



移动扫码阅读

甄小青,邱文娟,豆阅,等.活性炭热氮气循环脱附甲苯性能实验研究,2020,34(1):15-19.

ZHEN Xiaoqing, QIU Wenjuan, DOU Kang, et al. Desorption of toluene on activated carbon by thermal nitrogen [J]. Energy Environmental Protection, 2020, 34(1): 15-19.

活性炭热氮气循环脱附甲苯性能实验研究

甄小青¹, 邱文娟², 豆阅³, 黄海凤⁴

(1. 杭州市生态环境局萧山分局, 浙江 杭州 311203; 2. 杭州绿洁环境科技股份有限公司, 浙江 杭州 310015;

3. 江苏省环境科学研究院, 江苏 南京 210029; 4. 浙江工业大学 环境学院, 浙江 杭州 310014)

摘要:以 GAC-1 和 GAC-2 两种商业活性炭颗粒为吸附剂, 甲苯为吸附质, 考察活性炭孔道结构、脱附温度对热氮气脱附效率的影响, 分析了活性炭再生性能。结果表明: 两种活性炭对甲苯均表现出良好的吸附性能, GAC-1 具有更大的比表面积、孔容和孔径, 更有利于甲苯有机废气的吸附; 热氮气循环脱附实验中, 相比于 90 °C 和 120 °C, 150 °C 的脱附温度可以达到更高的脱附率 (67.3%); 经过 5 次循环吸附-脱附, GAC-1 仍保持原有的吸附容量, 脱附率仅下降 2.1%。

关键词: 活性炭; 热氮气; 脱附; 再生

中图分类号: X701

文献标识码: A

文章编号: 1006-8759(2020)01-0015-05

Desorption of toluene on activated carbon by thermal nitrogen

ZHEN Xiaoqing¹, QIU Wenjuan², DOU Kang³, HUANG Haifeng⁴

(1. Environmental Protection Agency of Xiaoshan Hangzhou, Hangzhou 311203, China;

2. Hangzhou GREAN Environmental Science & Technology Co., Ltd., Hangzhou 310015, China;

3. Jiangsu Provincial Academy of Environmental Science, Nanjing 210029, China;

4. College of Environmental, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: Using two kinds of commercial granule active carbon (GAC-1 and GAC-2) as the absorbent and toluene as the absorbate, the influence of channel structure and desorption temperature on the desorption efficiency by thermal nitrogen were studied. The results showed that two kinds of active carbons both exhibited great performance of adsorption to toluene. GAC-1 showed better adsorption capacity because of larger specific surface area, bigger pore volume and pore size. The repeatedly desorption experiments showed that GAC-1 had higher desorption rate about 67.3% at 150 °C, compared with 90 °C and 120 °C. In addition, after five adsorption-desorption cycles, adsorption capacity of GAC-1 was stable and its desorption efficiency reduced only 2.1%.

Key Words: Activated carbon; Thermal nitrogen; Desorption; Regeneration

0 引言

挥发性有机化合物 (VOCs) 是继 SO₂ 和 NO_x 后主要的大气污染物之一, 主要来源于化工、石油、医药、涂料、印刷等行业^[1-3]。吸附技术是治理 VOCs 污染的主流技术^[4-5], 活性炭凭借丰富的孔容、超高的比表面积成为目前应用最为广泛的吸附剂^[6-9]。再生技术的选用直接影响到吸附剂的

循环效率和使用寿命, 因此开发具有高效、稳定、可持续的再生技术尤为重要。

目前, 针对活性炭脱附应用最多的技术为水蒸汽脱附, 优点在于治理成本低^[10]。但是, 水蒸汽脱附存在许多弊端, 其一, 在有机物回收的过程中会产生工业废水; 其二, 部分化合物因吸附效率低、难脱附、易反应、易放热、易分解等原因 (如 DMF、DMAC、乙酸乙酯、乙酸丙酯等酯类溶剂在活

