

煤焦孔隙特征对挥发性有机物吸附特性影响的分子模拟研究

张津铭¹, 王长安¹, 胡广涛^{1,2}, 赵鹏勃¹, 车得福¹

(1. 西安交通大学动力工程多相流国家重点实验室, 710049, 西安;

2. 榆林学院能源工程学院, 719000, 陕西榆林)

摘要: 为了减轻挥发性有机物(VOCs)对生态环境和人体健康的危害,针对煤焦吸附 VOCs 过程进行了分子模拟,研究煤焦微观理化结构特性尤其是孔隙结构对 VOCs 吸附特性的影响规律。基于煤焦分子建模与分子反应动力学模拟,构建了具有不同孔隙特征的煤焦分子模型,通过蒙特卡罗方法模拟 VOCs 在两种孔结构煤焦中的吸附特性与反应过程。所构建的煤焦微孔模型中仅有微孔,而中微孔模型在微孔基础上耦合了中孔结构。模拟结果表明:微孔是影响小分子 VOCs 吸附稳定性和吸附量的主要因素,中孔的加入不会显著增加吸附量,有时反而会使 VOCs 吸附性能略微降低。不同吸附质间影响吸附的主要因素为分子量与极性,分子量越大,极性越小,在煤焦中的吸附效果越好。研究结果对重构优化煤焦微观孔隙结构,提高 VOCs 吸附性能具有参考价值。

关键词: 挥发性有机物;吸附;煤焦;分子模型;孔隙结构

中图分类号: TQ424 **文献标志码:** A

DOI: 10.7652/xjtuxb202307017 **文章编号:** 0253-987X(2023)07-0179-12

Molecular Simulation Study on Effects of Char Pore Characteristics on VOC Adsorption Behaviors

ZHANG Jinming¹, WANG Chang'an¹, HU Guangtao^{1,2}, ZHAO Pengbo¹, CHE Defu¹

(1. State Key Laboratory of Multiphase Flow in Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

2. School of Energy Engineering, Yulin University, Yulin, Shaanxi 719000, China)

Abstract: For the purpose of mitigating the harm of volatile organic compounds (VOCs) to ecological environment and human health, this paper carried out molecular simulation on the process of char absorbing VOCs to study the effect of coal char's microstructures, especially the pore structures, on VOC adsorption. In this paper, char molecular models with different pore characteristics were constructed based on char molecular modeling and molecular dynamics simulation. Monte Carlo method was used to simulate the VOC adsorption characteristics and reaction processes in char models of two different pore structures. The low porosity model of coal char constructed in this paper contains only micropores, while the high porosity model is coupled with mesoporous structure besides the micropores. The simulation results show that micropores are the main factor affecting the adsorption stability and adsorption capacity. The addition of mesoporous structure does not significantly increase the adsorption capacity, but possibly slightly downgrades

the adsorption performance under certain circumstances. The main factors affecting the adsorption of different adsorbents are molecular weight and polarity. A larger molecular weight and a smaller polarity will result in a better adsorption. The study of this paper can provide a reference for guiding the reconstruction and optimization of char microstructure, and improving the VOC adsorption performance.

Keywords: volatile organic compounds; adsorption; char; molecular model; pore structure

随着我国现代化进程不断推进,环境污染问题日渐严重。近几年来,针对氮氧化物、二氧化硫和烟尘的防治措施已经起到一定作用,但臭氧和挥发性有机物(VOCs)排放增加,因此 VOCs 的排放控制已列入国家重点研发计划和国家“十四五”规划,成为能源化工领域的重点研发方向之一。对于 VOCs,世界卫生组织给出的定义为熔点低于室温而沸点处于 50~260 °C 之间的挥发性有机化合物的总称^[1]。VOCs 对于环境和人体都有严重的危害性^[2],会造成光化学烟雾污染,引起雾霾,破坏臭氧层,加剧臭氧层空洞等环境问题,对于人体的危害主要在于毒性、致癌致畸变性以及臭味污染^[3-4]。

VOCs 的处理方法一般分为预防性措施和控制性措施,预防性措施以改进工艺、更换设备为主,从而达到减少泄漏量的目的,控制性措施以后端治理为主。控制性措施主要分为回收技术和销毁技术,目前工业上常见的回收法有吸附法、吸收法、冷凝技术、膜技术和水喷淋法^[5-6]。吸附法因为其成本低,效率高,同时吸附剂有很强的选择性,可以用于分离各种 VOCs 混合物,被广泛应用于化工、印刷等行业^[7]。

不同种类的吸附剂对应的应用场景和优劣势不同,因此对于吸附材料性能评估与优化就显得尤为重要。活性炭作为最常见的吸附质^[8],由于其具有来源广泛、成本低、种类繁多、孔径范围大、吸附性能优异、表面官能团种类多、化学性质稳定、力学强度高优点^[9],已应用于各个领域。Kim 等^[10]设计了一种含有 TiO₂ 的可再生活性炭过滤器,通过实验验证了其对甲苯和乙醛的高吸收率以及在紫外线照射下的高再生率。刘晓敏等^[11]分析了活性炭吸附过程中的影响因素,强调要注意综合考量影响因素,以便选出最适合的工艺参数以及流程。

煤焦是煤在气化热解后,在炉内高温作用下经历缩聚、固化、收缩等复杂的物理化学过程后得到的焦炭,主要成分为碳、灰分以及未气化的挥发分,具有丰富的孔隙结构。在热解过程中生成不同物理结构的煤焦其吸附活性也有不同,物理结构包括比表面积、碳微晶结构、孔隙结构^[12]。煤焦价格相对活

性炭更低,同时也有良好的吸附性能,李乾坤^[13]用煤焦在锅炉中吸附汞,发现煤焦相对于活性炭成本更低,更适合应用于烟气汞控制。

VOCs 自身物性、碳基吸附剂自身理化特性与吸附所处环境是影响吸附的主要因素,被广泛研究的影响因素有碳基吸附剂的孔径、孔容积、比表面积、表面官能团等,以及吸附环境温度压强和 VOCs 的分子量、极性、饱和蒸汽压等。针对活性炭自身性质的研究中,解强等^[14]指出,活性炭的孔结构和表面官能团是影响吸附过程的决定性要素,了解孔结构可以指导有特殊要求活性炭的生产过程。邱海峰等^[15]基于密度泛函理论第一性原理,计算分析并实验验证了石墨烯对于乙醇的吸附性能,同时得出石墨烯表面修饰有含氧官能团可显著提升吸附性能。与之类似,王欢等^[16]研究了石墨烯对于氨气的吸附性能。Buczek 等^[17]研究了不同活性炭制备过程与其孔结构的形成,探究孔结构对苯吸附的影响。李兵等^[18]测量了 5 种粉末活性炭在间歇式流化床上低温吸附氧化 NO 的过程,实验结果表明 NO 的转化率与平均孔径、比表面积与孔容积相关性不大,影响活性炭吸附 NO 的主要因素是表面化学性质。Wang 等^[19]讨论了影响吸附性能的因素,总结了现有的吸附预测模型,在此基础上提出了一种新的基于分子间相互作用的预测模型。汤进华等^[20]将甲醛吸附在具有不同孔结构的活性炭中,并对活性炭进行化学改性,结果表明微孔比表面积大时吸附效果明显,中孔的作用是减少到达吸附平衡的时间,添加含氧官能团可以提升对甲醛的吸附效果。

