min。当活化结束后,将水蒸气切换为 N₂,待冷却至室温后取出活性炭,用去离子水洗净后在烘箱中干燥至恒质量,得到 PSAC。

1.3 吸附量计算

基于动态吸附原理,监测流过样品的浓度变化,通过 TCD 信号值和相应流量下的脉冲峰计算得到吸附量。公式如下:

$$S_{\text{吸}} = \text{TCD}_{\text{出}} \times (t_1 - t_0) - \int_{t_0}^{t_1} \text{TCD} \, dt \quad (1)$$

$$q_{\text{吸}} = \frac{S_{\text{吸}} \times q_{\text{脉}}}{S_{\text{脉}}} \quad (2)$$

式中: $S_{\text{吸}}$ 、 $S_{\text{脉}}$ 分别为吸附面积和脉冲峰面积, a.u.·min; TCD、TCD_出 分别为实时和平衡后 TCD 信号值; t_0 、 t_1 分别为活性炭开始吸附和吸附平衡时间, min; $q_{\text{吸}}$ 、 $q_{\text{脉}}$ 分别为实时和平衡吸附量, mg/g。

1.4 吸附能计算

利用 D-R 方程[式(3)]拟合 N₂ 吸附等温线,通过亲和系数 β 计算得到吸附能^[10]。

$$\ln W = \ln W_0 - 2.303 \left(\frac{RT}{E} \right)^2 \ln^2 \left(\frac{P_0}{P} \right) \quad (3)$$

式中: W 、 W_0 分别为 P/P_0 下的平衡、极限吸附量, mL/g; E 为吸附质的吸附能, kJ/mol; T 为热力学温度, K; R 为热力学常数, 8.314 J/(mol·K)。

1.5 吸附穿透曲线模型拟合

为分析吸附穿透曲线,选择 Yoon-Nelson(Y-N)模型[式(4)]、Thomas 模型[式(5)]和 Adams-Bohart(A-B)模型[式(6)]经典模型拟合突破曲线。

$$t = \tau + \frac{1}{K_{YN}} \ln \frac{C}{C_0 - C} \quad (4)$$

$$\ln \left(\frac{C_0}{C} - 1 \right) = K_T \left(\frac{q_0 m}{Q} - C_0 t \right) \quad (5)$$

$$\frac{C}{C_0} = \frac{e^{K_{AB} C_0 t}}{e^{\frac{K_{AB} Z N_0}{U_0}} - 1 + e^{K_{AB} C_0 t}} \quad (6)$$

式中: t 为吸附时间, min; τ 为吸附量突破 50% 所需的时间, min; C_0 、 C 分别为进、出口浓度, mg/L; m 为吸附剂用量, g; q_0 为平衡吸附量, mg/g; Q 为流量,

mL/min; Z 为吸附柱高度, cm; N_0 为体积吸附量, mg/L; U_0 为流动线速度, cm/min; K_{YN} 为 Y-N 速率常数, min^{-1} ; K_T 为 Thomas 速率常数, L/(min·mg); K_{AB} 为 A-B 速率常数, L/(min·mg)。

1.6 吸附动力学模型拟合

通过准一阶[式(7)]、准二阶[式(8)]和 Weber-Morris 粒子内扩散模型[式(9)], 评估 VOCs 在 5 种商业炭(AC-1~AC-4 和 BAC)与 PSAC 上的吸附动力学和扩散机制, 结果如表 1 所示。

表 1 活性炭孔道结构及吸附能参数

Table 1 Pore structure and adsorption energy parameters of activated carbon

活性炭编号	孔结构数据				吸附能/(kJ/mol)	
	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2/\text{g})$	孔体积/(mL/g)	微孔体积/(mL/g)	平均孔径/nm	微孔孔径/nm	乙酸乙酯 甲苯
AC-1	869.9	0.49	0.37	2.26	0.74	33.5 26.2
AC-2	708.0	0.38	0.34	2.17	0.67	37.3 29.1
AC-3	25.1	0.05	0.01	8.71	1.20	23.6 18.5
AC-4	1 015.9	0.74	0.45	2.92	0.75	31.2 24.4
BAC	1 168.2	0.62	0.54	2.12	0.71	34.7 27.1
PSAC	1 156.6	0.61	0.56	2.10	0.67	38.7 30.2

注: S_{BET} 为活性炭比表面积。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_{e,\text{cal}} - k_1 t \quad (7)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{e,\text{cal}}^2} + \frac{t}{q_{e,\text{cal}}} \quad (8)$$

$$q_t = k t^{0.5} + C \quad (9)$$

式中: t 为吸附时间, min; q_t 、 q_e 分别为 t 时刻和平衡时吸附量, mg/g; $q_{e,\text{cal}}$ 为计算的平衡吸附量, mg/g; k_1 为准一阶吸附速率常数, min^{-1} ; k_2 为准二阶吸附速率常数, $\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min})$; k 为内扩散模型吸附速率常数, $\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min}^{0.5})$; C 为边界层扩散厚度, m。

2 结果讨论

2.1 PSAC 制备及孔隙结构特征

图 1(a)~(d) 为 PSAC 制备过程中的 4 种状态。其中图 1(a) 为悬浮聚合法得到的酚醛树脂球, 呈明黄色珠状; 图 1(b) 为再交联后的酚醛树脂球, 呈焦褐色珠状; 图 1(c) 为炭化处理后的炭化料, 呈黑色珠状; 图 1(d) 为蒸汽活化制得的活性炭, 表面无明显裂痕, 球体粒径、光泽度下降。图 1(e)~(j) 为 PSAC 活性炭在不同放大倍数下的扫描电镜图。图 1(e) 展示了 PSAC 的整体形貌, PSAC 呈球形, 表面略粗糙且有细微裂缝; 图 1(f)~(j) 从微观上表明活性炭表面分布坑状圆孔, 孔道结构明显, 存在微米级中大孔。

