

科研与开发

水蒸气调控对沥青基活性炭结构及
吸附性能的影响

文锡量, 关 微, 宋帅超, 程俊霞*, 朱亚明, 赖仕全, 赵雪飞
(辽宁科技大学化学工程学院, 辽宁 鞍山 110451)

摘要:以乙烯焦油沥青(ETP)为碳源, 聚乙二醇(PEG)为粘结剂, 通过水蒸气活化法制备各向同性球形活性炭, 系统研究水蒸气流量对材料结构及甲醇吸附性能的影响。实验表明, 1.5 mL/min 水蒸气流量下制备的活性炭甲醇平衡吸附量达 357.8 mg/g(较未活化样品提升 4.5 倍), 归因于其高度无序的石墨微晶结构($d_{002} > 0.4$ nm)增加吸附位点。动力学分析显示, 吸附符合物理-化学复合机制($R^2 > 0.999$), 且经 5 次循环后仍保持 80% 初始容量, 证实其优异的再生性与结构稳定性。该研究为高效 VOCs 吸附材料设计提供理论支撑。

关键词:球形活性炭; VOCs; 水蒸气活化; 结构调控; 再生性能

中图分类号: TQ52

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2026)06-0086-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.06.016

Effect of steam regulation on the structure and adsorption performance of pitch-based activated carbon

WEN Xi-liang, GUAN Wei, SONG Shuai-chao, CHENG Jun-xia*, ZHU Ya-ming,
LAI Shi-quan, ZHAO Xue-fei

(School of Chemical Engineering, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 110451, China)

Abstract: Spherical isotropic activated carbons were prepared using ethylene tar pitch (ETP) as the carbon precursor and polyethylene glycol (PEG) as the binder via steam activation. The effects of steam flow rate on the structural evolution and methanol adsorption performance of the materials were systematically investigated. Experimental results showed that the sample activated at a steam flow rate of 1.5 mL/min exhibited a methanol equilibrium adsorption capacity of 357.8 mg/g, which is 4.5 times higher than that of the non-activated sample. This enhancement is attributed to the increased number of accessible adsorption sites resulting from the formation of highly disordered graphite microcrystalline structures ($d_{002} > 0.4$ nm). Kinetic analysis indicated that the adsorption process followed a physicochemical composite mechanism with a correlation coefficient (R^2) greater than 0.999. Moreover, the activated carbon retained over 80% of its initial adsorption capacity after five adsorption-regeneration cycles, demonstrating excellent regeneration performance and structural stability. This study provides theoretical support for the design of efficient VOCs adsorption materials.

Key words: spherical activated carbon; VOCs; steam activation; structural regulation; regeneration performance

“双碳”政策背景下, 挥发性有机化合物(VOCs)带来的污染问题受到社会各界的关注。目前 VOCs 的处理方法主要包括催化燃烧、生物降解、吸附以及低温等离子体等技术^[1-3]。其中吸附技术被认为是最为经济有效的方法之一。

活性炭具有发达的孔隙结构和优异物化性质, 是吸附 VOCs 气体的优质材料^[4]。球形活性炭(SAC)作为一种高端活性炭, 因具有良好球形度、高强度低传阻、高吸附容量而备受青睐^[5-6]。根据原料来源的不同, 可以分为煤基、沥青基和树脂基球形

活性炭^[7-9]。球形活性炭的首要工艺为原料的球形化处理, 圆盘造粒法制备的煤基球形活性炭虽然灰分高、球形度较低($\leq 90\%$), 但由于成本低廉和工艺简单被大规模生产用于废水、废气处理。由悬浮法或乳化法制备的沥青基球形活性炭具有较高的球形度($\geq 95\%$), 能用于更高端吸附领域, 但是工艺复杂, 需多步分离处理, 能耗较高^[10-12]。目前难以将圆盘造粒法用于生产沥青基球形活性炭的主要原因是沥青在圆盘滚动中受摩擦生热易软化粘连, 无法维持球形结构。因此, 选择合适的方法对沥青进

收稿日期: 2025-08-05; 修回日期: 2026-04-01

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目(22208138); 辽宁省教育厅高校基本科研项目(LJ212410146018, LJ222410146051); 2024 年辽宁科技大学研究生科技创新项目(LKDYC202416)

作者简介: 文锡量(2002-), 男, 硕士生, 3204282503@qq.com; 程俊霞(1982-), 女, 博士, 副教授, 研究方向为沥青基碳材料, 通讯联系人, cheng.anshan@163.com。

行简单有效的球形化处理是制备沥青基球形活性炭的首要步骤。聚乙二醇(PEG)作为相变材料应用于沥青中能降低温度敏感性,提高高温稳定性,缓解高温软化粘连问题,在道路沥青中应用广泛^[13]。

炭化、活化是得到最终产品的关键步骤。经过炭化释放挥发性物质,增加固定碳含量,再通过物理活化、化学活化或表面改性对炭料官能团和孔隙结构进行修饰,以去除特定的污染物^[14-15]。与化学活化相比,物理活化更有利于环境保护并降低生产成本^[16]。水蒸气是物理活化中主要的一类活化剂,在高温下通入的水蒸气能渗透炭料内部,形成相互连通的孔隙,有效促进分级微孔的发育,增加比表面积提升吸附性能,但过量的水蒸气会加重对炭的烧蚀,微孔不断扩大为中孔和大孔,导致比表面积减少,起到适得其反的效果^[17]。因此控制水蒸气流量对沥青衍生碳微晶以及孔结构的调节至关重要。

