

## 11种吸附剂上二噁英的热吸附/脱附性能评价

王麟<sup>1,2</sup>, 王龙星<sup>1</sup>, 倪余文<sup>1\*</sup>, 张海军<sup>1</sup>, 陈吉平<sup>1</sup>

(1. 中国科学院大连化学物理研究所, 中国科学院分离分析化学重点实验室, 辽宁 大连 116023;

2. 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要:** 筛选在低温下高效捕集并在一定的高温下可以快速完全脱附二噁英的吸附/脱附材料是二噁英在线热捕集的关键。该研究以1,2,3,4-四氯代二苯并-对-二噁英(1,2,3,4-TCDD)和1,2,3,8,9-五氯代二苯并呋喃(1,2,3,8,9-PCDF)为二噁英模型物,以电子捕获检测器(ECD)作为检测器,利用填充柱气相色谱系统,测定了这两种二噁英单体在11种吸附剂上4~5个温度点下的保留体积,并建立了相应的范特霍夫方程。结果表明,11种吸附剂的线性方程决定系数( $R^2$ )均大于0.96。根据范特霍夫方程,预测了吸附剂在120、150、180℃时的气固分配系数( $K_{SA}$ )。弗洛里硅土在120、150、180℃3个温度点下都具有最强的吸附能力,特别是在120℃时,1,2,3,4-TCDD、1,2,3,8,9-PCDF在弗洛里硅土上的 $K_{SA}$ 分别高达 $1.82 \times 10^8 \text{ m}^3/\text{g}$ 、 $1.46 \times 10^{13} \text{ m}^3/\text{g}$ 。碳基吸附剂的高分子多孔微球GDX系列的GDX-101、GDX-102、GDX-103、GDX-105、GDX-203在最高耐受温度270℃下都可以实现二噁英的热脱附,证实了碳基吸附剂作为二噁英热吸附/脱附的吸附剂的可行性。310℃下,在丝光沸石上1,2,3,4-TCDD可实现热脱附,而1,2,3,8,9-PCDF在相同条件下无法实现热脱附,体现了沸石对二噁英同系物的选择性吸附的特性。而硅藻土和蒙脱土对气相中的二噁英几乎没有吸附能力,不适合作为二噁英热捕集的吸附剂。弗洛里硅土、硅胶、氧化铝、GDX-102、GDX-103和GDX-203对1,2,3,4-TCDD、1,2,3,8,9-PCDF都具有很强的吸附能力,因此被初步选为二噁英的候选吸附剂。通过比较120℃下和270℃下二噁英在这6种吸附剂上的 $\ln K_{SA}$ ,发现弗洛里硅土在两个温度点下的保留体积都是最大的;在侧重低温下二噁英的热捕集性能时,弗洛里硅土是捕集二噁英的最佳吸附剂;而GDX-102是6种吸附剂中 $\ln K_{SA,270^\circ\text{C}}$ 最小的,在侧重高温下二噁英的热脱附性能时,GDX-102是二噁英热脱附的最佳吸附剂。同时,硅胶、GDX-103和GDX-203的 $\ln K_{SA,120^\circ\text{C}}$ 和 $\ln K_{SA,270^\circ\text{C}}$ 与GDX-102相近,也可以作为快速热吸附/脱附的材料。该文通过系统评价1,2,3,4-TCDD和1,2,3,7,8-PCDF在11种吸附剂的热吸附/脱附性能,对简化二噁英的采样和制备过程提供了新的解决思路,为实现二噁英的热捕集提供了技术支撑。

**关键词:** 二噁英; 吸附剂; 在线检测; 热吸附; 热脱附

中图分类号: O658 文献标识码: A 文章编号: 1000-8713(2021)04-0437-07

## Evaluation of thermal adsorption and desorption properties of dioxins on 11 adsorbents

WANG Lin<sup>1,2</sup>, WANG Longxing<sup>1</sup>, NI Yuwen<sup>1\*</sup>, ZHANG Haijun<sup>1</sup>, CHEN Jiping<sup>1</sup>

(1. CAS Key Laboratory of Separation Science for Analytical Chemistry, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** The key to the online thermal capture of dioxins is the appropriate choice of adsorbent for efficient capture at low temperatures and rapid desorption at high temperatures. Efficient adsorbents can allow for capture and separation during the online monitoring of dioxins or during offline dioxin tests. In this study, 1,2,3,4-tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin (1,2,3,4-TCDD) and pentachlorodibenzofuran (1,2,3,8,9-PCDF) were used as model compounds for dioxin monomers, and an electron capture detector (ECD) was used to detect the dioxin signals. The

收稿日期: 2020-10-12

\* 通讯联系人. Tel: (0411) 83612070, E-mail: yuwenni@dicp.ac.cn.

