

文章编号: 0253-2468(2002)-02-0194-05

中图分类号: TQ028.1

文献标识码: A

空气湿度对低浓度有机蒸气在活性炭上吸附平衡的影响

高华生¹, 汪大¹, 叶芸春², 谭天恩¹ (1. 浙江大学环境工程研究所, 杭州 310027; 2. 镇海炼油化工股份有限公司, 宁波 315207)

摘要: 采用吸附柱穿透曲线法测定了 30 不同相对湿度(RH)下 4 种低浓度有机蒸气(VOC)在活性炭上的等温吸附量. 结果表明, 水蒸汽对 VOC 吸附平衡的抑制作用, 随着 RH 的增大、VOC 浓度的降低而增大, 且随着 VOC 分子极性的增强而有所增大; VOC 对水蒸汽吸附平衡的抑制作用, 随着 VOC 分子极性的增强而有所减弱. 提出一个基于竞争吸附机理的 Polanyi-Dubinin 方程, 解释空气湿度对低浓度 VOC 在活性炭上吸附平衡的影响.

关键词: 有机废气; 活性炭; 吸附平衡; 水蒸汽; 相对湿度; 吸附势理论

The influence of atmospheric humidity on the adsorption capacity of activated carbon for low-concentration VOCs

GAO Huasheng¹, WANG Dahui¹, YE Yunchun², TAN Tianen¹ (1. Institute of Environmental Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027; 2. Zhenhai Refining & Chemical Co. Ltd., Ningbo 315207)

Abstract: Binary adsorption uptakes of 4 low-concentration VOCs (benzene, toluene, chloroform and acetone) on activated carbon were determined using Long-Column method at 30 under humid conditions (RH=0~100%). Results shows that the depression effect of atmospheric humidity on the adsorption equilibrium of VOCs increased with increasing RH and decreasing concentration of VOCs and seemed to increase with increasing polarity of VOC molecules. The adsorption of VOCs also caused the decrease of adsorption uptakes of water vapor, in which the VOCs with weaker polarity seemed to have greater influence than that with stronger polarity. A mechanism of the competitive adsorption based on potential theory was proposed to explain the binary equilibrium of VOCs and water vapor mixtures.

Key words: VOCs; activated carbon; adsorption equilibrium; water vapor; relative humidity; potential theory

活性炭吸附法用于低浓度有机废气的治理, 具有脱除率高、回收方便等优点. 废气中往往混有水蒸汽, 致使吸附塔的工作效率降低、运行成本增加, 有机溶剂的回收效率下降.

在活性炭上, VOC 的吸附等温线一般呈指数函数曲线, 可以用 Polanyi-Dubinin 方程来关联^[1]; 水蒸汽的吸附等温线呈 S 形曲线. VOC-水蒸汽混合物在活性炭上的二元吸附是一个典型的非相似体系. 水蒸汽的存在导致 VOC 的平衡吸附量减小, 其抑制作用随着水蒸汽浓度的增大和 VOC 浓度的降低而增大. 一定相对湿度下, VOC 的吸附等温线仍然可用 Polanyi-Dubinin 方程来描述^[2,3].

在低浓度有机废气/活性炭吸附体系中, 水蒸汽的蒸汽压远远高于 VOC, 2 种蒸气的吸附特性相差很大, 使得其二元吸附平衡非常复杂. 研究水蒸汽对有机蒸气(VOC)在活性炭上吸附平衡的抑制效应, 可为不同空气湿度条件下活性炭吸附塔的设计、运行、操作提供理论依据.

收稿日期: 2000-12-07; 修订日期: 2001-10-01

作者简介: 高华生(1965—), 男, 博士(E-mail: gaohs0072@sina.com) 联系人: 谭天恩

1 实验

采用吸附柱穿透曲线法来测定二元吸附体系的平衡吸附量(装置流程见图 1)。

由针筒注射泵(流量在 0—99.9 mL/h 范围内可调)注入的吸附质(分析纯有机试剂和去离子水)在温度约 150 的汽化器(35 mm ×450 mm)中汽化后,与载气(纯度大于 99.9% 的氮气)混合均匀,配成含 VOC-水蒸汽的试验气,经恒温槽(30 ±0.5)内盘管冷却,进入带有水夹套的玻璃管吸附柱(12 mm ×300 mm)。试验气的相对湿度(RH)与 VOC 浓度可通过调节注射泵流量和载气流量进行控制。在吸附柱的进口和出口装有玻璃珠、玻璃棉和不锈钢丝网,以减少径向速度分布并防止吸附剂床层流化或吹动。

