

梁鼎成, 苏雪超, 解强, 等. 基于无机阻聚剂改性活性炭提高苯乙烯脱附效率的研究[J]. 矿业科学学报, 2024, 9(6): 988-997, 1016. DOI: 10.19606/j.cnki.jmst.2024912

LIANG Dingcheng, SU Xuechao, XIE Qiang, et al. Improving the desorption efficiency of styrene based on inorganic inhibitor modified activated carbon [J]. Journal of Mining Science and Technology, 2024, 9(6): 988-997. DOI: 10.19606/j.cnki.jmst.2024912

基于无机阻聚剂改性活性炭提高 苯乙烯脱附效率的研究

梁鼎成¹, 苏雪超¹, 解强¹, 张连秀², 邓青文¹, 周红阳¹, 刘金昌¹

1. 中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 北京 100083;
2. 山东格瑞德集团人工环境产业设计研究院, 山东德州 250031

摘要: 吸附饱和苯乙烯等含有碳碳双键反应性 VOCs 的活性炭热脱附时, 在高温下易形成大分子聚合物堵塞活性炭孔道、降低活性炭吸附性能。针对此问题, 尝试采用浸渍法将无机阻聚剂负载于活性炭上进行改性, 系统研究了无机阻聚剂种类、浓度和脱附温度对苯乙烯吸脱附及再生性能的影响, 并借助气体吸附法、X 射线光电子能谱仪、扫描电镜等方法对阻聚机制进行了深入研究。结果表明: 0.05 mol/L 的 FeCl₃ 作为阻聚剂通过浸渍负载于柱状活性炭, 在脱附温度为 100 °C 时脱附效果最好; 通过浸渍法可以实现 FeCl₃ 在活性炭中的有效负载, 并在高温下猝灭自由基, 一定程度上抑制了苯乙烯的聚合。该方法或能有效缓解活性炭吸附净化反应性 VOCs 时脱附再生难的问题。

关键词: 活性炭; 苯乙烯; 无机阻聚剂; 阻聚机理

中图分类号: X 701

文献标志码: A

文章编号: 2096-2193(2024)06-0988-10

Improving the desorption efficiency of styrene based on inorganic inhibitor modified activated carbon

LIANG Dingcheng¹, SU Xuechao¹, XIE Qiang¹, ZHANG Lianxiu²,
DENG Qingwen¹, ZHOU Hongyang¹, LIU Jinchang¹

1. School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology-Beijing, Beijing 100083, China;

2. Shandong Greed Group Artificial Environment Industry Design and Research Institute, Dezhou Shandong 250031, China

Abstract: When activated carbons containing carbon-carbon double bond reactive VOCs such as saturated styrene are thermally desorbed, it is easy to form macromolecular polymers at high temperatures to block the pores of activated carbon and reduce the adsorption performance of activated carbon. This study therefore proposes to use the impregnation method to load the inorganic inhibitor on the activated carbon for modification. Specifically, we investigated the effect of inorganic polymerization inhibitor type, concentration and desorption temperature on the adsorption, desorption and regeneration properties of styrene and probed into the inhibition mechanism via gas adsorption method, X-ray photoelectron spectroscopy and scanning electron microscopy. Results show that when 0.05 mol/L FeCl₃ was loaded as an inhibitor on the columnar activated carbon by impregnation, the activated carbon demonstrated

收稿日期: 2024-06-17 修回日期: 2024-08-29

基金项目: 国家重点研发计划(2022YFC3701901); 中央高校基本科研业务费(2024ZKPYHH08)

作者简介: 梁鼎成(1989—), 男, 安徽淮南人, 博士, 副教授, 主要从事无机非金属材料制备方面的研究工作。Tel: 13810562597, E-mail: liangdc@cumtb.edu.cn

maximum desorption effect at 100 °C. The impregnation method enabled FeCl_3 to be effectively loaded on activated carbon, the free radicals quenched at high temperature and the polymerization of styrene was inhibited to some extent. This method may effectively alleviate the difficulty of desorption and regeneration when activated carbon adsorbs and purifies reactive VOCs.

Key words: activated carbon; styrene; inorganic inhibitor; inhibition mechanism

随着工业生产活动的增加,大量挥发性有机物(VOCs)被排放到大气中,对环境和人体造成了严重影响^[1-2]。活性炭作为主流吸附剂被广泛应用于控制 VOCs 的排放^[3]。然而,在处理玻璃钢、涂料等行业产生的 VOCs 时含有碳-碳不饱和键的反应性化合物(苯乙烯、丙烯酸等),具有较高的化学活性,在一定温度(约 85 °C)下容易产生自由基而发生聚合反应^[4]。吸附饱和的活性炭通常采用热解吸的再生方法,在该条件下反应性 VOCs 会聚合产生聚合物,从而堆积在活性炭微孔内难以脱附并堵塞活性炭孔道,导致活性炭无法充分解吸再生^[5-6],在 1~2 次再生循环后基本丧失吸附能力,成为废弃物^[7-8]。因此,在吸脱附(特别是脱附)过程中抑制反应性 VOCs 的聚合尤为重要。

在工业生产和运输中,通常会添加阻聚剂以抑制苯乙烯、丙烯酸等这类反应性化合物的聚合^[9-10]。阻聚剂主要分为有机和无机 2 种。有机阻聚剂包括醌类、硝基化合物、酚类、哌啶类氮氧自由基化合物等^[11],通过与自由基结合生成无活性的化合物起到阻聚作用;无机阻聚剂则主要包括 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 等变价金属盐,如 FeCl_3 、 CuCl_2 、 CuSO_4 等,其作用机理主要是通过金属盐的化合价变化来实现聚合抑制^[12-13]。目前,尽管无机阻聚剂相关的研究较少,但已有文献提到无机金属盐可以作为有效的阻聚剂使用。例如,对丙烯腈聚合物分子量的增加具有较高的抑制能力,并且受温度的影响较小^[14-15];在丙烯酸接枝共聚中,使用硫酸亚铁或莫尔盐 $[\text{Fe}(\text{NH}_4)_2 \cdot (\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 可以有效抑制丙烯酸的均聚,并且增加浓度可以进一步抑制丙烯酸均聚物的产生,发挥良好的阻聚作用^[16]。因此,若将阻聚剂负载在活性炭上,利用阻聚剂对聚合的抑制作用,或可降低苯乙烯等反应性 VOCs 在活性炭中聚合;有研究将阻聚剂叔丁基邻苯二酚(TBC)负载在活性炭上对苯乙烯进行吸附,发现与未改性活性炭相比,负载了阻聚剂的活性炭聚合物少很多,阻聚剂可以抑制苯乙烯在活性炭中的聚合,延长活性炭的使用寿命^[17],提高活性炭脱附能力。然而,有机阻聚剂分子尺寸较大,容易堵塞活性炭孔道、显著降低其吸附容量;而无机阻聚剂分子尺