本文创新性提出采用高软化点低灰分的乙烯焦油沥青(ETP)为原料,PEG为粘结剂,通过圆盘造粒法制备出沥青球,经过水蒸气活化法得到强度高、具有分级孔结构的沥青基球形活性炭。以甲醇为吸附质,探讨了水蒸气流量对活性炭结构以及甲醇的吸附特性的影响,为解决VOCs污染问题提供参考依据。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

ETP(软化点:280℃,灰分:0.09%)、PEG(化学纯,国药集团化学试剂)、甲醇(分析纯,≥99.5%,国药集团化学试剂),实验用水均为去离子水。

BY-300型荸荠机(江苏泰州市制造机械二厂);101-00B型电热恒温鼓风干燥箱(沪越仪器设备厂);LVO-1B(6050)型真空干燥箱(上海龙跃仪器有限公司);OTF-1200X-S型高温管式炉(合肥科晶材料技术有限公司);SRJK-1-9型管形电阻炉(沈阳市电炉厂)。

采用热重分析仪(TG-DTG,TAQ-500,美国)对样品的热稳定性进行测试;采用扫描电子显微镜(SEM,Nicoletis 10,德国)和透射电子显微镜(TEM,JEM-2010,日本)对活性炭的形貌和微晶结构进行观察;通过偏光显微镜(Axio Scope A1 pol,Carl Zeiss,德国)对活性炭光学结构进行观察;采用X射线衍射分析仪(XRD, PANalytical B. V, 荷兰)和拉曼光谱(Raman, LabRAM HR Evolution, 法国)对材料的微晶结构和缺陷进行分析表征;同时,采用氮气物理吸

附仪(BET,康塔AUTOSORB IQ,美国)进行比表面积和孔结构分析。

1.2 制备过程

将沥青研磨成细粉后称取适量到荸荠机中,以45 r/min转动的同时不断用质量分数为10%的PEG进行喷洒粘结成小球,随后筛分出0.3~2 mm的球形颗粒(命名为ETP-P),然后将沥青球置于鼓风干燥箱中,通入空气的同时以0.3℃/min升温到360℃恒温2 h得到氧化球。将氧化球放置在管式炉中,在氮气气氛下以5℃/min升温到500℃恒温2 h得到炭化球,并命名为CETP。

首先取适量CETP装入管形电阻炉,在持续N₂气流下以10℃/min升温至800℃,控制不同水蒸气流量(0、0.5、1、1.5、1.7 mL/min)活化90 min。然后停止水蒸气,在N₂保护下冷却至室温,最终产物命名为SAC-X(X为流量)。

1.3 静态吸附及再生实验

将SAC-X放入80℃真空干燥箱中进行脱气至质量恒重,称取20 mL的甲醇溶液放入烧杯中,将烧杯放入干燥器内静置24 h以上,保证干燥器内充满甲醇气体。接着称取质量 m_1 (g)吸附剂放到清洗恒重过的干燥皿上,置于含有甲醇气体的干燥器内,隔一定时间将样品取出并称重一次,直到球形活性炭质量基本不变,此时球形活性炭吸附饱和,记录质量为 m_2 (g)。通过公式(1)计算活性炭甲醇吸附量 q (mg/g)。

$$q = [(m_2 - m_1)/m_1] \times 1000 \quad (1)$$

将吸附饱和的活性炭放入恒温干燥箱中进行常规再生,设置再生温度为70℃(甲醇沸点64.7℃),再生时间为2 h。对再生后的活性炭进行称重,记录为 m_3 (g),按照上述方式进行静态吸附甲醇实验,此时所得活性炭吸附甲醇饱和质量为 m_4 (g)。活性炭再生效果以再生脱附率(R_1)和再生吸附率(R_2)为评价标准,分别通过公式(2)、(3)计算得出。

$$R_1 = [(m_2 - m_3)/(m_2 - m_1)] \times 100\% \quad (2)$$

$$R_2 = [(m_4 - m_3)/(m_2 - m_1)] \times 100\% \quad (3)$$

1.4 吸附动力学计算

准一阶模型(Pseudo-first-order model)主要用于描述物理吸附过程,其方程如式(4)所示^[18]。

$$q_t = q_e - q_e e^{-k_1 t} \quad (4)$$

式中, q_t 和 q_e 分别为吸附时刻 t 、平衡时刻的吸附量,mg/g; k_1 为准一阶动力学模型吸附速率常数, min^{-1} 。

准二阶模型(Pseudo-second-order model)主要

用于描述物理和化学的复合吸附过程,其方程如式(5)所示^[19]。

$$q_t = k_2 q_e^2 t / (1 + k_2 q_e t) \quad (5)$$

式中, q_t 和 q_e 同上; k_2 为准二阶模型吸附速率常数, $g / (mg \cdot min)$ 。

Bangham 动力学模型(Bangham kinetic model)主要用于描述孔道扩散机理,其方程如式(6)所示^[20]。

$$q_t = q_e - q_e / e^{kz^2} \quad (6)$$

式中, q_t 和 q_e 同上; z 为常数; k 为常数, min^{-2} 。

2 结果与讨论

2.1 热稳定性分析

图 1 展示了 ETP 以及 ETP-P 的热重曲线。结果显示,ETP-P 存在 2 个失重峰,当温度升至 280℃ 后,ETP-P 率先开始失重,在 395℃ 出现第一个峰值,该阶段的质量损失主要源于 PEG 分解挥发。随着温度升高,两个样品均在 450℃ 出现峰值,并且注意到 ETP-P 失重速率要小于 ETP,说明 PEG 的加入不仅起到粘结 ETP 组分的作用,并有效提高了高温稳定性,这对防止沥青在荸荠机内滚动过程中因摩擦生热导致软化粘连起到积极作用。

