

文章编号:1672-6952(2021)01-0030-07

投稿网址: <http://journal.lnpu.edu.cn>

碳基及碳基复合材料吸附剂对 VOCs 吸附性能研究进展

张绍鹏, 建伟伟, 马丹竹, 刘超, 王雪

(辽宁石油化工大学 石油天然气工程学院, 辽宁 抚顺 113001)

摘要: 针对不同的碳基吸附材料(活性炭、生物质碳、碳纳米管和碳硅复合材料),分别从吸附材料结构参数、有机废气分子性质、水蒸气含量及吸附温度等因素对 VOCs 吸附性能的影响进行综述。简单介绍了其原理、特点及应用水平,并指出碳基吸附剂结构参数和吸附过程中的操作参数对吸附量的影响,提出了碳基吸附剂在 VOCs 吸附工艺中的发展前景。在不断提高碳基吸附剂对 VOCs 吸附量的同时,提高循环再生性能,降低工业生产中高温和潮湿环境对吸附量的影响,是今后碳基吸附剂研究的方向。

关键词: VOCs; 碳基吸附材料; 吸附量; 影响因素

中图分类号: TQ110.9

文献标志码: A

doi:10.3969/j.issn.1672-6952.2021.01.006

Research Progress of Adsorption Properties of Carbon Adsorbents for VOCs

Zhang Shaopeng, Jian Weiwei, Ma Danzhu, Liu Chao, Wang Xue

(College of Petroleum Engineering, Liaoning Petrochemical University, Fushun Liaoning 113001, China)

Abstract: The adsorption properties of carbonaceous adsorbents (such as, activated carbon, biochar, CNTs and carbon-silica composites) for VOCs were summarized in this paper. The influence of the structure of adsorbents, the characteristics of VOCs, the humidity and the adsorption temperature were analyzed respectively. The development prospect of carbonaceous adsorbents in the future VOCs adsorption process was proposed. While continuously increasing the adsorption capacity of carbonaceous adsorbents for VOCs, improving the performance of recycling, reducing the impact of high-temperature and humidity environments on the adsorption capacity in industrial production was a new trend in the research and development of carbonaceous adsorbents in the future.

Keywords: Volatile organic compounds; Carbonaceous adsorbents; Adsorption capacity; Influencing factor

VOCs (Volatile organic compounds) 是熔点低于室温而沸点为 50~260 °C 的各种有机化合物的集合^[1]。目前,已鉴定出 300 多种物质,最常见的有甲苯、二甲苯、苯乙烯、甲醛和丙二醇等。大部分 VOCs 具有毒性,在自然状态下会挥发到空气中,诱发多种疾病。VOCs 不仅会对人体造成损伤,还会对环境造成危害。为降低 VOCs 对环境和人类的危害,世界各国已经提出了严格的排放标准和减排规定。《哥德堡协议排放法规》规定:2020 年欧盟地区 VOCs 排放量应降低至 2000 年排放量的 50%。中国环境保护部发布了“石油化工行业中挥发性有机

化合物综合控制项目”(PCVP),该项目要求:2014 年至 2017 年,石油化工领域 VOCs 排放量应降低至 70%^[2]。因此,研究开发有效的 VOCs 治理技术具有重要的意义。基于 VOCs 是否可以被回收,可将 VOCs 处理技术分为回收技术和销毁技术。常见的回收技术包括吸附、冷凝和膜分离法等,销毁技术包括催化氧化、焚烧、光催化氧化和臭氧催化氧化等。销毁技术主要是将 VOCs 转化为 CO₂ 和 H₂O,与回收技术相比,销毁技术在消耗大量能源的同时,会不可避免地产生 NO_x、O₃ 和 OH· 等自由基和二次有机气溶胶。在回收技术中,吸附技术因具有

收稿日期:2019-11-01 修回日期:2020-04-16

基金项目: 国家自然科学基金项目(51706091);辽宁省自然科学基金计划指导项目(2019-ZD-0065);辽宁省 2019 年度科学研究经费项目(L2019047、L2019026);工业生态与环境工程教育部重点实验室开放课题(KLIEEE-18-04)。

作者简介: 张绍鹏(1994-),男,硕士研究生,从事碳基吸附剂综合开发利用方面的研究;E-mail:zsp18341359247@163.com。

通信联系人: 建伟伟(1988-),女,博士,副教授,从事脱硫脱硝一体化、新能源开发与利用研究;E-mail:happywei1988@126.com。

成本低和效率高的特点被广泛应用于VOCs治理中。在吸附材料中,碳基材料是成本最低、稳定性最好和商业应用程度最高的吸附剂^[3]。

本文针对碳基材料在吸附VOCs领域的最新进展进行综述,从碳基吸附剂的结构参数、VOCs气体分子性质和实验操作参数三个方面,阐述比表面积、分子极性和吸附温度等因素对VOCs吸附量的影响。

