

# 碱改性活性炭表面特征及其吸附甲烷的研究

张梦竹<sup>1</sup> 李琳<sup>1\*</sup> 刘俊新<sup>1</sup> 孙永军<sup>2</sup> 李国滨<sup>2</sup>

(1. 中国科学院生态环境研究中心水污染控制室,北京 100085; 2. 中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院,北京 100083)

**摘要:** 采用不同浓度的氢氧化钠对椰壳活性炭进行表面改性。BET 和 SEM 分析改性前后活性炭的表面结构,Boehm 滴定和 SEM/EDS 方法测定活性炭表面元素及含氧基团。研究改性活性炭对甲烷的吸附性能和吸附行为。结果表明,经氢氧化钠改性处理后,活性炭孔径变化不明显,表面含氧基团显著减少;当氢氧化钠的浓度  $> 3.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  时,活性炭的比表面积和孔容大于未处理的活性炭,并且随碱的浓度增加而增大。与改性前的活性炭相比,甲烷在碱改性活性炭上的吸附量提高了 24%。增加活性炭的比表面积和孔容,减少表面的含氧基团有利于甲烷的吸附。甲烷的吸附行为符合 Langmuir 等温吸附式,吸附常数为  $163.7 \text{ m}^3\cdot\text{mg}^{-1}$ 。

**关键词:** 活性炭; 甲烷; 表面改性; 吸附性能; 表面特性

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)01-0039-06

## Surface Characteristics of Alkali Modified Activated Carbon and the Adsorption Capacity of Methane

ZHANG Meng-zhu<sup>1</sup> LI Lin<sup>1</sup> LIU Jun-xin<sup>1</sup> SUN Yong-jun<sup>2</sup> LI Guo-bin<sup>2</sup>

(1. Department of Water Pollution Control Technology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 2. School of Chemical & Environmental Engineering, China University of Mining & Technology (Beijing), Beijing 100083, China)

**Abstract:** Coconut shell based activated carbon was modified by alkali with different concentrations. The surface structures of tested carbons were observed and analyzed by SEM and BET methods. Boehm's titration and SEM/EDS methods were applied to assay the functional groups and elements on the carbon surface. The adsorption of methane on tested carbons was investigated and adsorption behavior was described by the adsorption isotherms. Results showed that surface area and pore volume of modified carbon increased and surface oxygen groups decreased as the concentration of the alkali used increased, with no obvious change in pore size. When concentration of alkali was higher than  $3.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , the specific surface area and pore volume of modified carbon was larger than that of original carbon. Methane adsorption capacity of alkali modified carbon increased 24%. Enlargement of surface area and pore volume, reduction of surface oxygen groups will benefit to enhance the methane adsorption ability on activated carbon. Adsorption behavior of methane followed the Langmuir isotherm and the adsorption coefficient was  $163.7 \text{ m}^3\cdot\text{mg}^{-1}$ .

**Key words:** activated carbon; methane; surface modification; adsorption; surface characterization

在污水厌氧处理<sup>[1~3]</sup>、污泥浓缩与消化、以及垃圾处置过程中<sup>[4]</sup>,有大量的恶臭物质和挥发性有机物产生,其组分主要是硫化氢、氨、甲烷、硫醇、挥发性有机酸等。目前生物法主要是去除恶臭气体中的氨、硫化氢和挥发性有机酸等污染物质<sup>[5]</sup>,对甲烷的去除效果甚微。恶臭气体中的甲烷浓度通常不高,作为能源回收利用在经济上不合算,但若直接排放则有重大的安全隐患,因为甲烷浓度在 5%~15% 之间极易发生爆炸。并且,甲烷属温室气体,其温室效应是二氧化碳的 26 倍<sup>[6]</sup>。因此,探索有效去除甲烷的方法是目前的研究热点之一。

吸附净化是常用的处理方法。活性炭是一种优良的吸附剂,表面有多孔结构和各种活性基团,具有吸附容量大、吸附速度快、易于再生的特点<sup>[7~10]</sup>。

活性炭的吸附性能由其表面的结构和化学性质决定<sup>[11]</sup>。采用活化技术对活性炭表面的孔隙结构和官能团进行改性,可有效提高其吸附性能<sup>[12~16]</sup>,其中,酸碱改性处理是一种常用的方法<sup>[17,18]</sup>。