寸较小,利用活性炭发达的孔道结构和优异的吸附能力,能够很好地分散并负载金属盐。由此可知,无机阻聚剂将是解决上述问题的可行办法。尽管学者们围绕铁盐或铜盐负载在活性炭上作为催化剂开展了大量研究^[18-19],但是将金属盐负载在活性炭上用于抑制反应性 VOCs 聚合的研究还相对较少。

综上所述,为了提升无机阻聚剂改性活性炭对反应性 VOCs 的吸附和脱附性能,通过测量活性炭吸脱附过程对苯乙烯的吸附量、脱附量及脱附率等指标评估改性后活性炭的吸附和脱附能力,借助气体吸附法、X 射线光电子能谱仪、扫描电镜等技术对改性活性炭进行表征,从而探究阻聚剂的阻聚机理。

1 实验

1.1 改性活性炭制备

本研究所用的活性炭为山东某公司提供的柱状活性炭(Columnar Activated Carbon, CAC)。实验所用的 FeCl_3 、 CuCl_2 、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司; $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2 \cdot (\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 纯度为 99%,购自北京迈瑞达科技有限公司。

采用浸渍法在 CAC 上负载无机阻聚剂。具体步骤如下:① 配制不同浓度的氯化铁(FeCl_3)、氯化铜(CuCl_2)、硫酸铜(CuSO_4)、硫酸亚铁(FeSO_4)、硫酸亚铁铵($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2 \cdot (\text{SO}_4)_2$, FAS)溶液;② 称取一定质量的 CAC,按照(3±0.01)g 活性炭、100 ml 无机阻聚剂溶液的配比,于室温下震荡浸渍 24 h;③ 采用去离子水冲洗 CAC,并在 80 °C 下恒温干燥 24 h 得到改性 CAC 粉末活性炭(Powder Activated Carbon, PAC)由 CAC 研磨过 200 目筛得到,其负载步骤同上;④ 制得不同无机阻聚剂改性的柱状活性炭和粉末活性炭。样品的命名方式为 $x\text{-M-CAC}$ 或 $x\text{-M-PAC}$,其中, x 表示无机阻聚剂负载质量浓度; M 表示阻聚剂的种类,分别为 FeCl_3 、 CuCl_2 、 CuSO_4 、 FeSO_4 或 FAS。

1.2 改性活性炭吸脱附性能衡量

苯乙烯是一种较常见的、含不饱和键、强挥

发性的有机物。实验选用苯乙烯作吸附质,使用静态吸附法表征改性活性炭对苯乙烯的吸附能力。

静态吸附法的实验步骤如下:①量取 25 ml 苯乙烯液体置于干燥器下层,上层放 (0.50 ± 0.01) g 活性炭样品,密封放置在 38 °C 恒温烘箱中,让苯乙烯自然挥发,形成一定质量浓度的气体与活性炭接触;②每隔一定时间测量一次活性炭样品质量,当质量不再发生变化时,记录吸附饱和后活性炭的质量^[20]。苯乙烯纯度为 99% (含 0.010% ~ 0.015% 的 4-叔-丁基邻苯二酚稳定剂,该稳定剂在 38 °C 不挥发),购自阿拉丁化学试剂有限公司。

采用热空气脱附法脱附苯乙烯,将吸附饱和的活性炭样品放入烘箱中,根据需要设置脱附温度,脱附时间为 60 min。在脱附过程中,保证烘箱中的气氛与外界连通,避免脱附出的苯乙烯气体残留在烘箱内影响脱附效果。记录脱附后活性炭的质量。

使用吸附量、脱附量和脱附率来衡量活性炭对苯乙烯的吸脱附能力:

$$q_s = \frac{m_s - m_0}{m_0} \quad (1)$$

$$q_t = \frac{m_s - m_r}{m_0} \quad (2)$$

$$\mu = \frac{m_s - m_r}{m_s - m_0} \quad (3)$$

式中, q_s 、 q_t 分别为吸附量、脱附量, mg/g; μ 为脱附率; m_0 、 m_s 、 m_r 分别为未吸附、吸附饱和后、脱附后活性炭质量, g。

1.3 性能表征

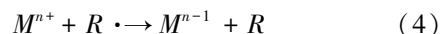
采用气体吸脱附仪 (QuantVACHrome,

ASIQM0001.1) 对活性炭样品的孔结构进行表征。取 30 mg 的活性炭,仪器脱气真空度为 1×10^{-5} kPa,在 300 °C 下保持 3 h,然后将样品管置于液氮温度 (77.35 K) 测定吸附-脱附等温线。通过 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 方法和 QSDFT 方程分别计算样品的比表面积和孔径分布。利用 X 射线光电子能谱仪 (Thermo Scientific, K-Alpha) 对氯化铁改性活性炭的表面化学进行分析,激发源为 Al K α 射线 ($h\nu = 1486.6$ eV),分析室真空度优于 5×10^{-5} Pa,束斑为 400 μ m,工作电压为 12 kV,灯丝电流为 6 mA,全谱扫描通能为 150 eV,步长 1 eV,窄谱扫描通能为 50 eV,步长 0.1 eV。样品形貌及表面元素分布通过 X 射线能谱仪 (Oxford, Ultim MAX) 的场发射扫描电镜 (Zeiss, Gemini300) 进行表征,加速电压 2 kV。

2 结果与讨论

2.1 无机阻聚剂选择

无机阻聚剂包括铁盐、铜盐等,其容易与自由基发生电荷转移,按照 1:1 的配比消耗自由基,使反应性有机物丧失聚合能力^[14,21],反应过程如下:



式中, M^{n+} 为无机金属盐离子; n 为金属盐离子化合价; $R \cdot$ 为单体生成的自由基; R 为单体生成的聚合物。

选取 $FeCl_3$ 、 $CuCl_2$ 、 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 、 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 、 $Fe(NH_4)_2 \cdot (SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ 作阻聚剂,浓度为 0.05 mol/L,对活性炭进行改性。CAC 与改性活性炭的吸附量和脱附量的变化如图 1 所示。