碳基吸附剂吸附不同吸附质时的选择性同样被人们重视,孙政^[21]选取了 3 种活性炭吸附 5 种吸附质,在分析了吸附质物性后,探究了吸附过程中的选择吸附现象以及不同吸附质间的竞争机制。Szczesniak 等^[22]采用模板法合成了有序介孔碳纳米结构,研究了甲烷、二氧化碳、氢气和苯在有序介孔碳上的吸附特性,结果表明加入有序介孔碳结构可以增加微孔隙率,使氢气和苯的吸附量增大。

深入研究 VOCs 物性以及碳基吸附剂理化特

性在吸附过程中的具体影响方式,可以更好地指导碳基活性焦生产与应用。孔径的研究主要聚焦在有吸附作用的微孔上,而碳基吸附剂中有丰富的孔隙结构,其中微孔和中孔在 VOCs 吸附中的定量影响却鲜有研究。同时,此前的分子模拟中多采用简化模型,如规则狭缝或碳纳米管模型^[23],本文中煤焦模型更注重不规则孔隙结构,构建了两种具有不同孔隙结构特征的煤焦分子模型,其中一种仅含有微孔结构,另一种同时耦合微孔与中孔结构,通过分子模拟研究了两种孔隙结构的煤焦在不同条件下对于多种 VOCs 的吸附特性与反应过程,并进一步分析了微孔和中孔在不同种类 VOCs 吸附过程中所起作用的差异性。本文对于优化煤焦孔隙结构、提高 VOCs 吸附性能,进一步降低 VOCs 排放所造成的环境污染与人体损害具有参考意义。

1 研究方法与分子模型

本文通过模拟煤焦吸附 VOCs 行为,获得 VOCs 在不同孔隙特征煤焦模型中的吸附特性。研究孔隙结构对 VOCs 吸附性能影响时,很难在实验过程中单独控制煤焦孔隙变化,定量区分中孔和微孔的影响,而分子模拟有望一定程度上解决这个问题,因此已经有学者采用分子模拟手段研究分子筛、活性炭对 VOCs 吸附相关特征。本文采用分子模拟技术更加深入地了解反应过程,从微观层面解释影响吸附的各种因素。

1.1 模拟方法

通过 Materials Studio 软件开展模拟研究工作,首先对构建的 VOCs 及煤焦分子模型进行结构优化,使用 Dmol3 模块,该步骤可以使各模型能量最低,避免后续计算中出现较大误差;随后在不同工况下使用 Sorption 模块模拟 VOCs 吸附过程,得到煤焦模型的吸附量、吸附热以及吸附点位数据^[24]。

采用 DMol3 进行结构优化计算,模块设置选择双数值轨道基组(DNP)自旋极化广义梯度近似方法(GGA)以及 PBE 泛函^[25]。模拟吸附部分选用 Sorption 模块,任务类型选用 fix-pressure 计算不同压力下的吸附特性,并做出等温吸附线。本文主要计算小分子,故抽样方法选用 Metropolis 方法,力场选择 COMPASS 力场。在计算煤焦模型时,选用 COMPASS 力场可以得出较为精确的结果。每个工况模拟步骤为 100 万步,前 40 万步为 Equilibration steps,用于达到平衡状态,最终结果中不保留

这 40 万步的数据,后 60 万步为 Production steps,用于计算最终结果。

对于 VOCs 吸脱附的全过程而言,除了吸附过程的能量变化,解吸附能量的影响也至关重要,需要考虑解吸附能量的影响,在后续研究中将着重关注。

1.2 分子模型

图 1 为结构优化后的吸附剂分子模型。为了表达简洁,图中只展示了碳原子分布。本文研究具有代表性的 VOCs,选取来自石油炼制、基础化学原料制造、涂料制造等工业排放物中常见的烷烃(甲烷、丙烷、正己烷)、甲醛、丙酮、苯系物(苯、甲苯)、苯酚、甲醇、氨。所选吸附质中有长度约 2 Å 的小尺寸分子甲烷和氨、长度约 7 Å 的较大分子甲苯,以及长度可达 9 Å 的线性分子正己烷。此外,还包括了甲醛、丙酮这类极性较大的 VOCs,以及甲烷、苯等非极性 VOCs。

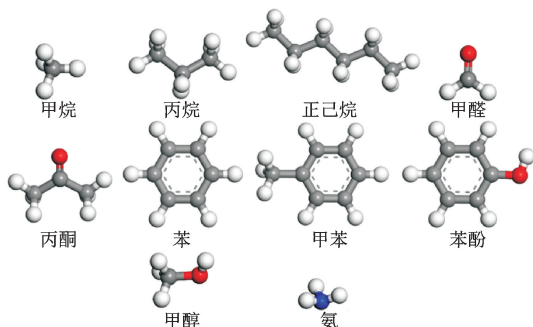
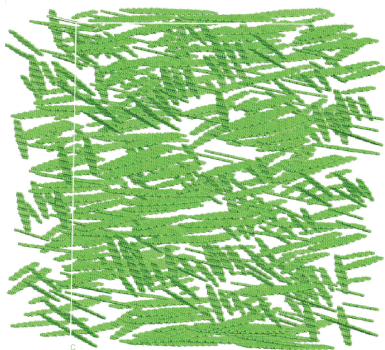


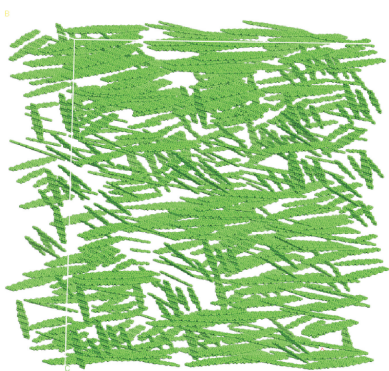
图 1 本文模拟所用吸附剂分子模型

Fig. 1 Molecular model of adsorbent

图 2 为模拟所用吸附剂煤焦分子模型。所用的煤焦模型为自行构建的两种孔结构有差异的煤焦模型,其中一种为微孔均匀分布的微孔煤焦模型,另一种为在微孔均匀分布的基础上耦合了中孔结构的中微孔煤焦模型。通过 Materials Studio 进行煤焦模型微观理化特性分析后,得到微孔煤焦模型的孔隙率为 59.61%,孔容积为 0.753 5 cm³/g;中微孔煤焦模型孔隙率为 61.56%,孔容积为 0.837 8 cm³/g。



(a)微孔煤焦模型

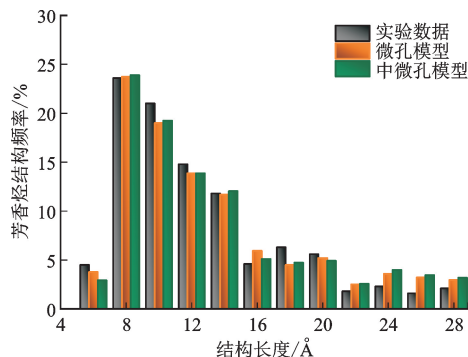


(b)中微孔煤焦模型

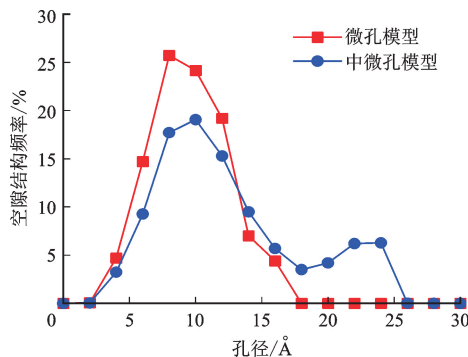
图 2 模拟所用吸附剂煤焦分子模型

Fig. 2 Molecular models of coal char in the present study

图 3 对比了两种孔隙结构特征煤焦分子的模型结构,并分析其差异性^[26]。



(a)芳香烃结构对比



(b)孔隙分布对比

图 3 煤焦分子模型结构差异性对比分析

Fig. 3 Comparison of structural differences of coal char molecular models

图 3(a)为多环芳香烃结构长度分布图,两种煤焦分子模型不同长度有机芳香烃结构分布相似度高,并且与实验结果的误差在可以接受的范围内,证明了两种煤焦分子模型结构的合理性。图 3(b)是两种煤焦模型孔隙结构特征的对比结果,可以看出,微孔模型中只有微孔结构,而中微孔模型中耦合了