在以往的研究中发现,经过碱处理的活性炭能够提高比表面积和增加表面的疏水性,适于疏水性挥发性有机物的净化<sup>[19,20]</sup>。甲烷是一种疏水性的有机物,因此,本研究采用不同浓度的氢氧化钠对椰壳活性炭进行表面改性。采用 BET、Boehm 滴定和 SEM/EDS 方法测定改性前后活性炭表面的结构和

收稿日期: 2012-03-05; 修订日期: 2012-05-09

基金项目: 国家自然科学基金项目(50978249)

作者简介: 张梦竹(1987~),女,硕士研究生,主要研究方向为水污染控制工程, E-mail: zhangmengzhu@yahoo.cn

\* 通讯联系人, E-mail: leel@rcees.ac.cn

表面元素及含氧基团,研究改性前后的活性炭对甲烷的吸附性能,确定最佳改性条件.

## 1 材料与方法

### 1.1 活性炭改性方法

本研究选用微孔发达、表面具有多种活性基团、吸附容量高、灰分低的椰壳活性炭<sup>[21]</sup>作为吸附剂. 使用前 将粒度为 60~80 目的椰壳活性炭( 化学纯, 国药集团化学试剂有限公司) 用去离子水清洗, 再煮沸 2 h, 以去除其表面杂质, 105℃ 干燥 4 h 后, 置入干燥器备用. 将 40 g 上述活性炭放入 500 mL 聚四氟乙烯瓶中, 加入 150 mL 一定浓度的氢氧化钠( 分析纯, 北京化学试剂公司). 70℃ 下反应 2 h 之后, 再置于摇床中 35℃、100 r·min<sup>-1</sup> 反应 24 h. 处理过的活性炭用去离子水清洗至中性, 105℃ 干燥后置于干燥器中备用. 表 1 为各组改性试验所加氢氧化钠浓度, 以及相应的活性炭表面特性.

### 1.2 吸附试验

将一定质量的活性炭置于 125 mL 两端封闭的玻璃反应瓶中, 加入一定浓度的甲烷; 摆匀, 放入摇床中 25℃、100 r·min<sup>-1</sup> 反应; 定时取样, 测定反应瓶中残留的甲烷的浓度. 重量法分析活性炭上甲烷的吸附量, 计算公式如式(1):

$$Q_t = (w_0 - w_t) / W_{GAC} \quad (1)$$

式中  $Q_t$ : 活性炭对甲烷的吸附量( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ );  $W_{GAC}$ : 活性炭质量(g);  $w_0$  反应初始甲烷的质量(mg);

$w_t$ : 吸附饱和后甲烷的剩余量(mg).

### 1.3 分析方法

甲烷的分析使用气相色谱仪( Agilent GC6890N). 色谱柱: HP-5 毛细管柱( $30 \times 0.32 \times 0.25$ )( Agilent); 进样口温度: 50℃; 柱温: 100℃; 检测器温度: 250℃; 氮气流量:  $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ; 氢气流量:  $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ; 空气流量:  $400 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ .

采用扫描电子显微镜( SEM S-3000N, Hitachi) 观察改性前后活性炭的表面结构, 比表面积分析仪( ASAP2000 Micromeritics, USA) 测定活性炭的 Brunauer-Emmett-Teller( BET) 比表面积, 用 Barrett-Joyner-Halenda( BJH) 方法计算孔容和孔径<sup>[22]</sup>.

表面元素及分布特征的测定采用 SEM 与 X 射线能谱扫描联用仪( SEM S-3000N, Hitachi/EDAX Inc. Japan), Boehm 滴定法分析表面含氧基团( 包括: 羟基、羧基和羧基) 的含量<sup>[23 24]</sup>.

## 2 结果与讨论

### 2.1 改性活性炭的表面特性

#### 2.1.1 活性炭的表面表征

椰壳活性炭属于木质破碎状颗粒活性炭, 外形为不定形颗粒, 表面有棱角, 具有机械强度高, 孔隙结构发达, 比表面积大等特性<sup>[25]</sup>. 扫描电镜观察改性前后活性炭的表面形貌( 图 1). 活性炭表面粗糙, 孔隙构造丰富; 蜂窝状的大孔内, 分布密集的小孔. 氢氧化钠处理后, 活性炭表面形貌变化不明显.