性炭表面会发生水解产生醇类、有机酸等),会使回收的溶剂着色、发臭,产生二次污染。因此,有必要对蒸汽脱附技术进行技术升级,发展其他脱附技术,使得产品回收时水含量低,无设备腐蚀,且不产生二次污染等^[11]。

蒋伟等^[12]探究了活性炭纤维吸附-热氮气脱附有机废气的最佳工艺条件,取得了良好的脱附效果。但活性炭纤维价格昂贵,工业上普遍使用颗粒状活性炭作为吸附剂。因此,为模拟工业脱附工艺,需先将吸附剂吸附饱和,再通过热氮气吹扫进行循环实验。本文选用两种应用较广泛的活性炭颗粒作为吸附剂,典型的芳香烃类 VOCs 甲苯作为吸附质,对热氮气循环吸附-脱附工艺进行模拟研究,以考察活性炭孔道结构、脱附温度对热氮气脱附效率的影响,以及热氮气循环脱附对活性炭再生性能的影响。

1 材料与方法

1.1 材料

称取一定量的商用活性炭颗粒 GAC-1(神宁煤业集团太西炭基公司活性炭厂)和 GAC-2(唐山联合炭业科技有限公司),在 110 °C 下干燥 4 h 以去除水分和杂质,冷却后放置干燥器中待用。甲苯溶剂为分析纯(AR)。

1.2 吸附剂表征

BET 测试:商业树脂的比表面积及孔结构参数采用 Micromeritics ASAP2010C 型物理吸附仪测试,以高纯氮为保护气,77 K 下测定树脂的吸脱附等温线。样品比表面积采用 BET 法计算,孔径分布采用 BJH 法测定,孔体积以吸附质相对压力 $P/P_0=0.9929$ 时的吸附量来计算。

1.3 循环吸附/脱附

动态吸附系统由 VOCs 发生器、水汽发生器、气体流量控制器系统、吸附床四个部分组成^[13]。称取 0.5 g 预处理后的吸附剂 GAC-1 和 GAC-2 分别装入内径为 8 mm 的反应管中,控制床层温度 30 ± 5 °C;混合气是以氮气为载气,一路进入 VOCs 发生器冰水浴下进行鼓泡,另一路作为稀释气,通过流量控制器系统控制流量,配成质量浓度均为 8214 mg/m^3 的混合气,空速保持 $12000\text{ mL}/(\text{h}\cdot\text{g})$;由上而下进入吸附床吸附,尾气 VOCs 质量浓度变化由气相色谱仪(6890N 型,安捷伦科技有限公司)检测。吸附量通过吸附曲线积分计算得出,计算公式如下:

$$q = \frac{F \times C_0 \times 10^{-6}}{W} \left[t_s - \int_0^{t_s} \frac{C_i}{C_0} dt \right]$$

式中: q 为单位质量吸附剂对 VOCs 的平衡吸附量 (mg/g); F 为混合气总流量 (mL/min); C_0 为混合气入口质量浓度 (mg/m^3); C_i 为吸附至第 i min 时尾气质量浓度 (mg/m^3); W 为吸附剂质量 (g); t_s 为吸附平衡时间 (s); t 为吸附时间 (s)。

热脱附系统由程序升温控制系统、吹扫气体控制系统、脱附床层等组成^[14]。将吸附饱和的吸附剂放入脱附装置,以 20 mL/min 流速的氮气作为载气吹扫,温度以 5 k/min 从 20 °C 分别升至 90 °C 、 120 °C 、 150 °C 连续脱附 120 min 。尾气浓度变化由气相色谱仪检测,与 0 °C 饱和有机蒸汽浓度的差值为有效的脱附浓度,吸附/脱附过程进行 5 次循环测试。