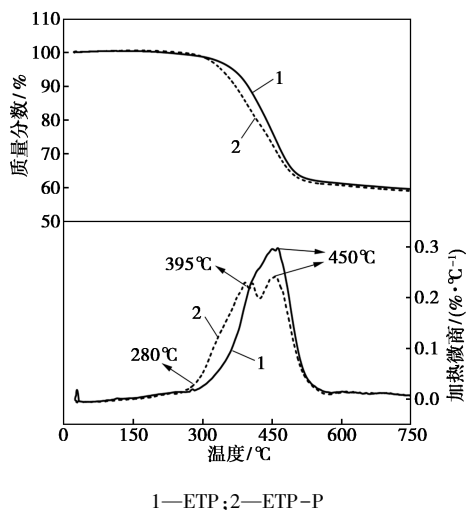


图 1 ETP 和 ETP-P 热重曲线

2.2 活化流量对球形活性炭收率的影响

在 800℃ 下,通入水蒸气活化 90 min,考察不同流量对球形活性炭收率的影响,结果见图 2。可知随着水蒸气流量增加,活化收率逐渐降低,流量为 0 mL/min 时球形活性炭收率为 68.85%,而在 1.7 mL/min 时收率仅为 30.73%。这是因为水蒸气刻蚀不稳定石墨微晶,将闭塞的孔隙打开成为开孔,增大水蒸气分子与炭基体的接触面积,活化反应加剧,炭的消耗加快,收率降低。

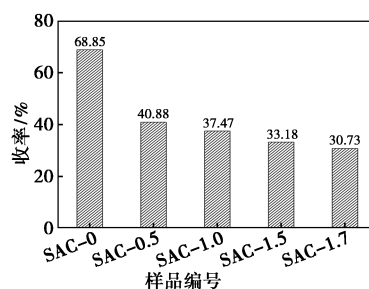


图 2 水蒸气流量与球形活性炭收率的关系

2.3 球形活性炭光学结构与表面形貌分析

样品 SAC-X 的形貌特征如图 3(a)~(d) 所示。可以发现,SAC-0 表面光滑,存在一定数量闭塞的孔隙,该现象可能归因于未完全炭化的有机物在高温下裂解逸出。通入水蒸气后,其与碳骨架边缘或缺陷处的碳原子发生反应,优先刻蚀不稳定的碳结构,使原有的孔隙进一步扩大,结构趋于乱层化。此外高温下碳骨架中不稳定的化学键断裂,发生结构重组形成更稳定的构型,同时伴随气体释放,形成新的微孔,进而演化为分级孔结构。然而,过量的水蒸气[图 3(d)]导致微孔坍塌融合,中孔和大孔增多,且孔壁变薄,局部出现脆化,整体性能下降。

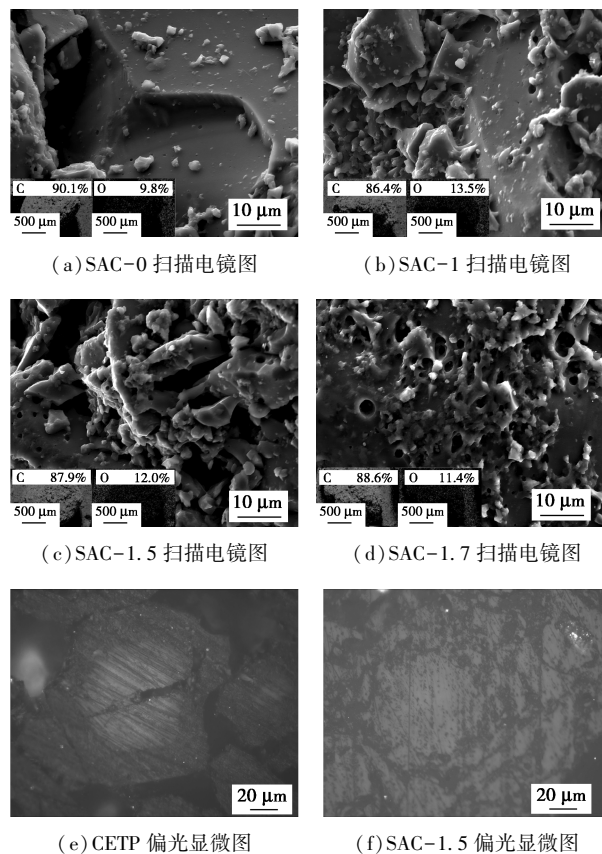


图 3 样品扫描电镜图和偏光显微图

在图 3(a)~(d) 中可以看到样品 SAC-X 含有

10%左右的氧元素,说明预氧化有效引入氧基团,进而显著抑制其在炭化过程中的结构重组行为^[21],使得CETP呈现出显著的光学各向同性结构[图3(e)]。活化后,球形活性炭继承了CETP的碳骨架结构,并保持了光学各向同性特性[图3(f)],这种结构的炭材料具有更强的机械稳定性^[22]。

2.4 球形活性炭微晶结构分析

利用XRD对样品的晶体结构进行表征,并对其碳微晶结构参数进行定量分析。XRD谱图如图4(a)所示,所有样品显示约在24°和44°存在2个峰,分别对应于无定形碳的(002)和(100)晶面,其宽化的(002)峰具有各种微晶态。相关研究表明^[23-24],基于层间距 d_{002} [由布拉格公式计算得到,式(7)],炭材料微晶结构可以分为3类:高度无序畴(highly disordered domains, >0.40 nm),其结构缺乏长/短程有序性;伪石墨畴(pseudo-graphitic domains, 0.36~0.40 nm),结构表现为短程有序;石墨状畴(graphite-like domains, <0.36 nm),结构近似石墨,但未达到理想石墨的长程有序度^[25-27]。对(002)峰进行反卷积拟合[图4(b)、图4(c)],得到的具体数据如表1所示。发现所有样品均含有石墨状畴和伪石墨畴结构,其中炭化料CETP中两种结构含量比较平均(分别占44.07%和55.93%)。SAC-0比CETP具有更多的伪石墨畴,这是因为材料在预氧化过程中掺杂的氧官能团在高温下分解破坏了长程结构,生成短程有序结构。随着水蒸气流量的增加,加快了活化