1 典型碳基材料

1.1 活性炭材料

活性炭(AC)是由富碳材料通过碳化及活化处理后得到的一种工程碳基吸附剂,因其具有易于获取、比表面积大、化学性质稳定、可以再生利用等优点,在气体污染治理领域得到了广泛的关注和应用。

活性炭可以回收大部分类型的VOCs,包括醇类、醚类、醛类、酮类、酯类和烷烃等。活性炭对VOCs的吸附量为几十到几百毫克不等。在实验操作参数相同的条件下,活性炭对亲水性(丁酮、乙醇)VOCs的吸附量通常低于对疏水性(二氯乙烷)VOCs的吸附量。这是因为活性炭是一种原生非极性吸附剂,会限制其对亲水性VOCs的吸附量。此外,吸附过程的操作参数也会影响活性炭对目标气体的吸附性能。在通常情况下,活性炭对VOCs的吸附量随着气体的浓度和压强升高而降低,这是因为较高的气体浓度和压强会降低气体在活性炭中的穿透时间^[4-5]。碳基材料的吸附量随吸附温度及流量的增加而减少,同时由于它是非极性吸附剂,且对VOCs的吸附主要为物理吸附^[6],随着吸附温度和VOCs体积分量的升高,VOCs分子的扩散速度加快^[7-8],不利于物理吸附的进行。

1.2 生物质材料

生物质材料是由生物质在惰性气氛下缓慢热解产生的材料。虽然生物质材料的生产原料与活性炭类似,但其生产工艺所需的温度更低,通常在700℃以下。与活性炭材料相比,生物质材料的造价更低,并已经广泛应用于CO₂封存、污染物吸附和VOCs吸附领域^[9]。

与活性炭相比,生物质材料的原料及热解温度对材料本身结构参数的影响更大。通常情况下,生物质材料的比表面积会随着热解温度的升高而升高,孔径会随着热解温度的升高而降低。Z.Ding等^[10]将原料的热解温度从350℃提高到600℃,生物质材料的比表面积从0.5 m²/g增加到256.0 m²/g。Y.Sun等^[11]在850、750、450℃热解温度下分别测定了锯末生物材料的孔径,其值分别为9.285 9、8.860 4、4.826 5 nm。同时,热解温度也会影响生物质材料

的表面官能团,较高的热解温度会使生物质碳表面的含氧官能团数量降低,从而促进对疏水性VOCs的吸附^[12-14]。B.Chen等^[13]研究发现,当热解温度为100~300℃时,极性基团的数量随着热解温度的升高而降低;加热至300℃时,酚类基团的数量开始减少;当加热至400℃时,非极性基团的含量也开始减少。B.Chen等^[13]还发现, $n(\text{H})/n(\text{C})$ 和 $n(\text{O})/n(\text{C})$ 会对生物质材料的芳香度和极性造成影响; $n(\text{H})/n(\text{C})$ 越大,芳香度越高,对芳香烃的吸附量越高; $n(\text{O})/n(\text{C})$ 越大,极性越强,对极性VOCs吸附量越高。

生物质材料对VOCs的吸附机理较为复杂,主要包括静电吸附、亲水区域对极性VOCs的吸附、疏水区域对非极性VOCs的吸附和非碳化部分的吸附^[15]。热解温度是影响生物质材料吸附部位的主要因素。M.Ahmad等^[16]的研究表明,当热解温度为100~300℃时,生物质碳的原料还有很多非碳化的部分,所以在此热解温度下产生的生物质材料主要利用非碳化部分吸附VOCs。B.Chen等^[13]研究发现,在热解温度为400~700℃时产生的生物质材料对VOCs吸附的部位主要是材料表面。

1.3 碳纳米管

碳纳米管(CNTs)是一种由石墨烯片卷成的圆柱体材料,常通过电弧放电法和气相沉积法制备。单壁碳纳米管(SWCNT)是由单个石墨烯片卷成,而多壁碳纳米管(MWCNT)是由两个及以上石墨烯片卷起堆叠的同心层圆柱体。

与其他碳基吸附剂相比,CNTs具有更大的比表面积、更复杂的孔隙排布、更好的热稳定性,且更容易改性^[17]。文献[18—21]的研究结果表明,CNTs对萘及其衍生物、四氯化碳、噻吩和多环芳烃有很强吸附能力,其吸附能力远高于活性炭。此外,CNTs表面的表面缺陷和无定形碳对碳氢化合物具有强烈的吸附作用,有利于对VOCs的吸附^[22-23]。

