



文章栏目：大气污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201908130

中图分类号 X701

文献标识码 A

徐金宝,董文艺,王宏杰,等. KMnO_4 改性活性炭对臭气中甲硫醇的吸附特性[J]. 环境工程学报, 2020, 14(6): 1570-1578.
XU Jinbao, DONG Wenyi, WANG Hongjie, et al. Adsorption characteristics of methyl mercaptan in odor by KMnO_4 modified activated carbon[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(6): 1570-1578.

KMnO_4 改性活性炭对臭气中甲硫醇的吸附特性

徐金宝¹,董文艺^{1,2},王宏杰^{1,2,*},黄潇^{1,2}

1. 哈尔滨工业大学(深圳)土木与环境学院, 深圳 518000

2. 深圳市水资源利用与环境污染控制重点实验室, 深圳 518000

第一作者: 徐金宝(1995—), 男, 硕士研究生。研究方向: 恶臭气体治理技术。E-mail: 1019637537@qq.com

*通信作者: 王宏杰(1983—), 男, 博士, 副研究员。研究方向: 污水厂臭气处理与控制。E-mail: whj1533@qq.com

摘要 针对普通活性炭对污水厂臭气中甲硫醇吸附量低的问题, 采用 KMnO_4 浸渍改性以获得高甲硫醇吸附量的改性活性炭, 通过低温氮吸附仪、扫描电子显微镜和 Boehm 滴定等表征揭示改性后活性炭吸附量提高的原因, 并进行改性活性炭吸附甲硫醇的动力学和热力学研究。结果表明: 在 KMnO_4 浓度为 1%、温度为 25 °C、活性炭与浸渍液质量比为 8:100 的条件下浸渍 6 h, 改性活性炭对甲硫醇的静态吸附量最高, 达到 344.22 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 是未改性前的 4.04 倍; 改性活性炭对甲硫醇吸附量提高的原因主要是表面碱性基团的增加(是原来的 2.53 倍), 以及微孔容积和比表面积的增加。改性活性炭对甲硫醇的吸附符合准二级动力学模型, 同时粒子内扩散模型显示吸附过程由气相扩散和内扩散共同作用; 符合 Freundlich 吸附等温方程, 具有多层吸附特征, 且吸附容易进行, 属于优惠吸附, 是一个自发、放热和熵减的过程, 升温不利于对甲硫醇的吸附。

关键词 高锰酸钾; 活性炭改性; 甲硫醇; 吸附; 臭气

甲硫醇(CH_3SH)是污水处理厂臭气中的主要特征污染物^[1], 具有强烈的刺激性气味^[2]、嗅阈值低和高腐蚀等特性^[3], 是一种具有较高毒性的含硫挥发性有机化合物(VOCs)^[4]。目前, 对甲硫醇的去除技术主要包括氧化法、吸收法、吸附法和生物法等^[5-6], 其中的吸附法因具有简便高效的优势被广泛用于臭气处理^[7-9]。活性炭作为常用的吸附材料, 具有性能稳定、抗腐蚀等优点, 但再生及更换频繁、除臭成本较高^[10]。通过提高活性炭的吸附量, 可延长其使用时间, 减少再生及更换频次。

为提高活性炭的吸附量, 通常采用碱溶液^[11]、金属溶液^[12]或氧化剂浸渍方法, 修饰其表面的物理化学结构, 以改善对甲硫醇的吸附性能^[13]。相较碱溶液和金属溶液, 氧化剂浸渍改性在使活性炭表面含氧官能团增加的同时, 可以有效氧化扩大其内部微孔, 进一步提升吸附性能而被普遍采用。目前, 常用于活性炭改性的氧化剂有 HNO_3 、 H_2O_2 和 KMnO_4 等, 而不同氧化剂改性对活性炭表面含氧官能团的修饰作用各异。其中 HNO_3 ^[14] 和 H_2O_2 ^[15] 等改性后表面主要为羧酸、内酯和酚类等酸性基团, 而 KMnO_4 ^[16] 改性则可以产生碳羰基、酮类和醚类等中性或碱性基团。由于甲硫醇呈偏酸性, 碱性基团的存在更有利于活性炭对甲硫醇的吸附, 因此, 从理论上讲, KMnO_4 改性可以较好地提高活性炭对于甲硫醇的吸附性能。但目前关于 KMnO_4 改性活性炭的研究主要集中于

收稿日期: 2019-08-22; 录用日期: 2019-09-27

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2017ZX07401001); 深圳市治水提质科技专项(KJYY20171012140149523)

对液相金属离子等污染物的去除,而用于甲硫醇吸附的研究鲜有报道。

本研究通过小试实验,采用 KMnO₄ 浸渍改性活性炭,在优化浸渍液浓度、浸渍时间、浸渍温度和浸渍比等条件的基础上,获得较优的改性活性炭;通过全自动比表面积和孔径分析仪、扫描电子显微镜和 Boehm 滴定法等表征其材料特性,揭示 KMnO₄ 改性活性炭对甲硫醇吸附量提高的原因;研究改性活性炭吸附甲硫醇的动力学和热力学特征,为甲硫醇吸附处理的实际应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