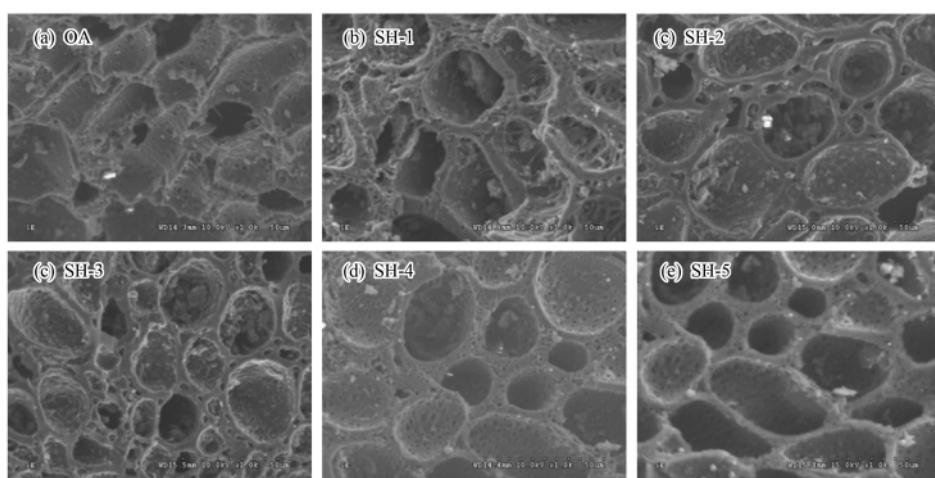


图 1 氢氧化钠改性处理前后活性炭 SEM 图片

Fig. 1 SEM photographs of original and alkali-treated activated carbon

BET 分析结果显示( 表 1) 经过氢氧化钠改性后, 活性炭的孔径基本没有变化; 与未改性的活性炭( OA) 相比, 当氢氧化钠的浓度低于  $3.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 改性后的活性炭的比表面积和孔容减小. 当氢

氧化钠的浓度超过  $3.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 活性炭的比表面积和孔容随氢氧化钠浓度的增加而逐渐增大; 当氢氧化钠浓度为  $10.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 改性活性炭的比表面积、孔容分别提高了 17% 和 6%.

### 2.1.2 活性炭表面的化学性质

活性炭的组成元素因原料而异,大致含C 90%~95%,含O 2%~5%。如果以木材类作原料,活性炭中含金属化合物1%~2%<sup>[16~26]</sup>。SEM/EDS元素分析结果显示(表1),本研究使用的椰壳活性炭OA表面含有C(96%)和O(3%)两种元素,少量的Mg、Al和Cl元素也能够检测到。经过氢氧化钠改性处理后,Mg、Al和Cl元素消失,分别增加了Na元素,并且与原始活性炭相比,O元素的比例略有降低,并且碱浓度越高,改性后活性炭表面Na元素含量越高。进行碱改性处理时,活性炭表面的Mg、Al、Cl等元素可以与氢氧化钠发生化学反应,生成新的产物;部分产

物因溶于水,在处理过程中从活性炭表面脱除。同时,Na离子等可以与活性炭表面基团结合,从而改变了活性炭表面元素的构成。

Boehm滴定方法测定的活性炭表面的含氧官能团包括羟基(—OH)、羰基(C=O)和羧基(—COOH)。表1的结果显示,改性前的活性炭OA中共含有0.18 mmol·g<sup>-1</sup>的含氧基团,其中包括72%的羟基类和28%的羰基类。改性后,活性炭的含氧基团总量下降17%,羟基消失,而羰基含量提高了200%。含氧基团的测定结果表明,氢氧化钠改性后活性炭表面含氧基团含量下降。SEM/EDS的测定结果表明,改性后活性炭表面的O元素比例下降,也证明了这一点。

表1 用于活性炭改性的碱浓度及活性炭的表面特性

Table 1 Alkaline concentrations for modification and the surface characteristics of corresponding activated carbon