选择 5 种商业炭与 PSAC 进行比较, 其中 AC-1 为大同煤业颗粒活性炭, 粒径为 2~8 mm, 外观呈黑

色不定型颗粒; AC-2 为椰壳活性炭, 粒径为 1~2 mm, 多为破碎颗粒状或片状; AC-3 为球形活性炭, 粒径为 8~15 mm, 呈不规则球状; AC-4 为柱状活性炭, 长度为 5~10 mm, 呈黑色圆柱形颗粒; BAC 为沥青基活性炭, 粒径为 0.8~2 mm, 颗粒规整表面光滑, 有光泽。图 2 为 PSAC 与商业炭在液氮温度(77 K)下的 N_2 吸附脱附等温线。AC-1、AC-2、AC-4、BAC 和 PSAC 均为 I(b) 型等温线, 表明活性炭以微孔结构为主。脱附阶段, BAC 与 PSAC 无明显回滞环, 脱附性能较好; 而 AC-1、AC-2、AC-4 出现 H4 型回滞环, 说明这些活性炭内部存在一定比例介孔, 且介孔比例与回滞环面积正相关。

表 1 涵盖了 6 种活性炭的孔结构数据, 图 3 为活性炭的孔径分布。结果表明, PSAC 孔隙结构发达, 比表面积达 1 156 m^2/g , 微孔体积达 0.56 mL/g, 与 BAC 数据相差 $\pm 5.6\%$, 基本一致。AC-1、AC-2、AC-4、BAC 和 PSAC 以微孔为主, 孔径集中在 0.67~0.75 nm, 介孔和大孔数量不多。由图 3(c)(d) 可知, PSAC 在 0~2 nm 内孔体积高于其他活性炭, 说明 PSAC 表现出微孔-介孔-大孔的多级多孔结构^[7] 且微孔量高于其他活性炭, 各孔径过渡自然, 利于目标分子扩散^[9]。