高锰酸钾 (KMnO₄, AR)、碳酸钠 (Na₂CO₃, AR) 和氯化铜 (CuCl₂, AR), 均购自阿拉丁试剂 (上海) 有限公司; 甲硫醇 (1%), 购自大连大特气体有限公司; 椰壳活性炭 (粒度 8~20 目, 比表面积 450~700 m²·g⁻¹), 购自广东冠森炭业科技有限公司。

Autosorb-iQ2-MP 型全自动比表面积和孔径分析仪, 购自美国康塔仪器公司; 日立 S-4700 扫描电子显微镜, 购自昆山伯莱恩光学有限公司; P300H 超声仪, 购自施锐 (上海) 贸易有限公司; 岛津 GC-2014C, 购自岛津 (广州) 检测技术有限公司; DHG-9140A 鼓风干燥箱, 购自上海笃特科学仪器有限公司; LRH-150CA 恒温培养箱, 购自上海精密仪器仪表有限公司; 惰性铝箔采样气袋, 购自上海标卓科学仪器有限公司。

1.2 改性活性炭制备

称取一定质量未改性椰壳活性炭, 置于 250 mL 锥形瓶中; 分别加入 100 mL 一定浓度 KMnO₄ 浸渍液并密封瓶口; 在一定温度下, 静置一定时间后, 用 300 目不锈钢筛滤出活性炭, 同时用蒸馏水多次清洗, 以除去多余的浸渍溶质; 在 105 °C 下鼓风干燥 3 h 后, 即可得到浸渍改性活性炭。

1.3 实验方法

在 25 °C 条件下, 准确称取 0.01 g 活性炭加入 N₂ 清洗、抽真空后的惰性气袋; 用注射器充入一定体积的甲硫醇标气, 并补充空气至 0.5 L, 此时甲硫醇初始浓度为 7 300 mg·m⁻³; 分别于不同时刻测定气袋中残余的甲硫醇浓度, 直至吸附平衡; 通过计算 (式 (1)), 得到改性活性炭对甲硫醇的静态吸附量。

$$m_s = \frac{(C_0 - C_t)M}{22.4m} \quad (1)$$

式中, C_0 和 C_t 分别为初始时刻和 t 时刻的甲硫醇浓度, mg·m⁻³; m_s 为静态吸附量, mg·g⁻¹; M 为甲硫醇摩尔质量, 取值 48 g·mol⁻¹; m 为活性炭质量, 取值 0.01 g。

对改性活性炭制备过程中的条件进行优化, 分别考察浸渍浓度 (控制浸渍温度为 25 °C、浸渍时间为 5 h 和浸渍比为 4:100, 浸渍浓度分别为 0.5%、1%、3% 和 7%)、浸渍时间 (控制浸渍温度为 25 °C、浸渍浓度为 1% 和浸渍比为 4:100, 浸渍时间分别为 0.5、1、2、4、6、8 h)、浸渍温度 (控制浸渍时间为 6 h、浸渍浓度为 1% 和浸渍比为 4:100, 浸渍温度分别为 10、25、40、60、80、100 °C) 和浸渍比 (控制浸渍温度为 25 °C、浸渍时间为 6 h 和浸渍浓度为 1%, 浸渍比分别为 1:100、4:100、8:100、16:100 和 30:100) 对改性活性炭吸附甲硫醇的性能影响, 得到较优的制备条件。

在温度为 20 °C、甲硫醇初始浓度为 5 000 mg·m⁻³ 条件下, 进行改性活性炭对甲硫醇的吸附动力学实验。采用准一级动力学模型、准二级动力学模型及粒子内扩散模型对改性活性炭吸附甲硫醇的动力学过程进行描述, 准一级动力学模型见式 (2), 准二级动力学模型见式 (3), 粒子内扩散模型见式 (4)。

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (2)$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{(1 + k_2 q_e t)} \quad (3)$$

$$q_t = Kt^{\frac{1}{2}} + C \quad (4)$$

式中： q_t 为 t 时刻的吸附量， $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ； q_e 为平衡吸附量， $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ； t 为吸附时间， min ； k_1 为准一级吸附速率常数， min^{-1} ； k_2 为准二级吸附速率常数， $\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$ ； K 为内扩散速率常数， $\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{min}^{0.5})^{-1}$ 。

采用Langmuir方程和Freundlich方程对15、25、40和60℃条件下改性活性炭对甲硫醇的吸附等温线数据进行拟合分析，Langmuir方程见式(5)，Freundlich方程见式(6)。

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_c} + \frac{1}{q_c k_L} \quad (5)$$

$$\lg q_e = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg C_e \quad (6)$$

式中： q_e 为平衡吸附量， $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ； C_e 为平衡浓度， $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ； q_c 为饱和吸附量， $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ； K_L 为Langmuir平衡参数； K_F 为Freundlich平衡参数； n 为吸附强度。

引入Gibbs、van't Hoff及Gibbs-Helmholtz方程，来计算温度为15、25、40和60℃条件下，吸附过程的吉布斯自由能变 ΔG 、焓变 ΔH 、熵变 ΔS 等热力学参数。

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (7)$$

$$\ln K = \ln K' - \frac{\Delta H}{RT} \quad (8)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad (9)$$

式中： ΔG 为吉布斯自由能变， $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ； ΔH 为焓变， $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ； ΔS 为熵变， $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ； K' 为常数； K_d 为热力学平衡常数； R 为热力学常数，取值 $8.314 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ； T 为热力学温度， K 。