项目	OA	SH-1	SH-2	SH-3	SH-4	SH-5
碱浓度/mol·L <sup>-1</sup>	0	2.5	3.5	5.0	6.7	10.0
比表面积/m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	722	703	723	747	757	846
孔容/mL·g <sup>-1</sup>	0.168	0.156	0.173	0.163	0.174	0.178
孔径/nm	4.5	4.6	4.3	4.5	4.4	4.4
C	96.49	96.35	96.71	96.61	96.20	96.73
O	3.43	3.29	2.76	2.57	3.18	2.66
Mg	0.03	—	—	—	—	—
Al	0.03	—	—	—	—	—
Cl	0.02	—	—	—	—	—
Na	—	0.37	0.53	0.82	0.62	0.61
S	—	—	—	—	—	—
P	—	—	—	—	—	—
含氧官能团 /mmol·g <sup>-1</sup>	—OH 0.13	—	—	—	—	0
	C=O 0.05	—	—	—	—	0.15
	—COOH —	—	—	—	—	0

### 2.2 改性活性炭对甲烷的吸附

#### 2.2.1 不同氢氧化钠浓度对甲烷吸附的影响

改性前后的活性炭吸附甲烷的试验结果如图2所示。活性炭5 g,甲烷浓度49.1 mg·m<sup>-3</sup>,试验温度25℃。当甲烷通过活性炭吸附层时,甲烷在吸附层内被吸附,残留在气相中的甲烷浓度逐渐降低。随着吸附时间延续,吸附层的吸附能力降低,有效吸附层越来越薄。当气相中的甲烷浓度不再减少时,吸附剂活性炭达到饱和状态。

未改性活性炭OA吸附甲烷时,达到吸附平衡的时间为4 min,甲烷吸附量为4.3 mg·g<sup>-1</sup>。氢氧化钠改性后的活性炭(SH-1至SH-5)对甲烷的吸附能力随着改性处理时碱液的浓度不同而变化。2.5 mol·L<sup>-1</sup>氢氧化钠处理后,甲烷在活性炭SH-1上的吸附量下降了0.5 mg·g<sup>-1</sup>。随着碱溶液浓度的增

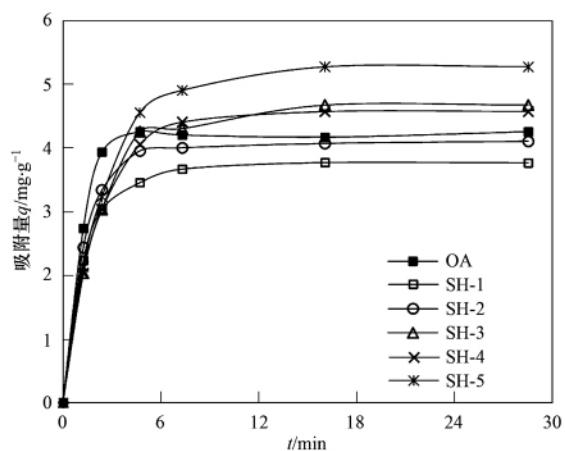


图2 不同碱浓度改性活性炭的甲烷吸附量

Fig. 2 Methane adsorption capacity on modified activated carbon

加,甲烷的吸附量高于未处理活性炭(图2)。其中,甲烷在10.0 mol·L<sup>-1</sup>氢氧化钠处理的活性炭SH-5

上的吸附量增加最多,达到 $5.3\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ,达到吸附平衡的时间延长至9 min. 经较高浓度的碱处理的活性炭,甲烷吸附能力强,使用时间长. 碱处理对活性炭吸附甲烷有促进作用.

### 2.2.2 活性炭表面性质对甲烷吸附的影响

吸附剂的表面结构和化学性质决定吸附剂的吸附能力<sup>[19]</sup>. 酸改性处理后,活性炭的比表面积和孔容明显减少,甲烷的吸附量明显降低. 而氢氧化钠改性处理后,随着碱溶液浓度的提高,改性后活性炭比表面积、孔容增大,甲烷的吸附量也增加. 试验结果显示,甲烷在活性炭上的吸附量与活性炭的比表面积之间有显著的相关性,即,随着活性炭比表面积的增加,甲烷的吸附量也明显提高(图3). 吸附是一种界面现象,是在吸附剂表面发生的,因此比表面积较大的吸附剂具有较强的吸附能力<sup>[9]</sup>.

