

活性炭处理甲苯气体吸附再生实验研究*

徐胜男 羌宁 裴冰

(同济大学环境科学与工程学院, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘要 研究了活性炭对甲苯废气的吸附穿透过程及热空气解吸过程。穿透曲线实验结果表明,在常规空塔气速范围内,传质区高度基本在 5.06~9.75 cm,传质区不饱和度在 0.4~0.7。在动态运行情况下,活性炭对甲苯的饱和吸附容量在 0.16~0.24 g/g。热空气吹脱实验表明,适宜的脱附工况条件为脱附温度 180℃、脱附空气流速 0.106 m/s、脱附时间 40 min。

关键词 颗粒活性炭 吸附 热空气解吸 传质区高度

Adsorption breakthrough experiments for removing toluene from gaseous influent and hot air regeneration of the spent activated carbon Xu Shengnan, Qiang Ning, Pei Bing. (State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092)

Abstract: Series of adsorption breakthrough experiments for removing toluene from gaseous influent were conducted to determine the effects of important operating parameters on the depth of the mass transfer zone (MTZ) and its degree of under saturation. For the experimental runs (superficial velocity = 0.38-0.66 m/s, influent concentration = 1800-5030 mg/m³, temperature = 30.5-32.6℃, relative humidity = 51.6%-83.7%), the calculated depth of MTZ was 5.06-9.75 cm and its degree of under saturation was 0.4-0.7. Extensive regeneration runs were performed on the spent activated carbon samples (with 0.16-0.24 g/g of toluene) by contacting the carbon with a stream of hot air for a period of time. The spent activated carbon samples were effectively regenerated (desorption rate > 85%) by hot air (180℃, superficial velocity = 0.106 m/s) in 40 min.

Key words: granular activated carbon; adsorption; hot air regeneration; mass transfer zone

甲苯是一种典型的挥发性有机污染物 (VOCs)^[1,2],具有毒性和致癌性,危害人类的生命健康,但它在工业中使用广泛,特别在制鞋行业的黏胶和 UV 处理工序中是必不可少的化合物。在使用过程中,甲苯的散发一方面造成空气污染,另一方面形成资源的浪费。在目前节能减排的形势下,对甲苯的排放和回收就成为迫切需要解决的问题之一。

目前,活性炭吸附、水蒸气解吸回收有机气体的方法已得到一定程度的应用,但其存在冷凝水的二次污染、再生周期长等问题。活性炭吸附是一项成熟工业技术^[3,4],但净化气态有机污染物方面的基础数据(如吸附剂的吸附容量、传质区高度以及不饱和度等)还不充分,很多应用设计只是通过经验方法进行估算,造成系统的设计不尽合理。研究热空气解吸过程不仅可以为下一步的冷凝回收提供依据,而且还可对活性炭吸附工艺的优化提供一定的理论基础。笔者测定了不同条件下的吸附穿透曲线,由此计算出不同条件下吸附容量和吸附区高度,并探索热空气解吸的工艺条件。

1 实验材料与方法

实验装置包括吸附系统和热空气解吸系统。吸附系统如图 1 所示,工作过程如下:气泵送出的空气分为两路,一路较小的流量经转子流量计进入气体发生瓶。气体发生瓶内装有甲苯溶剂,置于恒温水浴装置中,调整水浴的温度可控制甲苯溶剂的蒸发量。空气进入气体发生瓶后,将一定量的甲苯气体带出,与另一路较大流量的空气汇合,从而得到一定浓度的含甲苯气体。考虑到装置入口浓度的调节,系统设有旁路排放口。玻璃吸附柱内径 26 mm,活性炭分 3 层布置,每层设有采样口。吸附实验主要进行了不同入口浓度、不同空塔气速条件下的甲苯吸附穿透曲线的测定。

热空气解吸系统见图 2。在该系统中,吸附甲苯的活性炭装填于钢管后置于烘箱中加热。由气泵送入的空气在蛇型管内预热后进入钢管与活性炭接触,将甲苯吹脱后带出。脱附率是指从吸附剂中脱附下来的吸附质与未脱附前吸附剂中的吸附

