

# 球形活性炭的制备及其对低浓度丙酮的吸附

杨全俊, 梁晓恽\*, 冯秀文, 余盼

(华东理工大学, 化学工程联合国家重点实验室, 特种功能高分子材料及  
相关技术教育部重点实验室, 上海 200237)

**摘要:**以苯乙烯、二乙烯基苯为原料, 采用悬浮聚合法制备了凝胶型聚苯乙烯树脂球, 经磺化、炭化、水蒸气活化, 得到聚苯乙烯球形活性炭(PACSs)。通过氮气吸附、二氧化碳吸附对球形活性炭的孔结构进行表征, 采用固定床吸附探究其对低浓度丙酮的吸附性能。结果表明, 球形活性炭的孔结构可以通过控制活化时间来调控, 其比表面积和总孔容均随着活化时间的延长而增加, 其中比表面积在  $789 \sim 2\,022 \text{ m}^2/\text{g}$  内可调, 而微孔孔容所占比例( $V_{\text{micro}}/V_{\text{t}}$ )和比表面积所占比例( $S_{\text{micro}}/S_{\text{BET}}$ )则随活化时间的延长先升高后降低。活化时间为 1 h 时, 球形活性炭对丙酮具有最大吸附量。同时, 孔径在  $0.4 \sim 0.5 \text{ nm}$  的超微孔孔容是低浓度丙酮气体饱和和吸附量的决定因素。

**关键词:**球形活性炭; 聚苯乙烯树脂; 孔结构; 丙酮吸附

中图分类号: TQ016

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)09-0131-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.09.031

## Preparation of activated carbon spheres for adsorption of low concentration acetone

YANG Quan-jun, LIANG Xiao-yi\*, FENG Xiu-wen, YU Pan

(State Key Laboratory of Chemical Engineering, Key Laboratory of Special Functional Polymer Materials and Related Technologies, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

**Abstract:** Polystyrene-based activated carbon spheres (PACSs) are prepared by sulfonation, carbonization and steam activation of gel-type polystyrene resin balls obtained by suspension polymerization of styrene and divinylbenzene. The pore structures of PACSs are characterized by  $\text{N}_2$  adsorption and  $\text{CO}_2$  adsorption. Their adsorption abilities for low concentration acetone are investigated in a fixed-bed reactor. The results show that the pore structures of PACSs could be adjusted by controlling activation time, with BET surface areas ( $S_{\text{BET}}$ ) in the range of  $789 \text{ m}^2/\text{g}$  to  $2\,022 \text{ m}^2/\text{g}$ . The SBET and total pore volume ( $V_{\text{t}}$ ) increase through increasing the activation time, while the ratio of micropore surface area ( $S_{\text{micro}}/S_{\text{BET}}$ ) and micropore volume ( $V_{\text{micro}}/V_{\text{t}}$ ) are firstly increased and then decreased. The optimal activation time is found to be 1 hour, achieving a maximum adsorption amount of acetone. Meanwhile, the pore volume of narrow micropores ( $0.4 \sim 0.5 \text{ nm}$ ) is the key factor for the adsorption capacity of low concentration acetone.

**Key words:** activated carbon spheres; polystyrene resin; pore structure; acetone adsorption

随着社会、经济的发展, 环境问题尤其是空气污染问题受到广泛关注, 而室内空气污染是其中不可忽视的问题之一<sup>[1]</sup>。据国家颁布的《住宅设计规范》(GB 50096—2011)规定, 室内总挥发性有机化合物(TVOC)的质量浓度不得超过  $0.5 \text{ mg}/\text{m}^3$ , 其他国家对于 TVOC 的标准也均低于  $5 \text{ }\mu\text{g}/\text{g}$ <sup>[2]</sup>。目前国内外对于 VOCs 处理的研究已有诸多文献报道<sup>[3]</sup>, 但针对超低浓度(小于  $50 \text{ }\mu\text{g}/\text{g}$ ) VOCs 的研究近年来少有报道。