2 结果与讨论

2.1 织构性质表征

GAC-1 与 GAC-2 在 77 K 下的 N_2 吸脱附等温曲线如图 1 所示。由图可知,两种活性炭均表现出典型的 I(b) 型等温线(IUPAC, 2015),随着相对压力的增加两者的 N_2 吸附等温线表现出三个典型的阶段^[15],首先在相对压力为 0.05 时 N_2 吸附量即达到很高的水平 ($>220\text{ cm}^3/\text{g}$),表明吸附曲线在低压段有一个陡峭上升的区域,代表 N_2 在微孔内的吸附或凝聚。随着相对压力的增加吸附量缓慢增加直至达到一个“平台”,这一阶段代表着更大微孔与介孔的吸附填充,同时,此压力段 GAC-1 比 GAC-2 具有更大的增长斜率且“平台”出现在更高的相对压力处,表明前者具有更丰富的微孔和介孔。最后在接近 N_2 的饱和压力处,由于毛细管的凝聚作用,吸附量突然增加,表明二者均存在一定量的大孔。在脱附过程进行至中压区时,出现 H4 型回滞环(IUPAC, 2015),表明两种活性炭均为典型的微介孔材料,其中 GAC-1 相比于 GAC-2 回滞环更为明显,说明 GAC-1 具有更加显著的介孔特性^[16-17]。基于 BJH 法获得的介孔孔径分布如图 2 所示,由图可知 GAC-1 的孔道在介孔区域分布较为丰富,而 GAC-2 的孔径主要分布在微孔区域,介孔分布量较少。此外 GAC-1 图线的落点右移,表明其介孔的分布宽度更加广泛,具有更大的介孔分布。

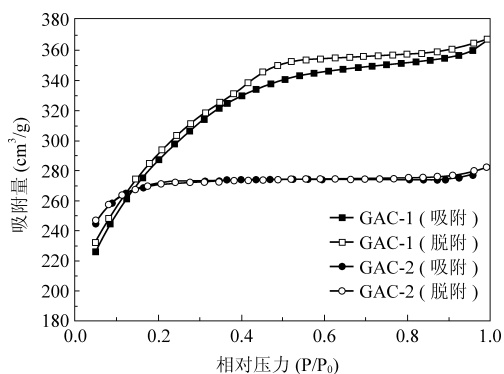
图 1 GAC-1 与 GAC-2 在 77 K 下的 N₂ 吸脱附曲线

表 1 为两种活性炭基于 77 K 下的 N₂ 吸脱附曲线获得的物理结构参数,由表可知,GAC-1 与 GAC-2 具有相当比表面积 S_{BET} 与总孔容 V_{pore},而 GAC-1 的介孔面积 S_{meso} 与介孔孔容 V_{meso} 分别比

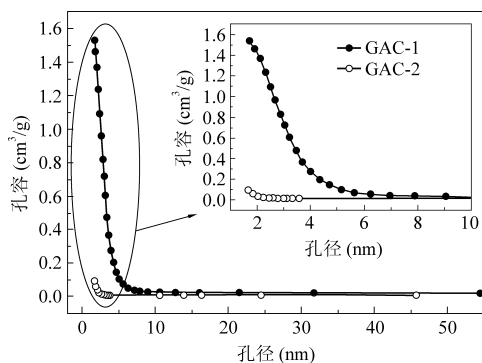


图 2 GAC-1 与 GAC-2 基于 BJH 法的孔径分布曲线

GAC-2 高出 $570 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.356 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$,介孔率高出近 3.7 倍。GAC-1 与 GAC-2 平均孔径 D_{pore} 分别为 2.4 nm 和 2.1 nm,说明 GAC-1 相比较于 GAC-2 具有更大的孔道尺寸,介孔特性显著。