第一作者:徐胜男,女,1983年生,硕士研究生,研究方向为水污染控制工程。

*同济大学环境科学与工程学院大学生课外科技创新活动基金资助项目(No. 0424)。

质的质量比,用来衡量不同脱附条件对吸附剂的脱附能力。

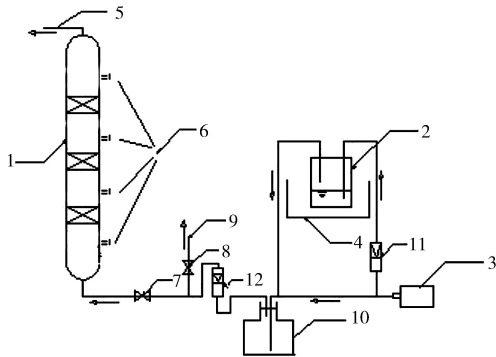


图 1 吸附系统示意图

Fig. 1 Schematic flow diagram of the vapor phase carbon adsorption system

1—玻璃吸附器;2—气体发生瓶;3—气泵;4—恒温水浴装置;
5—气体排放口;6—采样口;7,8—切换阀门;9—旁路排放口;
10—气体混合瓶;11,12—转子流量计

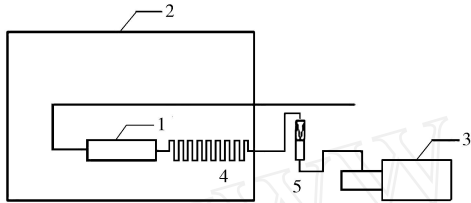


图 2 热空气解吸系统示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the hot air regeneration system
1—钢管;2—烘箱;3—气泵;4—蛇型管;5—转子流量计

实验采用的活性炭是颗粒直径为 4~6 mm 的圆柱体,填充密度为 0.40~0.50 g/m³,外表面积约为 0.01 m²/g,比表面积约为 900~1 000 m²/g,平均细孔直径约为 26 Å。

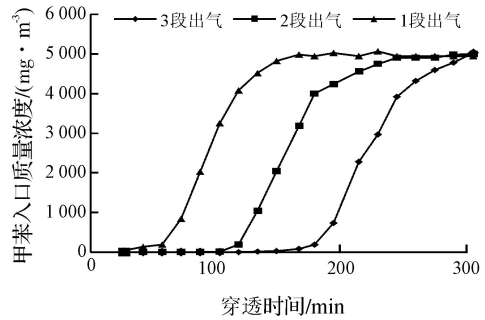
甲苯测定采用美国华瑞公司生产的 PGM7240 VOC 分析仪;实验环境参数测定采用芬兰维萨拉公司出产的 HM34 温度湿度仪;活性炭质量采用德国赛多利斯公司的 BS210 电子天平。

2 实验结果与讨论

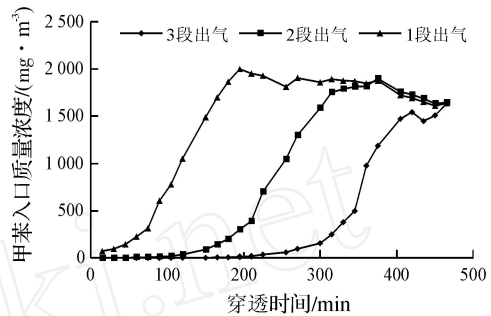
2.1 不同入口浓度和空塔气速下的甲苯吸附穿透曲线

图 3 的两组实验在温度、湿度大致相似的情况下进行,3 段出气、2 段出气、1 段出气分别代表活性炭床层厚度为 13.5、9.0、4.5 cm。

从图 3 可看出,不同活性炭床层厚度的甲苯吸附穿透曲线形状基本相同,随着活性炭床层厚度的加大,吸附传质区中心点的斜率相等,说明活性炭的床层厚度仅影响吸附穿透时间和饱和作用时间,与文献[5]的结论一致。



(a) 空塔气速 0.47 m/s、甲苯入口质量浓度 5 030 mg/m³ 时的甲苯吸附穿透曲线



(b) 空塔气速 0.66 m/s、甲苯入口质量浓度 1 929 mg/m³ 时的甲苯吸附穿透曲线

图 3 甲苯吸附穿透曲线

Fig. 3 Breakthrough profiles of toluene in the adsorber effluent streams

2.2 甲苯空塔气速和入口浓度对传质区高度的影响 不同甲苯空塔气速和入口浓度下,根据测定的穿透曲线计算得到的传质区高度如表 1 所示。

表 1 不同条件下传质区高度与不饱和度

Table 1 Summary of calculated depth of mass transfer zone and its degree of under saturation