基金项目: 大连市科技创新基金项目(2018J11CY018).

Foundation item: Dalian Science and Technology Innovation Fund Project (No. 2018J11CY018).

retention volumes of 1,2,3,4-TCDD and 1,2,3,8,9-PCDF on 11 types of adsorbents were determined using a packed-column gas chromatography system. Then, the corresponding van der Hoff equation was established, and these adsorbents were evaluated for the thermal trapping of dioxin. The linear coefficients of determination ( $R^2$ ) of these adsorbents were greater than 0.96, which indicated a strong correlation between the adsorption capacity and  $1/T$  ( $T$ : temperature). The gas-solid partition coefficients ( $K_{SA}$ ) of the adsorbent at 120, 150 and 180 °C were predicted according to the van der Hoff equation, which was obtained in an earlier study. Among the 11 adsorbents, florite had the largest adsorption capacity at 120, 150, and 180 °C, especially at 120 °C; the  $K_{SA}$  values for 1,2,3,4-TCDD and 1,2,3,8,9-PCDF on florite were as high as  $1.82 \times 10^8 \text{ m}^3/\text{g}$  and  $1.46 \times 10^{13} \text{ m}^3/\text{g}$ , respectively. Carbon-based adsorbents of the Chinese stilbene polymer porous microspheres GDX series, GDX-101, GDX-102, GDX-103, GDX-105, and GDX-203, can facilitate thermal desorption below 270 °C, which is the maximum tolerance temperature for series 1 and 2, thus providing evidence for the feasibility of using these adsorbents for the thermal adsorption/desorption of dioxins. When the detection temperature is less than 310 °C, 1,2,3,4-TCDD is thermally desorbed from mordenite, but 1,2,3,8,9-PCDF is not; this indicates the selective adsorption of dioxin monomers on zeolite. However, diatomite and montmorillonite have poor adsorption capacity for dioxins in the gas phase, thus being unsuitable for the thermal trapping of dioxins. Florite, silica gel, alumina, GDX-102, GDX-103, and GDX-203, which have strong adsorption capacities, were selected as possible adsorbents for the next evaluation. Comparison of the  $\ln K_{SA}$  values of dioxin monomers on the same adsorbent at 120 °C and 270 °C revealed that the retention volume of florite was the largest at both temperatures. When the thermal trapping performance of dioxin at low temperatures is considered, florite is thought to be the best among the 11 adsorbents for capturing dioxins. However, when the desorption performance at high temperatures is considered, GDX-102 is the best adsorbent for the thermal desorption of dioxins, and its  $\ln K_{SA,270\text{ °C}}$  is the smallest among those for the aforementioned six adsorbents. The  $\ln K_{SA,120\text{ °C}}$  and  $\ln K_{SA,270\text{ °C}}$  values of silica gel, GDX-103, and GDX-203 are similar to those of GDX-102, and hence, they can also be used as rapid thermal adsorption/desorption materials. In this study, the thermal adsorption/desorption properties of 1,2,3,4-TCDD and 1,2,3,7,8-PCDF on 11 adsorbents were systematically evaluated to obtain a new solution for the sampling and preparation of dioxins and to provide technical support for the thermal capture of dioxins. It should be noted that these results were obtained under ideal conditions of nitrogen, without considering the influence of the complex conditions of flue gas (such as moisture and  $\text{CO}_2$ ) on the thermal capture. To achieve the thermal capture of dioxins in incineration flue gas, it is necessary to carry out the relevant evaluation and test research in a flue gas atmosphere.

**Key words:** dioxin; adsorbent; online monitoring; thermal adsorption; thermal desorption

二噁英是一种受到高度关注的超痕量有毒有机污染物,主要产生于钢铁冶炼、垃圾焚烧等高温过程。高温源二噁英的采样需要收集颗粒相、气相和水相,因此后期需要复杂的样品制备过程,这也是实现二噁英在线监测的一个难点。筛选出一种可以热捕集烟气中二噁英的吸附材料,可以极大地简化二

噁英采样和制备过程,对建立二噁英离线和在线检测系统均具有重要意义。

多孔碳材料因具有巨大的比表面积和与二噁英较强的相互作用力,成为广泛应用于水体和气体中二噁英的高效吸附剂<sup>[1-4]</sup>。目前,活性炭吸附已成为烟道气中二噁英减排的标准方法。多孔碳材料虽

然对二噁英具有很强的吸附能力,但在高温下通常难以实现热脱附。Yang等<sup>[5]</sup>使用温度程序性脱附技术(TPD)测定了5种活性炭上的二噁英脱附温度,其结果均大于490℃。