表 1 GAC-1 及 GAC-2 的织构参数

样品	S _{BET} /(m ² · g ⁻¹)	S _{micro} /(m ² · g ⁻¹)	S _{meso} /(m ² · g ⁻¹)	V _{pore} /(cm ³ · g ⁻¹)	V _{micro} /(cm ³ · g ⁻¹)	V _{meso} /(cm ³ · g ⁻¹)	V _{meso} /V _{pore}	D _{pore} /nm
GAC-1	945	208	736	0.569	0.121	0.448	78.73%	2.4
GAC-2	819	653	166	0.437	0.345	0.092	21.05%	2.1

2.2 吸附性能评价

活性炭对甲苯的动态吸附穿透曲线如图 3 所示,由图可知,GAC-1 与 GAC-2 在 100 min 左右开始穿透,之后甲苯浓度迅速上升,在约 150 min 时,二者达到吸附饱和。两种型号活性炭吸附性能数据如表 2 所示,GAC-1 的饱和吸附量和穿透吸附量分别为 0.308 7 g/g 和 0.241 4 g/g,略高于 GAC-2 的吸附量。饱和吸附量相近说明在相同吸附条件下,二者表现出对甲苯相近的吸附性能。

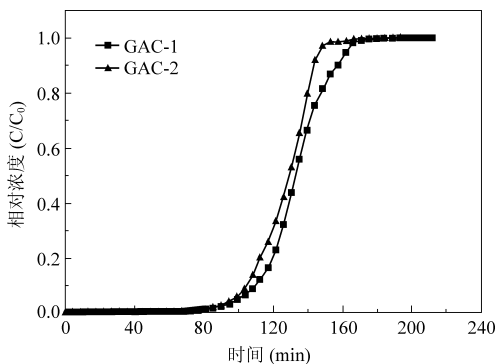


图 3 GAC-1 与 GAC-2 对甲苯的动态吸附穿透曲线

表 2 GAC-1 与 GAC-2 对甲苯的吸附性能

样品	饱和吸附量 (g/g)	穿透吸附量 (g/g)	穿透时间 (min)
GAC-1	0.308 7	0.241 4	103.5
GAC-2	0.291 4	0.228 4	99.0

2.3 脱附性能评价

将吸附饱和的活性炭 GAC-1 和 GAC-2,在 20 mL/min N₂ 吹扫,5 K/min 分别程序升温至 90 °C、120 °C 和 150 °C,连续脱附 120 min 后得到甲苯动态脱附曲线,如图 4 所示。在脱附初期程序升温过程中,尾气浓度迅速上升至 140 000 mg/m³ 以上,表明在此阶段活性炭表面的甲苯有机分子随着温度升高迅速脱附。脱附过程进行至 30 min 以后,脱附温度达到设定值,开始连续稳态脱附,并且随时间变化,尾气中甲苯浓度呈连续下降的趋势。但在不同温度条件下,GAC-1 相比于 GAC-2 表现出更高的瞬时脱附浓度和更多的脱附量^[18]。

图 5 为样品分别在 90 °C、120 °C 和 150 °C 的脱附温度下连续脱附 120 min 后的脱附率统计。由图可知,随着脱附温度的升高,两种活性炭脱附率均增加,这与物理吸脱附理论相一致。在 90 °C 低温脱附条件下脱附率较低,分别为 30.8% 和 25.2%;在 150 °C 中高温条件下脱附率达到较高的水平,分别为 66.4% 和 57%,达到工业化应用的要求。此外,在三个脱附温度条件下,GAC-1 的脱附率均明显高于 GAC-2,说明较大的孔道尺度有利于减小有机分子在活性炭孔道内的脱附扩散阻力,从而提高脱附效率^[19]。