1.4 分析与表征

采用气相色谱仪测定甲硫醇的浓度，相关配置和参数为：3 m × 3 mm的硬质玻璃色谱柱，进样口温度为150℃。采用火焰光度检测器(PFPD)，设定温度为200℃，载气为氮气，流量为70 mL·min⁻¹，空气流量为50 mL·min⁻¹，氢气流量为60 mL·min⁻¹。程序升温设计初始温度为35℃，保持运行5 min后结束。

采用全自动比表面积和孔径分析仪对材料的比表面积和孔结构进行表征；采用扫描电子显微镜对表面形貌进行观察，耦合EDS分析表面的元素变化；采用Boehm滴定法测定表面酸碱性基团的数量。

2 结果与讨论

2.1 KMnO₄ 浸渍改性活性炭条件优化

不同浓度KMnO₄浸渍液处理对改性活性炭吸附性能的影响如图1所示。由图1可知，KMnO₄浸渍可以有效提高活性炭对甲硫醇的吸附量，吸附量高达231.98 mg·g⁻¹，是未改性活性炭的1.93~2.78倍，且1% KMnO₄浸渍液改性效果最佳。随着浸渍液浓度的增加，KMnO₄与活性炭内外表面的接触概率增大，有效扩大活性炭的微孔容积并促进碱性基团的增多，有利于对甲硫醇的吸附。1% KMnO₄浸渍液浓度时达到充分接触，继续增加浸渍液浓度，对微孔容积和碱性基团的改善效果不明显，反而堵塞了介孔通道，不利于对甲硫醇的吸附。因此，选择KMnO₄浸渍改性活性炭的浓度为1%。

不同KMnO₄浸渍时间对改性活性炭吸附性能的影响如图2所示。可以看出，随着浸渍时间的

增加, 改性活性炭对甲硫醇吸附量时增时减, 在 6 h 时, 达到 $335.56 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 的最高吸附量。 KMnO_4 改性活性炭的过程是新孔隙生成和破坏同步进行的过程^[17]。当浸渍时间小于 1 h 时, KMnO_4 对活性炭发生氧化作用, 打开外部堵塞的孔隙, 对甲硫醇的吸附量增加; 浸渍时间为 1~2 h 时, 孔隙结构受到破坏, 不利于对甲硫醇的吸附; 浸渍时间继续增加, KMnO_4 扩散至内部, 氧化产生新的微孔, 使甲硫醇的吸附量再次增加; 浸渍时间大于 6 h 后, KMnO_4 对微孔的破坏起主导作用。因此, 选择 KMnO_4 浸渍改性活性炭的时间为 6 h。

不同 KMnO_4 浸渍温度对改性活性炭吸附性能的影响如图 3 所示。可以看出, 随着浸渍温度的增加, 改性活性炭对甲硫醇的平衡吸附量先增加后减小, 在 25°C 浸渍时, 吸附量最高, 达到 $344.22 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。分子热运动与温度有关, 温度越高, 则 KMnO_4 分子活性越高, 容易与活性炭内部接触^[18]。过低的温度不利于 KMnO_4 分子向活性炭内部扩散; 温度增至 25°C 时, KMnO_4 分子与活性炭表面充分接触氧化; 继续增加温度, 进入活性炭内部的 KMnO_4 分子过量, 微孔破坏量大于产生量。因此, 选择 KMnO_4 浸渍改性活性炭的温度为 25°C 。

不同 KMnO_4 浸渍比对改性活性炭吸附性能的影响如图 4 所示。可以看出, 随着浸渍比的增加, 改性活性炭对甲硫醇的吸附量呈现先增加后减小的规律。在浸渍比为 8:100 时, 甲硫醇吸附量最高, 达到 $342.05 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。当浸渍比过低时, 单位活性炭被 KMnO_4 氧化过度, 使孔隙之间的壁面消融, 导致微孔减少, 不利于吸附甲硫醇; 当浸渍比过高时, 单位活性炭接触的 KMnO_4 分子不充分, 对其表面的氧化修饰效果较差。因此, 选择 KMnO_4 浸渍改性活性炭的浸渍比为 8:100。

2.2 改性活性炭性能提升研究

为揭示浸渍改性后活性炭吸附量提高的原因, 对 KMnO_4 浓度为 1%、温度为 25°C 、浸渍比为 8:100 的条件下浸渍 6 h 获得的改性活性炭进行表征, 并与未改性活性炭作对比分析。

图 5 是活性炭改性前、后的表面形貌和元

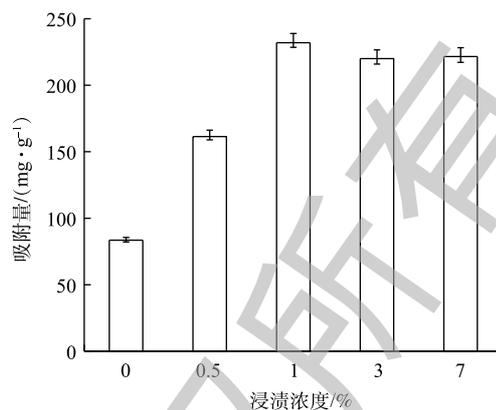


图 1 不同浓度的 KMnO_4 浸渍液对活性炭的甲硫醇吸附性能的影响

Fig. 1 Effect of KMnO_4 impregnation solutions with different concentrations on the adsorption performance of methyl mercaptan on modified activated carbon

