



文章栏目：研究综述

DOI 10.12030/j.cjee.202011052

中图分类号 X511

文献标识码 A

党小庆, 王琪, 曹利, 等. 吸附法净化工业 VOCs 的研究进展[J]. 环境工程学报, 2021, 15(11): 3479-3492.

DANG Xiaoqing, WANG Qi, CAO Li, et al. Research progress on purification of VOCs in industrial gas by adsorption[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(11): 3479-3492.

吸附法净化工业 VOCs 的研究进展

党小庆, 王琪, 曹利[✉], 李世杰, 于欣, 郑华春, 刘霞

西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 陕西省环境工程重点实验室, 西安 710055

第一作者: 党小庆 (1964—), 男, 博士, 教授。研究方向: 大气污染物控制。E-mail: dangxq@163.com

✉通信作者: 曹利 (1976—), 女, 博士, 讲师。研究方向: 大气污染物控制。E-mail: caoli@xauat.edu.cn

摘 要 挥发性有机化合物 (VOCs) 是大气中 PM_{2.5} 及 O₃ 的关键前体物, 大多易燃易爆, 部分属有毒有害物质, 会造成大气环境污染, 有损人群健康。吸附法因简单高效及低成本等优点被广泛应用于 VOCs 的净化。综述了工业 VOCs 的类型及特点, 分析了影响 VOCs 吸附净化效果的主要因素, 如吸附材料、吸附剂物化参数 (比表面积、孔结构、表面官能团)、吸附质特性 (分子极性、分子结构、沸点)、操作参数 (温度、湿度、VOCs 浓度) 及吸附剂再生, 并梳理了吸附法净化 VOCs 工艺应用中存在的问题, 展望了未来的研究方向, 以期为该领域的应用提供参考。

关键词 挥发性有机化合物; 吸附; 多孔材料; 改性

挥发性有机化合物 (volatile organic compounds, VOCs) 通常指在常压下沸点低于 260 °C 或室温时饱和蒸气压大于 71 Pa 的有机化合物^[1]。VOCs 除对人群健康有害之外, 也是对流层臭氧、光化学污染物和二次有机气溶胶的重要前体物^[2]。VOCs 的成分复杂, 来源广泛。根据 VOCs 化学结构的差异, 可分为烷烃类、烯烃类、卤代烃类、芳香烃类、酯类、醛类、酮类及其它有机化合物。工业生产是 VOCs 的主要人为排放源, 排放量大。据统计, 我国工业 VOCs 排放量由 1980 年的 1.15×10⁶ t 增长到 2010 年的 1.34×10⁷ t, 年均增长 8.5%^[3]; 2018 年我国工业 VOCs 排放量为 1.27×10⁷ t^[4]。2015 年, 《中华人民共和国大气污染防治法》首次将挥发性有机化合物纳入环境监管范畴; 2019 年 7 月, 生态环境部印发了《重点行业挥发性有机物综合治理方案》, 该方案要求到 2020 年完成“十三五”规划确定的 VOCs 排放总量减少 10% 的目标任务。由此可见, VOCs 减排迫在眉睫。

VOCs 去除技术可分为回收技术和销毁技术。回收技术主要通过吸收、吸附、冷凝、膜分离等物理方法, 在净化 VOCs 的同时对其进行回收; 销毁技术则是通过热催化氧化、生物降解、光催化氧化、等离子体催化等化学或生物方法, 将 VOCs 转化为 CO₂ 和 H₂O^[5]。吸附法由于具有效率高、成本低、能耗低、操作灵活等优点, 在工业 VOCs 处理中得到广泛应用。

气体吸附净化效果很大程度上取决于吸附剂的性能, 本文旨在综述工业 VOCs 的类型及特点, 主要涵盖炭基材料、分子筛、金属有机骨架等常用吸附材料的性能及应用, 并分析了影响

收稿日期: 2020-11-09; 录用日期: 2021-06-17

基金项目: 国家重点研发计划课题 (2017YFC0212204); 陕西省重点研发计划 (2018ZDCXL-SF-02-04)

VOCs 吸附过程的主要因素,并梳理了吸附法净化工业 VOCs 中存在的问题,对其未来研究方向进行了展望。

1 工业 VOCs 的类型及特点

VOCs 的成分复杂,其组成在不同时间、空间以及不同行业有很大的差异。在冬季,燃料燃烧源排放的 VOCs 比夏季贡献高;而对于生物源排放的 VOCs,则是夏季比冬季贡献更高^[6]。南方城市环境中,芳烃、烷烃、烯烃和炔烃的浓度略高于北方城市,而羰基化合物的浓度则略低于北方城市^[4]。

目前,我国 VOCs 的重点排放源有石化行业、化工行业、工业涂装、包装印刷、油品储运等,部分重点行业主要污染物构成见表 1。由表 1 可知,不同行业有机废气特性不同、成分复杂,主要包括烷烃、烯烃、芳香烃、醇类、醛类、酮类等物质。其中,大多数的碳氢化合物属于非极性或弱极性 VOCs,而含氧类 VOCs(醇、醛、酮、酯类)则大多属于极性 VOCs。因此,在以吸附法去除 VOCs 时,应根据具体行业 VOCs 的排放特征选择合适的吸附材料。

表 1 重点行业主要排放的 VOCs 种类
Table 1 Types of VOCs mainly emitted by the key industries

重点行业	具体生产流程	VOCs 种类
石化行业	原油加工及石油制品制造、有机化学原料制造、初级形态塑料及合成树脂制造、合成橡胶制造、合成纤维单(聚合)体制造等	丁烷、戊烷、乙醇、苯、甲苯、二甲苯 ^[7]
化工行业	石油、煤炭及其他燃料加工业、化学原料和化学制品制造、专项化学品制造:含氧 VOCs、芳香烃 ^[8] ;化学医药制造:苯类、醇类、酮类、醚类化合物 ^[9]	
工业涂装	汽车制造、船舶制造等运输设备制造、家具制造、卷材制造、金属制品、通用设备制造、专用设备制造等	汽车零配件涂装:芳香烃、含氧 VOCs ^[10] ;机械和船舶制造:甲醛和乙醛、烯烃、芳烃及烷烃 ^[11]
包装印刷	塑料软包装印刷、彩盒印刷、印铁制罐、标签印刷	凸版印刷:苯、甲苯 ^[12] ;胶印和凹版印刷:乙酸乙酯、异丙醇 ^[12] ;柔印:乙醇、乙酸乙酯 ^[13]

2 VOCs 吸附材料的类型及其吸附机理

吸附剂的选择对 VOCs 的吸附过程及效果至关重要。工业使用的吸附材料通常要求具有大的比表面积、孔隙率和吸附容量,对不同的气体吸附要有选择性,且易再生、有较高的机械强度和热稳定性。目前,研究和应用的吸附材料主要有炭基材料、分子筛及金属有机骨架,常见吸附剂对 VOCs 的吸附应用见表 2。

表 2 VOCs 净化中常见的吸附剂及其性能
Table 2 Application of adsorbents for purification of VOCs

吸附剂种类	吸附质	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔隙体积/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	吸附量/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	参考文献
活性炭	甲苯、Cl-VOCs、乙苯、对二甲苯	478~3 167	0.41~1.75	170~737	[14~17]
活性炭纤维	甲苯、异丙醇、乙酸乙酯、丙酮、甲醛	810~1 400	0.36~0.92	84~221	[19~20,22]
生物炭	苯、甲苯、丙酮、环己烷、甲苯	448~639	—	5.58~236.36	[23~25]
石墨烯	苯、甲苯	106~2 630	—	216~304	[29]
分子筛	甲苯、苯、甲醇、正己烷	510~1 769	0.24~1.22	56.6~142	[37~38]
金属有机骨架	苯、甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、乙苯、丙酮、 CH_2Cl_2 、 CHCl_3	1 140~4 293	0.64~2.42	240~1 375	[18,40~43]