微孔和中孔,其中微孔容积占 88%,中孔容积占 12%^[26]。

2 结果与讨论

2.1 煤焦孔隙结构对 VOCs 吸附特性的影响

图 4 为甲烷、正己烷、甲醛以及苯在两种煤焦模型中的吸附特性曲线。从图 4(a)中可以看出,甲烷在两种煤焦模型中的吸附量均随压力上升而增大,由于横坐标是对数坐标,吸附量随压力增大没有饱和趋势,为Ⅲ型吸附等温线。这是由于甲烷分子量较小,同时甲烷分子尺寸与煤焦孔径相差较大,因此吸附质与吸附剂间相互作用力较弱,导致低压时吸附量较小。中微孔煤焦模型与微孔煤焦模型相比吸附量差别不大,甚至中微孔煤焦模型吸附量略低。虽然中微孔煤焦模型比表面积、孔隙率和孔容积均大于微孔煤焦模型,但是人为构建的孔隙尺寸较大,当吸附质与孔径相差太大时只能起通道作用,吸附甲烷的孔隙主要是微孔。增加的孔道虽然提升了总比表面积、孔隙率和孔容积,但没有提升微孔容积,吸附效果没有提升甚至有小幅下降。图 4(c)中的甲醛吸附结果与甲烷类似,均为Ⅲ型吸附等温线,除甲醛分子量较小外,与煤焦间相互作用较弱的原因还有煤焦为典型的非极性吸附剂,与非极性吸附质间作用力较大,而甲醛是极性分子。中微孔煤焦模型相对于微孔模型吸附量下降较多。推测可能是因为甲醛随压力升高,吸附更不稳固,脱附较高,同时中微孔煤焦中加入的中孔提供了运输通道,促进脱附的甲醛分子逸散。中孔的加入并不会显著提升吸附量,反而在某些情况下使 VOCs 吸附性能略微降低。这与安亚雄^[3]得出的不同孔径活性炭中孔径为 0.902~1.997 nm 的孔隙吸附效果要高于更大孔径的结论相一致。Lillo-Ródenas 等^[28]研究了压力 12.6 kPa 时不同孔径对苯的吸附效果以及在 3.79 kPa 时不同孔径对甲苯的吸附效果,结果表明 0.7 nm 的微孔在吸附过程中起支配作用。汤进华等^[20]的实验结果也表明微孔的吸附效果更加显著。

图 4(b)为正己烷在两种煤焦模型中的吸附特性曲线,吸附量随压力上升而增大,由于横坐标是对数坐标,图中曲线走势对应吸附量在压力较小时增长速率较高,随压力增大增长速率逐渐放缓,在较小压力下即达到饱和,为Ⅰ型吸附等温线。这是因为煤焦中的微孔孔径与正己烷相差不大,孔壁作用力的叠加作用很强,在较小压力下煤焦中的活性吸附点位基本上全部被占据。对于两种煤焦模型来说,

在较低压力下吸附量基本相同,在 10 kPa 处,中微孔煤焦模型吸附量更小,而 100 kPa 处中微孔模型吸附量追上微孔模型。这是因为不同压力下不同孔径孔道作用不同,在低压时中孔不能起到很好的吸附作用。图 4(d)中的苯与正己烷类似,均为非极性分子,但苯的分子量更大,与孔壁作用力更强,吸附量相对正己烷更大。朱兆连^[29]的实验结果表明,对

于单宁酸,中孔的吸附效果更好,这与大部分文章中微孔其主要作用的结论相悖。推测是由于吸附质与孔径之间的相对大小有关,与常见 VOCs 相比,单宁酸尺寸很大,在中孔中才有较好吸附效果。类似于甲烷、甲醛不在中孔中吸附,苯在中孔中达一定压力后产生毛细凝聚现象,会使高压下苯在两种煤焦模型中吸附效果相差不大。