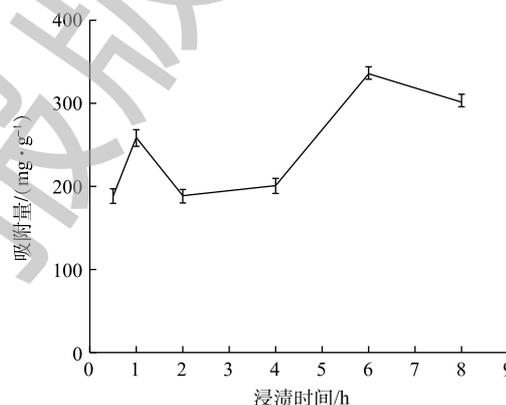


图 2 不同时间的 KMnO_4 浸渍对活性炭的甲硫醇吸附性能的影响

Fig. 2 Effect of different time KMnO_4 impregnation on the adsorption performance of methyl mercaptan on modified activated carbon

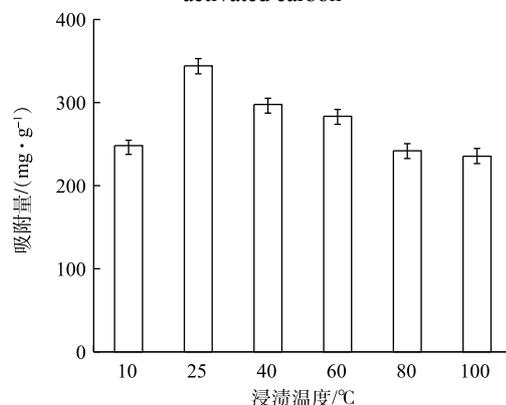


图 3 不同温度的 KMnO_4 浸渍对活性炭的甲硫醇吸附性能的影响

Fig. 3 Effect of KMnO_4 impregnation with different temperatures on the adsorption performance of methyl mercaptan on modified activated carbon

素分布情况。由图 5(a)和图 5(b)可知：未改性活性炭的表面孔洞孔径较小，有堆叠现象；经 KMnO_4 浸渍改性后，出现少量较大孔径的孔洞，且堆叠现象减少。由图 5(c)和图 5(d)可知：未改性活性炭的表面不含有 K 和 Mn 元素，主要为 C 和 O 元素，含量为 83.65% 和 16.35%；经过 KMnO_4 浸渍改性后，其表面的 Mn 元素显著增加，含锰量达到 25.17%，C、O 和 K 元素含量分别为 59.58%、9.13% 和 5.72%。

KMnO_4 具有强氧化性，使得堵塞的孔洞得到清理，较薄的孔壁受到破坏，打开孔道，增加微孔数量，有利于改性活性炭对甲硫醇的吸附。

活性炭改性前、后的 N_2 吸附-脱附等温曲线和微孔粒径分布如图 6 所示。由图 6(a)可知，改性前、后活性炭对 N_2 的吸附-脱附曲线表现为典型的 I 型吸附等温线特征^[10]。利用脱附曲线上不同相对压力时的脱附量，得到活性炭改性前、后的微孔粒径分布。由图 6(b)可知，活性炭表面的微孔粒径为 0.35~0.8 nm，经过 KMnO_4 浸渍改性后，该部分粒径范围的微孔数量明显增加。将 N_2 吸附-脱附过程的相对压力控制在 0.05~0.25，采用 BET 方程计算其总孔比表面积，采用 t-plot 法计算材料的微孔比表面积和微孔容积。活性炭改性

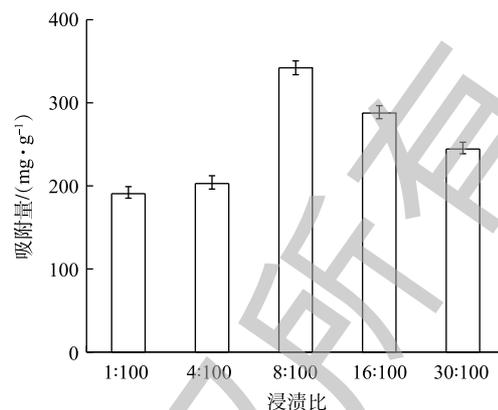
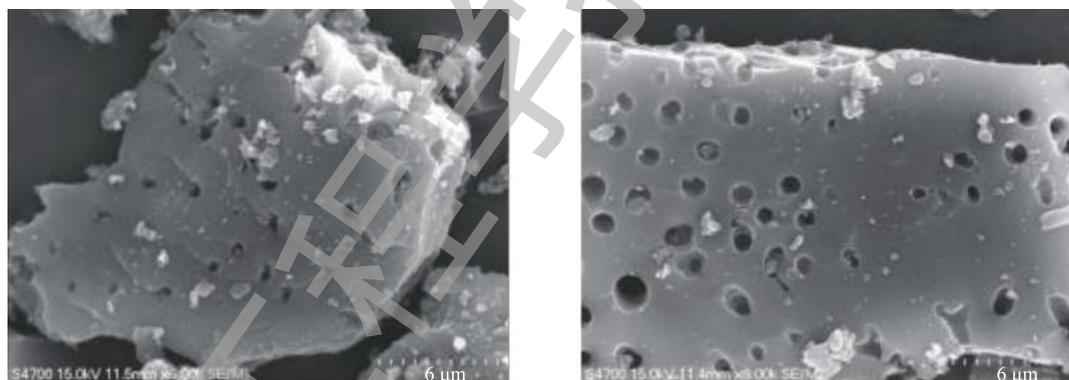