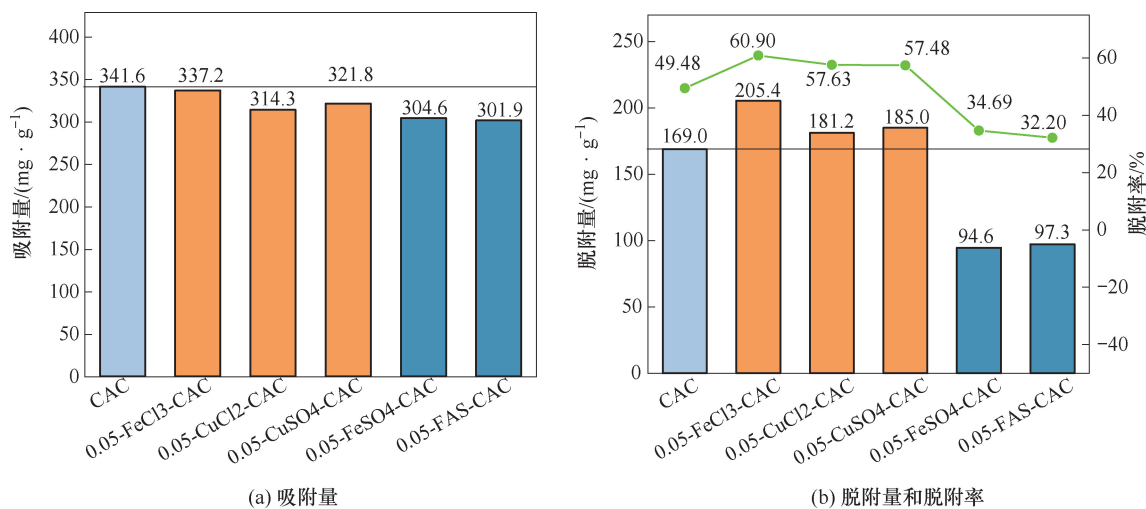


图1 不同无机阻聚剂改性的活性炭吸脱附能力

Fig. 1 Adsorption and desorption capacity of activated carbon modified by different inorganic inhibitors

从图 1(a)可以看出, CAC 的吸附量为 341.6 mg/g, 改性 CAC 的吸附量介于 300 ~ 322 mg/g, 都有一定程度下降, 但下降程度不大, 推测负载的阻聚剂会对活性炭孔结构造成一定程度的堵塞, 且无机阻聚剂分子尺寸越大越容易堵塞活性炭孔道^[1]。0.05-FeCl₃-CAC 与 CAC 的吸附量相差不大, 该浓度下 FeCl₃ 改性的活性炭对吸附性能的影响较小。

从图 1(b)可以看出, 不同阻聚剂改性的活性炭脱附效果不同, 在吸附量相近的条件下, 经过 FeCl₃ 改性的活性炭相较于未改性活性炭 (CAC) 具有更高的脱附量。尽管 CuCl₂ 与 CuSO₄ 改性的活性炭在吸附量上略低于 CAC, 但其脱附量超过了 CAC。相反, FeSO₄ 与 Fe(NH₄)₂ · (SO₄)₂ 改性的活性炭的脱附量则远低于 CAC。这一现象揭示了铁盐和铜盐在苯乙烯体系中起到了阻聚作用, 而亚铁盐没有起到阻聚作用。

对比发现, FeCl₃ 比 CuCl₂ 或 CuSO₄ 的脱附量

高很多, 说明 Fe³⁺ 的阻聚能力更强。因此, 选择 FeCl₃ 作苯乙烯阻聚剂对活性炭进行改性。

2.2 活性炭改性条件优化

FeCl₃ 负载浓度是影响苯乙烯吸脱附的重要因素, 负载浓度太高容易堵塞活性炭孔道、降低吸附性能, 负载浓度太低又难以发挥应有的阻聚作用。因此, 有必要对 FeCl₃ 负载浓度进行研究。PAC 颗粒尺寸小, 具有较大的比表面积, 图 2 是不同 FeCl₃ 负载浓度下的 PAC 的吸附量和脱附量。从图 2(a)可以看出, PAC 的吸附量为 364.6 mg/g, 而 FeCl₃-PAC 的吸附量在 343~345 mg/g, 比 PAC 降低了 5.4%~5.9%。从图 2(b)可以看出, 0.5 mol/L FeCl₃ 改性 PAC 的脱附量比 PAC 明显增加, 脱附效果显著提升, 尽管其他浓度 FeCl₃ 改性 PAC 脱附量低于 PAC, 但由于其初始吸附量也低于 PAC, 而脱附率反而高于 PAC。综合来看, 0.5 mol/L FeCl₃ 改性的活性炭展现出了更高的脱附能力。

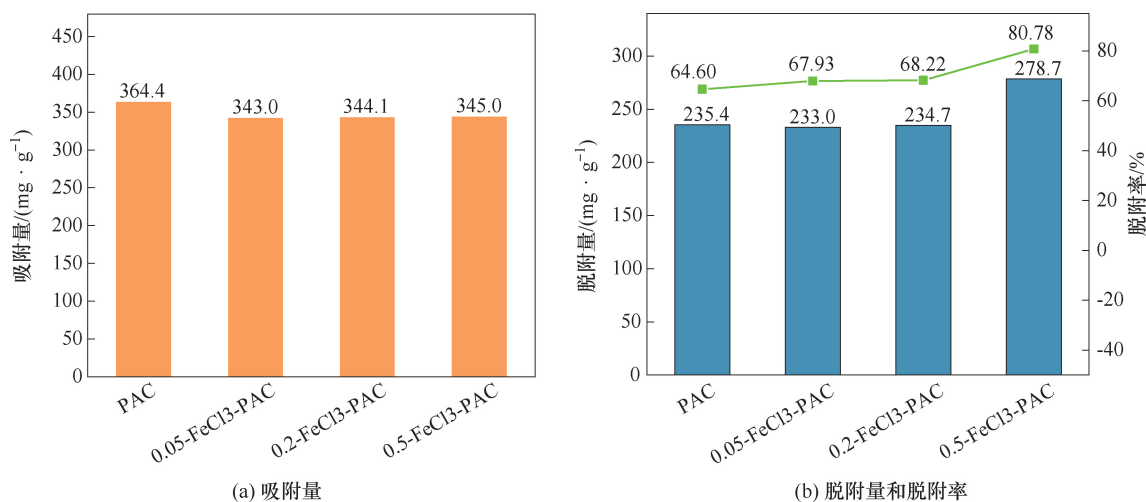


图 2 PAC 吸脱附能力随 FeCl₃ 负载浓度的变化

Fig. 2 Variations of PAC adsorption and desorption capacity with FeCl₃ loading concentration