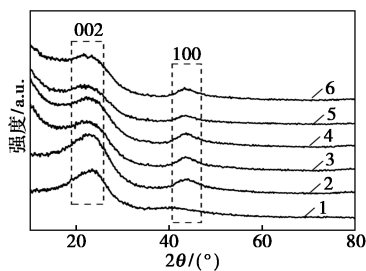
反应的进行,促进高度无序结构形成,在1.5 mL/min时其占比达到最大值21.52%,这有利于增加比表面积,提供更多的吸附位点。但当水蒸气量达到1.7 mL/min时,大量的水蒸气向孔隙内部扩散导致孔隙塌缩,反而促进结构有序化重排,因此高度无序结构减少,伪石墨畴增加。

$$d_{002} = \lambda / 2 \sin \theta_c \quad (7)$$

式中, λ 为入射X射线波长,取0.154 nm; θ_c 为002峰衍射角,°。

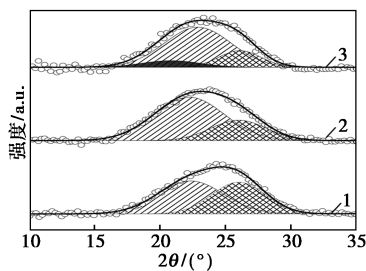
拉曼光谱进一步印证了碳微晶的结构演变进程。如图4(d)所示,所有样品均在1350 cm⁻¹(D带)和1580 cm⁻¹(G带)出现2个明显的特征峰,分别对应炭材料的无序石墨微晶和理想石墨微晶^[28]。为分析碳微晶的含量及无序程度,将D峰和G峰进行分峰拟合[图4(e)、(f)],其物理性质详细参数见表1。通常将拟合后D峰与G峰的面积占比 A_D/A_G 表示炭材料微晶结构的无序程度, A_{D3} 表示无定形碳含量。结果显示,随着水蒸气的增加, A_D/A_G 从2.10增至2.72而后减至2.60,同时无定形碳含量也呈现相同变化趋势,这表明适量的水蒸气有效刻蚀球形活性炭的微晶堆叠结构,形成的缺陷能提供更多的吸附位点,而过量的水蒸气在高温下会使局部结构发生有序化重组,这与XRD分析相一致。

通过图4(g)~(i)的高分辨率透射图像(HRTEM)更清楚展示了炭材料微晶结构的演化过程。所有样品均呈现典型的非晶特征。不同的是样



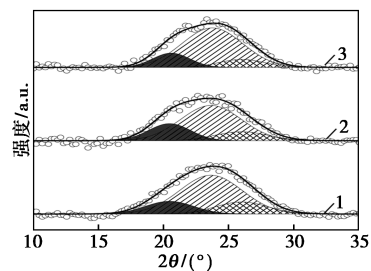
1—CETP; 2—SAC-0; 3—SAC-0.5;
4—SAC-1; 5—SAC-1.5; 6—SAC-1.7

(a) SAC-X 的 XRD 谱图



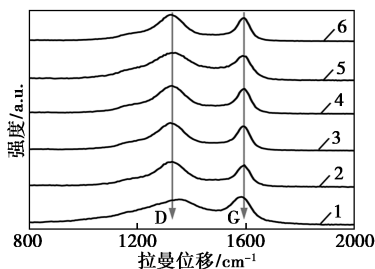
1—CETP; 2—SAC-0; 3—SAC-0.5

(b) (002) 分峰拟合图



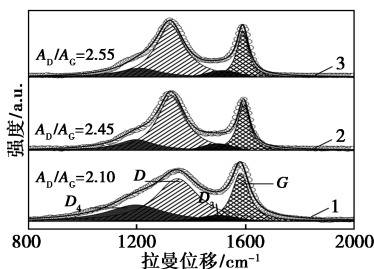
1—SAC-1; 2—SAC-1.5; 3—SAC-1.7

(c) (002) 分峰拟合图



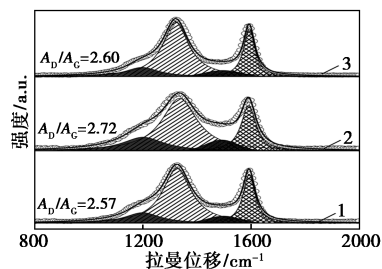
1—CETP; 2—SAC-0; 3—SAC-0.5;
4—SAC-1; 5—SAC-1.5; 6—SAC-1.7