2.1 炭基材料

1) 活性炭。作为常用的吸附材料, 活性炭具有较大的比表面积和吸附容量, 良好的机械强度、化学稳定性及热稳定性。根据形态不同, 活性炭可分为颗粒状活性炭、蜂窝状活性炭和粉状活性炭。活性炭可由富含碳元素的原料经活碳化工艺制备, 如木质活性炭(以木屑、木炭、稻壳等为原料)、果壳活性炭(以椰壳、杏核等为原料)、矿物质活性炭(以各种煤和石油及其加工产物为原料)。赵文峰等^[14]以小麦秸秆为原材料, 以 ZnCl_2 为活化剂, 采用微波加热辐照法制备的活性炭, 其比表面积为 $1\,230\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 将其与商品活性炭共同用于甲苯动态吸附的对比实验。结果表明, 二者单位面积对甲苯的吸附量分别为 $0.267\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ 和 $0.276\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$, 吸附性能相当。HSU 等^[15]利用麻疯树种子制备的活性炭, 其表面积为 $1\,758\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 平均孔径为 2.339 nm , 平均孔体积为 $0.923\,8\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$, 对氯化挥发性有机物(四氯化碳、氯仿、二氯甲烷、四氯乙烯、三氯乙烯和氯苯)吸附效果较好, 且吸附量随氯原子数的增加而增加。BEDANE 等^[16]利用 ZnCl_2 化学活化制得的花生壳活性炭, 其比表面积可达 $1\,025\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 对乙苯、甲苯、对二甲苯均具有高吸附能力, 吸附量分别为 3.2 、 4.0 、 $3.0\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 。ZHU 等^[17]以玉米芯废料为原料, 采用 ZnCl_2 为活化剂, 发现在 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 下炭化 1.0 h , 浸渍比为 1.0 时制备的活性炭, 对甲苯表现出最好的吸附性能 ($414.6\pm 13.0\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$)。

活性炭因具有发达的孔结构, 比表面积可高达 $1\,000\sim 3\,000\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 对 VOCs 吸附效果好, 对污染物的吸附量通常为 $170\sim 737\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[18]。活性炭吸附容量主要取决于其物理化学性质, 如比表面积、孔结构、表面官能团等。常温下通常发生物理吸附, 基于微孔填充理论, 具有大的比表面积、丰富孔结构的活性炭对 VOCs 具有良好的吸附性能; 但活性炭是非极性吸附剂, 故对非极性 VOCs 的吸附效果较好; 对于极性 VOCs, 需在活性炭表面的添加极性官能团以增强其对极性 VOCs 的吸附效果。活性炭在吸附过程中存在的主要缺点有炭损耗大、热稳定性差、易燃易爆等。

2) 活性炭纤维。活性炭纤维(activated carbon fiber, ACF)是一种新型的纤维状含碳材料。ACF 是在 $700\sim 1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度下, 在蒸汽或二氧化碳的气氛中, 通过炭化和活化有机纤维(如聚丙烯腈纤维、纤维素纤维、酚醛树脂纤维、沥青纤维等)制备而成的。与活性炭相比, ACF 具有更优异的孔结构特性, 如比表面积大、微孔结构发达(微孔体积占孔总体积的 90% 以上, 孔径分布较窄, 为 $0.1\sim 1\text{ nm}$)^[19]、吸脱附性能好、阻力小等优点, 且可根据需求制成毡状、布状等。由于 ACF 具有天然疏水性, 因此较容易吸附非极性和弱极性分子, 而不易吸附极性分子。赵海洋等^[20]选用 3 种 ACF 作为吸附剂, 其比表面积为 $732\sim 1\,011\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 其对甲苯、乙酸乙酯、异丙醇和丙酮均表现出良好的吸附效果; 其中, 由于甲苯的沸点高且分子直径较大, 与 ACF 的孔壁叠加效应更加明显, 因而对甲苯的吸附性能最好, 吸附容量为 $150\sim 220\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。周平等^[21]研究了活性炭纤维网与活性炭纤维布对乙酸乙酯的吸附效果, 其微孔容积均在 $0.3\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 以上, 比表面积大于 $1\,000\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 对乙酸乙酯的动态饱和吸附容量为 $58\sim 75\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, 且活性炭纤维网床层阻力比活性炭纤维布床层阻力小得多。

与活性炭相比, 活性炭纤维易于再生, 可用热蒸汽或热空气再生, 再生速率快, 数分钟即可。再生后碘吸附值等指标变化小, 表明其重复使用性能好, 安全性高。活性炭纤维在 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 以下不存在燃烧的可能性, 但活性炭纤维价格较活性炭昂贵。

3) 生物炭。生物炭通常是通过原料生物质的缓慢热解合成的, 相对于活性炭, 其制取温度低, 含有更多的 O、H、N 元素, 具有更为丰富的官能团, 如羧基、内酯型羧基、酚羟基和羰基等含氧官能团, 表现出良好的吸附性能^[23]。未经处理的生物炭孔隙结构通常不发达, 但通过物理或化学改性可加以改善, 满足特定 VOCs 的吸附。CREAMER 等^[24]以竹子、甘蔗渣、巴西胡椒木、甜菜尾渣、山核桃木等 5 种常用生物质为原料制备了生物炭, 发现它们对气体中的丙酮、环己烷、甲苯吸附容量为 $5.58\sim 91.2\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。李桥等^[25]以 365 nm 紫外光辐照对椰壳生物炭进行了改性并用于

对苯和甲苯的吸附,结果表明,紫外辐照增大了生物炭表面含氧官能团的含量和比表面积,改性后其对苯和甲苯的饱和吸附量分别由 $7.27 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $7.98 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 提升至 $122.80 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $236.36 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

4) 石墨烯。石墨烯是以蜂窝状排列的一层碳原子,可通过剥离法、热化学气相沉积法、等离子体增强化学气相沉积法等方法制备^[26],其导电性好、比表面积大、机械强度高,是一种新型的 VOCs 净化吸附剂。根据不同 VOCs 的特性,可制备氧化石墨烯 (graphene oxide, GO) 和还原石墨烯 (reduced graphene oxide, rGO),以增加含氧官能团或彻底除去含氧官能团以达到良好的吸附性能。王喆^[27]采用 Hummers 法制备的石墨烯,比表面积为 $106 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,对甲苯的平衡吸附量随着甲苯初始吸附浓度增加逐渐增大。LIM 等^[28]采用 Hummers 法制备了具有介孔结构的热膨胀石墨烯 (thermally expanded graphene powder, TEGP),相比于 GO,比表面积增大,TEGP 的氧官能团从 62.7% 减少到 26.7%,对苯和甲苯的吸附可达 90% 以上,优于 GO(33.3%),并且其可重复利用率高达 91%。YU 等^[29]采用改进的 Hummers 法制备了 GO 和 rGO,由于 rGO 层间距较小,比表面积 ($292.6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) 大于 GO($236.4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$),因此,对苯和甲苯的吸附效果均优于 GO。

5) 碳纳米管。碳纳米管 (carbon nanotube, CNT) 是由石墨烯片卷曲而成的无缝管状结构,可分为单壁碳纳米管和多壁碳纳米管。作为一种性能较好的吸附材料,碳纳米管具有多孔性好、中空性好、比表面积较大、表面官能团多及表面疏水性好等优点。CNT 比表面积约 $(290 \pm 170) \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,略小于活性炭比表面积。然而,CNT 对有机物的吸附效果与活性炭相当甚至高于活性炭^[30]。SHIH 等^[31]发现,碳纳米管对低质量浓度 ($1.50 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$) 室内甲醛的吸附量为 $62.49 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,碳纳米管与 VOCs 间的相互作用较强,表现出良好的性能。BANG 等^[32]用化学气相沉积法合成了碳纳米管海绵,发现疏水性的三维互联碳纳米管能通过与苯环的强 π - π 相互作用处理大量芳香族 VOCs。有研究表明,尽管成束碳纳米管的管间隙、管束表面相邻管间的凹槽均可作为有效的吸附位点^[33],但 VOCs 在 CNT 上的吸附主要发生在外表面和内表面。通常,非极性 VOCs 的吸附是物理吸附控制过程,而极性 VOCs 的吸附则还存在化学作用的参与^[1]。

2.2 分子筛

分子筛是一类重要的无机微孔材料,是一种具有立方晶格的硅铝酸盐化合物。由于分子筛骨架中 Al^{3+} 的存在而使其带负电荷,为保持电中性,骨架的空隙中必须存在补偿电荷的阳离子,而这些阳离子作为作用点,对极性分子具有亲和性^[34];同时,分子筛还具有均匀的微孔结构,因此可把极性程度不同、饱和程度不同、分子大小不同及沸点不同的分子分离开,故可实现有机物的分离。根据孔径的不同,主要分为微孔 (X 型、Y 型、 β 型、MFI 型等) 和介孔 (MCM 型、SBA 型、KIT 型等) 分子筛。