空塔气速 / (m · s ⁻¹)	入口质量浓度 / (mg · m ⁻³)	温度 /	湿度 / %	传质区高度 / cm	不饱和度
0.38	1 800	31.4	51.6	5.06	0.5
	3 232	31.6	63.9	7.38	0.4
0.47	2 670	32.1	64.5	5.25	0.5
	5 030	30.3	69.0	8.74	0.7
0.57	1 372	32.6	69.0	6.23	0.4
	2 434	32.0	83.7	8.16	0.6
0.66	1 570	31.7	60.5	6.48	0.7
	1 929	30.5	70.9	9.75	0.6

从表 1 可看出,在相同的甲苯空塔气速下,传质区高度随入口浓度的增大而变大,在相近的入口浓度下传质区高度基本上随空塔气速的提高而变大。在实验工况范围内,传质区高度在 5.06~9.75 cm,不饱和度在 0.4~0.7。

2.3 气相平衡浓度对吸附容量的影响研究

在 32 左右,通过不同甲苯入口浓度下测定的甲苯吸附穿透曲线数据,可计算得到甲苯的饱和吸

附容量,进而得到吸附等温线,如图4所示。

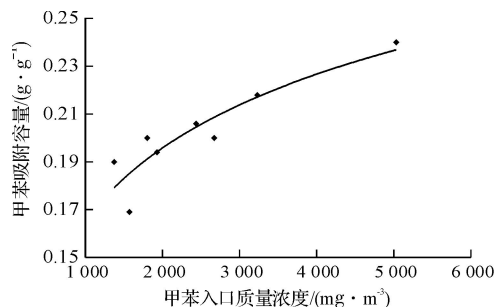


图4 由穿透曲线计算得到的吸附等温线

Fig. 4 Effect of the influent toluene concentration on the adsorber loading
注:吸附容量以每克活性炭计。

用 Freundlich 等温方程式 (1) 对图 4 进行拟合,得到的吸附等温线如式 (2) 所示。

$$X_T = KC^n \quad (1)$$

$$X_T = 0.03821C^{4.6598} \quad (2)$$

式中: X_T 为被吸附组分与吸附剂的质量比; C 为平衡时被吸附组分在气相中的分压, Pa; K 、 n 为经验常数,与吸附剂和吸附质的性质和温度有关,通常 $n > 1$,其值由实验确定。

在式 (1) 中, $\frac{1}{n} \approx 0.2$, 根据文献 [6] 报道, 如果此值在 0.1 ~ 0.5, 说明吸附性能较好。

2.4 湿度的影响

在实验过程中,发现在同样的温度 (32 °C) 下,甲苯的穿透时间会随湿度的变化而变化。图 5 表示湿度分别为 64.5%、83.7% 时的甲苯吸附穿透曲线。

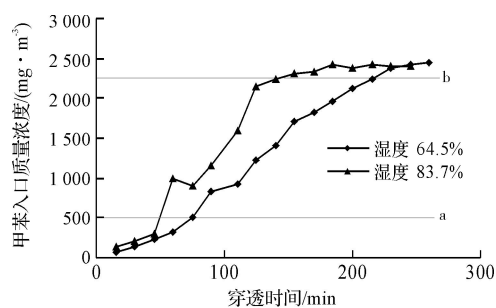


图5 不同湿度时的甲苯吸附穿透曲线

Fig. 5 Effect of humidity on breakthrough profile of toluene in the adsorber effluent
注: a 为穿透质量浓度直线; b 为饱和作用质量浓度直线。

从图 5 可见,湿度为 83.7% 时到达穿透时间及饱和作用时间均较 64.5% 时短,且前者与后者相比,根据面积积分计算得到饱和吸附容量相对下降 25%,传质区高度增加 0.29 cm,传质区对甲苯的吸附不饱和度增加 20%。说明湿度为 83.7% 时对吸附过程影响较大,与文献 [7] 的报道情况一致。

2.5 热空气解吸过程

热空气解吸实验主要考察了脱附温度、脱附空气流速及脱附时间对脱附率的影响。脱附时间为 60 min,脱附空气流速 0.133 m/s 时,脱附温度对脱附率的影响见图 6。由图 6 可见,250 °C 以下时,脱附率随脱附温度的增加而增加。