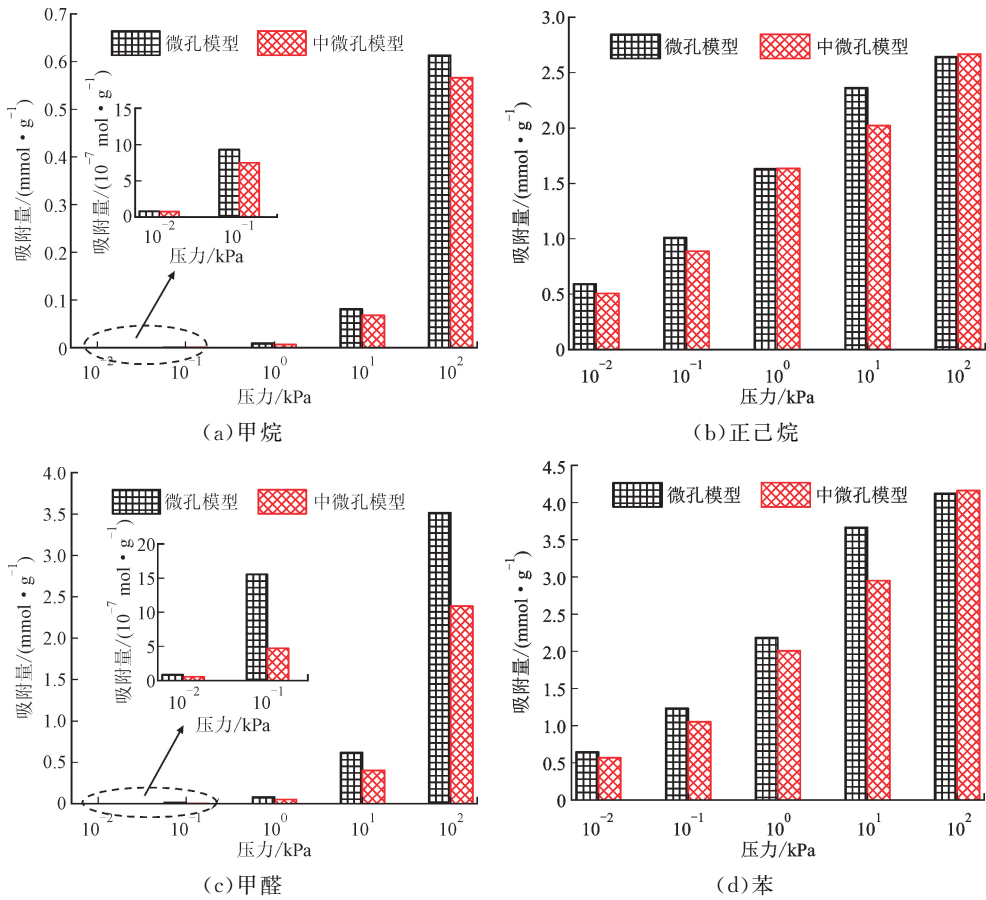


图 4 吸附剂孔隙特征对煤焦 VOCs 吸附量的影响

Fig. 4 The effects of pore characteristics on adsorption capacity

图 5 为甲烷、正己烷、甲醛以及苯在两种煤焦模型中吸附热随压力的变化曲线。吸附热表示物质从游离态变为吸附态时所释放的热量,释放热量越大,表示吸附越稳固。图 5(a)和(c)分别为甲烷和甲醛在两种煤焦模型中的吸附热变化曲线,可以看出在微孔模型中,压力较小时增大压力可以使吸附更加稳固,而超过一定压力后随压力减小,吸附热变得不稳定。在有构建中孔的煤焦模型中,吸附热随压力上升而下降,吸附稳定性下降。图 5(b)和(d)分别为正己烷和苯在两种煤焦模型中的吸附热变化曲线,可以看出无论在中微孔还是微孔煤焦模型中,吸

附热均随压力升高而降低。说明在煤焦吸附过程中,对于尺寸较大的分子,增大压力只会让吸附的稳定性变差,且在压力较小时变化较明显。结合吸附量曲线,正己烷、苯的吸附能相较于甲烷、甲醛更大,因为正己烷、苯的分子量更大,且是非极性分子,与煤焦相互作用力更大,同时正己烷、苯的吸附量更大,说明吸附能可以反映 VOCs 在煤焦中的吸附性能。

图 6 和图 7 分别为不同压力下甲醛在微孔和中微孔煤焦模型中的吸附点位图。本文中构建的孔道为蓝色表面所围成的空间,包括渐缩式狭缝以及其间错综复杂的孔道。

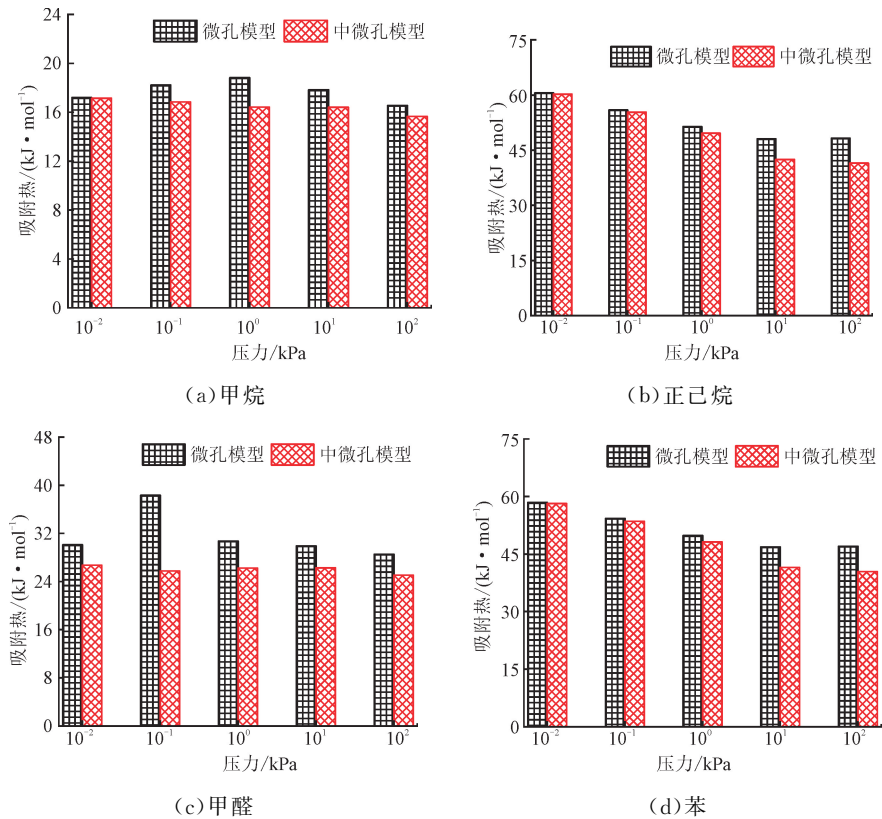


图 5 吸附剂孔隙特征对煤焦 VOCs 吸附热的影响
Fig. 5 The effects of pore characteristics on adsorption heat

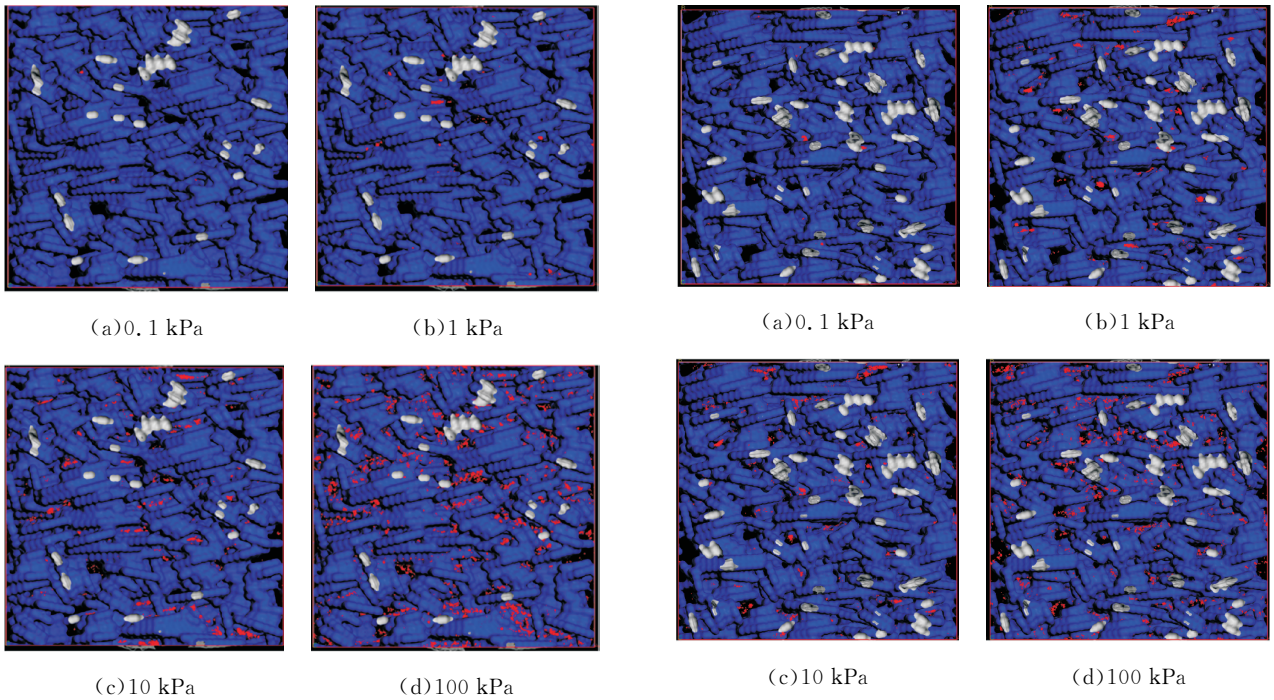


图 6 不同压力下甲醛在微孔煤焦模型中的吸附点位

Fig. 6 Adsorption points of formaldehyde in low porosity coal char model

图 7 不同压力下甲醛在中微孔煤焦模型中的吸附点位

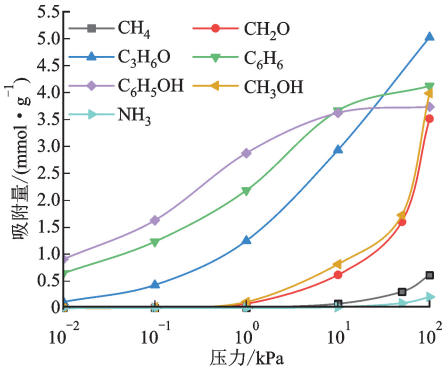
Fig. 7 Adsorption points of formaldehyde in high porosity coal char model