分子筛的比表面积、孔容、硅铝比、表面官能团都会对吸附性能产生影响。一般地,比表面积越大、孔容越大,分子筛的吸附量越高^[35]。在一定湿度条件下,随着硅铝比的增加,分子筛对 VOCs 的吸附量增加,高硅分子筛可通过添加模板剂合成、无模板剂合成、脱铝改性、接枝改性等方法制备^[36]。对分子筛进行改性,可以改变其极性、调控其孔径大小、调整比表面积、改变疏水特性等,从而满足在不同应用场合的需求。张媛媛等^[37]选取三甲基氯硅烷、甲基三甲氧基硅烷、六甲基二硅胺烷对 NaY 分子筛进行改性,研究了其在不同湿度下对甲苯的动态吸附性能;结果表明,改性后样品的静态水接触角从 0° 依次增加为 69.2° 、 45.2° 和 19.0° ,疏水性明显提高,对相对湿度 80%、初始浓度 $4500 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 的甲苯吸附量分别增加了 78%、73% 和 34%;但改性后的分子筛比表面积和孔容均明显下降。LI 等^[38]合成的具有层状结构的 ZSM-5/SBA-15 复合材料,比表面积最高可达 $794 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,疏水性明显增强,尤其是六角棱镜状的 ZSM-5/SBA-15 在潮湿条件下对甲苯穿透时间 (27.3 min) 比 ZSM-5(5.9 min) 的增加了近 4.6 倍。

微孔分子筛适合用于吸附分子尺寸较小的 VOCs 分子,介孔分子筛适合用于吸附一些大分子

VOCs, 但应该注意的是, 为了达到良好的吸附效果, 孔道尺寸设计应大于吸附质分子尺寸。针对不同的目标污染物对分子筛进行选型时, 需充分考虑污染物的物理化学性质、分子筛的结构类型、硅铝比以及疏水性能。

2.3 金属有机骨架

金属有机骨架 (metal organic framework, MOF) 是由金属离子和有机连接物组成的多孔结构, 由于其比表面积大 ($1\ 140\sim 4\ 293\ \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)、活性点位多、孔隙率高且可调, 故对不同 VOCs 的吸附均能表现出很好的特性^[39], 其对 VOCs 的吸附量可达 $240\sim 1\ 375\ \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 高于常见的碳基吸附剂。WANG 等^[40]以 MOF-199 为前驱体, 葡萄糖为碳源, KOH 为活化剂, 制备的新型多孔炭材料 MC(porous carbon materials)-500-6, 比表面积可达 $2\ 320\ \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 对苯的最大吸附量为 $12.8\ \text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$, 约为 MOF-199 的 2 倍, 体现出优异的吸附性能。孙茜^[41]研究了丙酮、苯、甲苯、乙苯、对二甲苯、邻二甲苯及间二甲苯在 MIL-101 上的吸附效果, 实验制得的 MIL-101 比表面积为 $3\ 980\ \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 对各种 VOCs 的吸附效果均优于常见的吸附剂, 其吸附量在 $720\sim 1\ 290\ \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。王铭扬等^[42]利用水热法制备了比表面积分别为 $1\ 301.8$ 、 802.9 、 $975.5\ \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 的 MIL-53(Al、Fe、Cr) 吸附剂, 发现 MIL-53(Al) 对氯代甲烷的吸附性能最好, 对 CH_2Cl_2 、 CHCl_3 的吸附量分别可达 16.88 、 $7.11\ \text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 。黄思思^[43]研究了苯和甲苯在 MOF-5 和 MIL-101 上的吸附效果, MOF-5 和 MIL-101 的比表面积分别为 770.3 、 $3\ 053.9\ \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, MIL-101 晶体颗粒对苯和甲苯均有高效快速的容量, 苯和甲苯在 MIL-101 上的平衡吸附量分别为 16.3 、 $11.0\ \text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$, 并且通过程序升温脱附曲线发现它能使甲苯较容易脱附, 是一种很有前景的 VOCs 吸附材料。

然而, MOF 的水稳定性差, 在其实际应用中应特别关注湿度的影响。由于水蒸气不仅破坏 MOF 骨架结构、降低其比表面积、缩小孔径孔容, 还会同吸附质形成竞争吸附, 使 MOF 的吸附量骤减。水在 MOFs 上的吸附主要通过 3 种方式: 开放金属位点上化学吸附、层或团簇形式的物理吸附、毛细管冷凝^[44]。暴露的金属位点数量, 以及水与金属簇的相互作用力是影响 MOFs 材料疏水性能的关键^[45]。

MOF 吸附 VOCs 过程中的主要作用包括 π - π 键作用、氢键作用、静电相互作用、酸碱作用、孔道填充吸附、阳离子- π 键作用以及疏水性作用, 但各种机理对吸附特定 VOCs 相对贡献的机理还不明确^[46]。

2.4 其他吸附材料

除了上述炭基材料、分子筛、金属有机骨架外, 近年来, 研究者们还研究了碳硅复合材料、坡缕石等矿物吸附剂、磁性纳米颗粒、多孔黏土异质结构等新型吸附材料。HAN 等^[47]制备了比表面积为 $729\ \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 的碳硅复合吸附材料, 其对二甲苯的最大吸附量为 $292\ \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 吸附性能良好, 解吸效率接近 98%。ZHANG 等^[48]研究了 3 种天然多孔矿物 (硅藻土、斜发沸石、坡缕石) 对包括醇、酯、酮、芳烃和烷烃在内的 6 种 VOCs 的吸附作用, 发现坡缕石具有较高的比表面积 ($130.2\ \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) 和孔隙体积, 对实验中 6 种 VOCs 均有较高的吸附能力。ZHANG 等^[49]发现, 硅藻土、红辉沸石及镜质凝灰岩对 2-丁氧乙醇、2-庚酮、丙酸丁酯、1,2,4-三甲苯均表现出良好的吸附性能。SAHIN 等^[50]合成了 3,4-二氨基二苯甲酮功能化的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}@\text{SiO}_2$ 磁性纳米颗粒作为纳米吸附剂, 对苯和甲苯的最大吸附容量可分别达 530.99 、 $666.00\ \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 经过 5 次吸附和解吸循环后, 对苯和甲苯的吸附量分别为初始吸附容量的 94.4% 和 95.4%。YANG 等^[51]合成了多孔黏土异质结构, 并优化了合成条件, 发现当 [有机黏土]:[十二烷基胺]:[原硅酸四乙酯]=1:1:60 时, 其对甲苯和癸烷的吸附容量分别为 122.92 、 $886.73\ \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 并证实了微孔在低浓度 VOCs 吸附中起着至关重要的作用。

3 影响各种吸附剂吸附 VOCs 性能的主要因素

3.1 吸附质的特性

1) 分子结构与大小。VOCs 分子的结构对吸附过程有着重要的影响。当 VOCs 分子尺寸大于吸附剂孔径时, 则难以进入孔中被吸附; 当 VOCs 分子尺寸与孔径近似相同时, 则吸附剂对 VOCs 的吸附作用很强; 当 VOCs 分子尺寸小于孔径时, 进入孔中的 VOCs 分子增多, 吸附量增大。VOCs 分子的形状也会影响吸附作用: 如对二甲苯的 2 个甲基以 180°角连接苯环, 直链结构使其容易进入孔内; 由于邻二甲苯和间二甲苯的 2 个甲基之间的距离大于孔隙直径, 因此不能被吸附^[52]。较大的分子尺寸容易造成更强的位阻效应, 因而不利于吸附的进行。

当吸附质的分子动力学直径处于吸附剂的有效吸附孔径时, 吸附效果最好。表 3 给出了部分 VOCs 的分子动力学直径及临界直径^[46,51-52]。因此, 针对特定的目标污染物, 可以选择具有特定孔径分布的吸附剂, 使吸附剂与目标污染物之间的匹配关系更加良好。

表 3 常见 VOCs 的分子动力学直径及临界直径
Table 3 Molecular kinetic diameter and critical diameter of common VOCs

VOCs种类	分子动力学直径/nm	临界直径/nm	VOCs种类	分子动力学直径/nm	临界直径/nm
苯	0.67	0.68	甲醇	0.43	0.44
甲苯	0.67	0.67	甲醛	0.404	—
二甲苯	0.70	0.74	丙酮	0.50	—
甲烷	0.38	0.4	乙酸乙酯	0.48	—
丙烷	0.432	0.489	正己烷	—	0.61