固体吸附是 VOCs 防治处理的最有效方法之一<sup>[3]</sup>。作为一种常用的固体吸附剂, 球形活性炭不仅具有普通活性炭的孔结构丰富, 吸附能力强, 化学性质稳定等特点, 还具有形状规整, 表面光滑, 机械强度高, 抗磨损能力强等优点<sup>[6]</sup>。

球形活性炭从原料上分类主要有沥青基球形活

性炭、酚醛树脂基球形活性炭、煤基球形活性炭、由离子交换与树脂衍生的球形活性炭<sup>[7]</sup>。关于聚苯乙烯-二乙烯基苯阳离子交换树脂为前驱体的活性炭有很多研究报道<sup>[8]</sup>, 但多以大孔型树脂为前驱体, 凝胶型则未见报道。

笔者主要探究了凝胶型聚苯乙烯树脂基球形活性炭的制备工艺, 着重考察了水蒸气活化时间对活性炭孔结构的影响。同时探究了不同活化时间制备出的 PACSs 在固定床装置上对于低浓度丙酮的吸附能力以及饱和吸附量与孔结构的关联性。

## 1 实验

### 1.1 白球制备、磺化及碳化

以苯乙烯(国药试剂厂生产)和二乙烯基苯(质量分数为 45%, 上海晶纯试剂厂生产)为主要原料,

收稿日期: 2016-02-24

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21177038); 科技部支撑计划(2009BAE72B04)

作者简介: 杨全俊(1990-), 男, 硕士研究生, 980835992@qq.com; 梁晓恽(1973-), 男, 博士, 教授, 研究方向为新型碳材料的研发与应用, 通讯联系人, xyliang@ecust.edu.cn。

利用悬浮聚合法合成交联度为 7% 的凝胶型交联树脂白球,后加入一定量的二氯乙烷(国药试剂厂生产)为溶胀剂,用浓硫酸(质量分数为 98%,国药试剂厂生产)为磺化试剂在 150℃ 下进行磺化。去除多余的磺酸后转入炭化炉,在氮气保护下升温至 850℃ 进行碳化,得到足够的碳化球备用<sup>[11]</sup>。

### 1.2 树脂白球的活化

利用蠕动输水泵输水,在立式活化炉中 900℃ 下将碳化球进行水蒸气活化。活化时间分别为 1、3、5、7 h,所得活性炭分别命名为 A-1、A-3、A-5、A-7。

### 1.3 球形活性炭孔结构的表征

用康塔 Quadrasorb SI 在液氮温度 77 K 下测量 N<sub>2</sub> 吸脱附等温线。用 BET 方法计算比表面积 S<sub>BET</sub>;总孔容(V<sub>t</sub>)由相对压力为 0.99 时的氮气吸附量数据计算得到;孔径分布曲线则用 DFT 法进行解析;微孔孔容(V<sub>micro</sub>)和微孔比表面积(S<sub>micro</sub>)利用 t-plot 方法计算求得。

用康塔 Quadrasorb SI 在 273 K 下测量 CO<sub>2</sub> 吸脱附等温线。用 DFT 法解析孔径分布,以获取更为准确的活性炭超微孔(<1 nm)孔径分布数据。

### 1.4 丙酮吸附实验

丙酮固定床吸附实验装置如图 1 所示,球形活性炭装料量为 0.49 mL。标准丙酮气体与干燥空气混合后通入固定床,入口丙酮气体体积分数为 0.03%,气体流量为 0.4 L/min,吸附过程温度恒定为 30℃。利用带自动进样六通阀的岛津 GC2014 气相色谱对出口丙酮气体体积分数进行检测,每隔 5.5 min 取样 1 次。

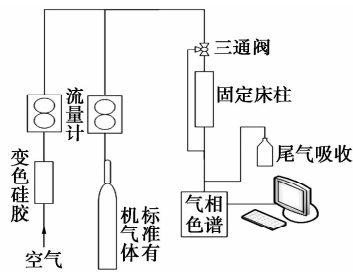
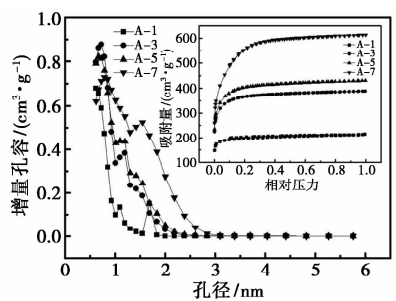