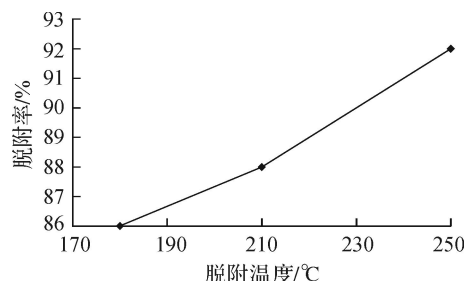


图6 脱附温度对脱附率的影响

Fig. 6 Effect of regeneration temperature on desorption rate

脱附时间为 20 min、脱附温度 180 °C 时,脱附空气流速对脱附率的影响见图 7。由图 7 可见,在脱附空气流速为 0.080 m/s 时,脱附率为 65%;当脱附空气流速为 0.106 m/s 时,脱附率增加至 74%;当脱附空气流速达到 0.133 m/s 时,脱附率仅为 75%;脱附空气流速超过 0.106 m/s 后,脱附率并无显著提高。

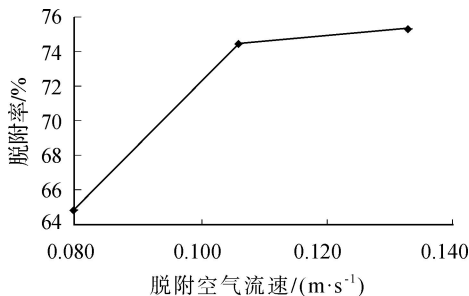


图7 脱附气流空塔气速对脱附率的影响

Fig. 7 Effect of air flow velocity on desorption rate

由图 8 可见,当脱附温度在 180 °C、脱附空气流速为 0.133 m/s 条件下进行脱附时,脱附 20 min 时脱附率是 75%,脱附 40、60 min 时脱附率都是 86%,说明脱附 40 min 基本达到平衡。

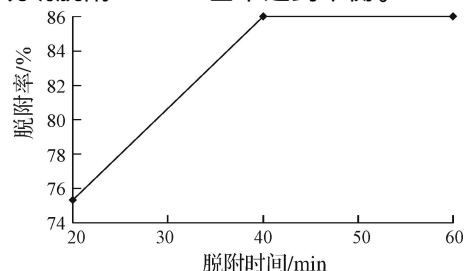


图8 脱附时间对脱附率的影响

Fig. 8 Effect of regeneration time on desorption rate

(下转第 63 页)

燃烧峰,而污泥的固定碳燃烧阶段不显著。

(2) 混合浆的燃烧特性比较复杂,污泥与水煤浆各自性质对其有着很大的影响,燃烧特性总体表现为两者共同作用的结果,DTG、TG曲线基本位于污泥及水煤浆单一燃烧的DTG、TG曲线之间。

(3) 污泥的掺入,混合浆着火温度较水煤浆滞后约50,但挥发分析出燃烧更迅速,C呈递增趋势,提高了燃烧的着火稳定性;随污泥掺混质量比的增加,与污泥本身的着火温度越接近;污泥掺混质量比为40%的混合浆燃尽时残留物比例为15.7%,较污泥掺混比例增加幅度不明显。

(4) 从污泥和水煤浆混烧的整个过程看,混合浆的燃烧特性在某些方面优于污泥和水煤浆的单一燃烧,污泥掺入后 s 有所升高,表明将污泥掺入水煤浆燃烧是可行的。但需指出的是本试验是在热天平内的静态燃烧,与其在炉内的动态燃烧过程存在较大差异,因此判别燃烧特性上还应进一步模拟燃烧试验。