煤焦的吸附机理主要为范德华力、微孔填充与毛细凝聚。孔隙内外的浓度差,加之微孔孔壁的作用力使 VOCs 在微孔中有较强的吸附效果。由图 7 可以看出,甲醛主要的吸附点位为尺寸较小的狭缝中。当压力较小时,甲醛在两种煤焦模型中的吸附点位都非常稀疏,随压力增大吸附点位不断增多,逐渐在更多微孔中吸附,这反映了随煤焦内外浓度差增大甲醛可以吸附在更多的微孔中,使其吸附量增大,这与王满曼等^[30]所总结的活性炭吸附机理相近。对比两种焦炭模型,因为中微孔模型中人为加入中孔,使其结构更加松散,所以可以从表面观察到更多的吸附点位。具体甲醛对应的微孔吸附点位并不能完全展示在图中,而微孔体积更大的微孔模型则可以吸附更多的甲醛。

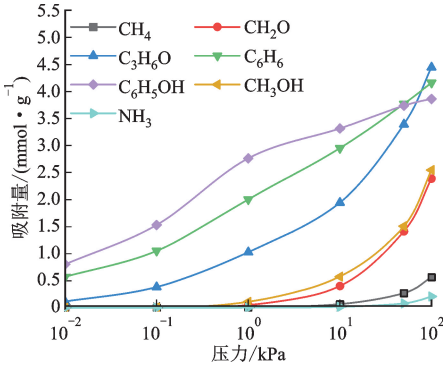
2.2 吸附质种类对 VOCs 吸附特性的影响

微孔煤焦模型中 7 种吸附质的吸附曲线如图 8(a) 所示,其中丙酮、苯和苯酚在较小压力下即达到饱和,属于 I 型吸附等温线。因为较大的分子量和非极性,苯和苯酚在以 C—C 单键为主体的煤焦中作用力较强,较小压力下即可达到饱和,同时苯与煤焦间有 π 相互作用使其更容易吸附。甲烷、氨气、甲醛以及甲醇属于 III 型吸附等温线,其原因与前文所述甲烷相同,吸附质与吸附剂间相互作用力较弱,在低压下由于作用力太小而难以克服通道阻力,导致低压时吸附量较小。对于这些吸附质分子,分子质量较大的在煤焦模型吸附过程中更占优势。苯的吸附规律与王满曼等^[30]和黄钰坪等^[31]所总结的活性炭更易于吸附非极性 VOCs 相同。

中微孔煤焦模型中 7 种吸附质的吸附曲线如图 8(b) 所示,相较于微孔煤焦模型,基本变化规律相同。但是甲烷、甲醛、丙酮、甲醇以及氨气均因为微孔容积未增加以及中孔可能促进脱附,导致吸附量下降。而苯系物(苯、苯酚)却在压力为 100 kPa 处中微孔模型吸附量与微孔模型中相同,这说明在压力为 100 kPa 时中孔也能起到吸附苯的作用。



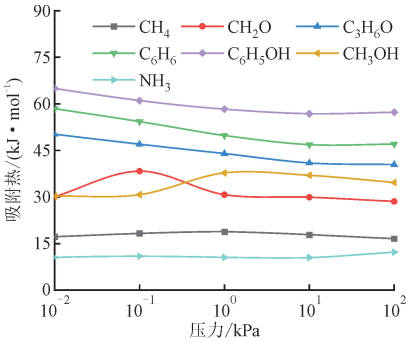
(a) 微孔煤焦模型



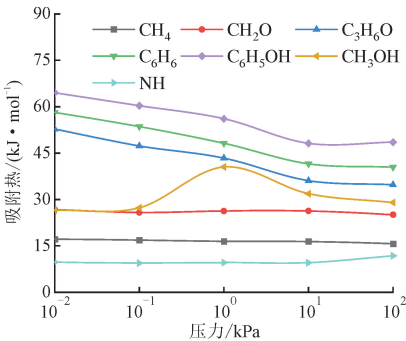
(b) 中微孔煤焦模型

图 8 吸附质种类对煤焦吸附 VOCs 吸附量的影响
Fig. 8 The effects of adsorbent type on adsorption capacity

图 9 为不同种类吸附质在两种煤焦模型中的吸附热变化曲线。在微孔模型中,甲烷、甲醛以及甲醇吸附热在压力较小时会随压力升高而升高,压力较高时则随压力升高而下降。而在有构建孔的中微孔煤焦模型中,只有甲醇的吸附热在压力较小时会随压力升高而升高,但是对比微孔模型中相同压力下吸附热较低。对于氨气,其吸附热较低,吸附不稳定,吸附量也非常小。对于丙酮、苯以及苯酚,两种煤焦模型的吸附热均随压力升高而降低。结合吸附量曲线,总的趋势为较高的吸附热对应较高的吸附稳定性和较高的吸附量。



(a) 微孔煤焦模型

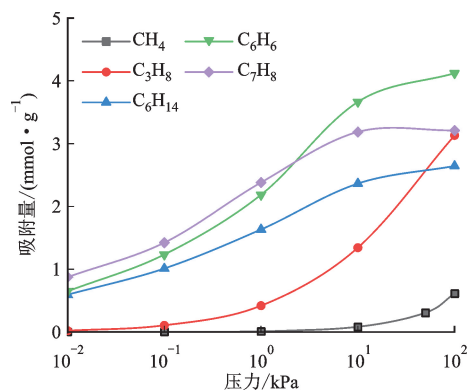


(b) 中微孔煤焦模型

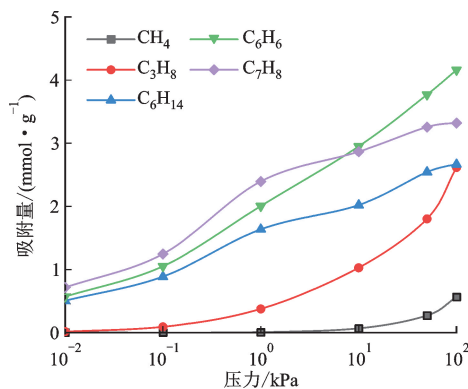
图 9 吸附质种类对煤焦吸附 VOCs 吸附热的影响
Fig. 9 The effects of adsorbent type on adsorption heat

吸附热可以表征多孔炭对 VOCs 的吸附强度, 吸附过程中吸附热越大, 则吸附作用越强。甲醇和甲醛在吸附热上与本文其他 VOCs 变化趋势存在差异, 原因可能是甲醛与甲醇分子量较小且含有含氧官能团, 与煤焦有机芳香烃结构的作用与其他吸附质存在差异, 在吸附质分压较小时优先吸附在常规吸附点位, 在分压较大的情况下除常规吸附点位以外, 也可能吸附在弱吸附点位, 从而导致吸附热与其他 VOCs 变化趋势不同。更为详尽的吸附机理变化需要更进一步的实验验证和分析。