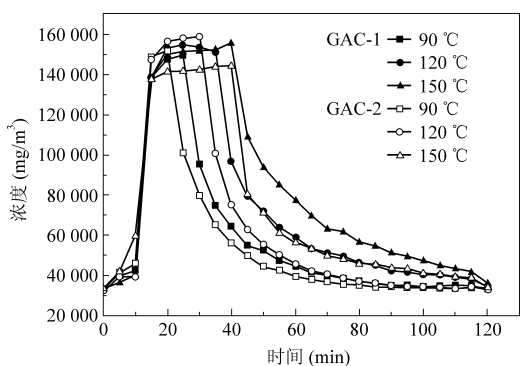


图4 GAC-1与GAC-2对甲苯的动态脱附曲线

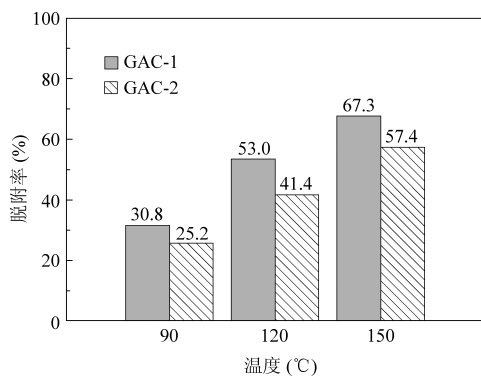


图5 GAC-1与GAC-2对甲苯的脱附性能

2.4 再生性能考察

为探究热氮气循环脱附对活性炭吸附性能的影响,选用GAC-1在30℃吸附和150℃脱附条件下进行5次重复实验。GAC-1循环吸附甲苯的动态穿透曲线如图6所示,除第一次活性炭吸附穿透时间较长,后四次再生样的吸附穿透曲线几乎重合,说明经过多次吸脱附过程,活性炭的循环吸附量并没有明显的降低。图7为GAC-1循环吸脱附甲苯平衡吸附量与脱附率的变化关系图,从图中可看出经过五次重复脱附后,GAC-1仍能保持原有的吸附容量,同时脱附率由67.3%略微下降至65.2%,说明热氮气循环脱附可以很好地保护活性炭的孔道及表面特性,使其经过多次吸附/脱附后,依然保持较好的吸附容量。这为

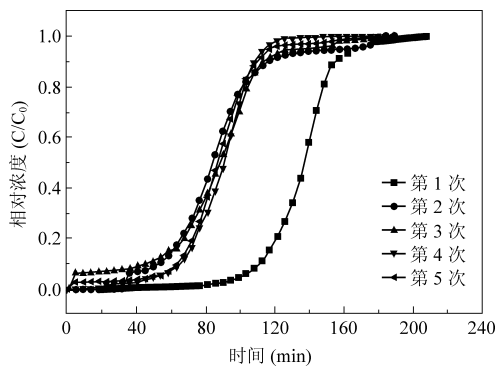


图6 GAC-1循环5次吸附甲苯的动态穿透曲线

延长活性炭的循环使用寿命、改善经济性提供了技术支持,具有很高的工程应用价值。

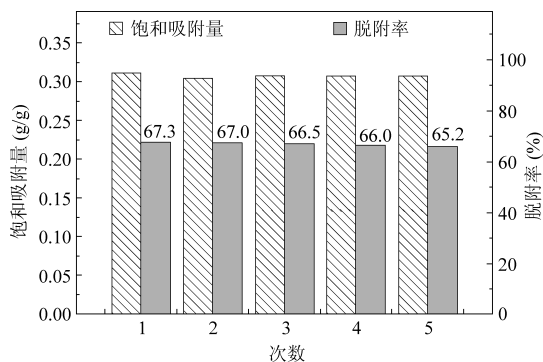


图7 GAC-1循环吸附脱附甲苯性能

3 结论

活性炭GAC-1相比于GAC-2具有更高的比表面积和孔容,表现出更好的吸附特性,吸附容量为0.3087 g/g。在热氮气脱附过程中,活性炭随着脱附温度升高,脱附率明显增加,这与物理吸脱附理论一致。且GAC-1在150℃条件下有效脱附率达到67.3%,符合工业化应用的要求。此外,GAC-1对甲苯循环吸脱附5次后,饱和吸附量仍能保持原有的吸附容量,脱附率略微下降2.1%,说明活性炭颗粒采用热氮气脱附具有良好的再生性能。