2) 分子极性。VOCs 的分子极性直接影响其在吸附剂上的吸附。吸附质极性的大小可用极性指数表示, 常见的 VOCs 极性指数见表 4^[53-56]。一般情况下, 极性 VOCs 倾向于吸附在含极性基团的吸附剂上, 而非极性 VOCs 则倾向于吸附在不含极性基团的吸附剂上。MENG 等^[57]发现, 木质素基活性炭纤维 (Lignin-based activated carbon fibers, LCFK) 表面主要是疏水性的, 非极性的 LCFK 对非极性甲苯的吸附量为 169.41 mg·g⁻¹, 高于其对极性的甲醇 (133.06 mg·g⁻¹) 或丙酮 (105.48 mg·g⁻¹) 的吸附量。刘寒冰等^[58]在研究聚二甲基硅氧烷 (polydimethylsiloxane, PDMS) 改性活性炭对苯、甲苯、丙酮的吸附时, 发现 PDMS 疏水涂层容易与非极性 VOCs(甲苯、苯) 分子化学键合, 不仅可增强活性炭对其吸附选择性, 同时也可提高活性炭对其饱和吸附能力, 由于改性后活性炭表面极性亲水位点减少, 因此不利于极性分子丙酮的吸附。

表 4 常见 VOCs 的极性指数

Table 4 Polarity indices of common VOCs

VOCs种类	极性指数	VOCs种类	极性指数
苯	2.7	甲醇	6.6
甲苯	2.4	异丙醇	4.3
二甲苯	2.5	丙酮	5.1
正己烷	0.06	乙酸乙酯	4.3

3) 沸点。吸附质在多孔吸附剂上的物理吸附过程类似于气液相变过程, 沸点较高的 VOCs 与吸附剂之间的分子间作用力较强, 更容易产生毛细凝聚现象, 故被优先吸附。张智等^[59]研究了椰壳、木质活性炭对不同沸点苯 (80.1 °C)、甲苯 (110.6 °C)、对二甲苯 (136.5 °C) 的吸附, 发现: 随着 VOCs 分子沸点的升高, 其饱和吸附量明显上升, 其中苯的饱和吸附量仅为对二甲苯的 17%~37%。ZHANG 等^[48]研究了硅藻土、斜发沸石及坡缕石对甲乙酮、正丁醇、乙酸正丁酯、2-庚酮、1,2,4-三甲苯及正癸烷的吸附性能, 实验结果表明, 大多数化合物的吸附量均随沸点的增加而增加, 但吸附过程同时受到 VOCs 分子结构和极性的影响。李立清等^[60]研究了甲苯、丙酮、二甲苯在活性炭

上的吸附,发现沸点高的苯、甲苯更容易在活性炭孔隙间液化或凝结,沸点与吸附量呈现较好的正相关性。在多组分吸附实验中,不同沸点的有机物会产生竞争吸附,出现高沸点组分置换低沸点组分现象,导致总吸附量降低。曹利等^[61]在研究双组分 VOCs 在椰壳活性炭的吸附实验中发现,双组分体系存在竞争吸附,高沸点组分会置换低沸点组分,表现为低沸点组分的穿透曲线上出现峰值 ($C_t/C_0 \geq 1$),且总吸附量降低。

3.2 吸附剂的特性

1) 比表面积。吸附剂的比表面积通常用 Brunauer-Emmett-Teller(BET)法计算。吸附剂表面为 VOCs 的吸附提供了场所,因此,增大吸附剂的比表面积,可增加吸附剂与 VOCs 之间的相互作用,进而提高吸附性能。XIANG 等^[62]研究了生物炭对丙酮、乙醇、甲苯的吸附性能,发现经球磨后生物炭的粒径变小,比表面积是原生生物炭的 1.4~29.1 倍,对 VOCs 的吸附能力增加了 1.3~13.0 倍。张越华^[63]比较了不同比表面积(分别为 1 000、1 300、1 500 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)的 ACF 对甲苯、二甲苯、环己烷的吸附,结果表明,比表面积为 1 500 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的 ACF 对 3 种 VOCs 的饱和吸附量相对比表面积为 1 000 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的 ACF 增加了 20% 以上。罗瑞等^[64]发现, KOH 处理后的 ACF 微孔结构发达,比表面积从 897.098 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 增加到 1 701.644 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,对甲醛的去除率从 60% 提高到了 98%。因此,比表面积是评价吸附剂性能的一个重要指标,比表面积越大,吸附剂对 VOCs 的吸附去除效果越好。

2) 孔隙结构。按照国际理论化学与应用化学学会的划分,孔径大小分为:微孔 ($d < 2 \text{ nm}$)、中孔 ($2 \text{ nm} < d < 50 \text{ nm}$) 和大孔 ($d > 50 \text{ nm}$)。对于不同的吸附材料,孔径分布有一定的差异,各孔在吸附过程中的作用也有所不同。微孔提供了主要的吸附位点,吸附作用最大,对吸附剂的吸附性能起主要作用;中孔的存在缩短了吸附时间,增强了颗粒的内扩散,能够吸附较大的分子;而大孔则为较大的 VOCs 提供了传输通道,它在比表面积中所占比例小^[1]。

吸附剂的孔道结构对吸附性能有明显的影响。有研究发现,当吸附质分子靠近吸附剂表面时,固体表面与吸附质分子间发生相互作用,而当分子位于两个表面间时(狭缝孔)可产生势能叠加,叠加的程度取决于吸附质分子与孔尺寸的相对大小^[65]。MA 等^[66]以丙酮作为吸附质,以水热法制备的氮掺杂多孔碳(nitrogen doping porous carbons, ONPCs)作为吸附剂,研究了孔结构对吸附性能的影响,由于 ONPC800 的 $V_{\text{meso}}/V_{\text{total}}$ 比率较高,更大的中孔空间可以形成多层吸附,其丙酮吸附量/比表面积的比值(0.005 8)明显大于 ONPC500、ONPC600、ONPC700。刘纪江等^[67]研究了 3 种硅胶对丙酮和乙酸乙酯的吸附特征,发现比表面积较大且具有微孔和介孔结构的 1[#]硅胶对丙酮和乙酸乙酯的饱和吸附量分别为 0.119、0.254 $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$,是只有介孔结构的 2[#]和 3[#]硅胶的 1.5 倍左右。TANG 等^[68]研究了具有三维互联结构的分级多孔碳(hierarchical porous carbon, HPC)和活性炭对苯和甲苯的吸附,发现三维互联的大孔结构提供的快速通道有利于吸附质从表面进入吸附剂孔内,从而提高吸附速率。HPC-900 对甲苯和苯的吸附量分别为 182、102 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$,高于活性炭(168、89 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)。

吸附剂的孔隙结构也影响其吸附性能,增大孔隙体积,可提高其对 VOCs 的吸附量,部分研究结果见表 5。QIU 等^[69]采用 CO_2 /微波活化技术对活性炭进行改性,表征结果表明,改性后微孔扩大,产生了更多的中孔,其体积由 0.122 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 增大到 0.270 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$,表面酚羟基和羧基减少,改性后对甲苯的吸附量提高了 15%。刘洋等^[70]发现,活性炭吸附气相对二甲苯的有效吸附微孔孔径为 1.0~2.0 nm 时较好,且该范围比表面积所占比例越高,比孔容越大,吸附对二甲苯的能力越强。MEKKI 等^[71]采用水热法合成了 omega 分子筛,并对其进行了酸改性处理(脱铝),改性后分子筛具有最大的比表面积(386.9 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)和孔容(0.414 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$),形成了分级介孔结构,对甲苯的吸附量为 137.18 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$,改性后吸附容量比原始分子筛提高了 68%。

表5 吸附剂孔隙结构对吸附的影响

Table 5 Effect of adsorbent porous structure on adsorption

吸附材料种类	VOCs种类	比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔隙体积/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	微孔体积/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	吸附量/($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	参考文献
1#硅胶	丙酮	766	0.44	—	118.9	[67]
1#硅胶	乙酸乙酯	766	0.44	—	254.1	[67]
3#硅胶	丙酮	380	0.85	—	57.9	[67]
3#硅胶	乙酸乙酯	380	0.85	—	142.4	[67]
HPC-800	甲苯	222	0.32	0.05	75	[68]
HPC-800	苯	222	0.32	0.05	37	[68]
HPC-900	甲苯	578	0.62	0.20	182	[68]
HPC-900	苯	578	0.62	0.20	102	[68]
HPC-1000	甲苯	349	0.68	0.04	122	[68]
HPC-1000	苯	349	0.68	0.04	44	[68]