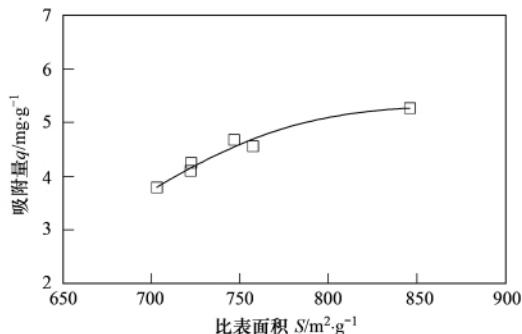


图3 活性炭的比表面积与甲烷吸附量的关系

Fig. 3 Relationship between carbon surface area and methane adsorption

除了比表面积、孔容和孔径等表面结构特征以外,吸附剂的表面化学性质也影响吸附剂的吸附能力. 活性炭表面含氧官能团的分析结果显示,经过氢氧化钠改性尤其是高浓度氢氧化钠改性处理后,活性炭表面含氧基团减少、碱性显著增强,表面的亲水性降低,疏水性增加<sup>[11]</sup>. 甲烷是极性分子,具有较强的疏水性,增加活性炭表面的疏水性有利于甲烷的吸附. 增加比表面积、增大孔容,并且减少表面的含氧基团是改性活性炭具有高吸附甲烷能力的原因.

### 2.2.3 活性炭再生次数对甲烷吸附的影响

当吸附剂达到饱和状态时,需要脱附再生,使其重新具有活性. 将吸附饱和的SH-5再生后,再次进行甲烷的吸附试验,研究其对甲烷的吸附能力. 活性炭再生次数与甲烷吸附量的结果显示,活性炭经过2次再生之后,甲烷的吸附量仍然大于改性前的活性炭(图4). 当再生次数超过3次时,甲烷在活

性炭上的吸附量明显降低,低于未改性的活性炭.

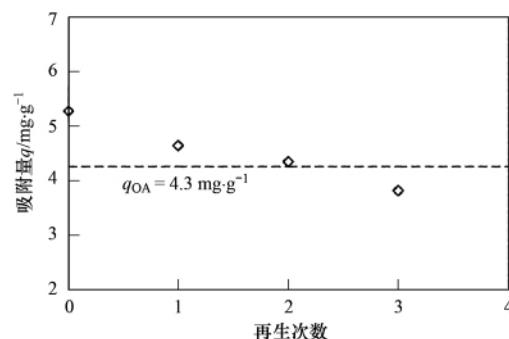


图4 再生次数与甲烷吸附量的关系

Fig. 4 Relationship between regeneration time and methane adsorption capacity

### 2.3 改性活性炭上的甲烷吸附行为

25℃,甲烷浓度分别为0、8.2、16.4、24.5、36.3、49.1和81.7  $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 时,研究改性活性炭对不同浓度的甲烷吸附(图5). 一定质量的活性炭,其对甲烷的吸附量随甲烷初始浓度的增加而升高,当甲烷浓度提高至49.1  $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 后,活性炭对甲烷的吸附量不再增加,即达到最大吸附量,吸附量为 $5.41\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ . 此时,继续增加甲烷浓度并不会明显增大吸附量.

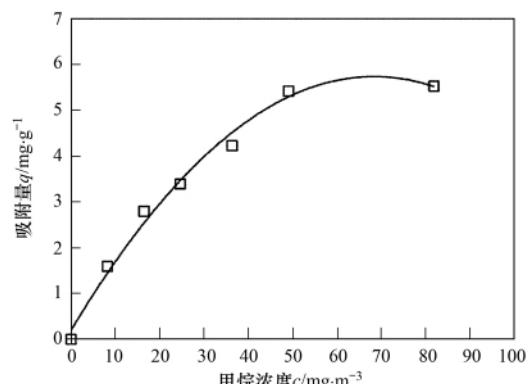


图5 不同浓度甲烷在改性活性炭SH-5上的吸附

Fig. 5 Adsorption capacity of methane on SH-5 under different methane concentrations

等温下,吸附剂中被吸附物质的量 $q$ 与吸附质的浓度 $c_{\text{in}}$ 的关系曲线为吸附等温线,其数学表达式为吸附等温式<sup>[24]</sup>.