非碳基吸附剂虽然对二噁英的吸附能力较弱,但由于易于实现热脱附而得到研究者的广泛关注。Dickson等<sup>[6]</sup>在研究二噁英的生成机理过程中,直接使用硅胶收集生成的二噁英。Yu等<sup>[7]</sup>发现纳米微孔活性硅在200℃时对烟道气中的二噁英脱除效率高达80%。Lasagni等<sup>[8]</sup>发现在200℃下加热2h后,73%的二苯并-对-二噁英(DD)和79%的二苯并呋喃(DF)从硅胶中脱附。Guan等<sup>[9]</sup>使用热重实验发现二噁英在硅胶上的脱附温度约为200℃。Jager等<sup>[10]</sup>利用UTD-1(0.75nm×1.00nm)、SSZ-24(0.73nm×0.73nm)、ITQ(0.62nm×0.72nm)3种不同孔径的沸石协同作用捕集气相中的二噁英,捕集效率达到了100%。Mercury等<sup>[11,12]</sup>考察了沸石的晶型、硅铝比、交换离子等因素对二噁英吸附容量的影响。Oliver等<sup>[13]</sup>发现沸石可选择性吸附四氯代和五氯代有毒同系物。Bullot等<sup>[14]</sup>报道了Beta型沸石及Na<sup>+</sup>-Beta型沸石对液相中2,3-二苯并-对-二噁英(2,3-DCDD)的吸附。Bullot等<sup>[15]</sup>以1,2-二氯苯和1,2,4-三氯苯作为二噁英的模型物,考察了金属有机框架MIL-101(Cr)对它们的吸附性能。Wang等<sup>[16]</sup>用密度泛函理论推断镍掺杂氮化硼纳米管是一种潜在的二噁英高效吸附剂。

本文的目的是筛选在低温下高效捕集并在一定的高温下可以快速完全脱附二噁英的吸附/脱附材料,从而简化二噁英的采样和制备过程,为未来二噁英在线检测系统的搭建提供技术支撑。本文考察了5种碳基的高分子多孔微球(1系列GDX-101、GDX-102、GDX-103、GDX-105和2系列GDX-203)和6种非碳基吸附剂(硅胶、氧化铝、弗洛里硅土、硅藻土、蒙脱土和丝光沸石)对两种二噁英单体1,2,3,4-四氯代二苯并-对-二噁英(1,2,3,4-TCDD)和1,2,3,8,9-五氯代二苯并呋喃(1,2,3,8,9-PCDF)的热吸附性能,根据范特霍夫方程预测了120、150、180℃3个温度点下的气固分配系数( $K_{SA}$ ),通过比较120、270℃下的 $\ln K_{SA}$ ,筛选出最佳的吸附材料。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原理

气固分配系数是吸附质在气固两相中的平衡常数<sup>[17]</sup>,它与相对保留体积的关系见式(1)。

$$K_{SA} = V_G / M \quad (1)$$

式中, $K_{SA}$ 为气固分配系数, $V_G$ 为相对保留体积(mL), $M$ 为固定相的质量(g)。

本实验中相对保留体积 $V_G$ 的计算见式(2)。

$$V_G = V_R - V_M = v(t_R - t_M) \quad (2)$$

式中, $V_R$ 为保留体积, $V_M$ 为死体积, $v$ 为载气流速, $t_R$ 为保留时间, $t_M$ 为死时间, $t_M$ 通过测定二氯甲烷的出峰时间确定。

根据范特霍夫方程<sup>[18]</sup>, $K_{SA}$ 与温度的关系见式(3)。

$$\ln K_{SA} = -\Delta H / RT + C \quad (3)$$

式中, $\Delta H$ 为焓变, $R$ 为气体常数, $T$ 为温度, $C$ 为常数。

### 1.2 仪器和试剂

填充柱气相色谱系统Hewlett Packard 5890 series II(带电子捕获检测器(ECD),美国Hewlett-Packard公司);玻璃管填充柱(200mm×6.0mm,1.0mm,艾特石英制品公司);10μL微量进样针(上海阿拉丁公司)。

1,2,3,4-TCDD、1,2,3,8,9-PCDF的质量浓度均为50.0±0.5μg/mL(美国剑桥同位素实验室);石英砂(40~80目)(天津科密欧公司);氮气(99.9%)(大连永达气体站)。

碳基吸附剂:GDX-101、GDX-102、GDX-103、GDX-105和GDX-203均为40~60目(上海阿拉丁公司);非碳基吸附剂:高纯硅胶(35~60目)(美国Sigma公司)、丝光沸石(80~100目)(江苏先丰纳米材料科技有限公司)、活性氧化铝(40~60目)、蒙脱土(80~100目)、弗洛里硅土(40~60目)(上海阿拉丁公司)、硅藻土(40~60目)(天津科密欧公司)。