对表现出优异脱附性能的 0.5-FeCl₃-PAC 进行循环再生实验, 以 PAC 作对照, 结果如图 3 所示。可以看出, 在首次吸脱附后二者吸附量相差不大, 而 0.5-FeCl₃-PAC 的脱附量比 PAC 高出 43.4 mg/g, 展现出良好的阻聚能力; 随着再生次数的增加, 其脱附能力与 PAC 相差不大, 并没有展现出应有的阻聚效果。推测原因, 可能是负载在活性炭中的 Fe³⁺ 含量有限, 在首次吸脱附过程中 FeCl₃ 与苯乙烯产生的自由基发生反应全部产生 Fe²⁺, 无法重新生成 Fe³⁺, 而 Fe²⁺ 对自由基没有阻聚能力, 在循环再生过程中苯乙烯仍然会产生自由基而聚

合, 堵塞活性炭孔道, 所以循环再生后 FeCl₃ 不再发挥阻聚能力。鉴于此, 未来考虑采用负载双金属等策略, 促进 Fe²⁺ 向 Fe³⁺ 的转化, 实现 FeCl₃ 的循环再生, 从而更有效地提升活性炭针对苯乙烯的脱附再生效果。

再生后的活性炭吸附量和脱附量大幅下降, 而后续循环吸附量和脱附量稳定, 由此推测苯乙烯聚合可能会堵塞活性炭微孔, 导致吸附量下降。因此, 后续考虑选用以介孔或中大孔为主的专用活性炭, 以解决活性炭再生困难等问题, 提高活性炭的循环再生能力。

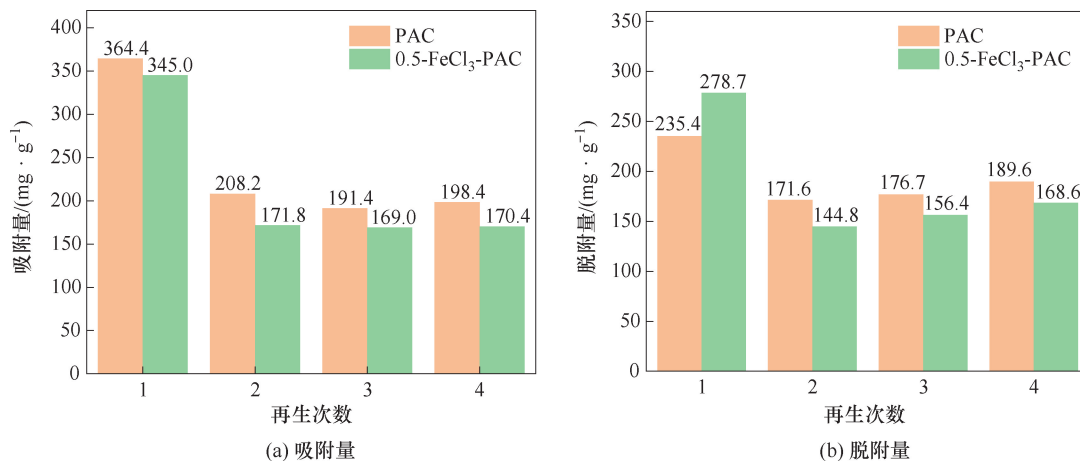


图3 改性 PAC 的吸脱附能力随再生次数的变化

Fig. 3 Variations of adsorption and desorption capacity of modified PAC with regeneration times

在工业领域,处理 VOCs 废气普遍采用固定床吸附法^[22]。由于 PAC 颗粒直径微小、堆积紧密,降低了床层内的孔隙率,这一现象显著增加了气体通过固定床时的流动阻力,使得 PAC 作为床层填料的适用性受限。相比之下,CAC 因其较大的颗粒直径和颗粒间的宽阔间隙,有效减小了气体在固定床层中的流通阻力^[23],利于气体流通和吸附,因此更适合作为固定床吸附法的填料。鉴于此,针对 CAC 进行改性,以提升其吸脱附性能。

图4反映了不同质量浓度 FeCl₃ 改性 CAC 的吸附量和脱附量。从图4(a)可看出,CAC 的吸附

量约为 341.6 mg/g,FeCl₃-CAC 的吸附量介于 290~340 mg/g,均有所下降,推测改性后 FeCl₃ 堵塞了部分活性炭孔道。从图4(b)可看出,FeCl₃-CAC 的脱附量及其对应的脱附率随着 FeCl₃ 负载浓度的增加而减小,在 0.05 mol/L 浓度时脱附量最高,脱附效果最好。产生上述现象的主要原因在于柱状活性炭颗粒尺寸大,导致 FeCl₃ 容易在活性炭表面堆积团聚,难以进入到活性炭孔道内部。所以,负载浓度太高不利于 FeCl₃ 进入 CAC 孔道内部发挥阻聚效果^[24]。

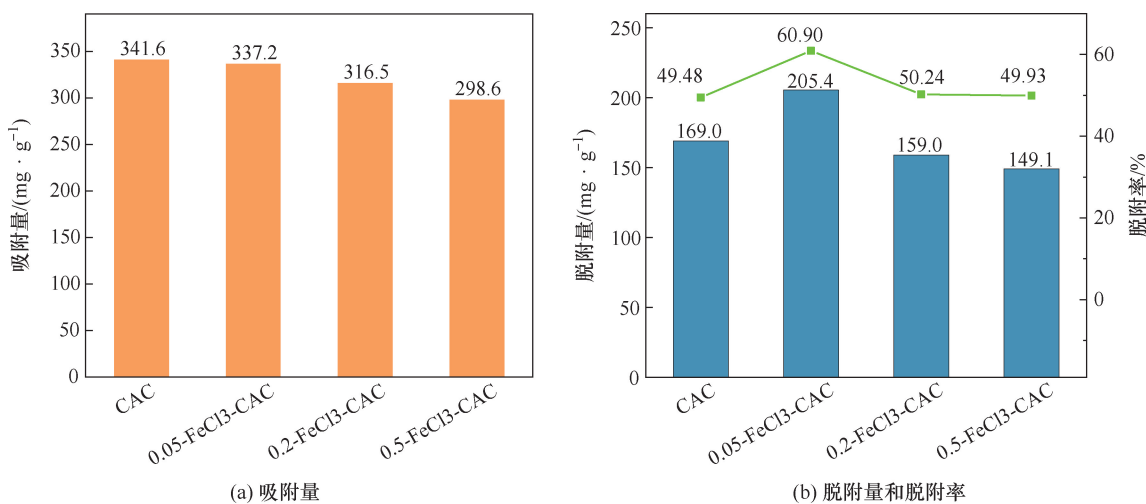


图4 CAC 吸脱附能力随 FeCl₃ 负载浓度的变化

Fig. 4 Variations of adsorption and desorption capacity of CAC with FeCl₃ loading concentration