综上所述,中孔和大孔对吸附质的作用力较弱。当孔径远远大于VOCs分子直径时,则吸附剂与VOCs分子之间的吸附力过弱,只能起到通道作用,且大的孔隙空间可能形成多层吸附。实际上,多孔的层次结构可诱导大的比表面积,对吸附过程有利;微孔提供了主要的吸附位点,因此,通过改性增大微孔体积后,对VOCs的吸附性能会有明显提升。

3)表面化学官能团。吸附材料的表面化学性质是由其表面官能团上的氧、氮、硫、磷等杂原子决定的,其中含氧官能团和含氮官能团被认为是最重要的表面官能团。

大多数含氧官能团都是酸性的来源,通过硫酸、盐酸、有机酸等酸氧化和臭氧氧化在吸附剂表面引入氧基会增加表面极性,可增强吸附剂对亲水性VOCs的吸附。LI等^[72]发现,活性炭经硫酸改性后,由于羧酸、内酯、酚类等含氧基团的引入,增强了活性炭表面的亲水性,导致其对疏水性邻二甲苯的吸附量减少了21.6%,但增强了其对亲水VOCs的吸附。姚炜屹等^[19]发现,经过氧化改性后,ACF对甲醛的吸附性能有不同程度的提升,其中浓 HNO_3 改性后,由于酸性含氧官能团(如酚羟基、内酯基、羧基等)数量的增加,碱性官能团的数量大幅减少,使得其对甲醛的化学吸附性能提升,其穿透容量由 $22.90 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 增至 $58.21 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。由此可见,酸改性可在一定程度上增大比表面积,改善孔隙结构,从而增加吸附剂的表面极性。

含氮官能团包括吡啶氮、吡咯氮和石墨氮。TANG等^[68]研究了生物质通过发酵法获得的氮掺杂分级多孔炭(nitrogen-doped hierarchical porous carbon, NHPC, 其 S_{BET} 为 $583 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)与分级多孔炭(hierarchical porous carbon, HPC, 其 S_{BET} 为 $578 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)对苯和甲苯的吸附,氮含量随煅烧温度的升高而降低, NHPC的比表面积均明显大于相同煅烧温度下HPC的比表面积, NHPC-900对甲苯和苯的饱和吸附容量分别为 272 、 $151 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,明显高于HPC。这说明NHPC上均匀分布的氮官能团有效地提高了NHPC的吸附能力。DU等^[73]采用简单的双模板法制备了高比表面积、高孔隙率的N—O共掺碳材料,研究了其对甲苯的吸附,以青菜前驱体样品的比表面积($1650 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)和吸附容量($627 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)最高,在碳基体中加入氮可增强静电相互作用对甲苯的吸附,其中吡咯氮的促进作用最强。KIM等^[74]发现, MIL-125- NH_2 对苯、甲苯、对二甲苯、丙酮和异丙醇具有较高的吸附能力。这可能是由于胺基团的协同作用及MIL-125- NH_2 的微孔尺寸较小,与甲醛分子的尺寸相当,但相比于MIL-125,由于含有 NH_2 基团,其BET表面积从 $1530 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 减少到 $1280 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,孔隙体积从 $0.67 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 减少到 $0.56 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

3.3 吸附工艺条件

1) 温度。温度对 VOCs 在吸附剂上吸附的影响是复杂的。提高吸附温度,一方面可以抑制物理吸附,另一方面可以增强分子扩散和化学吸附。一般来说, VOCs 在大多数多孔吸附剂上的吸附主要归结为物理吸附,主要依靠范德华力,吸附过程中放出热量,故温度升高使吸附作用力变弱,这与 CHIANG 等^[75]的研究结果相同。

在物理吸附中,随着吸附温度的升高,吸附剂对 VOCs 的吸附量降低。QIAN 等^[76]分别在 20 ℃ 和 60 ℃ 下,以活性炭微球 (activated carbon microspheres, ACM) 为吸附剂,进行了卤代甲烷 (CH_2Cl_2 、 CHCl_3 、 CCl_4 、 CH_3I) 的动态吸附实验,当吸附温度从 20 ℃ 升高到 60 ℃ 时, CH_2Cl_2 和 CH_3I 在 ACM 上的吸附量分别下降了 46.2% 和 47.4%。在 20 ℃ 时,吸附作用主要包括偶极-偶极相互作用引起的微孔内吸附和微孔外吸附;但在 60 ℃ 时,分子的动能超越微孔外吸附质与吸附剂的偶极-偶极相互作用,仅保留微孔内的吸附。余岩松等^[77]在研究吸附树脂对正戊烷和环己烷的吸附实验中发现,当吸附温度从 30 ℃ 升高到 50 ℃ 时,超高交联吸附树脂与大孔吸附树脂对二者的穿透时间减少,吸附量降低了 33%~71%。由此可见,高温对于物理吸附是不利的,但在高温范围内, VOCs 与吸附剂的相互作用可能会引起化学吸附。

2) 湿度。吸附过程中水的存在是不可避免的,水分子会堵塞或竞争性的占据吸附剂上的吸附位点,从而影响吸附剂对 VOCs 的吸附。龚燕飞^[78]在研究中发现,在有水蒸气存在的情况下,活性炭对 VOCs 的吸附量随水蒸气含量的增大而减小。这可能是因为,活性炭表面羟基容易和水结合,减少了活性炭的有效空隙体积,极性越大的 VOCs 受到水蒸气的影响越大。贾李娟等^[79]采用 Boehm 滴定法发现,活性炭表面具有一定的含氧官能团,水分子可与其通过氢键结合,降低了非极性正己烷与苯的可吸附的表面能量位点数,导致 VOCs 与吸附剂的亲和力下降。ELWIN 等^[80]研究了 13X、ZSM-5 等分子筛对甲苯、二丁酮、乙醇的吸附效果,在引入水蒸气后,MS13X 对甲苯和乙醇的吸附几乎降到零,13X 分子筛对低湿度环境最为敏感;在最高湿度下,只有高硅 Y 型分子筛对甲苯的吸附能力较好。这可能是由于其具有疏水微孔,以及对非极性物质的选择性。

LI 等^[81]研究了潮湿环境下经聚二甲基硅氧烷 (polydimethylsiloxane, PDMS) 改性后的核桃基活性炭对苯的吸附,改性后的活性炭增加了 Si 和 O 元素的含量,并以 Si—O—Si 基团的形式在其表面形成疏水性涂层,削弱了与水分子的相互作用。结果表明,原始的活性炭与 PDMS-AC-200 在相对湿度为 90% 时,对苯的吸附能力分别下降了 55.6% 和 19.3%。何俊倩等^[82]在研究硅胶对 $5\,000\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 甲苯的吸附实验中,发现随着水汽含量的增加 (10%~80%),穿透程度逐渐增大;在经过正硅酸乙酯 (tetraethyl orthosilicate, TEOS) 疏水改性后,TEOS 成功接枝于硅胶表面,导致硅胶表面的硅羟基减少,从而提高了硅胶的疏水性,且硅胶结构没有变化,降低了湿度对实验的影响,说明改性对有机废气的选择吸附能力更强。水和 VOCs 分子吸附位点空间位置的不同对吸附性能也有所影响。BAL'ZHINIMAEV 等^[83]发现,对于 MFI 型分子筛,能够吸附水的路易斯酸中心、羟基和钠离子位于外表面,而甲苯的吸附位在沸石孔 (通道) 中,因此水不会阻碍甲苯的吸附;但对于 FAU 分子筛,酸碱中心位于沸石空腔和外表面,由于水与这些位点的结合力更强,甲苯在水存在时的吸附特性大大恶化。对竞争吸附而言,存在 2 种机制。一是水分子占据吸附剂的吸附位,导致对 VOCs 的吸附能力减弱;二是 VOCs 与水在吸附剂上的吸附位不同,但水分子与表面基团形成配合物,影响了有机物进入吸附剂的孔道内部,从而影响吸附效率^[84]。因此,对吸附剂进行疏水改性是减少水分子影响的有效措施,以削弱吸附剂与水分子的相互作用。

3) VOCs 的质量浓度。吸附剂对 VOCs 的总吸附量是恒定的,因此,随着 VOCs 入口质量浓度的增加,进入吸附剂孔道的 VOCs 越多,穿透时间越短。赵文峰等^[14]研究了秸秆活性炭对质量浓度为 $1\,000\sim5\,000\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 的甲苯吸附性能,随着初始浓度的增大,吸附床层的穿透时间缩短,饱和