2.2 吸附能计算

利用 D-R 方程[式(3)]拟合 N_2 吸附等温线, 通

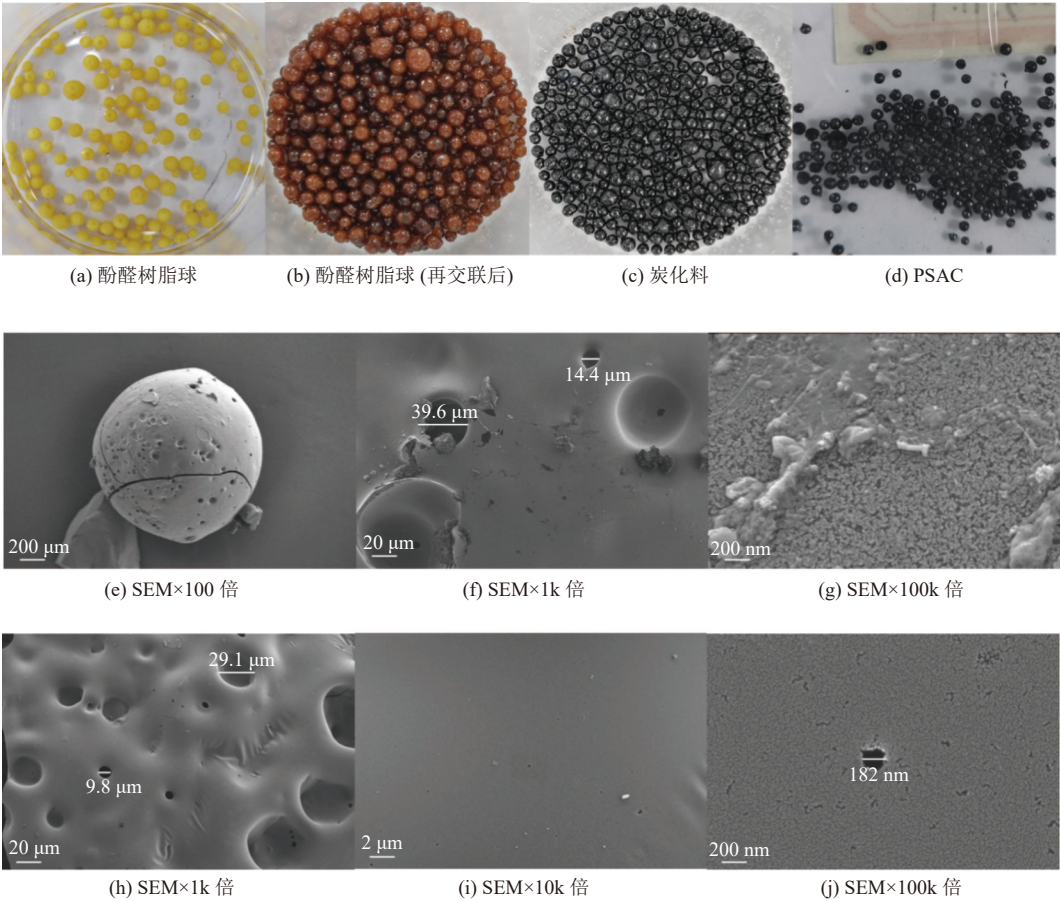


图 1 PSAC 各阶段光学照片

Fig.1 Optical photographs of each stage of PSAC

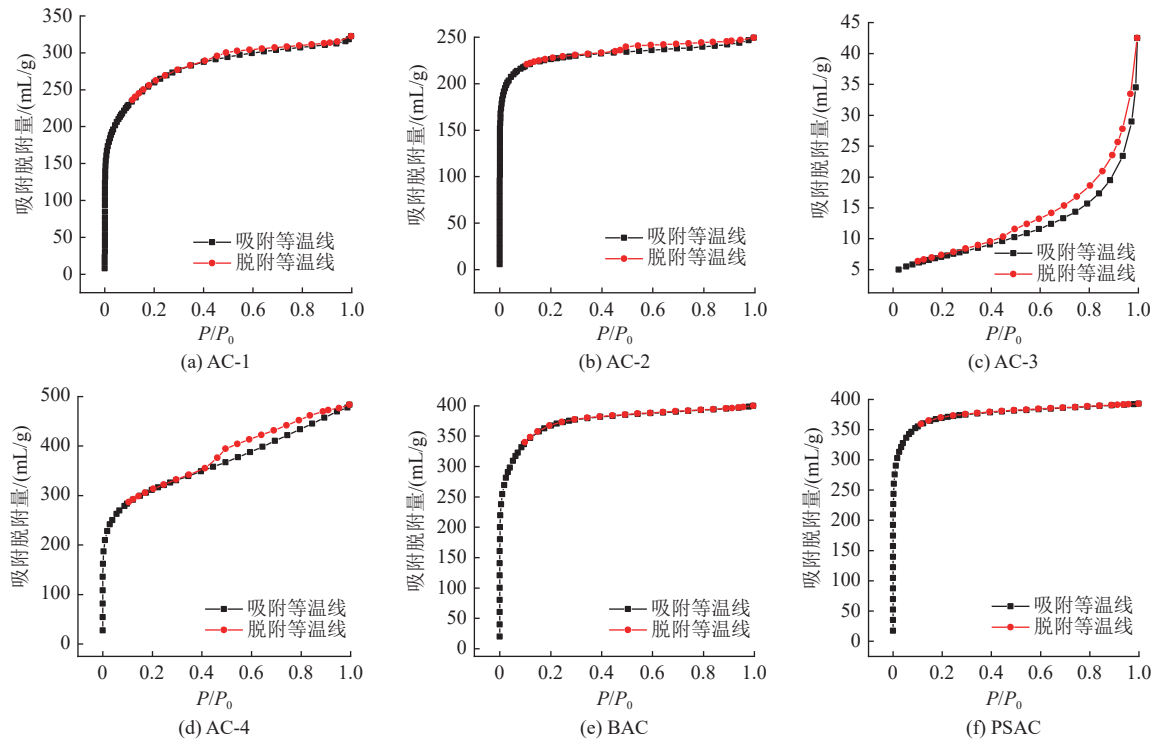


图 2 液氮温度(77 K)下活性炭的 N₂ 吸附脱附等温线

Fig.2 N₂ adsorption-desorption isotherm of activated carbon at liquid nitrogen temperature (77 K)

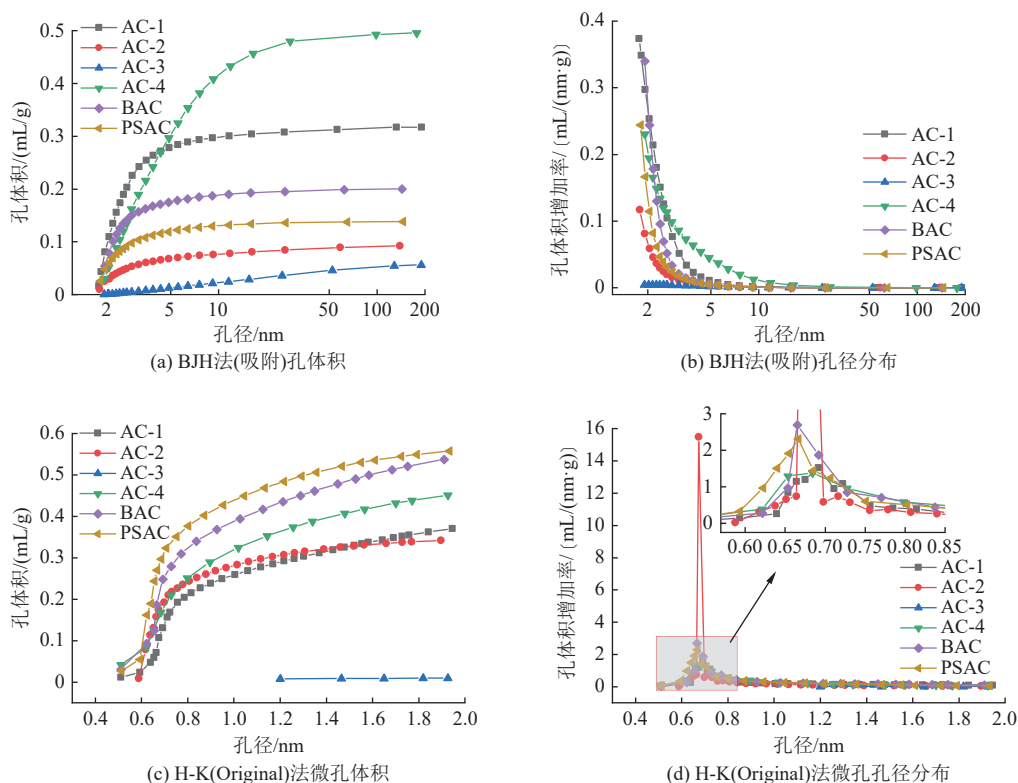


图 3 PSAC 的孔径分布曲线

Fig.3 Pore size distribution curve of PSAC

过亲和系数 β 计算得到吸附能^[10], 结果见表 1。

由表 1 可知, 6 种活性炭的吸附能排序为 PSAC>AC-2>BAC>AC-1>AC-4>AC-3, 表明 PSAC 对 VOCs 的亲和力最强, 更容易吸附 VOCs。由于亲和系数差异, 甲苯的吸附能均小于乙酸乙酯, 说明活性炭对乙酸乙酯吸附能力优于甲苯, 这与其他文献^[11]报道相一致。