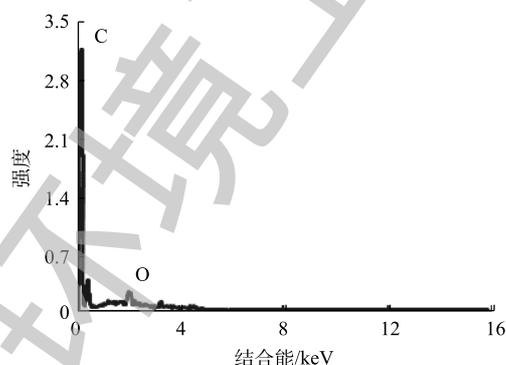
图 4 不同浸渍比的 KMnO_4 浸渍对活性炭的甲硫醇吸附性能的影响

Fig. 4 Effect of KMnO_4 impregnation with different ratios on the adsorption performance of methyl mercaptan on modified activated carbon

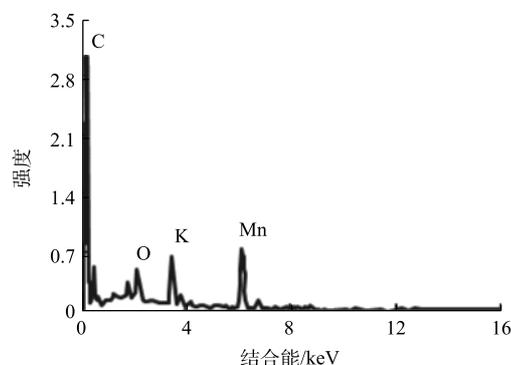


(a) 未改性活性炭表面形貌

(b) KMnO_4 改性活性炭表面形貌



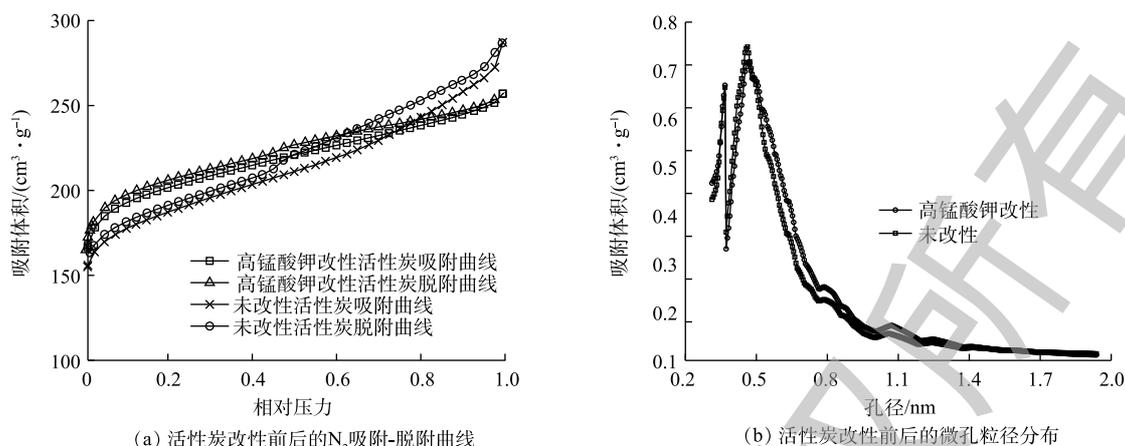
(c) 未改性活性炭元素分析



(d) KMnO_4 改性活性炭元素分析

图 5 活性炭改性前后的表面形貌和元素分布

Fig. 5 Surface morphology and element distribution of activated carbons before and after modification

图 6 活性炭改性前后的 N_2 吸附-脱附曲线和微孔孔径分布Fig. 6 N_2 adsorption-desorption curves and micropore size distribution of activated carbons before and after modification

前后的孔结构参数计算结果见表 1。

由表 1 可知, KMnO_4 浸渍改性活性炭的比表面积、微孔比表面积和微孔孔容显著增大, 分别是未改性前的 1.17、1.18 和 1.16 倍; 且可以发现, 增加的微孔大部分为小孔径, 集中在 0.35~0.80 nm。

KMnO_4 浸渍改性可以有效增加活性炭上的微孔数量, 与前面的表面形貌变化相符, 微孔孔径主要分布在 0.35~0.80 nm; 而甲硫醇作为极性小分子物质, 其分子动力学直径为 0.38 nm, 可以有效扩散到新增的微孔中被吸附。