吸附量逐渐增大。余岩松等^[77]发现,随着吸附质浓度上升,高浓度的 VOCs 很快占据了更多的吸附位点,正戊烷、环己烷树脂上的穿透时间减小,吸附量增加。这是由于在吸附过程中,物理吸附占主导地位,吸附快速进行,VOCs 的性质对吸附量影响不大^[22]。

3.4 吸附剂的再生性能

吸附剂能否快速、高效脱附是影响其工业化应用的关键。从经济和环境的角度来看,吸附剂应具有良好的再生性能,以允许吸附剂的再利用和吸附质的回收或浓缩。常用的吸附剂再生技术有加热、降压、置换解吸、溶剂萃取等^[85]。

由于 VOCs 具有较高的挥发性,提高吸附剂的温度可实现吸附质的脱附,因此,采用加热即热再生方法可实现吸附质的脱附。这是目前工业应用种最为广泛的一种方法。根据不同的加热介质和方式,热脱附目前有热空气、热惰性气体、过热水蒸气、微波加热及电加热等^[86-87]。杨宇轩等^[88]分别对吸附饱和的分子筛进行了微波脱附与热脱附,2种脱附效率都达到了95%以上,并且均未对分子筛内部结构造成影响,但微波脱附比热脱附更方便、高效。FAYAZ等^[89]比较了微波加热再生与导电加热再生活性炭的能耗和解吸效率,发现微波再生所需的能量为导电加热再生的6%。2种加热方法均未明显改变活性炭的物理化学性质,且未对吸附质的组成造成改变。刘倩等^[90]的研究结果表明,静态吸附、微波脱附5次循环后,分子筛的相对结晶度、晶胞参数及XRD谱图基本没有变化,表明微波处理对分子筛的晶体结构没有影响。程序升温解吸法设备简单、能耗低、解吸效率高,但在解吸过程中吸附剂的物理化学结构会因温度的升高而发生变化,从而影响吸附剂的再利用效率(吸附-解吸后吸附剂对 VOCs 的吸附量与原吸附量的比值)^[18]。因此,虽然均为热解吸,但再生方式不同,能耗高低不同,对吸附剂的物理化学结构影响也不同。另外,对于工业吸附剂,多次重复利用也是影响其应用的主要因素。表6为一些研究中部分吸附材料多次吸附-解吸的状况。由表6可知,不同吸附剂的重复使用性不同,这归因于不同吸附材料的物理性质不同^[91],但吸附剂对 VOCs 的吸附量与循环次数呈相反趋势。提高吸附材料的强度和耐热性,优化再生循环性能,在实际工业应用中有重大意义。

表6 部分吸附材料多次吸附-解吸的性能

Table 6 Performance of multiple adsorption-desorption of some adsorbents

吸附材料种类	VOCs种类	再生条件	吸附-解吸循环次数	再利用效率/%	参考文献
生物炭	丙酮	热再生150℃	5	85.3~93.1	[24]
球磨生物炭	丙酮、氯仿、环己烷、乙醇、甲苯	热再生150℃	5	81.2~90.5	[62]
分子筛	甲苯、异丙醇、丁酮	热再生	5	90~95	[92]
分子筛	乙酸丁酯、环己酮	热再生	5	45~80	[92]
坡缕石	2-庚酮	热再生150℃	5	54.7	[48]
坡缕石	1,2,4-三甲苯	热再生170℃	5	85.1	[48]
坡缕石	甲苯	热再生100℃	6	98.8	[93]
活性炭	丙酮	热再生80℃	8	95	[94]
活性炭	甲基乙基酮	热再生120℃	8	90	[94]

4 总结与展望

1) 吸附技术是处理 VOCs 的有效方法之一。其中,炭基材料、分子筛、MOF 等多孔吸附材料对 VOCs 的吸附性能良好。3者比表面积较大、孔径较小且多孔的层次结构有利于吸附。3类典型吸附材料的比表面积范围分别为106~3 167、510~1 769、1 140~4 293 m²·g⁻¹;对 VOCs 的吸附量范围

分别为 5.58~737、56.6~142、240~1 375 mg·g⁻¹。

2) 吸附剂表面官能团影响其化学性质。通常, 增加含氧官能团可提高其表面极性, 有利于对极性 VOCs 的吸附; 而引入含氮官能团可增加其表面非极性, 从而促进对非极性 VOCs 的吸附。且极性 VOCs 倾向于吸附在含极性基团的吸附剂上, 而非极性 VOCs 则倾向于吸附在不含极性基团的吸附剂上。

3) 当吸附质的分子动力学直径处于活性炭的有效吸附孔径时, 吸附效果最好。

4) 吸附剂对 VOCs 吸附能力随着吸附质沸点的升高而提高, 多组分 VOCs 体系中, 由于竞争吸附的存在, 低沸点组分将被高沸点组分置换, 总吸附量降低。吸附过程中提高吸附温度, 可以增强分子扩散和化学吸附, 但会抑制物理吸附。

5) 水蒸气的存在会与 VOCs 分子造成竞争吸附, 显著降低吸附剂对 VOCs 的吸附能力, 而随着 VOCs 浓度的增加吸附床穿透时间将缩短。

6) 吸附剂的解吸性能是吸附剂重复利用的关键。工业上目前广泛应用的热解吸, 因加热方式的不同, 对吸附剂的物理化学结构存在不同程度的影响, 吸附剂经多次吸附解吸, 其吸附量与循环次数呈相反趋势, 有不同程度的降低。

7) 尽管吸附法净化 VOCs 已取得了很好的成效, 但仍需要在以下各方面开展进一步研究。目前的吸附实验研究主要集中于苯、甲苯、甲醛的吸附研究, 工业实际中 VOCs 成分复杂, 行业差异大, 应开展针对不同 VOCs 的吸附研究, 为工业设计提供基础数据; 探明不同 VOCs 与吸附剂的特性关系, 建立针对不同 VOCs 的吸附剂选取方案, 开发优良吸附性能的新型吸附材料; 多孔的层次结构可诱导大的比表面积, 对吸附过程有利, 应开展针对特定 VOCs 吸附剂孔结构调控的相关研究, 做到精准调控; 吸附剂热再生效果好, 在实际生产中广泛应用, 但能耗高、吸附容量衰减是实际应用面临的主要问题, 应开展解吸工艺中操作参数优化、能量利用率、再利用效率及吸附剂物化性质变化的相关研究; 应研究工业复杂氛围(多组分 VOCs、水蒸气等共存)条件下的吸、脱附机制, 为实际工业应用提供理论与数据支持。

参 考 文 献

- [1] ZHANG X Y, GAO B, CREAMER A E, et al. Adsorption of VOCs onto engineered carbon materials: A review[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 338: 102-123.
- [2] YANG Y, JI D S, SUN J, et al. Ambient volatile organic compounds in a suburban site between Beijing and Tianjin: Concentration levels, source apportionment and health risk assessment[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 695: 133889.
- [3] QIU K Q, YANG L X, LIN J M, et al. Historical industrial emissions of non-methane volatile organic compounds in China for the period of 1980-2010[J]. *Atmospheric Environment*, 2014, 86: 102-112.
- [4] 梁小明, 孙西勃, 徐建铁, 等. 中国工业源挥发性有机物排放清单[J]. *环境科学*, 2020, 41(11): 4767-4775.
- [5] ZHANG X M, XUE Z G, LI H, et al. Ambient volatile organic compounds pollution in China[J]. *Journal of Environmental Science*, 2017, 55(5): 69-75.
- [6] BARI M A, KINDZIERSKI W B. Ambient volatile organic compounds (VOCs) in Calgary, Alberta: Sources and screening health risk assessment[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 631-632: 627-640.
- [7] 梁文萍. 石化企业典型区域 VOCs 污染特征及来源解析[J]. *现代化工*, 2019, 39(9): 5-10.
- [8] 盛涛, 高宗江, 高松, 等. 上海市专项化学品制造行业 VOCs 排放特征及臭氧生成潜势研究[J]. *环境科学研究*, 2019, 32(5): 830-838.
- [9] 席劲瑛, 胡洪营, 武俊良, 等. 不同行业点源产生 VOCs 气体的特征分析[J]. *环境科学研究*, 2014, 27(2): 134-138.
- [10] 邹文君, 修光利, 鲍仙华, 等. 汽车零部件涂装过程 VOCs 排放特征与案例分析[J]. *环境科学研究*, 2019, 32(8): 1358-1364.
- [11] WANG R C, YUAN Z B, ZHENG J Y, et al. Characterization of VOC emissions from construction machinery and river ships in the Pearl River Delta of China[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2020, 96(10): 138-150.
- [12] TANG J H, CHU K W, CHAN L Y, et al. Non-methane hydrocarbon emission profiles from printing and electronic industrial processes and its implications on the ambient atmosphere in the Pearl River Delta,