参考文献

- [1] 尹军,谭学军. 污水污泥处理处置与资源化利用[M]. 北京:化学工业出版社,2004.
- [2] 陆继光,华玉龙,孙路石,等. 污水污泥的燃烧特性[J]. 燃料科学与技术,2001,3(7):271-274.
- [3] 肖军,段菁春,庄新国,等. 生物质与煤共燃研究(一):生物质的低温热解[J]. 煤炭转化,2003,26(1):61-66.
- [4] 李余增. 热分析[M]. 北京:清华大学出版社,1987:12-28.
- [5] 王辉,姜秀民,刘建国,等. 不同升温速率下水煤浆的燃烧特性分析[J]. 化学工程,2006,34(20):25-28.
- [6] 于伯龄,姜胶东. 实用热分析[M]. 北京:纺织工业出版社,1990:21-26.
- [7] 奉华,张衍国,邱天,等. 城市污水污泥的热解特性[J]. 清华大学学报:自然科学版,2001,41(10):90-92.
- [8] 于开江,吕剑虹. 锅炉主气温和一级气温的优化控制[J]. 动力工程,2004,24(2):212-217.
- [9] 聂其红,孙绍增,李争起,等. 褐煤混煤燃烧特性的热重分析法研究[J]. 燃烧科学与技术,2001,7(1):72-76.
- [10] 刘亮,李录平,周子民,等. 污泥和煤混烧特性的热重分析法研究[J]. 环境科学学报,2006,26(5):835-839.
- [11] OTERO M, DIEZ C, CALVO L F, et al. Analysis of the co-combustion of sewage sludge and coal by TG-MS[J]. Biomass and Bioenergy, 2002, 22:319-329.
- [12] 顾利锋,陈晓平,赵长遂,等. 城市污泥和煤混烧特性的热重分析法研究[J]. 热能动力工程,2003,18(6):561-563.
- [13] 张明旭,闵凡飞. 工业废水水煤浆燃烧特性的热分析综合研究[J]. 中国矿业大学学报:自然科学版,2001,30(3):285-289.
- [14] FOL GUERAS M B, DIAZ R M, XIBERTA J, et al. Thermogravimetric analysis of co-combustion of coal and sewage sludge[J]. Fuel, 2003, 82:2051-2053.

- [15] 闵凡飞. 工业废水制备水煤浆及其燃烧特性的热分析研究[D]. 淮南:淮南工业学院,2000.

责任编辑:贺锋萍 (修改稿收到日期:2007-04-20)

(上接第59页)

从以上结果分析可见,脱附时间宜为40 min,脱附空气流速为0.106 m/s,而脱附温度则视所需的脱附率而定,从后续冷凝回收的角度出发,不宜太高,可定为180。

3 结论

(1) 甲苯吸附穿透曲线的测定分析的结果表明,活性炭吸附甲苯气体在0.38~0.66 m/s的空塔气速范围内,传质区高度在5.06~9.75 cm,传质区不饱和度在0.4~0.7。两者均随甲苯入口浓度和空塔气速的增大而增大。甲苯的吸附可用Fruendlich等温方程式回归拟合,甲苯的饱和吸附容量在0.16~0.24 g/g。

(2) 湿度为83.7%时对吸附过程影响较大,与湿度为64.5%时相比,饱和吸附容量相对下降25%,传质区高度增加0.29 cm,传质区对甲苯的吸附不饱和度增加20%。

(3) 热空气脱附实验结果显示,250以下时脱附率随脱附温度的提高而线性增大;脱附空气流速的增大也使脱附率变高,0.106 m/s以上变缓;脱附时间加长后脱附率升高,但40 min以后基本不变。建议脱附工况为脱附温度180,脱附空气流速0.106 m/s,脱附时间40 min。

参考文献

- [1] 贾晓东,金锡鹏. 我国有机溶剂危害的现状和预防[J]. 中华劳动卫生职业病杂志,2000,18(2):65-67.
- [2] WYPYCH G. 溶剂手册[M]. 北京:中国石化出版社,2002.
- [3] GHOSHAL A K, MANJARE S D. Selection of appropriate adsorption technique for recovery of VOCs: an analysis[J]. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 2002, 15:413-421.
- [4] 唐运雪. 有机废气处理及其前景展望[J]. 湖南有色金属, 2005, 21(5):31-35.
- [5] 季学季,羌宁. 空气污染控制工程[M]. 北京:化学工业出版社,2005.
- [6] 郝吉明,马广大. 大气污染控制工程[M]. 第2版. 北京:高等教育出版社,2002.
- [7] 高华生,汪大翊,叶芸春,等. 空气湿度对低浓度有机蒸气在活性炭上吸附平衡的影响[J]. 环境科学学报,2002,22(2):194-198.

责任编辑:黄菁 (修改稿收到日期:2007-09-07)