图 10 为同类不同种吸附质在两种煤焦模型中的吸附量变化曲线, 其中 3 种烷烃的吸附量在两种煤焦模型中均随压力上升而增大。可以看出, 分子量较小的甲烷、丙烷在低压时吸附量非常小, 且随压力增加吸附量增长缓慢没有饱和现象, 为 III 型吸附等温线。正己烷则是在低压部分就有较好的吸附特性, 并且随压力上升吸附量增长速率放缓, 有饱和现象, 为 I 型吸附等温线。对于苯和甲苯, 两者吸附量均随压力升高而增大, 且有饱和现象, 都属于 I 型吸



(a) 微孔煤焦模型



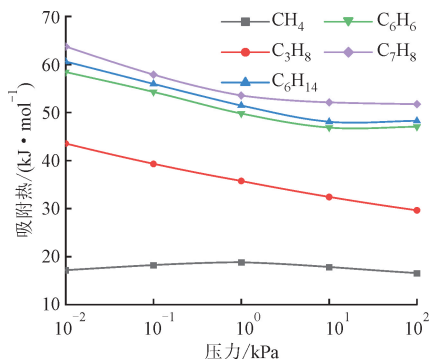
(b) 中微孔煤焦模型

图 10 同类不同种吸附质对煤焦吸附 VOCs 吸附量的影响

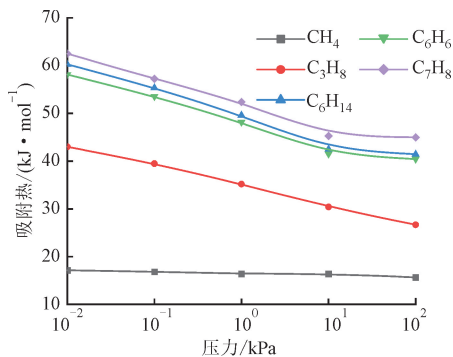
Fig. 10 The effects of different kinds of adsorbents on adsorption capacity

附等温线。但是低压时甲苯吸附量要高于苯, 而压力在 10 kPa 以上时则苯的吸附量要高于甲苯。因为甲苯的分子量比苯大, 所以在较小压力下与吸附剂的相互作用更强。但随着压力升高, 吸附质间平均自由程减小, 碰撞频率上升, 吸附质与分子筛之间更易于接触, 此时极性的影响逐渐增大, 苯的非极性使其更容易吸附在煤焦中。李秉正等^[32] 同样得出极性是影响吸附性能的重要因素; 对于同类不同种吸附质, 总的规律为分子量越大, 吸附性能越好。

图 11 是同类不同种吸附质在两种煤焦模型中的吸附热变化曲线。其中丙烷、正己烷、苯以及甲苯的吸附热均随压力升高而降低, 且在压力较低时下降速率较快, 随后降低速率变慢甚至不变。分子尺寸越大, 吸附能越高, 吸附越稳固, 说明煤焦模型对于较大的分子吸附性能更好。这是因为当煤焦孔径与 VOCs 尺寸相差过大时, 吸附剂不能有效地提供作用力, 只有当孔径略大或相近于 VOCs 尺寸时才有较好的吸附效果。甲烷的吸附热在压力较小时会随压力升高而升高, 压力较高时则随压力升高而下降。总体而言, 煤焦模型中除了小分子甲烷在较小压力下增大压力可以增大吸附热外, 其他情况下压力增大会导致吸附热降低, 吸附更不稳固。



(a) 微孔煤焦模型



(b) 中微孔模型

图 11 同类不同种吸附质对煤焦吸附 VOCs 吸附热的影响

Fig. 11 The effects of different kinds of adsorbents on adsorption heat

2.3 混合吸附质对 VOCs 吸附特性的影响

图 12(a)为分压相同的甲烷与丙烷在微孔煤焦模型中混合吸附时的吸附量曲线。对比图 10(a)甲烷和丙烷在煤焦中单独吸附时的等温吸附曲线,甲烷与丙烷Ⅲ型吸附等温线的变化规律没有受到影响,说明混合吸附并不改变在煤焦中的吸附机理。相比单独吸附,甲烷在不同压力下的吸附量减小较为明显,只有在 0.01 kPa 时有小幅上升。丙烷在 0.01、0.1、1 kPa 时吸附量没有明显减少,在 10 kPa 以后才会有明显减少。这说明在分压较低时尺寸较小的甲烷吸附在较小的微孔中,并不会对丙烷的吸附点位产生影响,而丙烷吸附在较大的微孔中则会产生孔阻塞效应,妨碍甲烷从较大微孔中扩散到甲烷的吸附点位。而在高压下甲烷与丙烷吸附点位有重合部分,导致两者吸附量均下降。总体而言,对于甲烷和丙烷这两种分子结构相似、分子量不同的混合吸附,分压较低时分子量更大的更占优势。

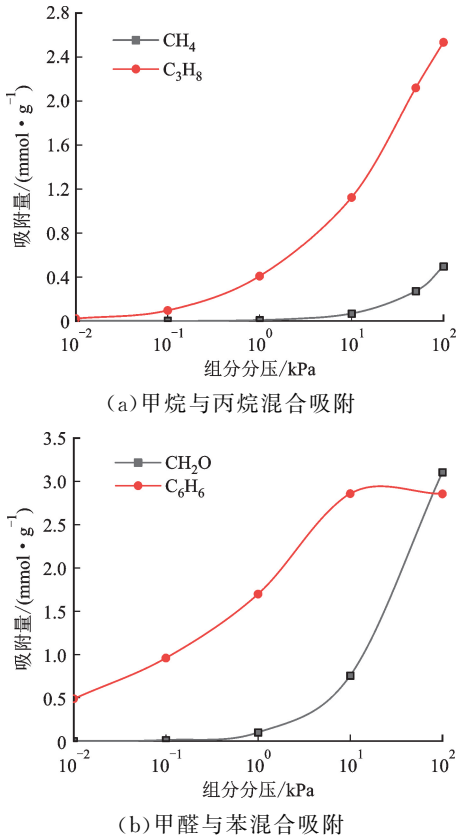


图 12 混合吸附对煤焦 VOCs 吸附量的影响
Fig. 12 The effects of mixed adsorption on adsorption capacity

图 12(b)为分压相同的甲醛与苯在微孔煤焦模型中混合吸附时的吸附量曲线。对比图 8(a)中甲醛与苯在煤焦中的单独吸附时的等温吸附曲线,两者的等温吸附曲线变化规律均无变化,在低压下均

相差不大,在 100 kPa 时吸附量均下降。说明在分压较小时,由于苯的分子量更大使其与煤焦作用力更强,同时苯的扁平分子结构与非极性使得其更适宜吸附在煤焦中。但由于苯和甲醛尺寸相差过大,使其相互之间没有影响,因此与单独吸附时相差不大。只有当分压较高时甲醛与苯的吸附点位才有重合部分,两者吸附量均下降。