### 1.3 实验条件

#### 1.3.1 色谱填料预处理

石英砂在马弗炉中500℃过夜,非碳基吸附剂在290℃、氮气保护下加热6h,碳基吸附剂GDX系列在250℃、氮气保护下加热12h。

#### 1.3.2 实验操作步骤

用石英棉将玻璃管的底部塞紧,装入1g石英砂,摇晃使石英砂平实,装入吸附剂,再装入1g石英砂,用石英棉塞紧顶部。利用具有填充柱进样口的气相色谱仪完成热吸附/脱附试验。玻璃管前端

接填充柱进样口,后端通过毛细柱转接 ECD,实验流程图见图 1。柱箱温度为恒温模式。在柱箱温度和 ECD 信号稳定后,用微量进样针依次注入 50  $\mu\text{g}/\text{mL}$  1,2,3,4-TCDD 溶液 1  $\mu\text{L}$ 、50  $\mu\text{g}/\text{mL}$  1,2,3,8,9-PCDF 溶液 1  $\mu\text{L}$ ,记录二噁英出峰时间和实验温度。

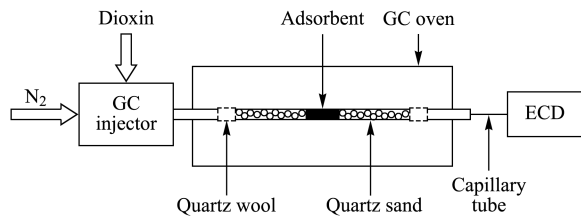


图 1 实验流程图  
Fig. 1 Experimental flow chart  
ECD: electron capture detector.

### 1.4 分析条件

进样室温度设为 280  $^{\circ}\text{C}$ ;不分流进样;ECD 温度设为 310  $^{\circ}\text{C}$ ;非碳基吸附剂的柱箱温度上限为 310  $^{\circ}\text{C}$ ,柱箱温度根据实验情况调整;GDX-101、GDX-102、GDX-103、GDX-105 和 GDX-203 的最高耐受温度为 270  $^{\circ}\text{C}$ ,柱箱温度分别设为 250、255、260、265、270  $^{\circ}\text{C}$ ;氮气为载气;使用泡沫流量计测流速,每次测量至少为 3 次,取平均值,非碳基吸附剂的氮气流速为 18  $\text{mL}/\text{min}$ ,碳基吸附剂的氮气流速为 22  $\text{mL}/\text{min}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 高温条件下二噁英单体在不同吸附剂上的吸附性能

本文评价了 11 种不同吸附剂对 1,2,3,4-TCDD、1,2,3,8,9-PCDF 的吸附性能,实验结果见表 1。

表 1 中,各种吸附剂的范特霍夫方程的决定系数 ( $R^2$ ) 均大于 0.96,表明本实验得出的  $\ln K_{\text{SA}}$  和  $1/T$  具有极强的线性相关性。相同条件下,1,2,3,8,9-PCDF 的出峰时间都晚于 1,2,3,4-TCDD,这是因为 1,2,3,8,9-PCDF 的相对分子质量比 1,2,3,4-TCDD 大,与吸附剂之间的相互作用力更强。在丝光沸石上,柱箱温度为 270、275、280、285、290  $^{\circ}\text{C}$  时,1,2,3,4-TCDD 均有峰检出,但未检测到 1,2,3,8,9-PCDF 峰,可能的原因是沸石对二噁英的吸附作用主要来源于沸石孔道对二噁英的限位作用<sup>[10,19]</sup>。当柱箱温度范围为 290~310  $^{\circ}\text{C}$  时,高纯