CNTs对VOCs的吸附主要分为物理吸附和化学吸附。物理吸附与活性炭的吸附机理相同,化学吸附主要利用CNTs表面的官能团和VOCs的反应^[22-24]。CNTs主要利用物理吸附对非极性VOCs进行吸附,利用化学吸附对极性VOCs进行吸附^[22-24]。Y.H.Shih等^[23]发现,CNTs对非极性的三氯乙烯、苯和正己烷的去除主要是物理吸附,通过化学吸附的方式吸附极性的丙酮,化学吸附通常需要较高的吸附活化能和焓变。由于CNTs片层间隙较小,不利于作为吸附点,因此VOCs主要被吸附于CNTs的外表面和内表面^[25]。此外,由于CNTs疏水性较强,对芳香环结构的VOCs分子有更强的吸附能力^[26]。

在相同的操作参数下,通常 CNTs 对 VOCs 的吸附量比其他碳基吸附剂高,但易聚集一直是阻止其商业化的最大缺点。常用的处理方案有表面氧化、酸化和负载活性物质等。H.J.Joung 等^[27]将金属铂负载到 CNTs 上进行了研究,结果表明负载后的 CNTs 对二甲苯的吸附量高达 8.9 mg/g,较未负载金属的 CNTs 吸附量有所提高,在解决易聚集问题的同时还提高了 VOCs 的吸附量。

1.4 碳-硅复合材料

在对碳基载体改性的过程中,S.Tulaphol 等^[28]将含碳纳米管填充到中孔二氧化硅中,再经过碳化制备了碳-硅复合材料。通过这种方法制得的碳-硅复合材料不仅有大比表面积,还可以有效地克服 CNTs 易聚集的缺点^[29],碳-硅复合材料已经成功应用于 VOCs 吸附领域。

除了具有大比表面积外,碳-硅复合材料与碳纳米管和活性炭相比具有更高的自燃温度和更优异的吸附性能,这是其更适合于工业化的根本原因。碳-硅复合材料最大的优点是孔径可控;碳负载量决定复合材料的孔径,碳负载量越多,孔径越小。当碳质量分数低于 5% 或高于 22% 时,碳-硅复合材料中主要为中孔或微孔;当碳质量分数为 5%~22% 时,碳-硅复合材料主要为双孔结构^[30]。这种双孔结构对 VOCs 有极高的吸附能力。

碳-硅复合材料之所以能提高 VOCs 的吸附量,是因为负载后的碳减小了二氧化硅的孔径,缩短了 VOCs 分子在二氧化硅中的扩散路径,使 VOCs 分

子在吸附过程中受到的阻力变小^[31-32]。因此,碳-硅复合材料对 VOCs 分子的吸附量通常比活性炭和 CNTs 高^[33]。B.Dou 等^[31]在 25、35、45 °C 的温度下测定了碳-硅复合材料对苯的吸附量,结果苯的吸附量分别为 5.18、5.20、5.06 mmol/g,比活性炭的吸附量高约 7.5%、9.7%、15.7%。A.Mohammadi 等^[32]研究发现,在操作参数相同的条件下,碳-硅复合材料对乙苯、苯的吸附量分别为 0.48、1.10 g/g,是活性炭吸附量的 1.3 倍和 1.8 倍。

碳-硅复合材料还可以有效解决吸附剂机械强度低的缺点。B.Dou 等^[31]制备了 CNTs-SiO₂ 复合材料,并测量了材料的力学性能。结果表明,与纯 SiO₂ 气凝胶相比,CNTs-SiO₂ 复合材料的弯曲强度和断裂韧性分别提升了 65% 和 100%,解决了碳基吸附剂机械强度低的缺点。另外,AC-SiO₂ 复合材料对 VOCs 也具有较高的亲和力和快速解吸的能力。AC-SiO₂ 复合材料对苯的吸附量比 AC 高 15.8%;由于 AC-SiO₂ 复合材料具有开放的中孔结构,通过吹扫后解吸 VOCs 的速度也明显快于 AC。

碳-硅复合材料在保留碳基吸附剂大比表面积的同时,还有良好的循环再生性能,这是因为 AC-SiO₂ 复合材料对 VOCs 具有较高的亲和力和快速解吸的能力。同时,由于 AC-SiO₂ 复合材料具有开放的中孔结构,通过吹扫后解吸 VOCs 的速度也明显快于 AC。A.Mohammadi 等^[32]通过溶剂萃取的方式对碳-硅复合材料进行再生,经过 17 次循环使用仍不影响其对苯的最大吸附量。碳基吸附剂性质对比见表 1。