- South China[J]. Atmospheric Pollution Research, 2013, 5(1): 151-160.
- [13] BRAVO D, FERRERO P, PENYA-ROJA J M, et al. Control of VOCs from printing press air emissions by anaerobic bioscrubber: Performance and microbial community of an on-site pilot unit[J]. Journal of Environmental Management, 2017, 197: 287-295.
- [14] 赵文峰, 曹利, 黄学敏. 微波制备秸秆活性炭及其对甲苯吸附性能的研究[J]. 环境科学与技术, 2014, 37(10): 108-111.
- [15] HSU S H, HUANG C S, CHUNG T W, et al. Adsorption of chlorinated volatile organic compounds using activated carbon made from *Jatropha curcas* seeds[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2014, 45(5): 2526-2530.
- [16] BEDANE A H, GUO T X, EIC M, et al. Adsorption of volatile organic compounds on peanut shell activated carbon[J]. Canadian Journal of Chemical Engineering, 2019, 97(1): 238-246.
- [17] ZHU J, LI Y H, XU L, et al. Removal of toluene from waste gas by adsorption-desorption process using corncob-based activated carbons as adsorbents[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2018, 165: 115-125.
- [18] LI X Q, ZHANG L, YANG Z Q, et al. Adsorption materials for volatile organic compounds (VOCs) and the key factors for VOCs adsorption process: A review[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 235: 116213.
- [19] 姚炜屹, 王际童, 乔文明, 等. 活性炭纤维孔结构和表面含氧官能团对甲醛吸附性能的影响[J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2019, 45(5): 697-703.
- [20] 赵海洋, 卢哈锋, 姜波, 等. 挥发性有机物在活性炭纤维上的吸附和电致热脱附[J]. 中国环境科学, 2016, 36(7): 1981-1987.
- [21] 周平, 张忠良, 游俊琴, 等. 活性炭纤维织物床层对乙酸乙酯的动态吸附[J]. 新型炭材料, 2019, 34(4): 325-332.
- [22] ZHU L, SHEN D, LUO K H, et al. A critical review on VOCs adsorption by different porous materials: Species, mechanisms and modification methods[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 389: 122102.
- [23] KHAN A, SZELEJKO J E, SAMADDAR P, et al. The potential of biochar as sorptive media for removal of hazardous benzene in air[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 361: 1576-1585.
- [24] CREAMER A E, ZHANG X Y, GAO B, et al. Biochar for volatile organic compound (VOC) removal: Sorption performance and governing mechanisms[J]. Bioresource Technology, 2017, 245: 606-614.
- [25] 李桥, 雍毅, 丁文川, 等. 紫外辐照改性生物炭对VOCs的动态吸附[J]. 环境科学, 2016, 37(6): 2065-2072.
- [26] KOBRA R S, ALIMORAD R, PARVIZ A A, et al. Synthesis of graphene by in situ catalytic chemical vapor deposition of reed as a carbon source for VOC adsorption[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2019, 26(4): 3643-3650.
- [27] 王喆. 石墨烯的制备及其对甲苯的吸附性能[J]. 石油化工, 2019, 48(11): 1110-1113.
- [28] LIM S T, KIM J H, LEE C Y, et al. Mesoporous graphene adsorbents for the removal of toluene and xylene at various concentrations and its reusability[J]. Scientific Reports, 2019, 9(1): 10922.
- [29] YU L, WANG L, XU W C, et al. Adsorption of VOCs on reduced graphene oxide[J]. Journal of Environmental Sciences, 2018, 67(5): 171-178.
- [30] CHO H H, SMITH B A, WNUK J D, et al. Influence of surface oxides on the adsorption of naphthalene onto multiwalled carbon nanotubes[J]. Environmental Science and Technology, 2008, 42(8): 2899-2905.
- [31] SHIH Y H, LI M S. Adsorption of selected volatile organic vapors on multiwall carbon nanotubes[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 154(1/2/3): 21-28.
- [32] BANG J, YOU D W, JANG Y, et al. A carbon nanotube sponge as an adsorbent for vapor preconcentration of aromatic volatile organic compounds[J]. Journal of Chromatography A, 2019, 1605: 460363.
- [33] 周艺蓉. 碳纳米管对挥发性有机污染物的吸附机理研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2012.
- [34] DENG H, PAN T T, ZHANG Y, et al. Adsorptive removal of toluene and dichloromethane from humid exhaust on MFI, BEA and FAU zeolites: An experimental and theoretical study[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 394: 124986.
- [35] 薛梦婷, 李勇. VOCs 在分子筛上吸附性能的研究进展[J]. 无机盐工业, 2019, 51(5): 12-16.
- [36] 吕双春, 葛云丽, 赵倩, 等. 高硅分子筛的合成及其在VOCs吸附去除领域的应用[J]. 环境化学, 2017, 36(7): 1492-1505.
- [37] 张媛媛, 王笠力, 何丽, 等. 分子筛改性及其在高湿条件下对甲苯的吸附[J]. 环境工程学报, 2017, 11(10): 5509-5514.
- [38] LI R N, XUE T S, LI Z, et al. Hierarchical structure ZSM-5/SBA-15 composite with improved hydrophobicity for adsorption-desorption behavior of toluene[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 392: 124861.
- [39] KIM K H, SZULEJKO J E, RAZA N, et al. Identifying the best materials for the removal of airborne toluene based on performance metrics: A critical review[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 241: 118408.
- [40] WANG C P, YIN H, TIAN P J, et al. Remarkable adsorption performance of MOF-199 derived porous carbons for benzene vapor[J]. Environmental Research, 2020, 184: 109323.
- [41] 孙茜. 金属-有机骨架材料MIL-101对典型挥发性有机物(VOCs)的吸附性能及机理[D]. 杭州: 浙江大学, 2011.
- [42] 王铭扬, 田凤鸣, 周林, 等. 金属有机骨架材料MIL-53对氯代甲烷的吸附[J]. 功能材料, 2016, 47(5): 5063-5067.
- [43] 黄思思. 金属-有机骨架材料-MOF-5和MIL-101的合成及其对VOCs的吸附/脱附性能[D]. 广州: 华南理工大学, 2010.
- [44] 杨建成, 王诗宁, 杨硕, 等. 金属有机骨架材料吸附VOCs影响因素研究进展[J]. 化工进展, 2021, 40(1): 463-476.
- [45] 李竞草, 吴冬霞, 常丽萍, 等. 疏水性金属-有机骨架材料的研究进展[J]. 化工进展, 2020, 39(1): 224-232.
- [46] 李孟, 李炜, 张帅, 等. MOF及其复合材料吸附去除VOCs应用研究进