表 1 1,2,3,4-TCDD 和 1,2,3,8,9-PCDF 在 11 种吸附剂上的吸附结果汇总

Compound	Mesh number	Mass/g	Flow rate/ ( $\text{mL}/\text{min}$ )	1,2,3,4-TCDD		1,2,3,8,9-PCDF	
				Temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Regression equation	Temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Regression equation
Silica gel	35-60	0.01	18	290-310	$\ln K_{\text{SA}} = 3193.8/T - 2.4512$	290-310	$\ln K_{\text{SA}} = 3524.9/T - 3.0067$
Alumina	20-40	0.01	18	290-310	$\ln K_{\text{SA}} = 3862.0/T - 3.0376$	295-310	$\ln K_{\text{SA}} = 4080.9/T - 3.4186$
Montmorillonite	80-100	0.2	18	230-250	$\ln K_{\text{SA}} = 981.63/T + 0.5728$	260-280	$\ln K_{\text{SA}} = 1028.8/T + 0.8643$
Diatomite	40-60	0.1	18	290-310	$\ln K_{\text{SA}} = 3017.7/T - 8.9880$	290-310	$\ln K_{\text{SA}} = 3433.0/T - 9.0342$
Florisil	40-60	0.01	18	290-310	$\ln K_{\text{SA}} = 4833.8/T - 7.4484$	290-310	$\ln K_{\text{SA}} = 6931.0/T - 13.627$
Mordenite	80-100	0.1	18	270-290	$\ln K_{\text{SA}} = 3955.2/T - 9.2339$		
GDX-101	40-60	0.01	22	250-270	$\ln K_{\text{SA}} = 2117.5/T + 0.2184$	250-270	$\ln K_{\text{SA}} = 2290.7/T + 0.4680$
GDX-102	40-60	0.01	22	250-270	$\ln K_{\text{SA}} = 3254.5/T - 3.2703$	250-270	$\ln K_{\text{SA}} = 3471.4/T - 3.1636$
GDX-103	40-60	0.01	22	250-270	$\ln K_{\text{SA}} = 3063.5/T - 2.3672$	250-270	$\ln K_{\text{SA}} = 2880.2/T - 0.9976$
GDX-105	40-60	0.02	22	250-270	$\ln K_{\text{SA}} = 2651.3/T - 1.8822$	250-270	$\ln K_{\text{SA}} = 2762.2/T - 1.3365$
GDX-203	40-60	0.01	22	250-270	$\ln K_{\text{SA}} = 2960.2/T - 1.7871$	250-270	$\ln K_{\text{SA}} = 3269.2/T - 2.1269$

$K_{\text{SA}}$ : gas-solid partition coefficients;  $T$ : temperature.

硅胶、氧化铝和弗洛里硅土上,1,2,3,4-TCDD、1,2,3,8,9-PCDF 的出峰时间均在 30 min 内,其中,1,2,3,4-TCDD、1,2,3,8,9-PCDF 在弗洛里硅土上的线性回归方程的斜率在 11 种吸附剂中均为最大值。在蒙脱土上,柱箱温度为 230~250 ℃时,1,2,3,4-TCDD 在 30 min 内出峰;柱箱温度为 260~280 ℃时,1,2,3,8,9-PCDF 在 30 min 内出峰。在表 1 中,蒙脱土的范特霍夫方程的斜率最小,表明蒙脱土对二噁英的吸附能力较差。GDX 的 1 系列和 2 系列是二乙烯苯和苯乙烯等高聚物构成的高聚物多孔小球,最高耐受温度为 270 ℃,因此 GDX 系列的实验温度都小于等于 270 ℃。在 5 种 GDX 吸附剂上,1,2,3,4-TCDD、1,2,3,8,9-PCDF 都可以在 270 ℃以下时实现热脱附,并且结构保持完整,证实了二噁英单体在多孔高聚物小球上热脱附的可行性。

**2.2 低温条件下二噁英单体在不同吸附剂上的气固分配系数估算**

烟道气中二噁英采样温度通常在 120~130 ℃,本文依据范特霍夫方程的变形式(式(4)),计算出 120、150、180 ℃ 3 个温度点下不同吸附剂对两种二噁英单体的  $K_{SA}$ ,具体数据见表 2。

$$K_{SA} = e^{-\Delta H/RT+C} \quad (4)$$

如表 2 所示,120 ℃时,1,2,3,4-TCDD 在不同吸附剂上的  $K_{SA}$  从大到小依次为:弗洛里硅土>氧化铝>硅胶>GDX-102>丝光沸石>GDX-103>GDX-203>GDX-105>GDX-101>硅藻土>蒙脱土。150 ℃时,1,2,3,4-TCDD 在不同吸附剂上的  $K_{SA}$  从大到小依次为:弗洛里硅土>氧化铝>硅胶>GDX-102>GDX-103>GDX-203>丝光沸石>GDX-105>GDX-101>硅藻土>蒙脱土。180 ℃时,1,2,3,4-TCDD 在不同吸

附剂上的  $K_{SA}$  从大到小依次为:弗洛里硅土>氧化铝>硅胶>GDX-102>GDX-203>GDX-103 >GDX-105 >丝光沸石>GDX-101>硅藻土>蒙脱土。而 120、150、180 ℃时,1,2,3,8,9-PCDF 在不同吸附剂上的  $K_{SA}$  从大到小均表现为:弗洛里硅土>氧化铝>硅胶>GDX-102>GDX-203>GDX-103 >GDX-105 > GDX-101>硅藻土>蒙脱土。

温度为 120、150、180 ℃时,1,2,3,8,9-PCDF 在同一吸附剂的气固分配系数都大于 1,2,3,4-TCDD,这与高温下相同温度时 1,2,3,8,9-PCDF 的保留体积都大于 1,2,3,4-TCDD 的表现一致。温度为 120、150、180 ℃时,1,2,3,4-TCDD、1,2,3,8,9-PCDF 在弗洛里硅土上的  $K_{SA}$  都为最高,特别是在 120 ℃下,1,2,3,4-TCDD、1,2,3,8,9-PCDF 在弗洛里硅土上的  $K_{SA}$  分别高达  $1.82 \times 10^8 \text{ m}^3/\text{g}$ 、 $1.46 \times 10^{13} \text{ m}^3/\text{g}$ 。而温度为 120、150、180 ℃时,在蒙脱土上的  $K_{SA}$  都为最低。