表 1 碳基吸附剂性质对比

吸附剂	吸附机理	亲/疏水性	优点
活性炭材料	物理吸附	疏水	便于获取
生物质材料	多种吸附机理共存	与热解温度有关	造价低
碳纳米管	物理吸附及化学吸附	亲水	吸附数量级高于其他吸附剂
碳-硅复合材料	物理吸附	疏水	可循环使用

2 影响 VOCs 吸附的因素

碳基吸附剂对 VOCs 的吸附性能受很多因素的影响,包括吸附剂的结构参数(比表面积、孔径、表面官能团)、VOCs 气体的分子性质(极性、沸点)和实验操作参数(水蒸气含量、反应温度)等。

2.1 吸附剂结构参数

2.1.1 比表面积 一般情况下,对于碳基吸附剂来说,更大的比表面积意味着吸附剂对 VOCs 有更强的处理能力。D.Das 等^[34]研究发现,在活性炭吸附甲苯的过程中,甲苯在大比表面积吸附剂(1 700 m²/g)上的穿透时间是小比表面积(1 000 m²/g)的 4

倍。Y.H.Shih 等^[23]测定了不同温度、不同比表面积下两种 CNTs 对三氯乙烯、苯、正己烷和丙酮的吸附系数。结果表明,比表面积增加 5%,吸附系数提高 2~8 倍。但是,有关比表面积对吸附量的影响不是绝对的。R.R.Gil 等^[35]研究发现,甲苯在比表面积为 798 m²/g 的活性炭上的吸附量为 656 mg/g,而在比表面积为 2 719 m²/g 的活性炭上的吸附量为 346 mg/g,约降低了 47.2%。

2.1.2 孔径 碳基材料的孔径可分为微孔(孔径 ≤ 2 nm)、中孔(2 nm < 孔径 < 50 nm)和大孔(孔径 ≥ 50 nm)。孔径对 VOCs 吸附量的影响较为复

杂,主要是因为孔径对吸附量的影响是微孔和中孔综合作用的结果:一方面,VOCs分子主要被吸附在碳基材料的微孔处,但微孔会增大扩散阻力,降低吸附效率;另一方面,少部分VOCs分子会被吸附在中孔处,但中孔可以增强VOCs分子在吸附剂内的扩散速率,大大缩短吸附时间^[24]。

Q.Qian等^[36]研究发现,氯甲烷和碘甲烷在活性炭上的吸附量与微孔的容积非常接近,表明VOCs分子主要吸附在微孔处。J.H.Tsai等^[37]研究了VOCs分子在生物质碳纤维(孔径1.7 nm)、活性炭(孔径2.1 nm)和生物炭(孔径2.7 nm)上的扩散系数。结果表明,生物炭上的扩散系数最高,为 10^{-4} m²/s;生物质碳纤维的扩散速率最低,为 10^{-8} m²/s。G.Wang等^[38]也发现,VOCs在中孔活性炭上的扩散速率几乎是微孔活性炭上扩散速率的2倍。

孔径与VOCs分子大小越相近,吸附剂的吸附能力越强^[39-40]。H.J.Joung等^[27]研究了负载金属铂的CNTs对苯、甲苯、乙苯和邻二甲苯的吸附性能,结果表明,甲苯、乙苯和邻二甲苯的穿透时间分别为45、65、85 min;CNTs对与其孔径最接近的邻二甲苯的吸附量最高,为8.9 mg/g。K.J.Kim等^[41]的研究表明,随着孔径的减小,碳基吸附剂对小分子VOCs(苯、甲苯)的吸附量增加,而对大分子VOCs(丁酮)的吸附量降低。

2.1.3 表面官能团 碳基吸附剂的表面官能团决定吸附剂对VOCs的化学吸附,碳基载体的种类和改性方法决定表面官能团的化学性质^[42-44]。含氧官能团及含氮官能团对吸附量影响最为显著。

含氮官能团主要通过铵与硝酸引入,含氧官能团主要通过酸改性与臭氧改性引入。含氧官能团越多,碳基吸附剂对亲水性VOCs的吸附能力越强;含氧官能团越少,碳基吸附剂对疏水性VOCs的吸附能力越强^[45]。K.J.Kim等^[41]研究发现,活性炭经过磷酸改性后,表面存在更多的含氧官能团,提高了对亲水性气体分子(甲醇、乙醇和异丙醇)的吸附能力,其吸附量分别提高了6.4%、16.5%、20.7%。

含氧官能团抑制碳基吸附剂对疏水性VOCs吸附的原因:含氧官能团阻碍VOCs与碳基吸附剂上含 π 电子区域的相互作用^[46]。热处理与碱改性是去除含氧官能团的主要方法。J.Jaramillo等^[46]研究发现,碳载体表面的羧基在150~300℃分解;羟基和羰基在500~900℃分解,从而减少吸附剂表面含氧官能团含量。L.Li等^[42]指出,利用氨水改性后的活性炭对邻二甲苯的吸附能力增强了26.5%,说明碱改性能有效去除吸附剂表面含氧官能团,进而增强其对疏水性VOCs的吸附能力。