Langmuir 吸附等温式:

$$q = \alpha q_m c_{\text{in}} (1 + \alpha c_{\text{in}}) \quad (2)$$

Freundlich 吸附等温式:

$$q = k_f (c_{\text{in}})^n \quad (3)$$

式中 $q$ : 浓度 $c_{\text{in}}$ 下吸附剂的吸附量( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ );  $c_{\text{in}}$ : 吸附质的进气浓度( $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ );  $\alpha$ : 吸附系数

( $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ) ;  $q_m$ : 吸附剂表面被吸附剂盖满时的饱和吸附量 ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) ;  $k_f$ : Freundlich 吸附模型常数;  $n$ : Freundlich 吸附模型指数。

式(2)和(3)可作如下变化。

Langmuir 吸附等温式:

$$c_{in}/q = c_{in}/q_m + 1/(\alpha q_m) \quad (4)$$

Freundlich 吸附等温式:

$$\ln(q) = n \times \ln(c_{in}) + \ln k_f \quad (5)$$

分别作  $c_{in}/q$ - $c_{in}$  曲线以及  $\ln q$ - $\ln c_{in}$  曲线。由图 6 和表 2 可见  $c_{in}/q$  与  $c_{in}$  具有线性关系, 说明甲烷的吸附符合 Langmuir 吸附等温式。甲烷在活性炭表面的吸附主要是均质单分子层吸附, 甲烷分子间的相互作用可以忽略。理论饱和吸附量为  $7.7 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , 吸附系数  $\alpha = 163.7 \text{ m}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$ 。由  $\alpha = \exp(-\Delta G^0 / RT)$  求得  $25^\circ\text{C}$  时的吸附自由能  $\Delta G^0 = -5.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 表明甲烷具有较大的吸附自发性。

表 2 改性活性炭吸附甲烷的等温吸附常数

Table 2 Equilibrium isotherm constants of methane adsorption on modified carbon

参数	Langmuir 吸附模型			Freundlich 吸附模型		
	$q_m / \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$\alpha / \text{m}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$	$R^2$	$k_f$	$n$	$R^2$
数值	7.7	163.7	0.993	6.3	0.6	0.960

### 3 结论

不同浓度氢氧化钠改性的椰壳活性炭表面特性以及改性活性炭吸附甲烷的研究结果显示: 改性处理明显改变了活性炭的表面结构和性质, 活性炭的比表面积和孔容随碱的浓度增加而增大; 当碱的浓度  $> 3.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 改性后的活性炭的比表面积大于未改性的活性炭; 并且活性炭表面含氧基团显著减少。与未改性的活性炭相比, 甲烷在活性炭上的吸附量提高 24%。活性炭的表面特性与甲烷的吸附量之间有显著的相关性, 增加比表面积和孔容, 减少表面的含氧基团有利于甲烷的吸附。甲烷的吸附行为符合 Langmuir 吸附等温式。

#### 参考文献:

- [1] Freitas Dos Santos L M, Livingston A G. Novel membrane bioreactor for detoxification of VOC wastewaters: Biodegradation of 1, 2-dichloroethane [J]. Water Research, 1995, 29(1): 179-194.
- [2] Lau A, Cheng K. Removal of odor using biofilter from duck confinement buildings [J]. Journal of Environmental Science and Health Part a: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering, 2007, 42(7): 955-959.
- [3] Ramírez M, Gómez J M, Aroca G, et al. Removal of ammonia by immobilized *Nitrosomonas europaea* in a biotrickling filter packed with polyurethane foam [J]. Chemosphere, 2009, 74(10): 1385-1390.
- [4] 石磊, 边炳鑫, 赵由才, 等. 城市生活垃圾卫生填埋场恶臭
- [5] Rapport S, Müller R. Microbial degradation of selected odorous substances [J]. Waste Management, 2005, 25(9): 940-954.
- [6] Caldwell S L, Laidler J R, Brewer E A, et al. Anaerobic oxidation of methane: Mechanisms, bioenergetics, and the ecology of associated microorganisms [J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(18): 6791-6799.
- [7] 李建刚, 李开喜, 凌立成, 等. 成型活性炭的制备及其甲烷吸附性能的研究 [J]. 新型炭材料, 2004, 19(2): 114-118.
- [8] 刘常洪, 杨思敬. 关于煤甲烷吸附体系吸附规律的试验研究 [J]. 煤矿安全, 1992, (4): 1-5.
- [9] 刘海燕, 凌立成, 刘植昌, 等. 甲烷在高比表面积活性炭上吸附行为的初步研究 [J]. 天然气化工: C1 化学与化工, 1999, 24(1): 6-9.
- [10] 曹晓强, 黄学敏, 刘胜荣, 等. 2 种改性活性炭对甲苯吸附性能的对比研究 [J]. 环境科学, 2008, 29(10): 2868-2873.
- [11] Shen W Z, Li Z J, Liu Y H. Surface chemical functional groups modification of porous carbon [J]. Recent Patents on Chemical Engineering, 2008, 1(1): 27-40.
- [12] Shim J W, Park S J, Ryu S K. Effect of modification with  $\text{HNO}_3$  and  $\text{NaOH}$  on metal adsorption by pitch-based activated carbon fibers [J]. Carbon, 2001, 39(11): 1635-1642.
- [13] Liu S X, Chen X, Chen X Y, et al. Activated carbon with excellent chromium (VI) adsorption performance prepared by acid-base surface modification [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 141(1): 315-319.
- [14] Jung M J, Jeong E, Lee S I, et al. Improved capacitance characteristics of activated carbon-based electrodes by