FeCl₃ 改性后的活性炭脱附能力得到普遍提高,表明 FeCl₃ 在吸脱附过程中抑制了苯乙烯的聚合。通过对比发现,PAC 的脱附率普遍比 CAC 高,且 FeCl₃ 负载浓度越大脱附率越高。这一现象归因于 PAC 颗粒尺寸小、比表面积大,金属离子

(FeCl₃) 在 PAC 中的分布更稳定、均匀,不易团聚,所以负载浓度增加,即活性炭中发挥阻聚作用的 Fe³⁺ 增加,促进了脱附能力的提高。相对而言,CAC 虽然更适合固定床吸附,但颗粒尺寸大,金属离子在其表面不易分散,负载在 CAC 中的金属离

子相对少很多,所以脱附效果普遍比 PAC 低。所以,找寻更好的负载方法,使 FeCl_3 在 CAC 孔道内能够更多、更均匀地分布十分重要。

除了 FeCl_3 浓度的影响外,脱附温度也是影响苯乙烯脱附效果的重要因素之一。众所周知,高温有利于多孔材料的脱附再生,但过高的温度却会导致苯乙烯聚合的加剧。因此,有必要对脱附温度进行深入探究。实验选择 0.05- FeCl_3 -CAC 作吸附剂,探究了不同脱附温度(90、100、110 $^{\circ}\text{C}$)的影响,如图 5 所示。不同温度下 CAC 的脱附率从大到小排列为 100-CAC、110-CAC、90-CAC;0.05- FeCl_3 -CAC 的脱附率从大到小排列为 0.05- FeCl_3 /100-CAC、0.05- FeCl_3 /110-CAC、0.05- FeCl_3 /90-CAC;脱附率在 100 $^{\circ}\text{C}$ 达到最高,高于或低于此温度均不利于苯乙烯的脱附,高温下会促进苯乙烯产生更多自由基、提高聚合速率,还会影响 FeCl_3 化合价变化,综合导致阻聚效果变差;而低温下容易导致脱附不充分、脱附效果低。相同温度下, FeCl_3 -CAC 的脱附率比 CAC 高,其中在 100 $^{\circ}\text{C}$ 时 0.05- FeCl_3 -CAC 的脱附率最高,脱附效果最好。

2.3 活性炭改性及其阻聚机制

为了深入探究活性炭改性作用机制和阻聚机理,对 0.05- FeCl_3 -CAC 进行表征分析。改性后的 CAC 脱附能力提高,表明 FeCl_3 在吸脱附过程中发挥了阻聚作用,但是改性后对孔结构的影响、阻聚机制及提升脱附效果的方法等有待探究,因此有必要借助氮气吸脱附法、XPS 及 SEM-EDS 等表征手段对 FeCl_3 -CAC 的孔隙结构、铁元素在 CAC 表面分布情况及价态变化、微观形貌进行系统分析。

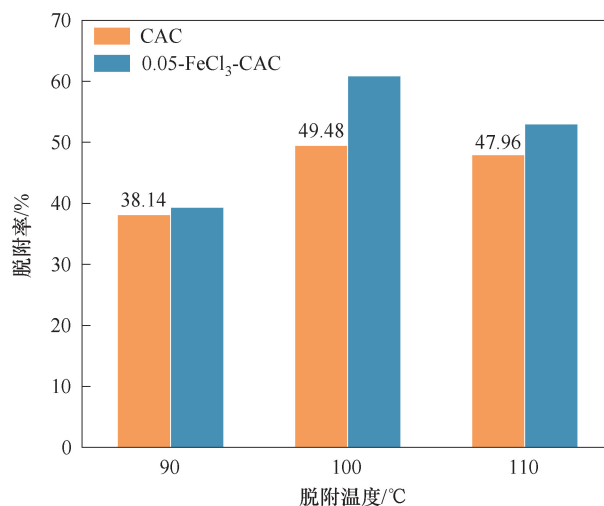


图 5 CAC 改性前后脱附率随脱附温度的变化

Fig. 5 Variations of desorption rate with desorption temperature before and after CAC modification

孔隙结构是影响活性炭吸附性能的最主要因素,微孔可以提高活性炭比表面积,增加对苯乙烯的吸附能力,中孔则更利于苯乙烯脱附。图 6(a) 是 CAC 和 0.05- FeCl_3 -CAC 的 N_2 吸脱附等温线。可见,在较低相对压力下($0 < p/p_0 < 0.2$) 表现为 I 型等温线特征;随着压力的增加,出现平缓趋势并出现平台区和吸附滞后区(滞后圈),表明活性炭的孔隙结构以微孔结构为主并存在少量的中孔结构^[25]。从图 6(b) 看出,0.05- FeCl_3 -CAC 的微孔含量要比 CAC 低一些,结合表 1 发现,其比表面积和总孔容相比 CAC 均呈现降低趋势,表明 FeCl_3 主要堵塞了少量微孔孔道,导致微孔含量降低,对苯乙烯的吸附量也降低。

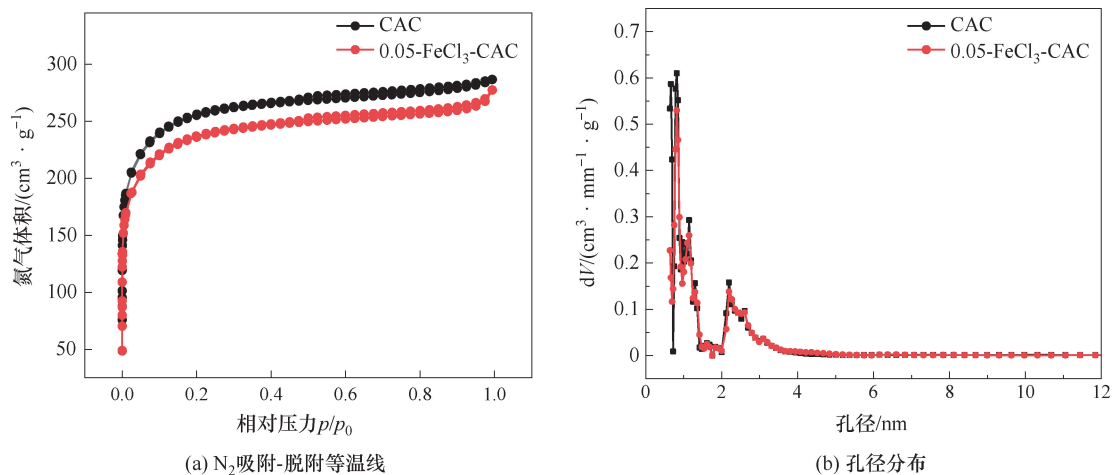


图 6 改性前后 CAC 的孔隙结构

Fig. 6 Pore structure of CAC before and after modification

表1 改性前后CAC的孔结构参数

Table 1 Pore structure parameters of CAC before and after modification

样品	总孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	微孔孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	中孔孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	微孔率	介孔率	平均孔径/ nm
CAC	0.443	952	0.398	0.045	0.90	0.10	1.86
0.05-FeCl ₃ -CAC	0.429	877	0.368	0.061	0.86	0.14	1.96