2.3 吸附穿透曲线

不同温度下 PSAC 的单一污染物的动态吸附曲线、活性炭在 40 ℃ 对单一污染物的动态吸附曲线以及不同试验条件下吸附量和穿透时间如图 4 所示。随着吸附温度的增加, PSAC 吸附乙酸乙酯的穿透时间、吸附量均先增加后减少; 吸附性能在 35~45 ℃ 最佳(69.3 min, 695.0 mg/g), 说明 PSAC 对乙酸乙酯的吸附为物理吸附与化学吸附相结合^[12]。在 30~40 ℃, 化学吸附随吸附温度增加而增强, 同时升温加快了分子在活性炭内的扩散, 促进乙酸乙酯的吸附。在 45~60 ℃, 穿透时间左移, 物理吸附占主导, 升温促进分子扩散的同时加剧活性炭脱附, 导致活性炭内部不能充分吸附污染物, 缩短吸附时间、降低吸附容量^[13]。

在 30~50 ℃, PSAC 对甲苯的吸附性能对温度变化不敏感, 变化幅度仅 $\pm 5.7\%$ 。吸附温度达 55 ℃ 时, PSAC 吸附性能明显下降, 在 60 ℃ 时吸附量下降

13.3%, 穿透时间减少 36.4%。这可归因于化学吸附在 30~50 ℃ 占主导, 在 50 ℃ 以上物理吸附占主导, 升温导致分子热运动加剧, 不利于 PSAC 吸附甲苯。

图 4(d)~(f)展示了不同活性炭在 40 ℃ 下的吸附穿透行为和吸附性能, PSAC 的吸附量与 BAC 相近, 穿透时间为 BAC 的 129.3%, 二者吸附性能相近。图 4(d)~(f)中 PSAC 的穿透曲线斜率更陡峭, 说明 PSAC 在保持良好吸附性能的同时兼具了传质速率, 在实际工程应用中, 有助于提升整体生产效率, 更具有竞争优势。

6 种活性炭对甲苯的吸附能力为乙酸乙酯的 51.3%~80.2%, 与吸附能计算结果一致, 这可归因于乙酸乙酯的动力学直径(0.67 nm)小于甲苯的动力学直径(0.80 nm), 更容易进入活性炭孔隙内部, 污染物分子的形状和摩尔极化率等因素也会影响吸附行为^[14]。

表 2、表 3 展示了 3 种模型拟合得到的系列参数。3 个模型对所有吸附穿透曲线均展示了高相关系数($R^2>0.99$), 说明这 3 个模型都可揭示 VOCs 在活性炭固定床层内的浓度随时间变化规律, 指导实际应用和进一步的研究。PSAC 的 K_{YN} 、 K_T 和 K_{AB} 远高于其他活性炭, 从理论分析层面说明 PSAC 具有更高的挥发性有机分子吸附速率和更低的挥发性有机分子扩散阻力^[15], 这主要归因于大孔、介孔提供了 VOCs 分子扩散的传输通道, 发达的微孔结构和