活性炭表面的酸碱基团变化对其吸附碱性和酸性污染物的性能具有一定影响^[19]。由表 2 可知, 经过 KMnO_4 浸渍改性后, 活性炭表面的酸性基团数量变化不明显, 由 $0.99 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 降低至 $0.95 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$; 但碱性基团显著增加, 由 $0.66 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 增加至 $1.53 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$, 是原来的 2.53 倍。 KMnO_4 浸渍改性后, 在活性炭表面引入大量碱性基团; 而甲硫醇作为一种酸性污染物, 碱性基团的增加有利于活性炭对其进行吸附^[20]。

表 1 活性炭改性前后的孔结构参数

Table 1 Pore structure parameters of activated carbons before and after modification

样品	总孔比表面积/ $(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	微孔比表面积/ $(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	微孔容积/ $(\text{m}^3\cdot\text{g}^{-1})$
未改性	708.9	544.3	0.221
KMnO_4 改性	772.7	641.8	0.258

表 2 活性炭改性前后的酸碱基团数量

Table 2 Amounts of acid-base groups of activated carbons before and after modification

样品	酸性基团/ $(\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1})$	碱性基团/ $(\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1})$	总基团/ $(\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1})$
未改性	0.99	0.66	1.65
KMnO_4 改性	0.95	1.53	2.48

2.3 改性活性炭对甲硫醇的吸附机制

改性活性炭对甲硫醇的吸附动力学拟合曲线如图 7 所示, 拟合参数结果如下: 准一级动力学模型的吸附速率常数 k_1 为 1.165 7, 拟合系数为 0.949 7; 准二级动力学模型的吸附速率常数 k_2 为 5.154 4, 拟合系数为 0.998 3; 粒子内扩散模型的内扩散速率常数第 1 阶段 K_1 为 9.280 5, 第 2 阶段 K_2 为 3.121 5。由图 7(a)、图 7(b) 和拟合参数结果可知, 二级模型的拟合系数较优于准一级模型, 拟合系数为 0.998 3, 说明准二级动力学模型可以更好地描述改性活性炭对甲硫醇的吸附行为。准一级动力学模型假定吸附受扩散步骤控制, 适合于吸附初始阶段的吸附行为描述; 而准二级动力学模型则描述了气相扩散、表面吸附和粒子内扩散等所有吸附过程, 因此, 可以更准确地反映甲硫醇在改性活性炭上的吸附机理。

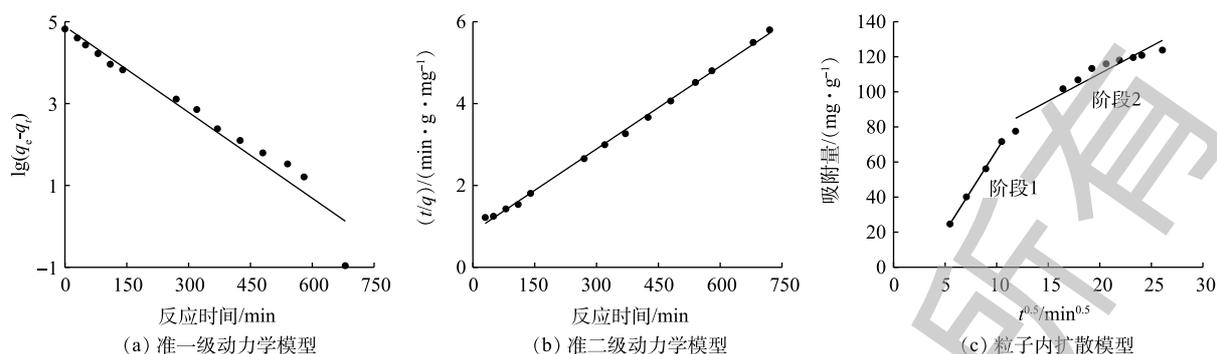


图7 改性活性炭吸附甲硫醇的动力学模型拟合图

Fig. 7 Fitting curves with adsorption kinetics models of methyl mercaptan by modified activated carbon

另外,由图7(c)和拟合参数结果可知,改性活性炭对甲硫醇的吸附过程中, q_t 与 $t^{0.5}$ 不成直线关系,而是分阶段的线性关系。这说明吸附过程中可分为2个阶段:第1阶段为活性炭的表面吸附,该阶段吸附速率快,吸附常数大;第2阶段表面活性位被占据,甲硫醇需扩散至内部微孔中与活性位发生吸附,此时受到孔道阻力影响,吸附速率较慢,吸附常数小,是吸附过程的控速步骤。随着活性位的减少,吸附速率逐渐降低,直至吸附平衡。同时可以发现,2个吸附阶段的 $q_t-t^{0.5}$ 拟合直线均不通过原点,说明粒子内扩散过程不是唯一控速步骤,吸附速率受到气相扩散和粒子内扩散的共同影响。改性活性炭对甲硫醇的等温吸附模型拟合图如图8所示,拟合结果见表3。由图8和表3的拟合结果可知,Freundlich模型的拟合度优于Langmuir模型,拟合系数在0.99以上,可以很好地描述改性活性炭对甲硫醇的吸附平衡,说明吸附过程具有多层吸附特征^[21]。另