图 1 丙酮固定床吸附装置示意图

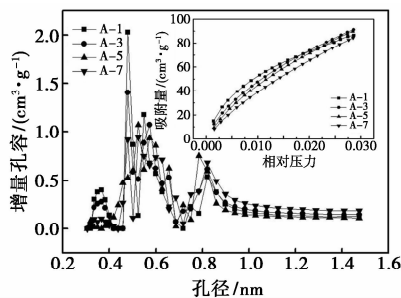
## 2 实验结果与讨论

### 2.1 球形活性炭比表面积及孔结构分析

实验中同时利用 N<sub>2</sub> 吸脱附等温线(77 K)以及 CO<sub>2</sub> 吸附曲线(273 K)来表征活性炭球的孔结构,如图 2 所示。



(a) N<sub>2</sub> 吸脱附等温线(77 K)



(b) CO<sub>2</sub> 吸附曲线(273 K)

图 2 球形活性炭的 N<sub>2</sub> 吸脱附曲线及 CO<sub>2</sub> 吸附曲线

从 N<sub>2</sub> 吸脱附等温线中获得比表面积 S<sub>BET</sub>和微孔比表面积 S<sub>micro</sub>以及总孔容 V<sub>t</sub>和微孔孔容 V<sub>micro</sub>。从 CO<sub>2</sub> 吸附曲线中获得超微孔部分孔径分布数据。

球形活性炭堆密度及孔结构参数如表 1 所示。给出了相关数据的具体数值(“V<0.4 nm”表示由 CO<sub>2</sub> 吸附等温线解析出的孔径小于 0.4 nm 的微孔孔容,其他依此类推)。活化 7 h 所得 PACS 的比表面积高达 2 000 m<sup>2</sup>/g 以上,活化 3 h 与 5 h 所得 PACS 比表面积也达到 1300 m<sup>2</sup>/g 以上,且堆密度均大于 0.5 g/mL,有较大的体积比表面积。因此,PACS 能适用于固定床等装置用于废气处理。

表 1 球形活性炭堆密度及孔结构参数

V<0.5 nm/ (cm <sup>3</sup> ·mL <sup>-1</sup> )	V<0.6 nm/ (cm <sup>3</sup> ·mL <sup>-1</sup> )	V<0.7 nm/ (cm <sup>3</sup> ·mL <sup>-1</sup> )
0.0671	0.117	0.132
0.0372	0.084	0.104
0.0279	0.077	0.096
0.0161	0.051	0.068
V<0.8 nm/ (cm <sup>3</sup> ·mL <sup>-1</sup> )	V<0.9 nm/ (cm <sup>3</sup> ·mL <sup>-1</sup> )	V<1.0 nm/ (cm <sup>3</sup> ·mL <sup>-1</sup> )
0.148	0.176	0.192
0.118	0.148	0.161
0.115	0.137	0.146
0.080	0.106	0.120