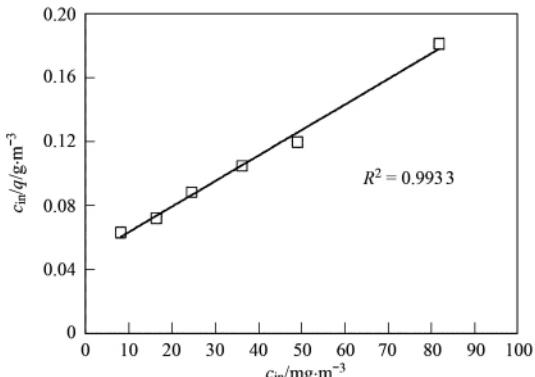


图 6 Langmuir 方程处理甲烷在活性炭上的吸附结果

Fig. 6 Adsorption of methane on the activated carbons fitted by Langmuir equation

- physicochemical base-tuning [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2012, **18**(2): 642-647.
- [15] Sun C J, Wang Y, Cui H X, et al. Effect of surface modification on mesoporous activated carbon's adsorption capacity to two agro-antibiotics[J]. *Chinese Journal of Pesticide Science*, 2012, **14**(1): 89-94.
- [16] Wang G P, Wu T, Li Y J, et al. Removal of ampicillin sodium in solution using activated carbon adsorption integrated with  $H_2O_2$  oxidation [J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2012, **87**(5): 623-628.
- [17] Kim K J, Kang C S, You Y J, et al. Adsorption-desorption characteristics of VOCs over impregnated activated carbons [J]. *Catalysis Today*, 2006, **111**(3-4): 223-228.
- [18] 刘守新, 陈孝云, 陈曦, 等. 表面酸碱2步改性对活性炭吸附Cr( VI) 的影响[J]. *环境科学*, 2005, **26**(6): 89-93.
- [19] Li L, Liu S Q, Liu J X. Surface modification of coconut shell based activated carbon for the improvement of hydrophobic VOC removal [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **192**(2): 683-690.
- [20] Cazetta A L, Vargas A M M, Nogami E M, et al. NaOH-activated carbon of high surface area produced from coconut shell: kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, **174**(1): 117-125.
- [21] Hernández-Montoya V, Ramírez-Montoya L A, Bonilla-Petriciolet A, et al. Optimizing the removal of fluoride from water using new carbons obtained by modification of nut shell with a calcium solution from egg shell [J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2012, **62**: 1-7.
- [22] Tsai J H, Chiang H M, Huang G Y, et al. Adsorption characteristics of acetone, chloroform and acetonitrile on sludge-derived adsorbent, commercial granular activated carbon and activated carbon fibers [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, **154**(1-3): 1183-1191.
- [23] Boehm H P. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment[J]. *Carbon*, 2002, **40**(2): 145-149.
- [24] 刘桂芳, 马军, 关春雨, 等. 改性活性炭对水溶液中双酚-A的吸附研究[J]. *环境科学*, 2008, **29**(2): 349-355.
- [25] 崔静, 赵乃勤, 李家俊. 活性炭制备及不同品种活性炭的研究进展[J]. *气体净化*, 2005, **5**(3): 7-11.
- [26] 黄伟, 孙盛凯, 李玉杰, 等. 硝酸改性处理对活性炭性能的影响[J]. *生物质化学工程*, 2006, **40**(6): 17-21.