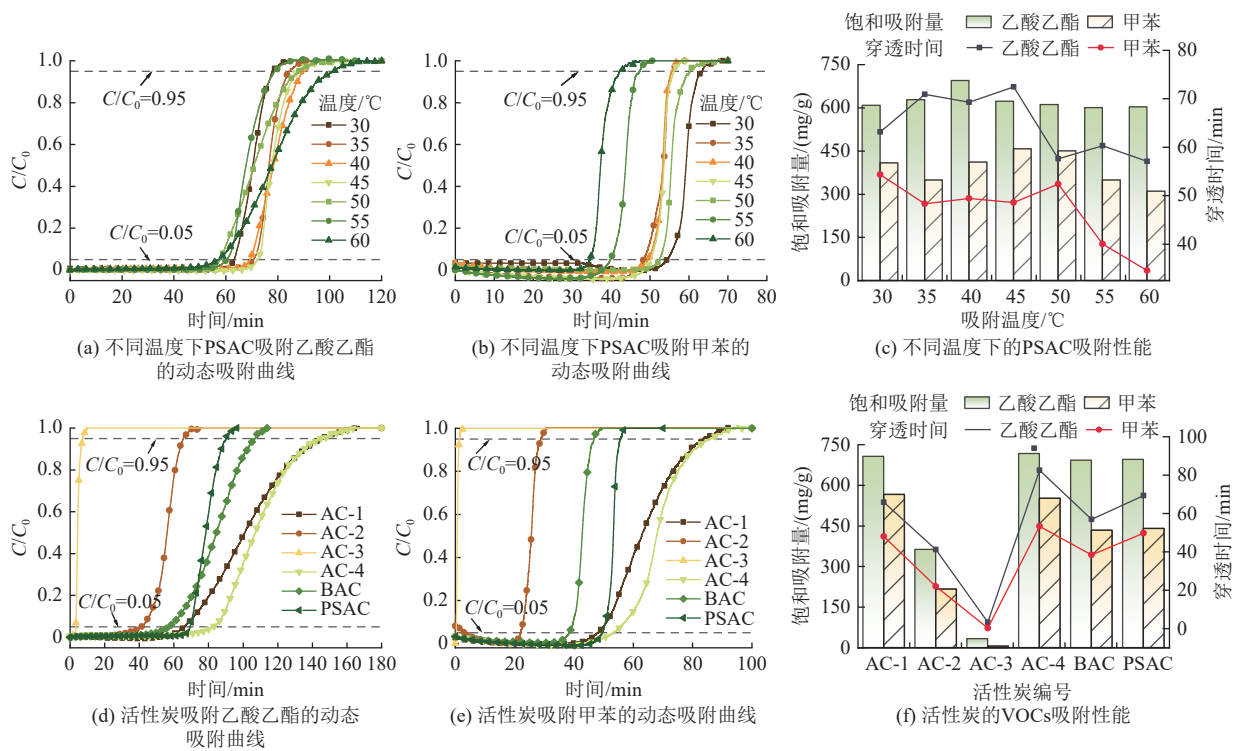


图 4 VOCs 吸附穿透曲线及吸附性能

Fig.4 VOCs adsorption breakthrough curve and adsorption performance

表 2 活性炭吸附乙酸乙酯的动力学参数

Table 2 Kinetic parameters of activated carbon adsorption of ethyl acetate

活性炭编号	Y-N模型	Thomas模型	A-B模型	准一阶模型	准二阶模型	内扩散模型/[mg/(g·min ^{0.5})]		
	K_{YN}/min^{-1}	$K_T/[\text{L}/(\text{min} \cdot \text{mg})]$	$K_{AB}/[\text{L}/(\text{min} \cdot \text{mg})]$	k_1/min^{-1}	$k_2/[\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min})]$	k_3	k_4	k_5
AC-1	0.07	0.44	0.44	0.043	4.5×10^{-4}	55.0	15.0	1.80
	(0.998)	(0.998)	(0.998)	(0.927)	(0.999)	(0.999)	(0.999)	(0.906)
AC-2	0.26	1.63	1.63	0.014	2.7×10^{11}	16.3	3.8	-0.31
	(0.998)	(0.998)	(0.998)	(0.999)	(0.996)	(0.999)	(0.999)	(0.977)
AC-3	1.69	10.57	10.57	0.034	1.1×10^{20}	1.0	0.1	0.13
	(0.993)	(0.993)	(0.993)	(0.995)	(0.985)	(0.997)	(0.988)	(0.988)
AC-4	0.09	0.56	0.56	0.051	5.4×10^{-4}	32.1	16.8	0.84
	(0.998)	(0.998)	(0.998)	(0.999)	(0.997)	(0.999)	(0.999)	(0.913)
BAC	0.11	0.69	0.69	0.067	7.9×10^{-4}	69.6	23.3	0.53
	(0.999)	(0.999)	(0.999)	(0.999)	(0.999)	(0.999)	(0.999)	(0.885)
PSAC	0.27	1.69	1.69	0.096	9.6×10^{-4}	106.0	52.0	2.50
	(0.999)	(0.999)	(0.999)	(0.949)	(0.999)	(0.999)	(0.999)	(0.878)

注: ()内数字为模型与数据拟合相关系数 R^2 。 k_3 、 k_4 、 k_5 为不同吸附阶段的内扩散模型吸附速率常数。

集中的微孔孔径都为 VOCs 吸附提供条件。

2.4 吸附性能

比较表 2、表 3 可发现,准二阶模型的拟合相关系数较高,均在 0.99 以上,表明大多数活性炭对 VOCs 的吸附受多个速率控制步骤或机制控制^[16-17], PSAC 吸附行为是物理与化学吸附相结合,这与 2.2.2 节中的计算结果相一致。

比较不同污染物的拟合,发现准一阶、准二阶模型中活性炭的极性 VOCs 吸附速率常数均高于弱极性 VOCs,表明活性炭对极性 VOCs 的吸附主要受到表面吸附控制^[18]。此外, PSAC 吸附速率常数达

0.096 min^{-1} ,高出 BAC 42.6%。

根据内扩散模型分析 VOCs 的扩散机制, VOCs 在活性炭上的吸附过程表现为 3 个阶段^[19]: 1)外表面吸附, VOCs 从气相扩散至活性炭外表面,外表面积和 VOCs 浓度是此阶段的主要影响因素; 2) VOCs 在活性炭内扩散过程, VOCs 从活性炭外表面扩散至微孔并被吸附; 3) 吸附平衡阶段,此阶段活性炭内大部分吸附点位被占据,达到吸附平衡。

以乙酸乙酯为污染物时,吸附速率常数 $k_3 > k_4 > k_5$,主要的速率控制步骤为外表面扩散^[20],这与王银海^[21]的研究结果一致;以甲苯为污染物时,吸附速

表 3 活性炭吸附甲苯的动力学参数

Table 3 Kinetic parameters of activated carbon adsorption of toluene

活性炭编号	Y-N模型	Thomas模型	A-B模型	准一阶模型	准二阶模型	内扩散模型/[mg/(g·min ^{0.5})]		
	K_{YN}/min^{-1}	$K_T/[\text{L}/(\text{min} \cdot \text{mg})]$	$K_{AB}/[\text{L}/(\text{min} \cdot \text{mg})]$	k_1/min^{-1}	$k_2/[\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min})]$	k_3	k_4	k_5
AC-1	0.15 (0.998)	1.9 (0.998)	1.9 (0.998)	0.011 (0.981)	1.0×10^{-4} (0.999)	13.8 (0.999)	32.67 (0.991)	1.86 (0.895)
AC-2	1.05 (0.992)	13.3 (0.992)	13.3 (0.992)	0.021 (0.954)	5.7×10^{-4} (0.994)	6.3 (0.999)	3.27 (0.971)	0.08 (0.836)
AC-3	5.93 (0.996)	75.2 (0.996)	75.2 (0.996)	0.003 (0.986)	9.7×10^{-4} (0.793)	0.1 (0.999)	0.42 (0.990)	0.00 (0.990)
AC-4	0.20 (0.998)	2.5 (0.998)	2.5 (0.998)	0.006 (0.977)	4.5×10^{-5} (0.998)	12.7 (0.999)	9.98 (0.999)	0.98 (0.736)
BAC	0.59 (0.993)	7.5 (0.998)	7.5 (0.998)	0.023 (0.989)	1.4×10^{-4} (0.998)	27.6 (0.999)	47.45 (0.969)	1.34 (0.999)
PSAC	0.71 (0.981)	9.0 (0.981)	9.0 (0.981)	0.025 (0.986)	1.8×10^{-4} (0.998)	25.5 (0.999)	52.36 (0.989)	1.42 (0.946)