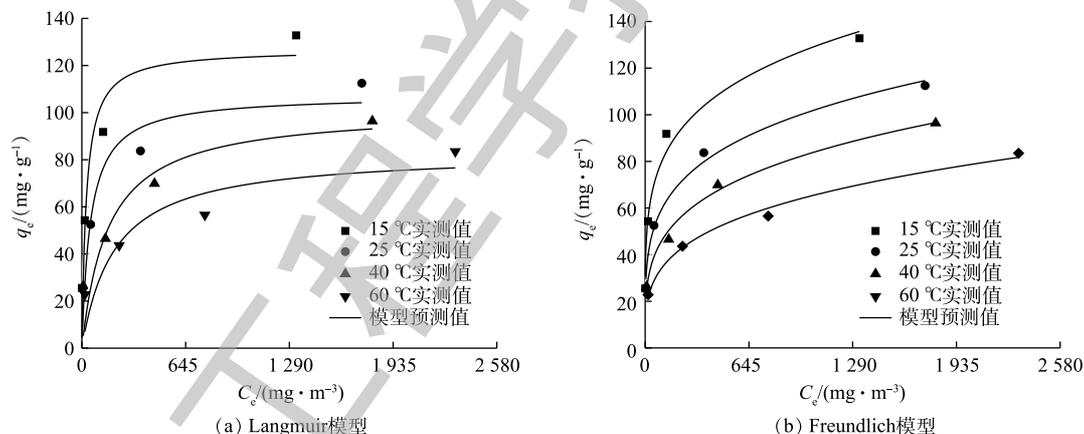


图8 改性活性炭吸附甲硫醇的等温吸附模型拟合图

Fig. 8 Fitting curves with isothermal adsorption models of methyl mercaptan by modified activated carbon

外,Freundlich模型中的组分因数 $1/n$ 反映了吸附的难易程度,改性活性炭对甲硫醇吸附过程的 $1/n$ 拟合值为0.20~0.28,说明吸附过程容易进行,属于优惠吸附^[22]。

由表4可知,吉布斯自由能 ΔG 为负值,说明吸附过程是自发过程,且吸附自由能随着温度的升高而升高,说明升温不利于反应的进行;焓变 ΔH 为负值,说明吸附过程为放热反应,升温不利于吸附正向进行;熵变 ΔS 为负

表3 改性活性炭吸附甲硫醇的等温吸附模型参数

Table 3 Isothermal adsorption model parameters adsorption of methyl mercaptan by modified activated carbon

温度/°C	Langmuir模型			Freundlich模型		
	K_L	q_c	R^2	K_F	$1/n$	R^2
15	0.076 7	126.91	0.891 1	35.869 0	0.206 9	0.985 4
25	0.039 8	107.42	0.897 2	24.284 2	0.231 8	0.991 4
40	0.013 2	101.46	0.824 4	16.866 7	0.259 2	0.991 0
60	0.010 6	83.22	0.800 5	11.639 2	0.279 0	0.990 8

值,说明吸附过程是一个熵减过程,与改性活性炭吸附甲硫醇使得吸附质自由度减少的事实相符。

3 结论

1) 在KMnO₄浓度为1%、浸渍温度为25℃、浸渍比为8:100的条件下浸渍6h,改性活性炭对甲硫醇的静态吸附量最高,达到344.22 mg·g⁻¹,是未改性前的4.04倍。

2) 改性活性炭对甲硫醇吸附量提高的原因主要是表面碱性基团的增加(是原来的2.53倍)以及微孔容积和比表面积的增加。

3) 改性活性炭对甲硫醇的吸附符合准二级动力学模型,同时粒子内扩散模型表明吸附过程由气相扩散和粒子内扩散共同作用;符合Freundlich吸附等温方程,具有多层吸附特征,且吸附容易进行,属于优惠吸附,是一个自发、放热和熵减的过程,升温不利于对甲硫醇的吸附。

参考文献

- [1] 林雪君,姜应和,李雯晗,等.乙醇溶液中水的配比对甲硫醇去除效果的影响[J].环境科学与技术,2017,40(12):198-202.
- [2] 张妍,王元刚,卢志强,等.我国餐厨废物生化处理设施恶臭排放特征分析[J].环境科学,2015,36(10):3603-3610.
- [3] WILLIAM E L, MEAGAN E B. Methyl mercaptan[J]. Journal of Chemical Health and Safety, 2015, 22(5): 452-458.
- [4] LING D, LIU T X, LI X Z, et al. Removal of CH₃SH with in-situ generated ferrate(VI) in a wet-scrubbing reactor[J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2014, 89(3): 455-461.
- [5] 李华琴,何觉聪,陈洲洋.低温等离子体-生物法处理硫化氢气体研究[J].环境科学,2014,35(4):1256-1262.
- [6] 李建军,廖东奇,许玫英,等.生物滴滤池对BTEX的去除及相应细菌群落分析[J].环境科学,2013,34(7):2552-2559.
- [7] 刘江平,何德东,陆继长,等.稀土改性催化剂催化分解甲硫醇的研究进展[J].中国稀土学报,2017,35(5):559-570.
- [8] 刘寒冰,杨兵,薛南冬.酸碱改性活性炭及其对甲苯吸附的影响[J].环境科学,2016,37(9):3670-3678.
- [9] CHOU M S, CHIOU J H. Modeling effects of moisture on adsorption capacity of activated carbon for VOCs[J]. Journal of Environmental Engineering, 2015, 123(5): 437-443.
- [10] NIGAR H, NAVASCUES N, DE LA IGLESIA B O, et al. Removal of VOCs at trace concentration levels from humid air by microwave swing adsorption, kinetics and proper sorbent selection[J]. Separation & Purification Technology, 2015, 151: 193-200.
- [11] 马楠,田耀金,杨广平,等.改性活性炭纤维电芬顿降解苯酚废水性能研究[J].环境科学,2014,35(7):2627-2632.
- [12] VEGA E, SANCHEZ-POLOB M, GONZALEZ-OLMOSAC R, et al. Adsorption of odorous sulfur compounds onto activated carbons modified by gamma irradiation[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2015, 45(7): 78-85.
- [13] 张梦竹,李琳,刘俊新,等.碱改性活性炭表面特征及其吸附甲烷的研究[J].环境科学,2013,34(1):39-44.
- [14] 刘蕊,罗璇,刘兴.不同温度制备的HNO₃改性生物炭结构表征研究[J].贵州师范学院学报,2018,34(6):21-24.
- [15] 韩鹏,任爱玲,郭斌,等.过氧化氢改性活性炭对三甲胺废气的吸附[J].河北科技大学学报,2013,34(2):159-165.