(d) SAC-X 的 Raman 谱图



1—CETP; 2—SAC-0; 3—SAC-0.5

(e) Raman 分峰拟合图



1—SAC-1; 2—SAC-1.5; 3—SAC-1.7

(f) Raman 分峰拟合图

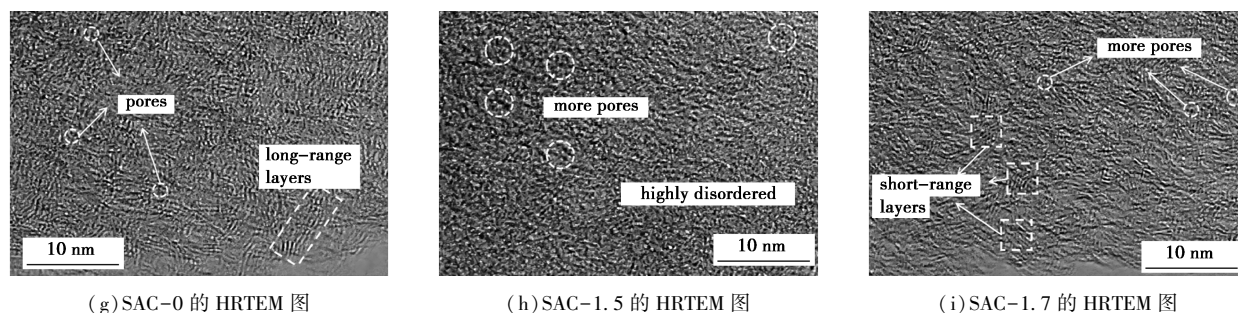


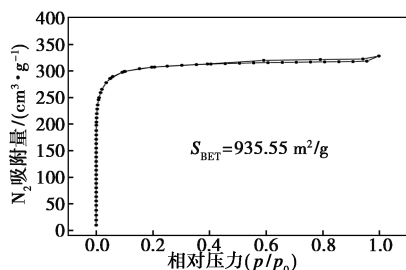
图 4 SAC-X 的 XRD 谱图、Raman 谱图和 HRTEM 图

表 1 基于 XRD 和 Raman 分析的 SAC-X 物理性质参数

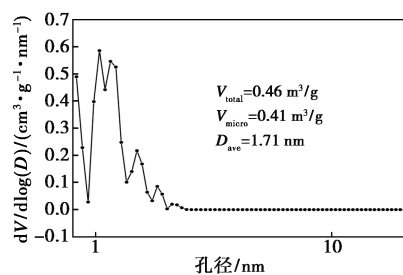
样品	高度无序畴			伪石墨畴			石墨状畴			$A_{D3}/\%$	A_D/A_G
	$2\theta/^\circ$	d_{002}/nm	质量分数/ $\%$	$2\theta/^\circ$	d_{002}/nm	质量分数/ $\%$	$2\theta/^\circ$	d_{002}/nm	质量分数/ $\%$		
CETP	—	—	—	22.32	0.398	55.93	25.99	0.343	44.07	4.67	2.10
SAC-0	—	—	—	22.22	0.399	72.88	25.99	0.343	27.12	5.48	2.45
SAC-0.5	20.82	0.426	10.45	22.87	0.389	70.85	26.09	0.341	18.70	6.06	2.55
SAC-1	20.45	0.434	16.77	23.63	0.376	66.14	25.98	0.343	17.09	6.53	2.57
SAC-1.5	20.46	0.434	21.52	23.63	0.376	64.14	25.96	0.343	14.35	7.49	2.72
SAC-1.7	20.58	0.431	16.16	23.73	0.375	72.77	25.99	0.343	11.07	5.95	2.60

品 SAC-0 含有少量长程有序层和孔隙,而 SAC-1.5 显示出高度无序且扭曲的层状结构,这是由弯曲的碳层随机堆叠造成的,随着流量继续增加至 1.7 mL/min 时,孔隙开始减少,局部结构发生重排生成短程有序层。这些结构上的演化可能会导致甲醇吸附性能的变化。

通过氮气吸附-脱附测试对无序程度最高的 SAC-1.5 进行表征分析。在图 5(a)中,样品在低相对压力下($P/P_0 < 0.1$)下氮气吸附量急剧上升,接着随 P/P_0 的增大进入平台区,这是典型的 I 型等温线特征,表明以微孔为主导的结构特性。从 DFT 孔径分布[图 5(b)]可以看到 SAC-1.5 的孔径主要分布在 2 nm 以内,并出现 3 重微孔峰(1.04、1.50、1.84 nm),这意味着分级微孔网络形成。该多峰分布现象可归因于 CETP 的无定形碳结构与其较高活化温度的协同作用:前者提供缺陷形成基础,后者驱动梯度孔结构发育。此类孔径分布可对材料在气体吸附性能上产生重要影响。



(a) SAC-1.5 氮气吸脱附曲线



(b) SAC-1.5 孔径分布图

图 5 氮气吸脱附等温线和孔径分布图

2.5 球形活性炭甲醇吸附及再生性能测试

图 6 是 20℃ 条件下甲醇静态吸附测试结果,甲醇的饱和吸附量随流量增加呈现先升后降的趋势。在 800℃ 下,水蒸气首先和炭料颗粒边缘和原始孔隙的碳进行烧蚀反应,产生大量微孔和新的活性位点,表现为甲醇吸附量升高。在 1.5 mL/min 时吸附值最高达到 357.8 mg/g。当水蒸气量增至特定值时,活性炭单位活化点吸附达饱和,反应速率稳定。

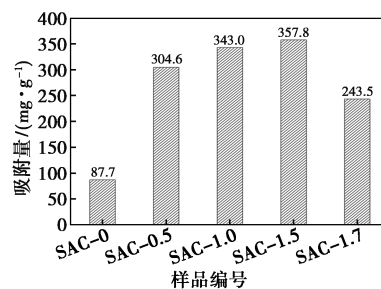
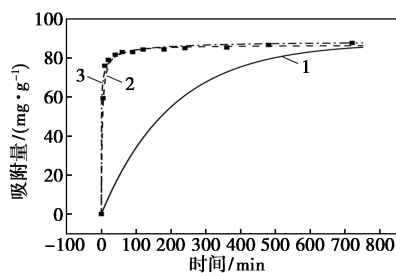