注: ()内数字为模型与数据拟合优度 R^2 。 k_3 、 k_4 、 k_5 为不同吸附阶段的内扩散模型吸附速率常数。

率常数 $k_4 > k_3 > k_5$, 粒子内扩散是主要控速步骤, 类似的扩散模型之前也有报道^[22]。吸附速率常数排序为 PSAC>BAC>AC-1>AC-4>AC-2>AC-3, 与微孔孔容排序相近。发达的孔隙和丰富的层次结构使得 VOCs 在 PSAC 孔隙内扩散迅速。

已有研究揭示了高比表面积的活性炭往往具有

更高的吸附速率常数和吸附量^[23]。图 5 探索了孔隙分布对 VOCs 吸附的影响。活性炭吸附量与活性炭比表面积、总孔体积呈正相关, 相关性良好(R^2 为 0.72~0.90), 这可归因于发达的孔道结构为 VOCs 吸附提供空间。相反, 吸附量与平均孔径呈负相关, 表明 VOCs 类物质吸附主要是由微孔填充驱动。活性

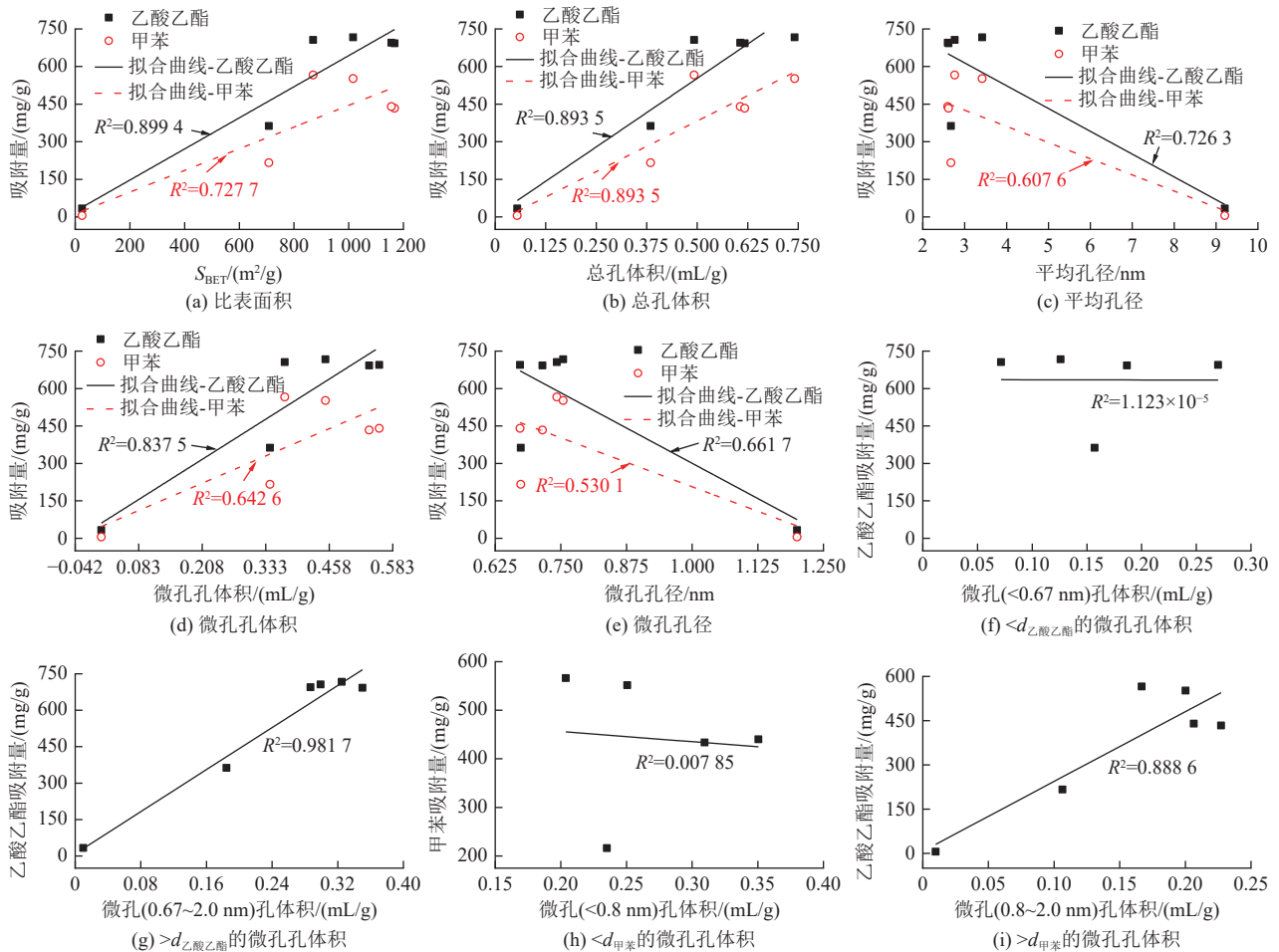


图 5 PSAC 的 VOCs 吸附能力与孔道结构的关系

Fig.5 Relationship between VOCs adsorption capacity of PSAC and its pore structure

炭的吸附量在 0.38~0.50 mL/g、0.63~0.75 nm 微孔范围内吸附能力普遍更高, 选择更精确的孔径范围可以更深入地研究活性炭吸附能力与孔道结构的关系。