活化时间对 PACS 比表面积和孔容的影响如图 3 所示。

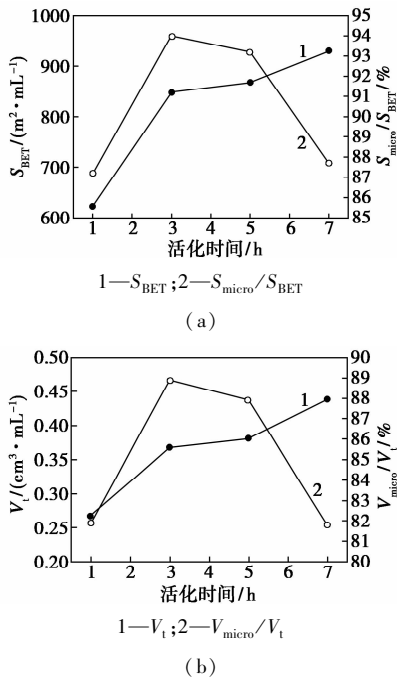


图 3 活化时间对 PACS 比表面积和孔容的影响

从表 1 及图 3 中数据分析可知,  $S_{BET}$  和  $V_t$  均随活化时间的延长而增加;  $S_{micro}$  和  $V_{micro}$  也增加, 但所占比率  $S_{micro}/S_{BET}$  及  $V_{micro}/V_t$  呈现出先增加后降低的趋势。这是因为在活化过程中总是伴随着微孔的产生与消失(相邻微孔之间的孔壁被完全烧失而形成较大的孔隙<sup>[12]</sup>), 初始阶段微孔的产生速度大于消失速度, 微孔占比随之增加; 随着活化程度的加深, 微孔消失速度更快, 微孔占比逐步减少<sup>[12]</sup>。

## 2.2 球形活性炭对丙酮的吸附结果分析

球形活性炭对丙酮的吸附穿透曲线如图 4 所示。通过积分计算可以得出 PACSs 对丙酮的饱和吸附容量  $Q_s$ , 结果如表 2 所示。由表 2 可知, 随着活化时间的增加, PACSs 对于丙酮的吸附能力反而降低<sup>[3]</sup>; 活化 1 h 的 A-1 有最大吸附量 27.5 mg/mL。由此可知, 对于低浓度丙酮, 饱和吸附容量与活性炭

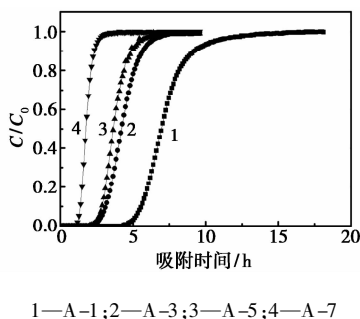


图 4 球形活性炭对丙酮的吸附穿透曲线

表 2 球形活性炭对丙酮的饱和吸附容量

活性炭种类	A-1	A-3	A-5	A-7
饱和吸附量/ $(g \cdot mL^{-1})$	27.66	16.32	14.27	6.92

的比表面积和总孔容无明显关联性<sup>[14]</sup>。在部分文献中提到<sup>[15]</sup>, 活性炭或活性炭纤维中超小微孔(孔径  $< 0.7$  nm)是决定其吸附低浓度 VOCs(文中为苯及甲苯)的关键因素之一。因此将不同孔径范围内孔容与丙酮饱和吸附吸附量  $Q_s$  进行了线性拟合, 以探究各孔径范围孔容与  $Q_s$  的线性关系。

丙酮饱和吸附量与活性炭孔径  $D < 1.0$  nm、 $< 0.9$  nm、 $< 0.8$  nm、 $< 0.7$  nm、 $< 0.6$  nm 以及  $< 0.5$  nm 范围内孔容  $V$  的线性拟合曲线如图 5 所示。从图 5 可知, 孔径小于 0.5 nm 的微孔孔容与  $Q_s$  具有最佳的线性关系,  $R^2$  高达 0.992。其余包含大于 0.5 nm 范围孔径的微孔孔容与  $Q_s$  均没有如此良好的线性关系。为进一步排除其他可能性, 以及考虑到丙酮分子的三维尺寸(0.472 nm  $\times$  0.384 nm  $\times$  0.252 nm)、球形活性炭孔径分布的范围(主要在 0.4 ~ 0.7 nm 和 0.7 ~ 1.0 nm 2 个范围之间), 又将孔径在 0.4 ~ 0.7 nm、0.7 ~ 1.0 nm、0.4 ~ 0.6 nm 以及