2.2 VOCs气体分子性质

2.2.1 分子极性 碳基吸附剂通常会表现出强极性或不显极性。因此,在分析碳基吸附剂对VOCs分子的作用时,需要分析VOCs分子极性是否与吸附剂表面极性相匹配。总体来讲,表面含有极性基团更便于吸附极性VOCs分子;表面不含极性基团更便于吸附非极性VOCs分子。这是因为吸附剂和VOCs之间存在偶极-偶极之间的相互作用,使吸附剂更容易吸附与其极性相近的VOCs^[47-50]。Q.Qian等^[36]研究发现,在20℃的温度下,极性活性炭微球对极性二氯甲烷和碘甲烷的吸附量为0.856 mL/g和0.880 mL/g,约为对非极性三氯甲烷和甲烷吸附量的1.5倍。

R.R.Bansode等^[51]发现,未改性的活性炭对非极性苯和四氯化碳的吸附能力更强,要高于其对极性VOCs的吸附能力。J.H.Tsai等^[37]发现,含有非极性C=C的活性炭对非极性三氯甲烷的吸附量为146 mg/g,而对极性内酯基团的吸附量仅为74 mg/g,约为非极性分子吸附量的1/2。

此外,采用酸改性的方法可使碳基吸附剂呈现强极性。经过硝酸改性后的珠状活性炭在五次循环使用后,吸附量仍比未经改性的活性炭高14.0%^[32]。

2.2.2 沸点 VOCs沸点主要影响碳基吸附剂对VOCs分子的物理吸附和解吸过程。在物理吸附过程中,碳基吸附剂通常会先吸附高沸点的VOCs分子,然后吸附低沸点的VOCs分子^[52-53]。这是因为碳基吸附剂与高沸点分子之间有更强的范德华力,有利于对VOCs分子的物理吸附^[54]。

S.Giraudet等^[53]比较了活性炭对二氯甲烷(沸点313.2℃)、乙硫醇(沸点308.2℃)和硅氧烷(沸点448.9℃)的吸附性能。结果发现,活性炭对硅氧烷的吸附量为1.23 mol/kg,明显高于二氯甲烷(0.21 mol/kg)和乙硫醇(0.18 mol/kg)。B.Dou等^[31]研究了7种VOCs在活性炭上的吸附,并得出了VOCs沸点与吸附量之间的经验公式,由此可以看出,沸点每上升15℃,吸附量增加15 mg/g左右。

VOCs分子沸点对分子的解吸过程也有较大影响。M.J.Lashaki等^[55]发现,在活性炭解吸的过程中,高沸点的VOCs分子比低沸点的VOCs分子需要更高的解吸温度。S.Giraudet等^[53]研究了不同沸点的VOCs气体在活性炭纤维上的解吸,研究表明,低沸点的甲烷、二氯甲烷和异丙醇在147℃时被完全解吸,而相同条件下高沸点的硅氧烷则是被部分解吸。

2.3 实验操作参数

2.3.1 水蒸气含量 水蒸气含量对吸附的影响机制较为复杂,尚未得到明确的机理解释。M.M.

Dubinin 等^[56-57]的研究表明,在吸附的过程中,碳基吸附剂对水分子的吸附量呈 S 型,VOCs 携带的水分子先被吸附在碳基吸附剂表面的官能团上,然后碳基吸附剂通过氢键吸附更多的水分子;最后,随着水蒸气压力的增加形成水簇,从而在碳基吸附剂的孔隙内进行毛细冷凝。在此状态下,水分子位于碳基吸附剂对 VOCs 分子的吸附位置,这对吸附是不利的。

也有研究指出,在吸附过程中,大部分水分子会被吸附在吸附剂的中孔处,从而对 VOCs 的吸附造成影响。T.Yamamoto 等^[58]比较了水分子在不同孔径吸附剂上的填充系数。结果发现,吸附剂的孔径越大,水分子的填充系数越低,说明水分子不易被吸附在大孔径处,所以水分子的存在会降低小孔径碳基吸附剂对 VOCs 分子的吸附量。

2.3.2 吸附温度 总体而言,吸附温度越高,碳基吸附剂对 VOCs 的吸附量越低。VOCs 分子在碳基吸附剂内部的扩散速度会随着吸附温度的升高而变快,VOCs 分子在吸附剂内部的穿透时间会降低,不利于碳基吸附剂对 VOCs 的吸附^[59-60]。