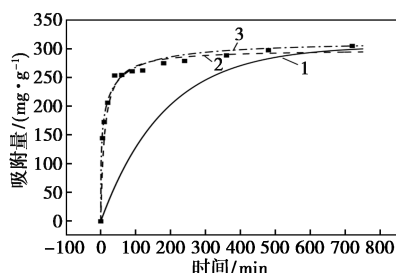
图 6 20℃ 下样品的甲醇吸附量

此时微孔持续扩大为中孔或大孔,导致球状活性炭比表面积不断减小,吸附性能下降。

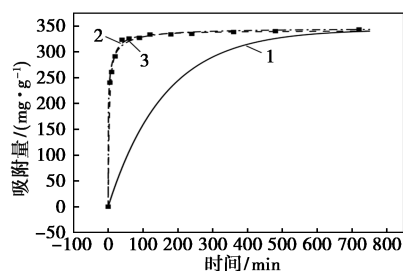
通过3种动力学模型对吸附过程进行深入分析,利用式(4)~(6)分别对吸附数据进行拟合(图7),拟合所得参数计算结果如表2所示。由表2可知,准二阶动力学模型拟合的相关系数最高, R^2 均高于0.999,表明准二阶动力学模型能很好地描述活性炭对甲醇的吸附动力学过程,由此也说明其属于物理化学复合的吸附过程。这是因为高含量的微孔通过狭缝空间对甲醇(动力学直径0.38 nm)产



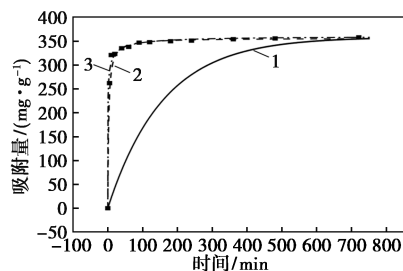
(a) SAC-0



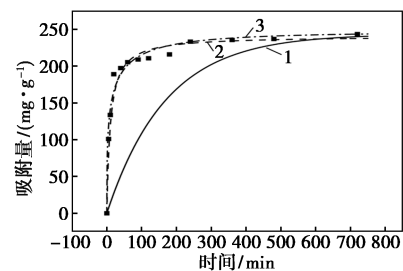
(b) SAC-0.5



(c) SAC-1



(d) SAC-1.5



(e) SAC-1.7

1—准一阶模型;2—准二阶模型;3—Bangham 模型

图7 样品对甲醇吸附动力学拟合曲线

表2 SAC-X 吸附甲醇的准一阶、准二阶和 Bangham 动力学模型拟合参数

样品	准一阶模型			准二阶模型			Bangham 模型			
	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	k_1/min^{-1}	R^2	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$k_2/(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	R^2	k/min^{-z}	z	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	R^2
SAC-0	87.7	0.0049	0.7179	86.7	0.0040	0.9999	1.0203	0.2352	88.5	0.8771
SAC-0.5	304.6	0.0055	0.8780	298.5	0.0003	0.9989	0.3908	0.3526	310.4	0.9651
SAC-1	343.0	0.0062	0.7308	341.3	0.0009	0.9999	0.7999	0.2938	344.4	0.9540
SAC-1.5	357.8	0.0063	0.8153	355.9	0.0011	0.9999	1.0639	0.2497	359.1	0.9385
SAC-1.7	243.5	0.0060	0.8400	241.0	0.0004	0.9990	0.3513	0.3851	246.5	0.9326

生强的范德华力,实现甲醇分子高密度填充,介孔的存在提升了甲醇扩散动力学。而活性炭表面含氧官能团(预氧化引入)与甲醇分子形成了化学键。

不同温度下的吸附结果进一步证实了上述观点。从图8(a)中可以看到,SAC-1.5的甲醇吸附量随着温度升高呈先降后增的趋势。其根本原因在于物理吸附与化学吸附的竞争机制随温度发生变化。在20~35℃范围时,物理吸附占主导地位,升温驱动吸附平衡向脱附方向移动;同时,对于甲醇这类挥发性物质,升温大幅度提高饱和蒸气压,致使相对压力(P/P_0)降低,削弱了吸附驱动力。在35~55℃范围

时,升温显著提高了分子动能,使其更易跨越过渡态能垒完成化学吸附从而导致吸附量逆转。

吸附剂的再生循环性能是评价其工业应用能力的重要指标。为探究 SAC-1.5 对甲醇的循环再生能力,开展了吸附-脱附再生实验。将 SAC-1.5 在 70℃ 下保持 2 h 得以再生,5 次循环吸附-脱附再生实验数据如图 8(b) 和表 3 所示,在 35℃ 下,SAC-1.5 对甲醇首次饱和吸附量为 263.02 mg/g。随着循环次数的增加,饱和吸附量逐渐下降,在经过 5 个周期后,吸附率为 81.15%。其饱和吸附量下降的原因可能是由于存在化学吸附,吸附质与吸附剂表

面原子形成稳定的化学键,破坏该键需要较高能量;另外,解吸过程需要克服活化能垒,甲醇不能完全脱除,部分吸附位点仍被占据,因此脱附率(R_1)未达到 100%。综合来看,尽管 5 次再生后吸附性能有所衰减,但吸附率(R_2)仍维持在 80%以上,表明 SAC-1.5 在甲醇吸附领域具有应用可行性。