图 13(a)为甲烷与丙烷混合吸附时吸附热的变化曲线。与前文中甲烷和丙烷在煤焦中的单独吸附时对比,丙烷吸附热变化不大,但是甲烷在 0.01 kPa 时吸附热增大。相比吸附量,混合吸附时甲烷吸附量要大于单独吸附。这可能是单独吸附时甲烷分子太小,与吸附剂间作用力弱,而在渐缩性套筒式孔道中,丙烷吸附在中段,可以使在末端的甲烷与吸附剂间相互作用更加紧密,使其吸附更加稳定^[33]。图 13(b)为甲醛与苯混合吸附时吸附热的变化曲线。与前文中单独吸附对比,在所有压力下均有小幅下降,同时吸附量与吸附热变化趋势相同。同时对比较吸附热与吸附量的变化关系,说明吸附热一定程度上可以反映吸附量。

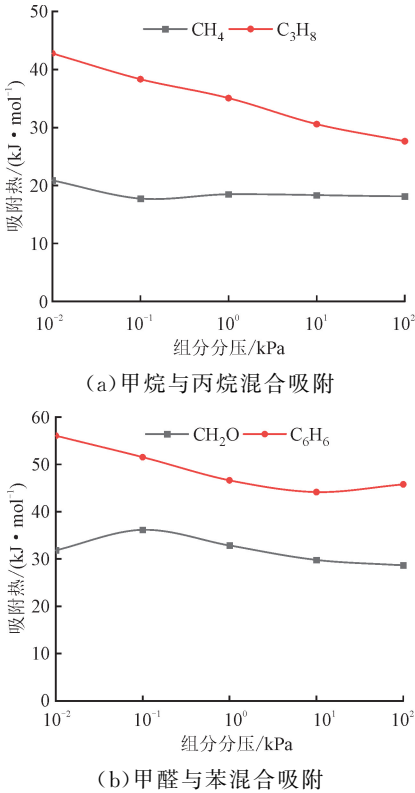


图 13 混合吸附对煤焦吸附 VOCs 吸附热的影响
Fig. 13 The effects of mixed adsorption on adsorption heat

图 14 为甲醛与苯在微孔煤焦模型中混合吸附时的吸附点位图,绿色为苯的吸附点位,红色为甲醛

的吸附点位。可以看出在甲醛的吸附点位旁几乎没有苯,因为苯在吸附中占优势地位,与吸附剂间作用力更强,会替换掉吸附在孔道中的甲醛,而甲醛吸附在苯无法吸附的尺寸较小的点位,所以两者基本不会共同吸附在相同尺寸的孔道中。可见两者的吸附点位上相互影响较小,图 15 为甲醛和苯在微孔煤焦模型中单独吸附的吸附点位图,可以看出混合吸附不改变各自的吸附点位,仅影响各自的吸附量。

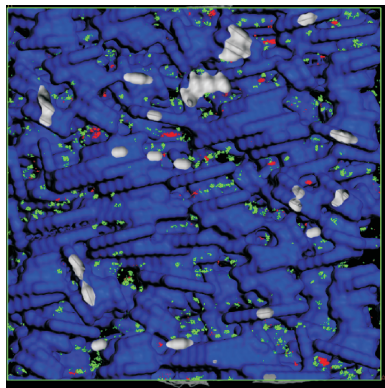
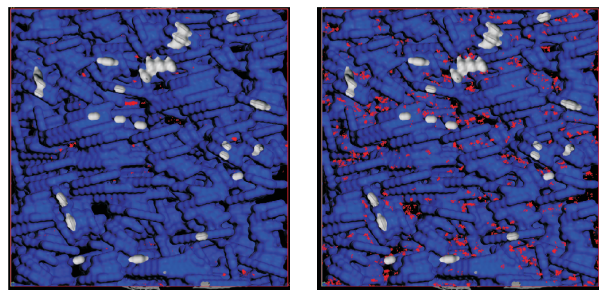


图 14 甲醛与苯在微孔煤焦模型中混合吸附的吸附点位

Fig. 14 Adsorption point of formaldehyde and benzene mixed adsorption in low porosity coal char model



(a) 甲醛

(b) 苯

图 15 甲醛与苯在微孔煤焦模型中单独吸附的吸附点位

Fig. 15 Adsorption points of formaldehyde and benzene adsorbed separately in low porosity coal char model

3 结 论

(1)对于常见的 VOCs 分子,煤焦微孔起主要的吸附作用,中孔的加入对吸附特性影响不大,同时中孔的加入还导致在压力较高时已经吸附的分子更容易脱附,造成吸附量降低。但对于苯系物,其在较高压力下中孔也有较好的吸附效果。

(2)影响 VOCs 吸附性能的主要因素为吸附质与煤焦之间的分子作用力,该作用力大小与分子量以及吸附剂极性有显著关系。分子量较大的吸附质

有更高的吸附热,吸附更加稳定,同时吸附量更大。有苯环的分子在煤焦中吸附性能较佳,在较低压力下即可以达到较大的吸附量。

(3)对于混合吸附,较低压力下丙烷与甲烷混合吸附时会由于孔阻塞以及竞争吸附导致甲烷吸附量降低,煤焦更倾向于吸附丙烷;当混合 VOCs 吸附质二者吸附孔道相差过大时则相互间影响很小。高压下尺寸较小的 VOCs 也会吸附于较大孔道中,如果吸附点位有重合部分则会导致两者吸附量均减小。

参考文献:

- [1] DERWENT R G, JENKIN M E, SAUNDERS S M, et al. Photochemical ozone creation potentials for organic compounds in northwest Europe calculated with a master chemical mechanism [J]. *Atmospheric Environment*, 1998, 32(14/15): 2429-2441.
- [2] 赖世维,唐子玉,赵海谦,等. 室内 VOCs 处理技术研究进展 [J]. *当代化工*, 2021, 50(7): 1720-1723.
LAI Shiwei, TANG Ziyu, ZHAO Haiqian, et al. Research progress and prospects of indoor VOCs treatment technology [J]. *Contemporary Chemical Industry*, 2021, 50(7): 1720-1723.
- [3] 安亚雄. 分子模拟研究碳材料不同孔径及官能团对 VOCs 的吸附性能 [D]. 天津: 天津大学, 2020.
- [4] 李海龙. 吸附法净化有机废气模拟与实验研究 [D]. 长沙: 湖南大学, 2007.
- [5] 廖正祝,田红. 煤化工 VOCs 吸附处理技术研究进展及展望 [J]. *洁净煤技术*, 2021, 27(1): 155-168.
LIAO Zhengzhu, TIAN Hong. Research progress and prospect of coal chemical VOCs adsorption treatment technology [J]. *Clean Coal Technology*, 2021, 27(1): 155-168.
- [6] ZHANG Xueyang, GAO Bin, CREAMER A E, et al. Adsorption of VOCs onto engineered carbon materials: a review [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 338: 102-123.
- [7] 唐子玉,赖世维,杨雪,等. 吸附法处理苯系物的研究进展 [J]. *当代化工*, 2022, 51(3): 732-735.
TANG Ziyu, LAI Shiwei, YANG Xue, et al. Research progress in treatment of benzene series by adsorption [J]. *Contemporary Chemical Industry*, 2022, 51(3): 732-735.
- [8] 闫新龙,刘欣梅,乔柯,等. 成型活性炭制备技术研究进展 [J]. *化工进展*, 2008, 27(12): 1868-1872, 1881.
YAN Xinlong, LIU Xinmei, QIAO Ke, et al. Research progress of preparation technique of activated