Q.Qian 等^[36]研究发现,当温度从 20.0 °C 升高至 60.0 °C 时,活性炭对二氯甲烷和碘甲烷的吸附量分别降低 46.2% 和 47.4%,平均每 10.0 °C 降低 11.0% 左右。J.H.Tsai 等^[37]研究发现,当温度从 30.0 °C 升高至 80.0 °C 时,活性炭和 CNTs 对氯仿的吸附量分别降低了 67.0% 和 74.0%,平均每 10.0 °C 降低 14.0% 左右。G.Wang 等^[38]研究发现,当温度为 45.0 °C 时,环己烷和己烷的扩散速度大于 5.0 °C 和

25.0 °C 时的速度,不利于吸附。

但是,在一些特殊情况下升高吸附温度却可以增强碳基吸附剂对部分 VOCs 的吸附效果。Y.C. Chiang 等^[61]在 0~80 °C 的温度下研究了活性炭对四氯化碳、三氯甲烷、二氯甲烷和苯的吸附。结果表明,当吸附温度为 35~45 °C 时,活性炭对苯的吸附量随着温度的升高而升高。这是因为苯的横截面积为 0.43 nm²,并不容易进入微孔,升高温度有助于苯分子进入微孔狭窄的入口,从而提高吸附量。

3 结论与展望

针对主流的碳基材料(活性炭、生物质碳、碳纳米管和碳-硅复合材料),本文分别从碳基吸附剂的结构参数、VOCs 气体分子性质和实验操作参数等三个方面,对碳基材料的 VOCs 吸附性能进行了综述。碳基吸附剂对 VOCs 的吸附研究已经取得了很大的进展,但结合工业推广需要从以下几个方面进行研究。

(1) 为降低生产成本,提高经济效益,碳基吸附剂的循环再生性能将是主要研究方向,可以多次循环使用的碳-硅复合材料将是碳基吸附剂的发展重点。

(2) 增加碳基吸附剂对低沸点 VOCs 的吸附量,降低对高沸点 VOCs 的解吸难度,并提高碳基吸附剂对极性不匹配 VOCs 的吸附能力。

(3) 提高碳基吸附剂在高温和潮湿环境下对 VOCs 的吸附能力。

参 考 文 献

- [1] 陈宇,吴青,代小丽,等.重质油炼化污水生化处理出水的污染特征分析[J].石油化工高等学校学报,2015,28(2):7-12.
- [2] 封瑞江,刘利超,李钰,等.SiO₂负载 Keggin 型磷钼钨杂多催化剂制备及其降解有机染料性能研究[J].辽宁石油化工大学学报,2015,35(5):22-26.
- [3] 崔金久.臭氧协同催化剂处理炼油废水实验研究[J].石油化工高等学校学报,2012,25(2):24-28.
- [4] Das D, Gaur V, Verma N. Removal of volatile organic compound by activated carbon fiber[J]. Carbon, 2004, 42(14):2949-2962.
- [5] Qian Q, Gong C, Zhang Z, et al. Removal of VOCs by activated carbon microspheres derived from polymer: A comparative study[J]. Adsorption, 2015, 21(4):333-341.
- [6] Palmer P I, Shaw S L. Quantifying global marine isoprene fluxes using MODIS chlorophyll observations[J]. Geophysical Research Letters, 2005, 32(9):L09805.
- [7] Foo K Y, Hameed B H. An overview of landfill leachate treatment via activated carbon adsorption process[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 171(1/2/3):54-60.
- [8] Zhao X S, Ma Q, Lu G Q. VOC removal: Comparison of MCM-41 with hydrophobic zeolites and activated carbon[J]. Energy & Fuels, 1998, 12(6):1051-1054.
- [9] Gaunt J L, Lehmann J. Energy balance and emissions associated with biochar sequestration and pyrolysis bioenergy production[J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(11):4152-4158.
- [10] Ding Z, Wan Y, Hu X, et al. Sorption of lead and methylene blue onto hickory biochars from different pyrolysis temperatures: Importance of physicochemical properties[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2016, 37:261-267.
- [11] Sun Y, Gao B, Yao Y, et al. Effects of feedstock type, production method, and pyrolysis temperature on biochar and hydrochar properties[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 240:574-578.