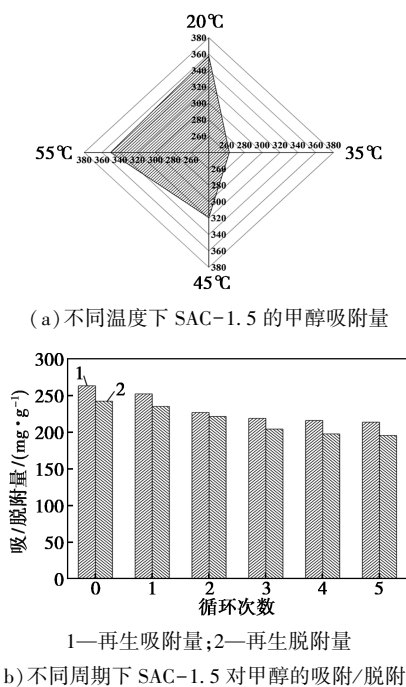


图 8 SAC-1.5 不同温度下的甲醇吸附量和 SAC-1.5 不同周期下再生性能

表 3 SAC-1.5 对甲醇的吸附/脱附数据

循环次数	饱和吸附量/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	吸附率 R_2 / %	脱附量/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	脱附率 R_1 / %
0	263.0	—	242.1	92.04
1	251.9	95.76	234.9	93.24
2	226.6	86.14	221.2	97.63
3	218.6	83.09	204.0	93.33
4	215.7	82.02	197.4	91.48
5	213.4	81.15	195.5	91.57

3 结论

采用乙烯焦油沥青为原料,聚乙二醇作为粘剂通过水蒸气活化法制备各向同性沥青基球形活性炭 SAC-X。通过调节不同水蒸气流量(0~1.7 mL/min)实现对炭微观结构的有效调控,当流量达到 1.5 mL/min 时,活性炭比表面积为 935.55 m^2/g ,总孔容量达到 0.46 cm^3/g ,材料中大量存在的高度无序畴对甲醇吸附起到了关键作用。在 20°C 条件

下,SAC-1.5 对甲醇的静态平衡吸附量可以达到 357.8 mg/g 。吸附动力学遵循准二阶模型,说明是物理化学复合吸附过程。此外,即使在经过 5 次再生循环后,SAC-1.5 吸附效率仍维持在 80%以上,展现优异的循环稳定性。综上,此方法克服了沥青在圆盘中滚动造成软化粘连问题,所制备的球形活性炭与传统活性炭相比能够更有效发挥优势,是吸附小分子 VOCs 的绝佳材料。

参考文献

- [1] Li L, Luo X. Research progress on catalytic combustion of volatile organic compounds in industrial waste gas [J]. Catalysts, 2023, 13 (2): 268.
- [2] Chen A, Wang C, Cheng Z, et al. Enhancing bacterial biodegradation of n-hexane by utilizing the adsorption capacity of non-degrading fungi [J]. Chemosphere, 2024, 363: 142900.
- [3] Choma J, Szcześniak B, Kapusta A, et al. A concise review on porous adsorbents for benzene and other volatile organic compounds [J]. Molecules, 2024, 29 (23): 5677.
- [4] Yu X, Liu S, Lin G, et al. Insight into the significant roles of microstructures and functional groups on carbonaceous surfaces for acetone adsorption [J]. RSC Advances, 2018, 8 (38): 21541-21550.
- [5] 安丽花, 张会涛, 王德周, 等. 不同离子交换树脂制备球形活性炭 [J]. 山西化工, 2023, 43 (6): 12-14.
- [6] Qi J, Li J, Li Y, et al. Synthesis of porous carbon beads with controllable pore structure for volatile organic compounds removal [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 307: 989-998.
- [7] 郭旭青, 冯翀, 刘甜甜, 等. 毫米级球形活性炭的制备及应用研究进展 [J]. 能源化工, 2023, 44 (3): 12-18.
- [8] 冯仲军. 沥青基球形活性炭对亚甲基蓝的吸附特性 [J]. 广州化工, 2021, 49 (20): 45-49.
- [9] 胡经纬, 苏静雯, 刘思彤, 等. 有机胺改性树脂基球形活性炭对二氧化碳的吸附行为 [J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2024, 50 (2): 192-198.
- [10] Yan L, Fang Y, Deng J, et al. Preparation and characterization of mesocarbon microbeads by the co-polycondensation of high-temperature coal tar pitch and coal pyrolytic extracts [J]. Materials, 2022, 15 (15): 5136.
- [11] 陈明鸣, 王成扬, 郑嘉明, 等. 沥青基球形活性炭的制备研究 [J]. 炭素技术, 2010, 29 (1): 24-27.
- [12] 焦桂萍, 陈发旺, 陈红香, 等. 沥青基球形活性炭成球工艺研究 [J]. 舰船科学技术, 2014, 36 (8): 133-136.
- [13] Xia T, Chen X, Xu J, et al. Properties of bitumen modified by polyethylene and polyethylene glycol with different molecular weights [J]. International Journal of Pavement Engineering, 2022, 23 (11): 3941-3948.
- [14] 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.

(下转第 98 页)