综合表 2 的 1,2,3,4-TCDD 和 1,2,3,8,9-PCDF 在 120 ℃时不同吸附剂上的  $K_{SA}$ ,硅胶、氧化铝、弗洛里硅土、GDX-102、GDX-103 和 GDX-203 均有较强的吸附保留能力,可以作为候选的 120 ℃二噁英采样的热吸附材料。

**2.3 高低温气固分配系数的比较和吸附剂的选择**

本文选取 120 ℃作为二噁英的吸附温度,270 ℃作为二噁英的脱附温度,计算相应的  $\ln K_{SA,120 \text{ }^\circ\text{C}}$  和  $\ln K_{SA,270 \text{ }^\circ\text{C}}$ 。 $\ln K_{SA,120 \text{ }^\circ\text{C}}$  代表了 120 ℃下吸附剂的保留能力,值越大表示吸附能力越强,越适于低温下二噁英采样; $\ln K_{SA,270 \text{ }^\circ\text{C}}$  代表了 270 ℃下吸附剂的保留能力,值越小,表示越容易发生热脱附。因此,  $\ln K_{SA,120 \text{ }^\circ\text{C}}/\ln K_{SA,270 \text{ }^\circ\text{C}}$  的值越大,表示低温吸附越强

表 2 1,2,3,4-TCDD 和 1,2,3,8,9-PCDF 在不同吸附剂上 120、150、180 ℃时的气固分配系数

Table 2 Gas-solid partition coefficients of 1,2,3,4-TCDD and 1,2,3,8,9-PCDF on different adsorbents at 120, 150 and 180 ℃

Compound	1,2,3,4-TCDD			1,2,3,8,9-PCDF		
	120 ℃	150 ℃	180 ℃	120 ℃	150 ℃	180 ℃
Silica gel	31203.6	152.2	4.4	282647.6	794.0	15.8
Alumina	4548112.1	7284.9	99.7	19257081.9	21415.9	229.9
Montmorillonite	0.006	0.001	0.0004	0.016	0.002	0.0007
Diatomite	10.4	0.07	0.002	316.9	1.0	0.02
Florisil	$1.8 \times 10^8$	57608.4	267.9	$1.5 \times 10^{13}$	$1.4 \times 10^8$	63770.4
Mordenite	20142.5	27.6	0.3			
GDX-101	57.3	1.7	0.2	311.6	6.8	0.5
GDX-102	22811.6	100.5	2.7	154696.9	475.1	10.0
GDX-103	11458.1	69.4	2.3	12008.4	98.8	4.0
GDX-105	599.7	7.2	0.4	2608.0	26.1	1.2
GDX-203	8653.5	62.3	2.3	80896.3	348.0	9.2

或高温脱附越容易,反之,表示低温吸附越弱或高温脱附越难。

如图 2 所示,6 种吸附剂对 1,2,3,4-TCDD 的  $\ln K_{SA,120\text{ }^\circ\text{C}}/\ln K_{SA,270\text{ }^\circ\text{C}}$  从大到小依次为:弗洛里硅土(3.14)>GDX-102(2.71)>氧化铝(2.59)>GDX-103(2.58)=硅胶(2.58)>GDX-203(2.49)。弗洛里硅土在 120 °C 下的  $\ln K_{SA}$  (32.83) 最大,并且  $\ln K_{SA,120\text{ }^\circ\text{C}}/\ln K_{SA,270\text{ }^\circ\text{C}}$  在 6 种吸附剂中为最大,吸附和脱附效果最明显,但在 270 °C 下的  $\ln K_{SA}$  (10.45) 仅次于氧化铝(11.27),在高温下对 1,2,3,4-TCDD 的保留能力仍然较强,在优先考虑低温下对二噁英的吸附能力条件下,弗洛里硅土是最佳的吸附剂,并且可以通过进一步提高弗洛里硅土的脱附温度来改善 1,2,3,4-TCDD 的热脱附效果。120 °C 下,硅胶、GDX-102、GDX-103 和 GDX-203 对 1,2,3,4-TCDD 的  $\ln K_{SA}$  相近,但 270 °C 下 GDX-102 的  $\ln K_{SA}$  在 6 种吸附剂中为最小,并且  $\ln K_{SA,120\text{ }^\circ\text{C}}/\ln K_{SA,270\text{ }^\circ\text{C}} = 2.72$  仅次于弗洛里硅土。在侧重 1,2,3,4-TCDD 的快速完全热脱附的条件下,GDX-102 是最佳的吸附剂,且由于 GDX 系列是高分子聚合物,因此对有机污染物具有更强的选择性,然而受限于 GDX-102 的最高耐受温度,GDX-102 无法通过进一步升温来改善脱附效果。