为进一步探究 FeCl₃ 在吸脱附状态下的变化情况,分别对 FeCl₃ 改性后的 CAC (0.05-FeCl₃-CAC)、改性后吸附饱和后的 CAC (0.05-FeCl₃-CAC-吸附)、经吸附和脱附后的改性 CAC (0.05-FeCl₃-CAC-脱附) 进行 XPS 分析,结果如图 7 所示。可以看出,Fe 元素的峰发生了明显的变化,因此对 Fe 元素的价态变化进行进一步分析。

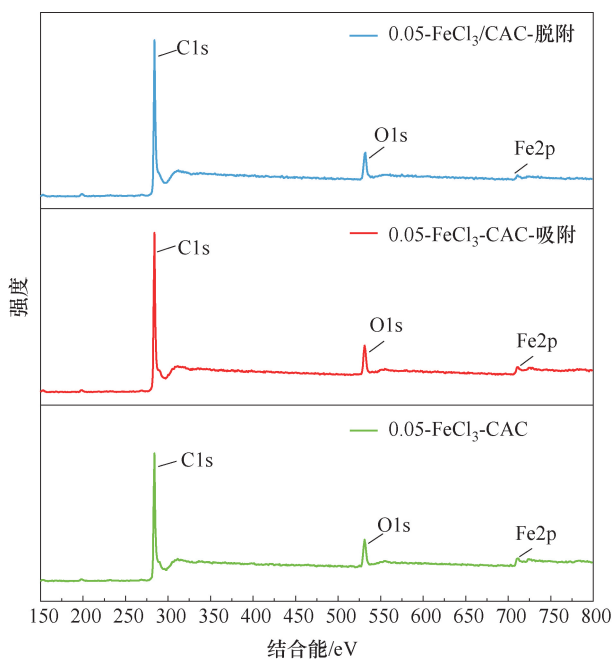
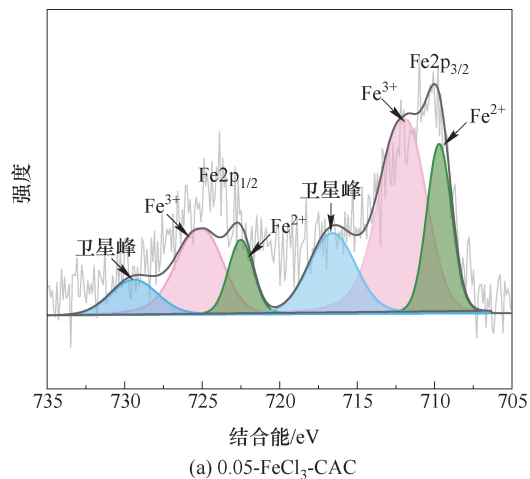


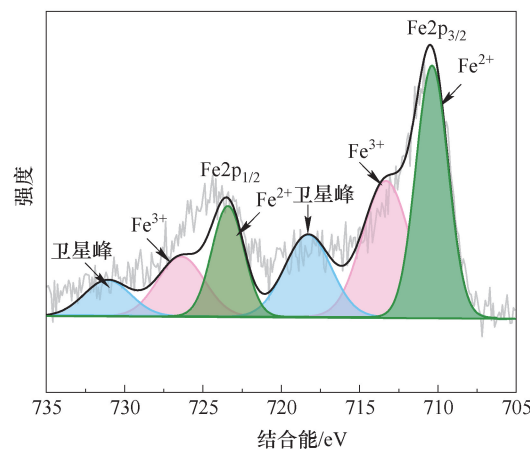
图7 吸脱附前后改性活性炭的XPS图

Fig. 7 XPS diagram of modified activated carbon before and after adsorption and desorption

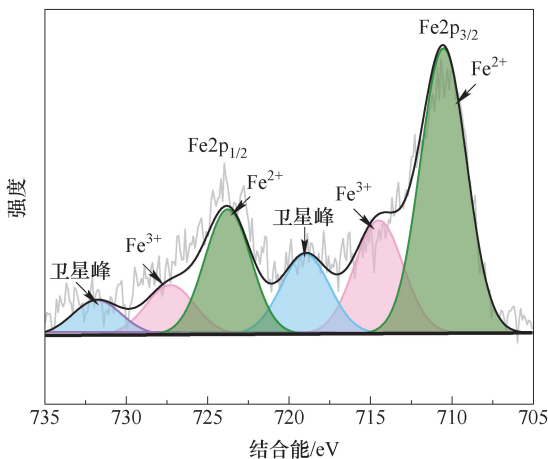
0.05-FeCl₃-CAC 及其在吸附和脱附后的 Fe 元素化合价变化如图 8 所示,3 个样品均呈现出 2 个明显的 Fe2p 峰,中心分别位于 710.78 和 724.35 eV 附近。在约 709.7 和 722.9 eV 附近的峰分别对应于 Fe(ii)2p_{3/2} 和 Fe(ii)2p_{1/2},在约 710.9 和 724.0 eV 附近的峰分别对应于 Fe(iii)2p_{3/2} 和 Fe(iii)2p_{1/2}^[26-28]。表 2 是各样品 Fe 元素不同化合价的含量,其中,0.05-FeCl₃-CAC 中 Fe³⁺ 的总峰面积最大、含量最高,占据总 Fe 含量的 69.11%, Fe²⁺ 峰面积则相对较小;吸附苯乙烯后的样品 Fe³⁺ 峰面积出现减小趋势,Fe²⁺ 峰面积相应增加;而脱



(a) 0.05-FeCl₃-CAC



(b) 0.05-FeCl₃-CAC-吸附



(c) 0.05-FeCl₃-CAC-脱附

图8 改性活性炭吸脱附下的Fe元素XPS分峰拟合图
Fig. 8 XPS peak fitting of Fe element under adsorption and desorption of modified activated carbon