- [J].石油化工高等学校学报,1999(3):35-38.
- [11] 孙敏青,马欣,屈凤波,等.降冰片烯类化合物的合成与表征[J].合成材料老化与应用,2018,47(1):48-50.
- [12] 徐鑫.微通道反应器中超临界态制备降冰片烯和乙烯基降冰片烯[D].杭州:浙江大学,2020.
- [13] Ma H B, Jin H B, He G X, *et al.* The reaction process and kinetics of norbornene synthesis from cyclopentadiene in a stirred reactor [J]. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2024, 137(3): 1577-1591.
- [14] 周崎.降冰片烯合成工艺的研究[J].石油化工技术与经济, 2011, 27(3): 40-44.
- [15] 杨文盛.基于催化剂催化的乙烯-降冰片烯共聚特性研究[J].山西化工, 2025, 45(5): 47-49.
- [16] 张筱榕,田保亮,唐国旗,等.降冰片烯的合成工艺进展[J].石油化工, 2022, 51(3): 363-367.
- [17] 郭松,王果,周小波,等.一种降冰片烯和四环十二碳烯的联合生产装置和工艺:CN 202410964429.6[P].2024-09-24.
- [18] 崔广军,李辉阳,王锦昌,等.降冰片烯的生产工艺:CN 202411099109.5[P].2024-10-22.
- [19] Osokin G Y. Vinylnorbornene: Preparation, chemical transformations, and use in organic synthesis and polymer chemistry. Vinylnorbornene synthesis and isomerization to ethylenenorbornene (review) [J]. *Petroleum Chemistry*, 2007, 47(1): 1-11.
- [20] Izumi J, Okamoto S. Modified cycloolefin copolymer, process for producing the same, and use of the polymer: US 20060199915A[P]. 2006-09-07.
- [21] Jin J D, Yang H Z, Qiu G Y, *et al.* Design, synthesis, antifungal evaluation and mechanism study of novel norbornene derivatives as potential laccase inhibitors [J]. *Pest Management Science*, 2024, 80(9): 4273-4285.
- [22] Zhou L, Jing P, Li Z, *et al.* Norbornene derivatives-controlled palladium-catalyzed divergent synthesis of dibenzo [a, c] cycloheptenones and fluorenones from aryl iodides and α -oxocarboxylic acids [J]. *Organic Letters*, 2024, 26(3): 676-680.
- [23] 李亮荣,周浩,陈越宇,等.含降冰片烯大体积脂环结构聚酰亚胺的制备及性能[J].工程塑料应用, 2024, 52(10): 27-33.
- [24] Araceli M, Daniel Z, Joel V, *et al.* Unsaturated copolyesters from macrolactone/norbornene: Toward reaction kinetics of metathesis copolymerization using ruthenium carbene catalysts [J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2022, 23(9): 4521.
- [25] Das R, Kundu D. Enlightenment the dynamic behavior of norbornene-modified 'click' 4-arm polyethylene glycol hydrogel: Delving into framework properties and transport properties through molecular dynamics simulations [J]. *Computational Materials Science*, 2025, 247: 113516.
- [26] Xie Y, Wang G, Tang H, *et al.* An efficient approach towards highly chemically stable poly (norbornene) membrane for alkaline poly-electrolyte fuel cells [J]. *Journal of Membrane Science*, 2024, 709: 123057.
- [27] 宋美静.双环戊二烯的解聚与加氢研究[D].上海:华东理工大学, 2021.
- [28] Vahteristo K, Laari A, Solonen A. Diels-Alder reaction kinetics for production of norbornene monomers: Evaluation of parameters and model reliability using markov chain monte carlo methods [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(19): 6357-6365.
- [29] 沈安,曹育才,杨晴.乙烯和环烯烃共聚用有机金属催化剂[J].化工进展, 2020, 39(9): 14.
- [30] 王海洋,徐喆,臧娜,等.三环戊二烯的合成研究[J].化学世界, 2019, 60(5): 4. ■
- (上接第 92 页)
- [15] 黄娇,朱亚明,岳佳兴,等.球形活性炭的制备、改性及应用研究进展[J].化工进展, 2025, 44(4): 2081-2101.
- [16] Rong S, He Y, Ni L, *et al.* Steam-activated biochar for efficient removal of sulfamethoxazole from water: Activation temperature-mediated differences [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2025, 72: 107462.
- [17] Bai Y, Lv P, Yang X, *et al.* Gasification of coal char in H₂O/CO₂ atmospheres: Evolution of surface morphology and pore structure [J]. *Fuel*, 2018, 218: 236-246.
- [18] Hameed B, Ahmad A, Aziz N. Isotherms, kinetics and thermodynamics of acid dye adsorption on activated palm ash [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2007, 133(1/3): 195-203.
- [19] Khamizov K R. A pseudo-second order kinetic equation for sorption processes [J]. *Russian Journal of Physical Chemistry A: Focus on Chemistry*, 2020, 94(1): 171-176.
- [20] Kavitha D, Namasivayam C. Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon [J]. *Bioresource Technology*, 2007, 98(1): 14-21.
- [21] Wu J, Yang T, Song Y, *et al.* Preparation of disordered carbon for alkali metal-ion (Lithium, Sodium, and Potassium) batteries by pitch molecular modification: A review [J]. *Carbon*, 2024, 221: 118902.
- [22] Zhao C, Ou H, Zhao C. One-step preparation of waste epoxy resin-derived nanosized carbon aerogel and its high supercapacitor performance [J]. *Journal of Energy Storage*, 2025, 106: 11474.
- [23] Sun N, Guan Z, Liu Y, *et al.* Extended "adsorption-insertion" model: A new insight into the sodium storage mechanism of hard carbons [J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(32): 1901351.
- [24] Xu L, Li Y, Xiang Y, *et al.* Bridging structure and performance: Decoding sodium storage in hard carbon anodes [J]. *ACS Nano*, 2025, 19(15): 14627-14651.
- [25] Cao H, Han Z, Qin C, *et al.* Hard carbon/graphene microfibers as a superior anode material for sodium-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2024, 622: 235335.
- [26] Li Y, Mu L, Hu Y, *et al.* Pitch-derived amorphous carbon as high performance anode for sodium-ion batteries [J]. *Energy Storage Materials*, 2016, 2: 139-145.
- [27] Memarzadeh E L, Jia D, Kai C, *et al.* High-density sodium and lithium ion battery anodes from banana peels [J]. *ACS Nano*, 2014, 8(7): 7115-7129.
- [28] Yue J, Liu H, Zhu Y, *et al.* Study on the characterization and thermal conversion behavior of sequential extraction products from medium temperature coal pitch [J]. *Fuel*, 2024, 367: 131571. ■