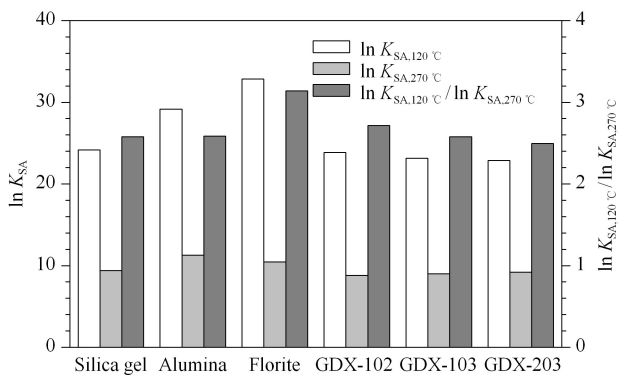


图 2 1,2,3,4-TCDD 在不同吸附剂上在 120、270 °C 时的  $\ln K_{SA}$  和  $\ln K_{SA,120\text{ }^\circ\text{C}}/\ln K_{SA,270\text{ }^\circ\text{C}}$   
Fig. 2  $\ln K_{SA}$  and  $\ln K_{SA,120\text{ }^\circ\text{C}}/\ln K_{SA,270\text{ }^\circ\text{C}}$  of 1,2,3,4-TCDD on different adsorbents at 120 °C and 270 °C

如图 3 所示,6 种吸附剂上 1,2,3,8,9-PCDF 的  $\ln K_{SA,120\text{ }^\circ\text{C}}/\ln K_{SA,270\text{ }^\circ\text{C}}$  从大到小依次为弗洛里硅土(3.66)>GDX-102(2.66)>硅胶(2.62)>氧化铝(2.61)>GDX-203(2.52)>GDX-103(2.35)。弗洛里硅土在 120 °C 下的  $\ln K_{SA}$  (44.13) 最大,并且  $\ln K_{SA,120\text{ }^\circ\text{C}}/\ln K_{SA,270\text{ }^\circ\text{C}}$  在 6 种吸附剂中为最大,吸附和

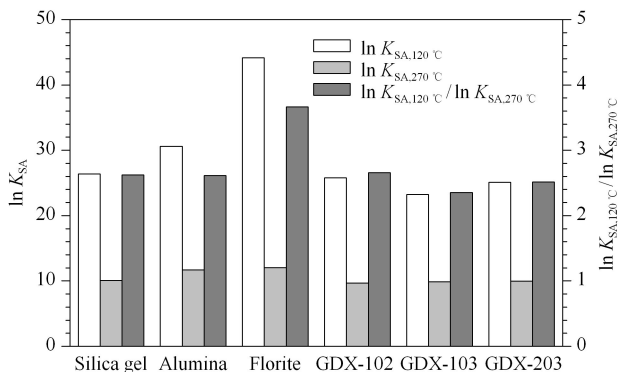


图 3 1,2,3,8,9-PCDF 在不同吸附剂上在 120、270 °C 时的  $\ln K_{SA}$  和  $\ln K_{SA,120\text{ }^\circ\text{C}}/\ln K_{SA,270\text{ }^\circ\text{C}}$   
Fig. 3  $\ln K_{SA}$  and  $\ln K_{SA,120\text{ }^\circ\text{C}}/\ln K_{SA,270\text{ }^\circ\text{C}}$  of 1,2,3,8,9-PCDF on different adsorbents at 120 °C and 270 °C

效果最明显,但在 270 °C 下的  $\ln K_{SA}$  (10.45) 在 6 种吸附剂中为最大,在高温下对 1,2,3,8,9-PCDF 的保留能力仍然较强,在优先考虑低温下对 1,2,3,8,9-PCDF 的吸附能力条件下,弗洛里硅土仍是最佳的吸附剂。120 °C 下,硅胶、GDX-102、GDX-103 和 GDX-203 对 1,2,3,8,9-PCDF 的  $\ln K_{SA}$  相近,270 °C 下 GDX-102 的  $\ln K_{SA}$  在 6 种吸附剂中仍为最小,并且  $\ln K_{SA,120\text{ }^\circ\text{C}}/\ln K_{SA,270\text{ }^\circ\text{C}} = 2.65$  仅次于弗洛里硅土,在侧重 1,2,3,8,9-PCDF 的高温下快速完全热脱附的条件下,GDX-102 是最佳的吸附剂。