附后的样品 Fe^{3+} 峰面积急剧降低, Fe^{2+} 峰面积显著增大, 占据总 Fe 含量的 70.49%。这一变化表明, 在吸附和脱附阶段(尤其是脱附阶段)发生了 Fe^{3+} 向 Fe^{2+} 还原。在吸脱附阶段苯乙烯容易产生自由基而聚合, 结合 FeCl_3 改性后的活性炭脱附能力得到提高的结果, 表明 FeCl_3 发挥了阻聚作用, 并且 Fe^{3+} 减少量与 Fe^{2+} 增加量比例约为 1:1, 与文献[14]中的阻聚机理相符合。在吸脱附(尤其是脱附)过程中, Fe^{3+} 与苯乙烯自由基发生电荷转移生成 Fe^{2+} , 自由基丧失聚合能力, 使得苯乙烯聚合物的生成量减少、更容易脱附, 因而提高了脱附率。但 Fe^{3+} 是有限且无法再生的, 导致在活性炭的循环再生时几乎没有发挥阻聚作用。

表2 改性活性炭中 Fe 的不同化合价占比
Table 2 Proportion of different valence states of Fe in modified activated carbon %

样品	Fe^{3+}	Fe^{2+}
0.05- FeCl_3 -CAC	69.11	30.89
0.05- FeCl_3 -CAC-吸附	44.04	55.95
0.05- FeCl_3 -CAC-脱附	29.50	70.49

FeCl_3 在活性炭孔道内负载的均匀性对苯乙烯的吸脱附也有影响, 所以需要样品进行 SEM-EDS 分析。活性炭改性前后的微观形貌及元素变化如图9所示, 表3是改性前后活性炭不同元素分布, 从中可看出, CAC 中 Fe 元素含量极少, 而 0.05- FeCl_3 -CAC 中 Fe 元素含量有明显增加, 并且从 EDS 图中观察到, 负载后的活性炭表面 Fe 元素没有明显的堆积现象。

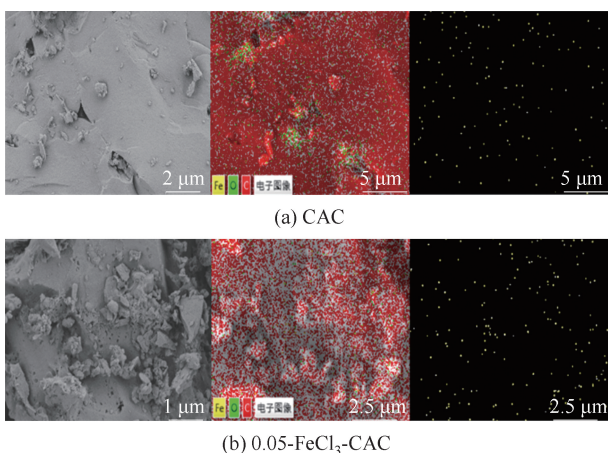


图9 活性炭改性前后微观形貌及元素分布
Fig.9 Microstructure and element distribution of activated carbon before and after modification

表3 改性前后 CAC 中的不同元素分布
Table 3 Distribution of different elements in CAC before and after modification

样品	元素质量分数/%		
	C	O	Fe
CAC	96.73	3.25	0.02
0.05- FeCl_3 -CAC	96.66	3.08	0.27

分析表明, FeCl_3 成功负载在 CAC 上, 并发挥了对苯乙烯的有效阻聚作用, 但脱附效果并未得到大幅度的提升。结合 PAC 的脱附实验结果, 推测较低的 FeCl_3 负载浓度限制了活性位点的数量, 没有足够的 Fe^{3+} 与苯乙烯分子结合, 从而制约了阻聚作用的充分发挥; 然而过高的负载浓度可能引发 FeCl_3 颗粒团聚, 堵塞 CAC 的孔隙结构, 不利于脱附过程的进行。鉴于此, 探索并优化 FeCl_3 在 CAC 中的负载方法, 以实现更均匀、高效的分布, 成为提升整体性能的关键途径^[29]。

3 结论

采用浸渍法向活性炭中负载无机阻聚剂, 通过对改性活性炭吸附量和脱附量的衡量、孔结构、表面化学以及微观形貌的表征分析, 得到如下结论:

(1) FeCl_3 作阻聚剂的阻聚效果最好, 粉末活性炭(PAC)的最佳负载浓度为 0.5 mol/L, 循环再生效果稳定, 但柱状活性炭(CAC)在工业应用上比 PAC 更具优势, 且在 FeCl_3 负载浓度为 0.05 mol/L、脱附温度为 100 °C 条件下, 活性炭的脱附效果最佳。

(2) FeCl_3 改性的活性炭, 铁离子成功负载且没有明显堆积, 但比表面积略有降低。该活性炭在热脱附后 Fe^{3+} 含量显著降低、 Fe^{2+} 含量显著增加, 表明 FeCl_3 在高温下抑制了苯乙烯自由基的聚合, 发挥了阻聚作用。

(3) 研究结果为解决反应性挥发性有机化合物(VOCs)处理过程中活性炭孔隙堵塞问题提供了新的策略, 并为活性炭在工业吸附和脱附领域的应用提供了新的思路。

参考文献

- [1] 竹涛, 朱晓晶, 牛文凤, 等. 国内外挥发性有机物排放标准对比研究[J]. 矿业科学学报, 2020, 5(2): 209-218.
ZHU Tao, ZHU Xiaojing, NIU Wenfeng, et al. Comparative study of domestic and foreign emission standards for volatile organic compounds[J]. Journal of Mining Sci-