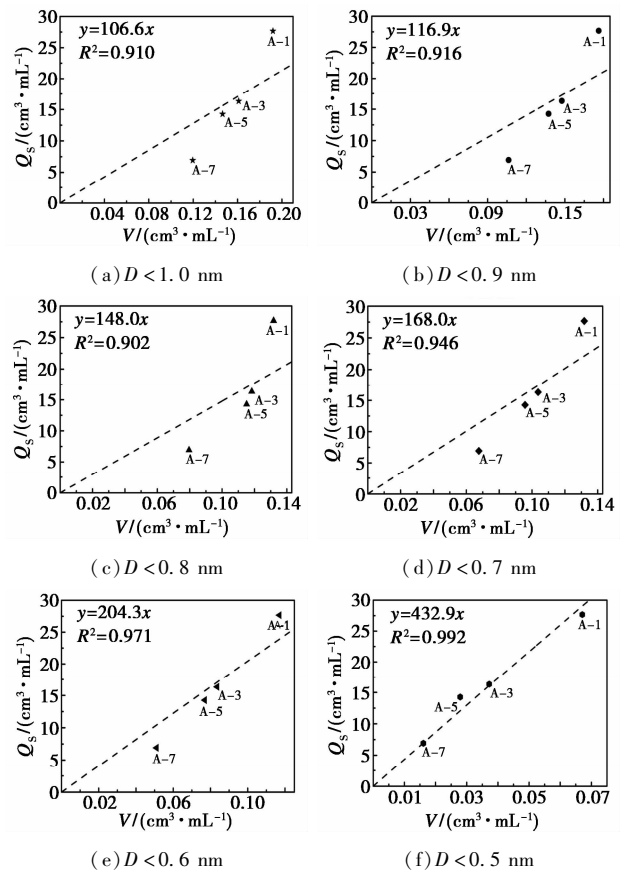


图 5 丙酮饱和吸附量与各孔径范围内孔容的线性拟合

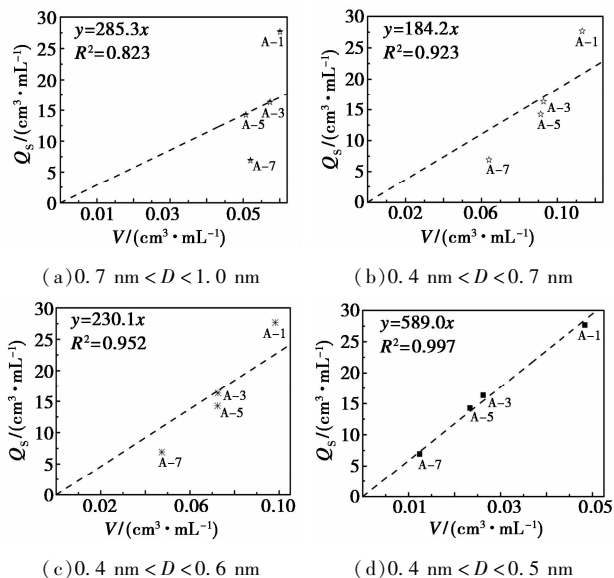


图 6 丙酮饱和和吸附量与各孔径范围内孔容的线性拟合

0.4 ~ 0.5 nm 范围内孔容与  $Q_s$  作线性拟合, 结果如图 6 所示。由图 6 可以看出, 0.4 ~ 0.5 nm 范围内孔容与  $Q_s$  之间的线性关系最好,  $R^2$  高达 0.997。这就说明, 决定 PACSs 对低浓度丙酮吸附能力的孔径范围仅为 0.4 ~ 0.5 nm, 其他较大的孔径只是提供丙酮分子进入的通道而已。

对比文献 [15] 中关于活性炭对苯 (三维尺寸 0.736 nm × 0.671 nm × 0.341 nm) 以及甲苯 (三维尺寸 0.830 nm × 0.671 nm × 0.443 nm) 的吸附结果以及不同范围孔径内孔容与吸附量的拟合情况可以推断, 对于较低浓度的 VOCs 气体的吸附, 其决定作用的孔径范围应该与气体分子大小有关, 稍微大于分子截面积的孔决定了活性炭的吸附能力, 为确定这一猜想需要进行更多其他种类 VOCs 气体的吸附实验。