以 VOCs 的动力学直径($d_{\text{乙酸乙酯}}$ 为 0.67 nm, $d_{\text{甲苯}}$ 为 0.8 nm)划分孔径范围, 利用线性回归进一步探索微孔孔容与吸附量关系, 见图 5(f)~(i)。图 5(f)和(h)显示, 当微孔孔径小于 VOCs 动力学直径时, 二者无显著相关性, 这可能表明孔道过窄 VOCs 分子难以深入; 图 5(g)和(i)显示吸附量与 1~3 倍 VOCs 分子直径的孔体积存在高度相关性($R^2=0.982$ 、0.889), 这说明 1~3 倍 VOCs 分子直径的微孔孔径是

活性炭吸附的关键因素, 这与其他文献^[7,15,22]报道一致。VOCs 的分子动力学直径普遍小于 1 nm, PSAC 的平均孔径为 2.1 nm, 说明 PSAC 能够吸附大部分 VOCs 分子, 适用于吸附复杂 VOCs。

2.5 重复使用性能研究

图 6(a)展示了 300 °C 下活性炭的脱附率^[24]。当脱附温度为 300 °C 时, PSAC 的脱附率达 95%~99%, 居活性炭前列, 说明 300 °C 可以实现大部分 VOCs 的脱附^[11]。而在相同温度下, 乙酸乙酯的脱附率均高于甲苯, 这可归因于甲苯的沸点相对较高且弱极性的甲苯与活性炭之间的相互作用更强, 不易脱附^[25]。

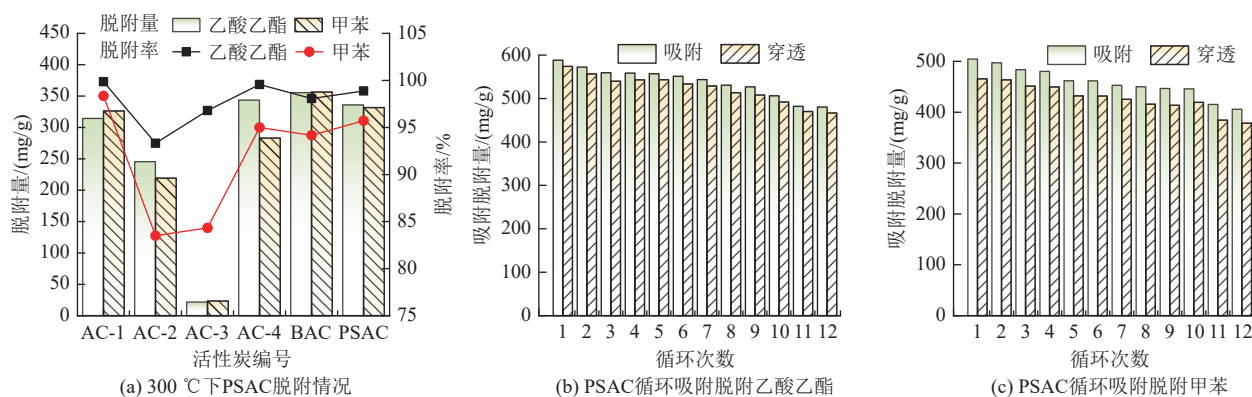


图 6 PSAC 重复使用脱附性能

Fig.6 Reusability and desorption performance of PSAC

图 6(b)(c)展示了 PSAC 对乙酸乙酯和甲苯的重复使用性能。在前 4 次循环吸附, VOCs 吸附性能仅下降不到 5%; 经过 12 次循环吸附, VOCs 的吸附量仍超过 80%(480.41 和 405.71 mg/g)。在以往的再生性能研究中^[7,15,18,26], 对活性炭吸脱附循环测试不超过 5 次且经 4 次循环吸附后吸附能力降低超过 10%。PSAC 对 VOCs 表现出优异的可重复使用性能。

2.6 经济分析

PSAC 的制备工艺包括前驱体制备、再交联、炭化活化等。经测算, 生产 1 t 的 PSAC 的实验室成本为 4.6 万元, 原料支出占 89.09%, 是最大的影响因素。PSAC 制备成本远低于 Abdalla 等^[27]研究中 329.87 万元/t 的酚醛树脂活性炭的平均总成本; 与钟隆春^[28]在沥青基活性炭的制备中 4.8 万元/t 活性炭成本相近。事实上, 大宗工业采购会降低化学品成本, 连续模式工艺优化和控制可降低能源费用, 过渡到工业规模后, PASC 制备费用将进一步降低, 届时商业价值和市场竞争力将更突出。

3 结论

(1) 悬浮成球法制得的酚醛树脂基球型活性炭

(PSAC) 孔隙发达, 孔径集中且结构层次分明, 吸附性能与 BAC 相近; 具有超过商业活性炭的高 VOCs 吸附速率、低扩散阻力和重复利用性能, 是一种可持续、经济型的吸附剂。

(2) Y-N、Thomas、A-B 模型可较好地拟合吸附穿透曲线, $R^2>0.99$; 准二阶模型和内扩散模型可较好地拟合吸附动力学, $R^2>0.97$ 。VOCs 在活性炭内的扩散机制分为 3 个阶段, 外表面吸附、内扩散和吸附平衡阶段。

(3) VOCs 吸附量与 1~3 倍 VOCs 分子直径的孔容高度相关。一定数量的介孔和大孔是 VOCs 扩散传输通道的保证, 微孔数量是决定活性炭 VOCs 吸附能力的关键。

参考文献

- [1] ZHANG H, WANG L, XIE Y, et al. Enhanced VOCs adsorption over ZSM-5 nanosheets with different thicknesses along the b-axis[J]. *Applied Surface Science*, 2025, 683: 161797.
- [2] 徐遵宝, 陆朝阳, 张纪文, 等. 长三角典型城市工业 VOCs 处理技术应用状况分析[J]. *环境工程*, 2020, 38(1): 54-59.