参考文献

- [1] Grazyna Galezowska, Milena Chraniuk, Lidia Wolska. In vitro assays as a tool for determination of VOCs toxic effect on respiratory system: A critical review [J]. Trends in Analytical Chemistry, 2016, 77: 14-22.
- [2] Petry T, Vitale D, Joachim F J, et al. Human health risk evaluation of selected VOC, SVOC and particulate emissions from scented candles [J]. Regulatory Toxicology & Pharmacology Rtp, 2014, 69 (1): 55.
- [3] 苏雷燕, 李岩, 赵明. 环境空气中挥发性有机物 (VOCs) 来源解析的研究进展 [J]. 绿色科技, 2013 (5): 168-171.
- [4] 刘荣荣, 吴春笃, 付明娟. 吸附法脱除 VOCs 挥发性有机物的研究进展 [J]. 广东化工, 2014, 41 (21): 139-140.
- [5] 邢智. 有机废气处理技术探讨 [J]. 化工管理, 2017 (1): 193.
- [6] 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.
- [7] Wu C Y, Chung T W, Yang T C K, et al. Dynamic determination of the concentration of volatile alcohols in a fixed bed of zeolite 13X by FT-IR [J]. Journal of Hazardous Materials,

- 2006, 137 (2): 893-898.
- [8] Nien K C, Chang F T, Chang M B. Adsorption-desorption characteristics of methyl ethyl ketone with modified activated carbon and inhibition of 2, 3-butenediol production [J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 2015, 65 (11): 1317-1326.
- [9] 辛凤, 苑中显, 王文超. 变色硅胶与 ZSM-5 沸石分子筛的吸附脱附特性 [J]. 化工进展, 2015, 34 (6): 1730-1736.
- [10] Shah I K, Pre P, Alappat B J. Effect of thermal regeneration of spent activated carbon on volatile organic compound adsorption performances [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2014, 45 (4): 1733-1738.
- [11] 罗水源, 罗福坤, 李泽清. 活性炭吸附-氮气脱附回收乙酸乙酯工艺研究 [J]. 中国环保产业, 2015 (4): 56-58.
- [12] 蒋伟. 活性炭纤维吸附-氮气解吸回收多组分有机废气的研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2013: 42-46.
- [13] 黄海凤, 褚翔, 卢哈锋, 等. 两种介孔分子筛动态吸附 VOCs 的研究 [J]. 中国环境科学, 2010, 30 (4): 442-447.
- [14] Qiu Wenjuan, Dou Kang, Zhou Ying, et al. Hierarchical pore structure of activated carbon fabricated by CO₂/microwave for VOCs adsorption [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2018, 26 (1): 81-88.
- [15] Byamba-Ochir N, Wang G S, Balathanigaimani M S, et al. Highly porous activated carbons prepared from carbon rich Mongolian anthracite by direct NaOH activation [J]. Applied Surface Science, 2016, 379: 331-337.
- [16] Cao Y, Wang K, Wang X, et al. Hierarchical porous activated carbon for supercapacitor derived from corn stalk core by potassium hydroxide activation [J]. Electrochimica Acta, 2016, 212: 839-847.
- [17] Altintig E, Arabaci G, Altundag H. Preparation and characterization of the antibacterial efficiency of silver loaded activated carbon from corncobs [J]. Surface & Coatings Technology, 2016, 304: 63-67.
- [18] Lu H F, Cao J J, Zhou Y, et al. Novel hydrophobic PDVB/R-SiO₂, for adsorption of volatile organic compounds from highly humid gas stream [J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 262C (8): 83-90.
- [19] Lashaki M J, Atkinson J D, Hashisho Z, et al. The role of beaded activated carbon's pore size distribution on heel formation during cyclic adsorption/desorption of organic vapors [J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 315: 42-51.