- 展[J]. 化工进展, 2021, 40(1): 415-426.
- [47] HAN Z W, KONG S L, SUI H, et al. Preparation of carbon-silicon doping composite adsorbent material for removal of VOCs[J]. Materials, 2019, 12(15): 2438.
- [48] ZHANG G X, FEIZBAKHSAN M, ZHENG S L, et al. Effects of properties of minerals adsorbents for the adsorption and desorption of volatile organic compounds (VOC)[J]. Applied Clay Science, 2019, 173: 88-96.
- [49] ZHANG G X, LIU Y Y, ZHENG S L, et al. Adsorption of volatile organic compounds onto natural porous minerals[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 364: 317-324.
- [50] SAHIN O, KUTLUAY S, HOROZ S, et al. Fabrication and characterization of 3, 4-diaminobenzophenone -functionalized magnetic nanoadsorbent with enhanced VOC adsorption and desorption capacity[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2021, 28(5): 5231-5253.
- [51] YANG P, SONG M, KIM D, et al. Synthesis conditions of porous clay heterostructure (PCH) optimized for volatile organic compounds (VOC) adsorption[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2019, 36(11): 1806-1813.
- [52] YANG K, SUN Q, XUE F, et al. Adsorption of volatile organic compounds by metal-organic frameworks MIL-101: Influence of molecular size and shape[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 195(15): 124-131.
- [53] LI L Q, SUN Z, LI H L, et al. Effects of activated carbon surface properties on the adsorption of volatile organic compounds[J]. Journal of the Air and Waste Management Association, 2012, 62(10): 1196-1202.
- [54] 梁鑫. 有机酸改性活性炭及其VOCs吸附行为研究[D]. 长沙: 中南大学, 2014.
- [55] 梁欣欣, 卜龙利, 刘嘉栋, 等. 分子筛负载型吸附剂对典型VOCs的吸附行为特性[J]. 环境工程学报, 2016, 10(6): 3152-3160.
- [56] PAK S H, JEON M J, JEON Y W. Study of sulfuric acid treatment of activated carbon used to enhance mixed VOC removal[J]. International Biodeterioration and Biodegradation, 2016, 113: 195-200.
- [57] MENG F Y, SONG M, WEI Y X, et al. The contribution of oxygen-containing functional groups to the gas-phase adsorption of volatile organic compounds with different polarities onto lignin-derived activated carbon fibers[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2019, 26(7): 7159-7204.
- [58] 刘寒冰, 姜鑫, 王新, 等. PDMS基涂层活性炭对甲苯、苯和丙酮吸附研究[J]. 环境科学, 2016, 37(4): 1287-1294.
- [59] 张智, 马修卫, 李津津, 等. 中高温环境下 VOCs 在活性炭上的吸附性能研究[J]. 化工学报, 2019, 70(12): 4811-4820.
- [60] 李立清, 宋剑飞, 孙政, 等. 三种VOCs物性对其在活性炭上吸附行为的影响[J]. 化工学报, 2011, 62(10): 2784-2790.
- [61] 曹利, 黄学敏, 宋文斌, 等. 用修正的E-L模型描述二元VOCs气体在活性炭上的吸附平衡[J]. 环境工程学报, 2011, 5(10): 2326-2330.
- [62] 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.
- [63] 张越华. 挥发性有机污染物在活性炭纤维上的吸附行为研究与过程设计[D]. 杭州: 浙江大学, 2018.
- [64] 罗瑞, 陈旺, 张进, 等. 碱处理和掺氮耦合改性对活性炭纤维吸附甲醛性能的影响[J]. 环境工程学报, 2018, 12(10): 2791-2796.
- [65] 岳旭, 王胜, 高杨, 等. VOCs在吸附剂上吸附性能的热力学研究[J]. 燃料化学学报, 2020, 48(6): 752-760.
- [66] MA X C, LI L Q, CHEN R F, et al. Porous carbon materials based on biomass for acetone adsorption: Effect of surface chemistry and porous structure[J]. Applied Surface Science, 2018, 459: 657-664.
- [67] 刘纪江, 隋红, 王泽利, 等. 极性VOCs组分在硅胶上的吸脱附性质研究[J]. 现代化工, 2018, 38(12): 181-185.
- [68] 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.
- [69] QIU W J, DOU K, ZHOU Y, et al. Hierarchical pore structure of activated carbon fabricated by CO₂/microwave for volatile organic compounds adsorption[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2018, 26(1): 81-88.
- [70] 刘洋, 白金锋, 李彬, 等. 微孔活性炭对对二甲苯的吸附和脱附性能[J]. 煤炭转化, 2017, 40(1): 53-58.
- [71] MEKKI A, BOUKOUSSA B. Structural, textural and toluene adsorption properties of microporous-mesoporous zeolite omega synthesized by different methods[J]. Journal of Materials Science, 2019, 54(11): 8096-8107.
- [72] 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.
- [73] DU Y K, CHEN H Y, XU X, et al. Surface modification of biomass derived toluene adsorbent: hierarchically porous characterization and heteroatom doped effect[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2020, 293: 109831.
- [74] KIM B, LEE Y R, KIM H Y, et al. Adsorption of volatile organic compounds over MIL-125-NH₂[J]. Polyhedron, 2018, 154: 343-349.
- [75] 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.
- [76] QIAN Q L, GONG C H, ZHANG Z G, 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.
- [77] 余岩松, 吴柳彦, 刘慧娟, 等. 双组分VOCs在吸附树脂上的吸附穿透特性[J]. 中国环境科学, 2020, 40(5): 1982-1990.
- [78] 龚燕飞. VOCs和水蒸气在活性炭上的吸附平衡研究[D]. 西安: 西安

- 建筑科技大学, 2010.
- [79] 贾李娟, 原海燕, 王哲, 等. 汽油油气中典型非极性VOCs的吸附特性及竞争因素[J]. 安全与环境学报, 2020, 20(2): 632-638.
- [80] ELWIN H S, TEE J J, PARKIN I P, et al. Adsorption of volatile organic compounds by industrial porous materials: Impact of relative humidity[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2020, 298: 110090.
- [81] LI X Q, ZHANG L, YANG Z Q, et al. Hydrophobic modified activated carbon using PDMS for the adsorption of VOCs in humid condition[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 239: 116517.
- [82] 何俊倩, 蒋康, 周瑛, 等. 硅胶表面TEOS疏水化改性及吸附VOCs特性[J]. 中国环境科学, 2020, 40(2): 600-608.
- [83] BAL'ZHINIMAEV B S, PAUKSHTIS E A, TOKTAREV A V, et al. Effect of water on toluene adsorption over high silica zeolites[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019, 277: 70-77.
- [84] 冯勇超, 于庆君, 易红宏, 等. MFI型分子筛在VOCs去除领域的研究进展[J]. 材料导报, 2020, 34(17): 17089-17098.
- [85] LEE D G, KIM J H, LEE C H. Adsorption and thermal regeneration of acetone and toluene vapors in dealuminated Y-zeolite bed[J]. *Separation and Purification Technology*, 2011, 77(3): 312-324.
- [86] 左宋林, 张杰, 刘军利, 等. 活性炭上挥发性有机化合物的真空脱附[J]. 林产化学与工业, 2017, 37(6): 19-27.
- [87] SALVADOR F, MARTIN-SANCHEZ N, SANCHES-HERNANDEZ R, et al. Regeneration of carbonaceous adsorbents. Part I: Thermal regeneration[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2015, 202: 259-276.
- [88] 杨宇轩, 杜昭, 刘倩. 4种分子筛对VOCs静态吸附与脱附性能研究[J]. 应用化工, 2019, 48(12): 2930-2932.
- [89] FAYAZ M, SHARIATY P, ATKINSON J D, et al. Using microwave heating to improve the desorption efficiency of high molecular weight VOC from beaded activated carbon[J]. *Environmental Science and Technology*, 2015, 49(7): 4536-4542.
- [90] 刘倩, 杜昭, 张美然. 分子筛吸附VOCs与微波脱附性能研究[J]. 河北科技大学学报, 2020, 41(2): 164-171.
- [91] ZHANG X Y, GAO B, FANG J, et al. Chemically activated hydrochar as an effective adsorbent for volatile organic compounds (VOCs)[J]. *Chemosphere*, 2019, 218: 680-686.
- [92] 周燕芳. 分子筛VOCs吸附性能及其工业化应用研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2019.
- [93] ZHU J X, ZHANG P, WANG Y B, et al. Effect of acid activation of palygorskite on their toluene adsorption behaviors[J]. *Applied Clay Science*, 2018, 159: 60-67.
- [94] SHAH I K, PRE P, ALAPPAT B J, et al. Effect of thermal regeneration of spent activated carbon on volatile organic compound adsorption performances[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2014, 45(4): 1733-1738.
- (责任编辑: 靳炜)

Research progress on purification of VOCs in industrial gas by adsorption

DANG Xiaoqing, WANG Qi, CAO Li*, LI Shijie, YU Xin, ZHENG Huachun, LIU Xia

Key Laboratory of Environmental Engineering of Shaanxi Province, School of Environment & Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture & Technology, Xi'an 710055, China

*Corresponding author, E-mail: caoli@xauat.edu.cn

Abstract Volatile organic compounds (VOCs) are the key precursors of $PM_{2.5}$ and O_3 in the atmosphere. Most of them are flammable and explosive, and some of them are toxic and hazardous substances, which are harmful to human health. Adsorption method is widely used for purification of VOCs due to advantages of its simplicity, high efficiency and low cost. This review summarized the types and characteristics of VOCs in industrial gas, the main factors affecting the efficiencies of adsorption and purification, such as adsorbent, physical and chemical parameters of adsorbents (specific surface area, porous structure, and surface functional groups), characteristics of adsorbate (molecular polarity, molecular structure, and boiling point), operating parameters (temperature, humidity, and concentration of VOCs) and the regeneration of adsorbent. Moreover, the problems existing in the purification of VOCs by adsorption were summarized and the future research directions were prospected.

Keywords volatile organic compounds; adsorption; porous materials; modification