XU Z Z, LU Z Y, ZHANG J W, et al. Application status of industrial VOCs treatment technologies in typical cities of the

- yangtze river delta region[J]. *Environmental Engineering*, 2020, 38(1): 54-59.
- [3] YANG C T, MIAO G, PI Y H, et al. Abatement of various types of VOCs by adsorption/catalytic oxidation: a review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 370: 1128-1153.
- [4] GUO S S, HUANGFU C Y, MA Y Y, et al. Design, techno-economic analysis, and demonstration of the adsorption-circulation desorption-mineralization process for large volumes of exhaust gases containing diluted VOCs[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2022, 61(35): 13231-13241.
- [5] 刘宇彤. 我国工业 VOCs 集中处理生命周期评价及技术经济研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2019.
- [6] 安邦. 流动床吸附式溶剂回收装置“GASTAK” [J]. *含氟材料*, 1987(4): 58-61.
- [7] WANG Q Y, ZHANG Y M, HUSSAIN A, et al. Asphalt-derived hierarchical porous carbon as an efficient adsorbent for benzene[J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, 353: 128467.
- [8] 王红宁, 黄丽, 宋夫交, 等. 中空碳纳米球的制备及 VOCs 吸附性能 [J]. *高等学校化学学报*, 2021, 42(6): 1704-1715.
- WANG H N, HUANG L, SONG F J, et al. Synthesis and VOCs adsorption properties of hollow carbon nanospheres[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2021, 42(6): 1704-1715.
- [9] LI J J, CHENG T Y, MA X W, et al. A hydrophobic and hierarchical porous resin-based activated carbon modified by g-C₃N₄ for toluene capture from humid conditions[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 308: 122902.
- [10] WU J F, STRÖMQVIST M E, CLAESSEN O, et al. A systematic approach for modelling the affinity coefficient in the Dubinin-Radushkevich equation[J]. *Carbon*, 2002, 40(14): 2587-2596.
- [11] YUE X, WANG S, LI D F, et al. Experimental and numerical investigations on the adsorption/desorption performance of low-concentration VOCs over H-ZSM-5 with different SiO₂/Al₂O₃ ratios[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2023, 62(12): 5408-5419.
- [12] GAN G Q, FAN S Y, LI X Y, et al. Adsorption and membrane separation for removal and recovery of volatile organic compounds[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2023, 123: 96-115.
- [13] 慕佳琪, 方震华, 刘晓华, 等. 氮-碱耦合改性生物炭的制备及 CO₂ 吸附性能 [J/OL]. *精细化工*. [2025-01-21]. <https://doi.org/10.13550/j.jxhg.20240276>.
- [14] GUO S S, WANG Z T, WU S C, et al. Modification of the adsorption model for the mixture of odor compounds and VOCs on activated carbon: insights from pore size distribution[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 339: 126669.
- [15] HUANG X L, LI H X, WANG L, et al. Removal of toluene and SO₂ by hierarchical porous carbons: a study on adsorption selectivity and mechanism[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2022, 29(19): 29117-29129.
- [16] CREAMER A E, GAO B, ZHANG M. Carbon dioxide capture using biochar produced from sugarcane bagasse and hickory wood[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 249: 174-179.
- [17] ZHANG X Y, GAO B, FANG J E, et al. Chemically activated hydrochar as an effective adsorbent for volatile organic compounds (VOCs)[J]. *Chemosphere*, 2019, 218: 680-686.
- [18] XIANG W, ZHANG X Y, CHEN K Q, et al. Enhanced adsorption performance and governing mechanisms of ball-milled biochar for the removal of volatile organic compounds (VOCs)[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 385: 123842.
- [19] MA X W, ZHANG Z, WU H, et al. Adsorption of volatile organic compounds at medium-high temperature conditions by activated carbons[J]. *Energy & Fuels*, 2020, 34(3): 3679-3690.
- [20] TANG M H, HUANG X L, PENG Y Q, et al. Hierarchical porous carbon as a highly efficient adsorbent for toluene and benzene[J]. *Fuel*, 2020, 270: 117478.
- [21] 王银海. 分子筛对 VOCs 脱吸附性能研究 [D]. 成都: 西南交通大学, 2021.
- [22] YANG X, YI H H, TANG X L, et al. Behaviors and kinetics of toluene adsorption-desorption on activated carbons with varying pore structure[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2018, 67: 104-114.
- [23] SON H K, SIVAKUMAR S, ROOD M J, et al. Electrothermal adsorption and desorption of volatile organic compounds on activated carbon fiber cloth[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 301: 27-34.
- [24] 马宇辉, 曹军瑞, 姜天翔, 等. 废利乐包资源化回收铝及制备活性炭研究 [J]. *环境工程技术学报*, 2019, 9(6): 631-636.
- MA Y H, CAO J R, JIANG T X, et al. Study on aluminum recovery and the preparation of activated carbon from Tetra Pak waste[J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2019, 9(6): 631-636.
- [25] CHENG T Y, LI J J, MA X W, et al. Alkylation modified pistachio shell-based biochar to promote the adsorption of VOCs in high humidity environment[J]. *Environmental Pollution*, 2022, 295: 118714.
- [26] 罗丹, 季凯, 张建朋, 等. Pt 纳米颗粒改性活性炭的制备及其应用研究 [J]. *环境工程技术学报*, 2018, 8(1): 23-27.
- LUO D, JI K, ZHANG J P, et al. Preparation of Pt nanoparticles modified activated carbon and its applications[J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2018, 8(1): 23-27.
- [27] ABDALLA M A, ZENTOU H, ABDULHAMID M A, et al. A porous phenolic resin sorbent for enhanced CO₂ capture: synthesis, optimization, and techno-economic analysis[J]. *Fuel*, 2025, 379: 132961.
- [28] 钟隆春. 沥青基活性炭吸附剂的开发与机理研究 [D]. 北京: 华北电力大学, 2018. □