- [12] Abe M, Kawashima K, Kozawa K, et al. Amination of activated carbon and adsorption characteristics of its aminated surface [J]. *Langmuir*, 2000, 16(11): 5059-5063.
- [13] Chen B, Zhou D, Zhu L. Transitional adsorption and partition of nonpolar and polar aromatic contaminants by biochars of pine needles with different pyrolytic temperatures [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(14): 5137-5143.
- [14] Liu J. 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.
- [15] Wang S, Sun H, Ang H M, et al. Adsorptive remediation of environmental pollutants using novel graphene-based nanomaterials [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 226: 336-347.
- [16] Ahmad M, Rajapaksha A U, Lim J E, et al. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review [J]. *Chemosphere*, 2014, 99: 19-33.
- [17] Gupta V K, Kumar R, Nayak A, et al. Adsorptive removal of dyes from aqueous solution onto carbon nanotubes: A review [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2013, 193: 24-34.
- [18] Carrott P J M, Carrott M M L R. Lignin-from natural adsorbent to activated carbon: A review [J]. *Bioresource Technology*, 2007, 98(12): 2301-2312.
- [19] Kondratyuk P, Yates J T. Desorption kinetic detection of different adsorption sites on opened carbon single walled nanotubes: The adsorption of n-nonane and CCl_4 [J]. *Chemical Physics Letters*, 2005, 410(4/5/6): 324-329.
- [20] Crespo D, Yang R T. Adsorption of organic vapors on single-walled carbon nanotubes [J]. *Industrial & Engineering Chemistry research*, 2006, 45(16): 5524-5530.
- [21] Yin C Y, Aroua M K, Daud W M A W. Review of modifications of activated carbon for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions [J]. *Separation and Purification Technology*, 2007, 52(3): 403-415.
- [22] Hilding J M, Grulke E A. Heat of adsorption of butane on multiwalled carbon nanotubes [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108(36): 13688-13695.
- [23] Shih Y H, Li M. Adsorption of selected volatile organic vapors on multiwall carbon nanotubes [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 154(1/2/3): 21-28.
- [24] Chen W, Duan L, Zhu D. Adsorption of polar and nonpolar organic chemicals to carbon nanotubes [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(24): 8295-8300.
- [25] Agnihotri S, Zheng Y, Mota J P B, et al. Practical modeling of heterogeneous bundles of single-walled carbon nanotubes for adsorption applications: Estimating the fraction of open-ended nanotubes in samples [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(37): 13747-13755.
- [26] Rafique M M A, Iqbal J. Production of carbon nanotubes by different routes-a review [J]. *Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences*, 2011, 1(2): 29-34.
- [27] Joung H J, Kim J H, Oh J S, et al. Catalytic oxidation of VOCs over CNT-supported platinum nanoparticles [J]. *Applied Surface Science*, 2014, 290: 267-273.
- [28] Tulaphol S, Bunsan S, Kanchanatip E, et al. Influence of chlorine substitution on adsorption of gaseous chlorinated phenolics on multi-walled carbon nanotubes embedded in SiO_2 [J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2016, 13(6): 1465-1474.
- [29] 高濂, 刘阳桥. 碳纳米管的分散及表面改性 [J]. *硅酸盐通报*, 2005(5): 114-119.
- [30] 李媛媛, 陈桐, 杨丹, 等. 纳米氧化硅/活性炭复合材料的制备及吸附性能研究 [J]. *化工新型材料*, 2015, 43(2): 138-140.
- [31] Dou B, Li J, Wang Y, et al. Adsorption and desorption performance of benzene over hierarchically structured carbon-silica aerogel composites [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 196: 194-200.
- [32] Mohammadi A, Moghaddas J. Synthesis, adsorption and regeneration of nanoporous silica aerogel and silica aerogel-activated carbon composites [J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2015, 94: 475-484.
- [33] Hasegawa T, Mukai S R, Shirato Y, et al. Preparation of carbon gel microspheres containing silicon powder for lithium ion battery anodes [J]. *Carbon*, 2004, 42(12/13): 2573-2579.
- [34] Das D, Gaur V, Verma N. Removal of volatile organic compound by activated carbon fiber [J]. *Carbon*, 2004, 42(14): 2949-2962.
- [35] Gil R R, Ruiz B, Lozano M S, et al. VOCs removal by adsorption onto activated carbons from biocollagenic wastes of vegetable tanning [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 245(6): 80-88.
- [36] Qian Q, Gong C, Zhang Z, et al. Removal of VOCs by activated carbon microspheres derived from polymer: A comparative study [J]. *Adsorption-journal of the International Adsorption Society*, 2015, 21(4): 333-341.
- [37] Tsai J H, Chiang H M, Huang G Y, et al. Adsorption characteristics of acetone, chloroform and acetonitrile on sludge-derived adsorbent, commercial granular activated carbon and activated carbon fibers [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 154(1): 1183-1191.