综上,在侧重二噁英在低温下的吸附效果时,弗洛里硅土是最佳的吸附剂。弗洛里硅土在高温下仍然对二噁英具有较强的吸附能力,但可以通过进一步提高脱附温度来改善二噁英热脱附性能。在侧重二噁英在高温下(270 °C)下的脱附效果时,GDX-102 是最佳的吸附剂,同时,硅胶、GDX-103 和 GDX-203 的  $\ln K_{SA,120\text{ }^\circ\text{C}}/\ln K_{SA,270\text{ }^\circ\text{C}}$  与 GDX-102 相近,在一定条件下也可以取代 GDX-102 作为二噁英捕集和快速热脱附的材料。

### 3 结论

本文比较了 1,2,3,4-TCDD 和 1,2,3,8,9-PCDF 在 11 种吸附剂上的吸附性能,得到了 11 种吸附剂上的 1,2,3,4-TCDD 的范特霍夫方程和 10 种吸附剂上的 1,2,3,8,9-PCDF 的范特霍夫方程,其决定系数  $R^2$  都高于 0.96。根据范特霍夫方程的估算,在 11 种吸附剂中,弗洛里硅土表现出对 1,2,3,4-TCDD、1,2,3,8,9-PCDF 最强的吸附能力,特别是在 120 °C 时,1,2,3,4-TCDD、1,2,3,8,9-PCDF 在弗洛里硅土上的  $K_{SA}$  分别高达  $1.82 \times 10^8 \text{ m}^3/\text{g}$ 、

$1.46 \times 10^{13} \text{ m}^3/\text{g}$ 。在侧重二噁英在低温下的吸附能力时,弗洛里硅土是最佳的吸附剂,在侧重二噁英在高温下的脱附能力时,GDX-102是最佳的吸附剂。

本工作筛选出弗洛里硅土、GDX-102、氧化铝、GDX-103、硅胶和GDX-203等6种对二噁英具有较强吸附/脱附性能的吸附剂,为二噁英在线检测系统的搭建提供了技术支撑。然而,需要指出的是,上述结果均是在氮气保护的条件下获得的,没有考虑烟气的复杂条件(如水分、二氧化碳、氮氧化物和其他有机污染物如苯、氯苯、氯酚等)对热捕集的影响,真正实现焚烧烟气二噁英的热捕集还需要进一步开展烟气氛围下的相关评价与测试研究。

### 参考文献:

- [1] Zhou X, Li X, Xu S, et al. *Environ Sci Pollut Res*, 2015, 22: 10463
- [2] Cerasa M, Benedetti P, Stefanis A D, et al. *Chemosphere*, 2020, 239: 124666
- [3] Guo Y Y, Li Y R, Zhu T Y, et al. *Chem Eng J*, 2016, 283: 1210
- [4] Long R Q, Yang R T. *J Am Chem Soc*, 2001, 123(9): 2058
- [5] Yang R T, Long R Q, Padin J, et al. *Ind Eng Chem Res*, 1999, 38(7): 2726
- [6] Dickson L C, Lenoir D, Hutzinger O. *Environ Sci Technol*, 1992, 26(9): 1822
- [7] Yu Y, Ling Y, Li X, et al. *Baosteel Technology*, 2016, 5: 18
- [8] Lasagni M, Collina E, Tettamanti M, et al. *Environ Sci Technol*, 1996, 30(6): 1896
- [9] Guan Y, Liu Y, Wu W, et al. *Langmuir*, 2005, 21(9): 3877
- [10] Jager R, Schneider M A, Behrens P, et al. *Chem-Eur J*, 2011, 10(1): 247
- [11] Mercury M, Denoyel R, Simon-Masseron A, et al. *Adsorption*, 2011, 17(4): 747
- [12] Mercury M, Zouaoui N, Simon-Masseron A, et al. *Micropor Mesopor Mat*, 2013, 177: 25
- [13] Oliver S, Laurence T, Angeliqne S, et al. *Chemosphere*, 2020, 259: 127457
- [14] Bullo L, Abda M B, Simon-Masseron A, et al. *Adsorption*, 2016, 23(1): 1
- [15] Bullo L, Vieira-Sella L, Chaplais G, et al. *Environ Sci Pollut R*, 2017, 23(1): 1
- [16] Wang R, Zhang D, Liu C. *Chemosphere*, 2017, 168: 18
- [17] Goss K U, Buschmann J, Schwarzenbach R P. *Environ Sci Technol*, 2004, 38(13): 3667
- [18] Zhang H, Zhao S, Yu Y, et al. *Environ Sci Technol*, 2010, 44(10): 3677
- [19] Ben-Abda M, Scha F O, Zerega Y. *Micropor Mesopor Mat*, 2015, 217: 178