### 3 结论

采用水蒸气活化法制备了聚苯乙烯树脂基球形活性炭, 通过调节活化时间可实现球形活性炭孔结构的控制。所制备的球形活性炭具有丰富的微孔结构和较高的比表面积 (最高可达 2 000  $\text{m}^2/\text{g}$ ), 同时还具有较高的堆积密度 ( $\geq 0.46 \text{ g/mL}$ ), 可用作固定床吸附剂来处理丙酮等废气。当活化时间为 1 h 时, 球形活性炭对低浓度丙酮的饱和吸附量达到最大值 (27.5  $\text{mg/mL}$ ), 随着活化时间的进一步增加, 饱和和吸附量降低。不同孔径范围内孔容与丙酮饱和和吸附量的线性拟合结果表明, 孔径在 0.4 ~ 0.5 nm 范围的超微孔孔容是丙酮饱和和吸附量的决定因素。

同时可以推断, 对其他低浓度 VOCs 气体饱和和吸附量起决定作用的球形活性炭孔径范围与其所吸附的 VOCs 气体的分子尺寸直接相关。

### 参考文献

- [1] 张毅, 潘义, 孙登峰. 室内空气中总挥发性有机化合物标准方法探讨[J]. 中国测试技术, 2007, 33(6): 0121 - 0125.
- [2] 梁宝生, 田仁生. 总挥发性有机化合物 (TVOC) 室内空气质量评价标准的制订[J]. 重庆环境科学, 2003, 25(5): 1 - 3.
- [3] Huang M C, Chou C H, Teng H. Pore-size effects on activated-carbon capacities for volatile organic compound adsorption[J]. AIChE Journal, 2002, 48(8): 1804 - 1810.
- [4] Gupta K N, Rao N J, Agarwal G K. Adsorption of toluene on granular activated carbon[J]. International Journal of Chemical Engineering and Applications, 2011, 2(5): 310 - 313.
- [5] 陈良杰, 王京刚. 挥发性有机物的物化性质与活性炭饱和和吸附量的相关性研究[J]. 化工环保, 2007, 27(5): 409 - 412.
- [6] 徐彩霞, 周朝华, 苗婷. 球形活性炭的制备工艺研究现状[C]. 2008 中国活性炭学术研讨会, 杭州, 2008: 232 - 234.
- [7] 杨骏兵, 康飞宇. 球形活性炭及其应用[J]. 材料导报, 2002, 16(5): 59 - 61.
- [8] 何炳林, 王补森, 于燕生, 等. 新吸附剂-球形碳化树脂的研究 I [J]. 高分子通讯, 1982, (4): 271 - 277.
- [9] Wang Q, Liang X Y, Zhang R, et al. Preparation of polystyrene-based activated carbon[J]. New Carbon Materials, 2009, 24(1): 55 - 60.
- [10] Zhu Z L, Li A M, Xia M F. Preparation and characterization of polymer-based spherical activated carbons[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2008, 26(5): 645 - 651.
- [11] 高峰, 李存梅, 王媛, 等. 树脂基球状活性炭的制备及对二氧化碳吸附性能的研究[J]. 燃料化学学报, 2014, 42(1): 116 - 120.
- [12] 靳瑛, 冯立君. 活化条件对球形活性炭制备的影响研究[J]. 太原理工大学学报, 2014, 45(6): 0722 - 0726.
- [13] Kyotani T. Control of pore structure in carbon[J]. Carbon, 2000, (38): 269 - 286.
- [14] 解强, 张香兰, 李兰廷, 等. 活性炭孔结构调节: 理论、方法与实践[J]. 新型炭材料, 2005, 20(2): 0183 - 0189.
- [15] Lillo-Ródenas M A, Cazorla-Amorós D, Linares-Solano A. Benzene and toluene adsorption at low concentration on activated carbon fibres[J]. Adsorption, 2011, (17): 473 - 481.
- [16] Veksha A, Azhar U M, Sasaoka E, et al. Benzene adsorption from dry and humid air on activated carbons from Japanese cypress wood prepared by  $\text{CO}_2$  and  $\text{K}_2\text{CO}_3$  activation[J]. International Journal of Chemical Engineering and Applications, 2012, 3(1): 1 - 5.
- [17] 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): 1758 - 1767.
- [18] Romero-Anaya A J, Lillo-Ródenas M A. Activation of a spherical carbon for toluene adsorption at low concentration[J]. Carbon, 2014, (77): 616 - 626. ■