- [38] Wang G, Dou B, Zhang Z, et al. Adsorption of benzene, cyclohexane and hexane on ordered mesoporous carbon[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2015, 30: 65-73.
- [39] Carrasco-Marín F, Domingo-García M, Fernández-Morales I, et al. Dynamic adsorption of methyl iodide on activated carbons[J]. *Carbon*, 1991, 29(4/5): 629-634.
- [40] Koresh J E, Soffer A, Tobias H. The effect of surface polarity and pore dimension on the adsorption of polar molecules on activated carbon cloth[J]. *Carbon*, 1985, 23(5): 571-577.
- [41] Kim K J, Kang C S, You Y J, et al. Adsorption-desorption characteristics of VOCs over impregnated activated carbons[J]. *Catalysis Today*, 2006, 111(3): 223-228.
- [42] Li L, Liu S, Liu J. 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.
- [43] Chiang H L, Huang C P, Chiang P C. The surface characteristics of activated carbon as affected by ozone and alkaline treatment[J]. *Chemosphere*, 2002, 47(3): 257-265.
- [44] Chiang H L, Chiang P C, Huang C P. Ozonation of activated carbon and its effects on the adsorption of VOCs exemplified by methylethylketone and benzene[J]. *Chemosphere*, 2002, 47(3): 267-275.
- [45] Lillo - Ródenas M A, Cazorla - Amorós D, Linares - Solano A. Behaviour of activated carbons with different pore size distributions and surface oxygen groups for benzene and toluene adsorption at low concentrations[J]. *Carbon*, 2005, 43(8): 1758-1767.
- [46] Jaramillo J, Ivarez P M, Gómez-Serrano V. Preparation and ozone-surface modification of activated carbon. Thermal stability of oxygen surface groups[J]. *Applied Surface Science*, 2010, 256(17): 5232-5236.
- [47] Yang R T. *Adsorbents: Fundamentals and applications*[M]. New Jersey: A John Wiley & Sons, Inc., Publication, 2003.
- [48] Zhu L, Li X, Feng X, et al. Synthesis and characterization of mesoporous graphite carbon, and adsorption performance for benzene[J]. *Journal of Porous Materials*, 2016, 23(4): 957-965.
- [49] Díaz E, Ordóñez S, Vega A, et al. Comparison of adsorption properties of a chemically activated and a steam-activated carbon, using inverse gas chromatography[J]. *Microporous & Mesoporous Materials*, 2005, 82(1): 173-181.
- [50] Zhu M, Tong Z, Zhao Z, et al. A microporous graphitized biocarbon with high adsorption capacity toward benzene volatile organic compounds (VOCs) from humid air at ultralow pressures[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55(13): 3765-3774.
- [51] Bansode R R, Losso J N, Marshall W E, et al. Adsorption of volatile organic compounds by pecan shell- and almond shell-based granular activated carbons[J]. *Bioresour Technology*, 2003, 90(2): 175-184.
- [52] Wang H, Lashaki M J, Fayaz M, et al. Adsorption and desorption of mixtures of organic vapors on beaded activated carbon[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(15): 8341-8350.
- [53] Giraudet S, Boulinguez B, Cloirec P L. Adsorption and electrothermal desorption of volatile organic compounds and Siloxanes onto an activated Carbon fiber cloth for biogas purification[J]. *Energy & Fuels*, 2014, 28(6): 3924-3932.
- [54] Guo Y, Li Y, Zhu T, et al. Effects of concentration and adsorption product on the adsorption of SO₂ and NO on Activated Carbon[J]. *Energy & Fuels*, 2013, 27(1): 360-366.
- [55] Lashaki M J, Fayaz M, Wang H H, et al. Effect of adsorption and regeneration temperature on irreversible adsorption of organic vapors on beaded activated carbon[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(7): 4083-4090.
- [56] Dubinin M M. Water vapor adsorption and the microporous structures of carbonaceous adsorbents[J]. *Carbon*, 1980, 18(5): 355-364.
- [57] Dubinin M M, Serpinsky V V. Isotherm equation for water vapor adsorption by microporous carbonaceous adsorbents[J]. *Carbon*, 1981, 19(5): 402-403.
- [58] Yamamoto T, Kataoka S, Ohmori T. Characterization of carbon cryogel microspheres as adsorbents for VOC[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 177(1/2/3): 331-335.
- [59] Mao H, Huang R, Hashisho Z, et al. Adsorption of toluene and acetone vapors on microwave-prepared activated carbon from agricultural residues: Isotherms, kinetics, and thermodynamics studies[J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2015, 42(4): 1-13.
- [60] Ramirez D, Sullivan P D, Rood M J, et al. Equilibrium adsorption of phenol, tire, and coal-derived activated carbons for organic vapors[J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2004, 130(3): 231-241.
- [61] Chiang Y C, Chiang P C, Huang C P. Effects of pore structure and temperature on VOC adsorption on activated carbon[J]. *Carbon*, 2001, 39(4): 523-534.