表4 改性活性炭吸附甲硫醇的热力学参数

Table 4 Thermodynamic parameters of adsorption of methyl mercaptan by modified activated carbon

温度/℃	lnK _d	ΔG/(kJ·mol ⁻¹)	ΔH/(kJ·mol ⁻¹)	ΔS/(J·mol ⁻¹)
15	5.155 0	-12.34	-24.81	-43.28
25	4.651 8	-11.52	-24.81	-44.57
40	4.175 3	-10.86	-24.81	-44.55
60	3.730 6	-10.32	-24.81	-43.48

- [16] 蒋昕楠, 孔振凯, 王际童, 等. 高锰酸钾改性球形中孔炭的甲醛吸附性能[J]. *环境工程学报*, 2018, 12(6): 1676-1682.
- [17] 范少蓓. 氧化锰改性活性炭的优化制备及其对Cd的吸附[D]. 长沙: 湖南大学, 2017.
- [18] 田小云. 磷酸活化法核桃壳颗粒活性炭的制备工艺优化及改性研究[D]. 南京: 东南大学, 2017.
- [19] 曹晓强, 张浩, 黄学敏. 微波解吸-催化燃烧净化甲苯研究[J]. *环境科学*, 2013, 34(7): 2546-2551.
- [20] LIU Q, KE M, YU P, et al. Adsorption/oxidation of sulfur-containing gases on nitrogen-doped activated carbon[J]. *MATEC Web of Conferences*, 2016, 63: 1-4.
- [21] 李川, 刘元慧, 王让, 等. 改性石英砂吸附水中四环素的机制研究[J]. *中国给水排水*, 2019, 35(3): 71-77.
- [22] 王洪麒, 李建华, 刘佳, 等. 捕收剂K64与辉钼矿吸附等温模型及吸附动力学研究[J]. *矿产综合利用*, 2019(2): 134-139.
- (本文编辑: 郑晓梅, 张利田)

Adsorption characteristics of methyl mercaptan in odor by KMnO_4 modified activated carbon

XU Jinbao¹, DONG Wenyi^{1,2}, WANG Hongjie^{1,2,*}, HUANG Xiao^{1,2}

1. School of Civil and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology Shenzhen, Shenzhen 518000, China

2. Shenzhen Key Laboratory of Water Resource Application and Environmental Pollution Control, Shenzhen 518000, China

*Corresponding author, E-mail: whj1533@qq.com

Abstract Aiming at low adsorption capacity of methyl mercaptan in odor emitted from wastewater treatment plant by the common activated carbon, KMnO_4 was used to modify activated carbon and produce a modified activated carbon with high adsorption capacity of methyl mercaptan. Low temperature nitrogen adsorption apparatus, scanning electron microscope and Boehm titration analysis were used to characterize the modified activated carbon and reveal the reason for the increase of its adsorption capacity. At the same time, the adsorption kinetics and thermodynamics of methyl mercaptan by the modified activated carbon were also studied. The results showed that the modified activated carbon presented the highest static adsorption capacity of $344.22 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ toward methyl mercaptan, which was 4.04 times of the common activated carbon, under the conditions of KMnO_4 concentration of 1%, 25 °C, the mass ratio of activated carbon to impregnation of 8:100 and impregnation time of 6 h. The reasons for the increase of the adsorption capacity of the modified activated carbon were as follows: the increase of alkaline groups on surface, which was 2.53 times of the common activated carbon, microporous volume and pore specific surface area. The adsorption characteristics of modified activated carbon to methyl mercaptan were in accordance with the pseudo-second-order kinetics model. The weber and morris model indicated that above adsorption process was affected by joint actions of gas-phase diffusion and internal diffusion. The adsorption isotherm fitted Freundlich equation, and belonged to multiplayer adsorption, and was easily carried out as a type of preferential adsorption. Moreover, the adsorption was a spontaneous, exothermic and entropy reduction process, the increase of temperature was not conducive to methyl mercaptan adsorption.

Keywords potassium permanganate; activated carbon modification; methyl mercaptan; adsorption; odor