- carbon monolith [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2008, 27(12): 1868-1872, 1881.
- [9] 李守信, 金平, 张文智, 等. 采用活性炭纤维吸附装置回收 VOC 的优点分析 [J]. 化工环保, 2004, 24(Z1): 274-276.
- LI Shouxin, JIN Ping, ZHANG Wenzhi, et al. Analysis of the advantages of using activated carbon fiber adsorption device for recovery [J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2004, 24(Z1): 274-276.
- [10] KIM S, KIM S, LEE S. Renewable activated carbon filters bearing photocatalytic particles for volatile organic compound removal [J]. Chem Plus Chem, 2022, 87(1): e202100486.
- [11] 刘晓敏, 邓先伦, 朱光真. 活性炭吸附挥发性有机物的影响因素研究进展 [J]. 生物质化学工程, 2010, 44(6): 52-58.
- LIU Xiaomin, DENG Xianlun, ZHU Guangzhen. Research progress in the activated carbon adsorption on volatile organic compounds [J]. Biomass Chemical Engineering, 2010, 44(6): 52-58.
- [12] 吴诗勇, 顾菁, 李莉, 等. 高温下快速和慢速热解神府煤焦的理化性质 [J]. 煤炭学报, 2006, 31(4): 492-496.
- WU Shiyong, GU Jing, LI Li, et al. Physical and chemical properties of slow and rapid heating chars at elevated temperatures [J]. Journal of China Coal Society, 2006, 31(4): 492-496.
- [13] 李乾坤. 烟气汞排放测试及煤焦吸附汞的实验研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2011.
- [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): 183-190.
- XIE Qiang, ZHANG Xianglan, LI Lanting, et al. Porosity adjustment of activated carbon: theory, approaches and practice [J]. New Carbon Materials, 2005, 20(2): 183-190.
- [15] 邱海峰, 李雪, 王欢, 等. 不同堆叠结构石墨烯对 C_2H_6O 的吸附机制研究 [J]. 西安交通大学学报, 2021, 55(4): 189-196.
- QIU Haifeng, LI Xue, WANG Huan, et al. A study on adsorption mechanism of graphene with different stacking structures to C_2H_6O [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2021, 55(4): 189-196.
- [16] 王欢, 王常, 吴海洋, 等. 不同结构石墨烯纳米带吸附 NH_3 的第一性原理研究 [J]. 西安交通大学学报, 2020, 54(8): 107-115.
- WANG Huan, WANG Chang, WU Haiyang, et al. A first principle study on adsorption of NH_3 by graphene nanoribbons with different structure [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2020, 54(8): 107-115.
- [17] BUCZEK B, SWIATKOWSKI A, ZIETEK S, et al. Adsorption properties and porous structure within granules of activated carbons with different burn-off [J]. Fuel, 2000, 79(10): 1247-1253.
- [18] 李兵, 张立强, 蒋海涛, 等. 活性炭孔隙结构和表面化学性质对吸附氧化 NO 的影响 [J]. 煤炭学报, 2011, 36(11): 1906-1910.
- LI Bing, ZHANG Liqiang, JIANG Haitao, et al. Effect of pore structure and surface chemical properties of activated carbon on the adsorption and oxidation of NO [J]. Journal of China Coal Society, 2011, 36(11): 1906-1910.
- [19] WANG Shanshan, HUANG Liangliang, ZHANG Yumeng, et al. A mini-review on the modeling of volatile organic compound adsorption in activated carbons: equilibrium, dynamics, and heat effects [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2021, 31: 153-163.
- [20] 汤进华, 梁晓烽, 龙东辉, 等. 活性炭孔结构和表面官能团对吸附甲醛性能影响 [J]. 炭素技术, 2007, 26(3): 21-25.
- TANG Jinhua, LIANG Xiaoyi, LONG Donghui, et al. Effects of micropore and functional groups of activated carbon on adsorption behavior of formaldehyde [J]. Carbon Techniques, 2007, 26(3): 21-25.
- [21] 孙政. 活性炭对有机气体的选择性吸附研究 [D]. 长沙: 中南大学, 2011.
- [22] SZCZESNIAK B, CHOMA J, JARONIEC M. Effect of graphene oxide on the adsorption properties of ordered mesoporous carbons toward H_2 , C_6H_6 , CH_4 and CO_2 [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2018, 261: 105-110.
- [23] 安亚雄, 付强, 刘冰, 等. 不同孔径活性炭吸附挥发性有机物的分子模拟 [J]. 化工进展, 2019, 38(11): 5136-5141.
- AN Yaxiong, FU Qiang, LIU Bing, et al. Molecular simulation of adsorption of volatile organic compounds by activated carbon with different pore sizes [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2019, 38(11): 5136-5141.
- [24] 马岩. 生物炭含氧/氮表面基团构筑及其高效吸附 VOCs/ CO_2 / NH_3 的作用机制 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2020.
- [25] NIE Xiaowa, JIANG Xiao, WANG Haozhi, et al. Mechanistic understanding of alloy effect and water promotion for Pd-Cu bimetallic catalysts in CO_2 hydrogenation to methanol [J]. ACS Catalysis, 2018, 8

- (6): 4873-4892.
- [26] WANG Chang'an, WATSON J K, LOUW E, et al. Construction strategy for atomistic models of coal chars capturing stacking diversity and pore size distribution [J]. *Energy & Fuels*, 2015, 29(8): 4814-4826.
- [27] 王长安, WATSON J K, LOUW E, 等. 耦合堆垛与孔径分布的高碱金属煤焦分子建模方法 [J]. *西安交通大学学报*, 2017, 51(9): 1-10.
WANG Changan, WATSON J K, LOUW E, et al. A construction strategy of molecular model based on coupling stack and pore size distribution for high-sodium coal char [J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 2017, 51(9): 1-10.
- [28] LILLO-RÓDENAS M A, CAZORLA-AMORÓS D, LINARES-SOLANO A. Behaviour of activated carbons with different pore size distributions and surface oxygen groups for benzene and toluene adsorption at low concentrations [J]. *Carbon*, 2005, 43(8): 1758-1767.
- [29] 朱兆连. 中孔球形活性炭的制备、表征和吸附性能研究 [D]. 南京: 南京大学, 2007.
- [30] 王满曼, 温变英, 樊保民. VOCs 吸附剂及其吸附机理研究进展 [J]. *中国塑料*, 2019, 33(3): 113-119.
WANG Manman, WEN Bianying, FAN Baomin. Research progress in VOCs adsorbents and adsorption mechanisms [J]. *China Plastics*, 2019, 33(3): 113-119.
- [31] 黄钰坪, 王登辉, 惠世恩, 等. 生物炭材料吸附 VOCs 研究进展 [J]. *洁净煤技术*, 2022, 28(2): 40-53.
HUANG Yuping, WANG Denghui, HUI Shien, et al. Research progress of VOCs adsorption by biochar material [J]. *Clean Coal Technology*, 2022, 28(2): 40-53.
- [32] 李秉正, 刘振宇, 雷智平, 等. 简单芳香化合物的结构和性质对活性炭吸附行为的影响 [J]. *燃料化学学报*, 2010, 38(2): 252-256.
LI Bingzheng, LIU Zhenyu, LEI Zhiping, et al. Effect of structure and properties of simple aromatic compounds on adsorption behavior of activated carbon [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2010, 38(2): 252-256.
- [33] LI Xiuquan, ZHANG Li, YANG Zhongqing, 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.

(编辑 亢列梅)