- ence and Technology, 2020, 5(2): 209-218.
- [2] YANG C, MIAO G, PI Y, et al. Abatement of various types of VOCs by adsorption/catalytic oxidation: A review [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 370: 1128-1153.
- [3] LI X, ZHANG L, YANG Z, 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.
- [4] PROSTĚJOVSKÝ T, KULIÁKOVÁ A, SAUER L, et al. Improving reactor fluid dynamics enhances styrene degradation by advanced oxidation processes [J]. Separation and Purification Technology, 2024, 330: 125536.
- [5] JAHANDAR LASHAKI M, HASHISHO Z, PHILLIPS J H, et al. Mechanisms of heel buildup during cyclic adsorption-desorption of volatile organic compounds in a full-scale adsorber-desorber [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 400: 124937.
- [6] RONG Y, PAN C, SONG K X, et al. Bamboo-derived hydrophobic porous graphitized carbon for adsorption of volatile organic compounds [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 461: 141979.
- [7] 周红阳, 周逸寰, 张连秀, 等. VOCs 在活性炭中的堆积: 形成机制及影响因素 [J]. 化工进展, 2023, 42(11): 5969-5980.
- ZHOU Hongyang, ZHOU Yihuan, ZHANG Lianxiu, et al. Heel of VOCs in activated carbon: formation mechanism and influencing factors [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2023, 42(11): 5969-5980.
- [8] JAHANDAR LASHAKI M, ATKINSON J D, HASHISHO Z, et al. The role of beaded activated carbon's pore size distribution on heel formation during cyclic adsorption/desorption of organic vapors [J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 315: 42-51.
- [9] 邵英杰, 李翠清, 陈思凝, 等. 丙烯酸热稳定性及三种阻聚剂的影响 [J]. 当代化工, 2021, 50(12): 2844-2848.
- SHAO Yingjie, LI Cuiqing, CHEN Sining, et al. Thermal stability of acrylic acid and effect of three kinds of polymerization inhibitors [J]. Contemporary Chemical Industry, 2021, 50(12): 2844-2848.
- [10] LI R J, SCHORK F J. Modeling of the inhibition mechanism of acrylic acid polymerization [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006, 45(9): 3001-3008.
- [11] MAAFA I M. Inhibition of free radical polymerization: a review [J]. Polymers, 2023, 15(3): 488.
- [12] 夏平. 过渡金属盐催化下的 MA 活性自由基聚合反应 [J]. 湖州师范学院学报, 2000, 22(3): 48-50.
- XIA Ping. Transition-metal-catalyzed atom transfer radical polymerization of methyl acrylate in the presence of a conventional radical initiator [J]. Journal of Huzhou University, 2000, 22(3): 48-50.
- [13] 李飞, 段华军, 王钧, 等. 复配阻聚剂对改性 UPR 贮存稳定性的影响研究 [J]. 塑料工业, 2012, 40(8): 93-95, 106.
- LI Fei, DUAN Huajun, WANG Jun, et al. Study on impact of complex inhibitors on storage stability of modified UPR [J]. China Plastics Industry, 2012, 40(8): 93-95, 106.
- [14] 邓剑如, 钟隆, 庞爱民, 等. $H_2O_2/FeCl_3$ 在缺电子类烯烃自由基聚合中的应用研究 [J]. 湖南大学学报: 自然科学版, 2019, 46(12): 90-97.
- DENG Jianru, ZHONG Long, PANG Aimin, et al. Research on application of $H_2O_2/FeCl_3$ in the free radical polymerization of electron-deficient olefin [J]. Journal of Hunan University: Natural Sciences, 2019, 46(12): 90-97.
- [15] XU L, HU J T, MA H J, et al. Electron-beam-induced post-grafting polymerization of acrylic acid onto the surface of Kevlar fibers [J]. Radiation Physics and Chemistry, 2018, 145: 74-79.
- [16] MANDAL D K, BHUNIA H, BAJPAI P K, et al. Radiation-induced grafting of acrylic acid onto polypropylene film and its biodegradability [J]. Radiation Physics and Chemistry, 2016, 123: 37-45.
- [17] 牟小冬. 苯乙烯类废气吸附材料的开发与制备 [J]. 安全、健康和环境, 2022, 22(12): 30-34.
- MU Xiaodong. Development and preparation of styrene-like waste gas adsorbent [J]. Safety Health & Environment, 2022, 22(12): 30-34.
- [18] GAO Z X, LIU J, WANG Y, et al. Novel methodologies for addressing regeneration challenges in styrene-saturated activated carbon for styrene removal [J]. Separation and Purification Technology, 2024, 340: 126749.
- [19] IWANOW M, GÄRTNER T, SIEBER V, et al. Activated carbon as catalyst support: precursors, preparation, modification and characterization [J]. Beilstein Journal of Organic Chemistry, 2020, 16: 1188-1202.
- [20] 吴光宇, 舒松, 张洪伟, 等. 接枝内酯基活性炭增强苯乙烯吸附性能研究 [J]. 无机材料学报, 2024, 39(4): 390-398.
- WU Guangyu, SHU Song, ZHANG Hongwei, et al. Enhanced styrene adsorption by grafted lactone-based activated carbon [J]. Journal of Inorganic Materials, 2024, 39(4): 390-398.
- [21] 林德鑫, 衣雪松. $FeCl_3$ 改性活性炭的制备、表征与吸附性能研究 [J]. 热带生物学报, 2023, 14(4):

- 371-378.
- LIN Dexin, YI Xuesong. Preparation, characterization and adsorption performance of FeCl_3 -modified activated carbon[J]. *Journal of Tropical Biology*, 2023, 14(4): 371-378.
- [22] 张香兰, 黄裕栋, 张家赫, 等. 竞争吸附剂对载溴活性炭活性组分分布及脱汞性能的影响[J]. *矿业科学学报*, 2018, 3(5): 492-499.
- ZHANG Xianglan, HUANG Yudong, ZHANG Jiahe, et al. Effect of competitive adsorbents on the distribution of active components and mercury adsorption performances of brominated activated carbon [J]. *Journal of Mining Science and Technology*, 2018, 3(5): 492-499.
- [23] DESAI H R, ARAVAMUDAN K. Sustainable synthesis of green adsorbent pellets with optimal attributes of capacity, strength, and cost from powdered activated carbon[J]. *Powder Technology*, 2023, 427: 118763.
- [24] YE Y C, XU J, GAO L J, et al. CuO/CeO_2 catalysts prepared by modified impregnation method for ethyl acetate oxidation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 471: 144667.
- [25] LIANG S, GUO F Q, DU S L, et al. Synthesis of Sargassum char-supported Ni-Fe nanoparticles and its application in tar cracking during biomass pyrolysis[J]. *Fuel*, 2020, 275: 117923.
- [26] BIESINGER M C, PAYNE B P, GROSVENOR A P, et al. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni[J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(7): 2717-2730.
- [27] YAMASHITA T, HAYES P. Analysis of XPS spectra of Fe^{2+} and Fe^{3+} ions in oxide materials[J]. *Applied Surface Science*, 2008, 254(8): 2441-2449.
- [28] PELLEZZI L, DE OLIVEIRA C R S, DA SILVA A H Jr, et al. A comprehensive guide for characterization of adsorbent materials [J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 305: 122435.
- [29] SETIABUDI H D, CHONG C C, ABED S M, et al. Comparative study of Ni-Ce loading method: beneficial effect of ultrasonic-assisted impregnation method in CO_2 reforming of CH_4 over Ni-Ce/SBA-15[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2018, 6(1): 745-753.

(责任编辑:陈贵仁)