活性炭(20—50 目不规则颗粒)经筛分、水洗后,在 220 下连续活化 48 h,然后在干燥瓶内降至室温并放置 10 h 左右至恒重,称量后装填吸附柱;实验开始前,先通入纯净、干燥的氮气约 30 min,以置换出活性炭在称量和装柱过程中可能吸附的水分。

将吸附柱出口气体分流一部分到氢焰离子检测器(FID),从记录仪上直接得到 VOC 的穿透曲线,并由此计算其平衡吸附量 q_{VOC} ;通过试验前后活性炭的称量质量得到总吸附量 q_t ,水蒸汽的平衡吸附量 q_w 为 q_t 与 q_{VOC} 之差;VOC 的相对吸附量 是一定 RH 下 VOC 的平衡吸附量与 RH=0 时的平衡吸附量之比。

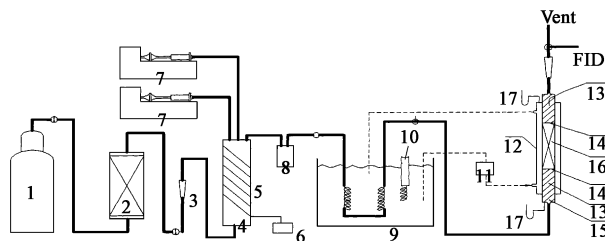
2 结果

2.1 VOC 的平衡吸附量

将 30 不同 RH 下,苯、甲苯、三氯甲烷和丙酮等 4 种 VOC 在活性炭上的平衡吸附量 q_{VOC} 绘于图 2 中,其相对吸附量 绘于图 3 中。

从图 2 中可见,水蒸汽对 VOC 的吸附平衡具有显著的抑制作用,并随着 VOC 浓度降低而增大,说明空气湿度对低浓度有机废气吸附平衡的影响较大。当 RH=30% 时,抑制作用较小、可以忽略不计;当 RH=50% 时,尤其是当 RH=50%—80% 时,抑制作用增强;当 RH=80%—100% 时,抑制作用的增加速度减缓。VOC 平衡吸附量的减小幅度,与该 RH 下水蒸汽在活性炭上的单组分平衡吸附量成正比。

苯、甲苯、三氯甲烷和丙酮等 4 种 VOC 的极性依次增强,从图 3 中可见,除甲苯例外,水蒸汽对 VOC 吸附的抑制作用依次增大,说明由于水分子层的覆盖,活性炭孔隙的非极性表面对极性较强 VOC 的吸附亲和力更小,表现为非极性 VOC 受到 RH 的影响较小,这一现象有待进一步研究。



1. 氮气 2. 干燥管 3. 转子流量计 4. 汽化器 5. 电热带 6. 温控器 7. 针筒注射泵 8. 缓冲罐 9. 恒温水浴 10. 温度控制器 11. 循环泵 12. 水夹套 13. 玻璃棉 14. 金属筛网 15. 玻璃珠 16. 活性炭柱 17. U 型测压计
图 1 VOC-水蒸汽/活性炭二元平衡吸附量测定试验装置

Fig. 1 Schematic diagram of the apparatus for the binary adsorption uptakes of the VOC-water vapor on activated carbon

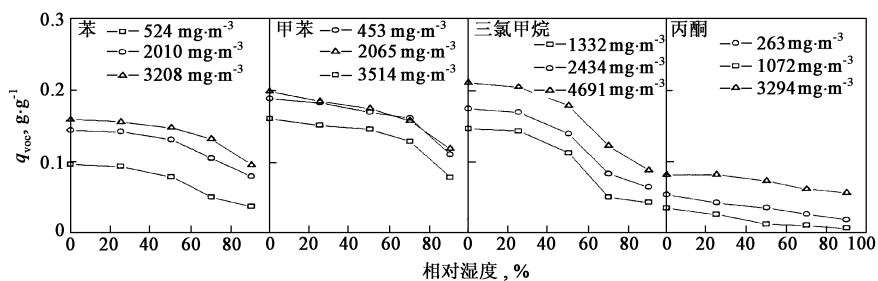


图2 VOC-水蒸汽/活性炭二元吸附体系中 VOC 的平衡吸附量

Fig. 2 The adsorption uptakes of VOCs on activated carbon in the binary system

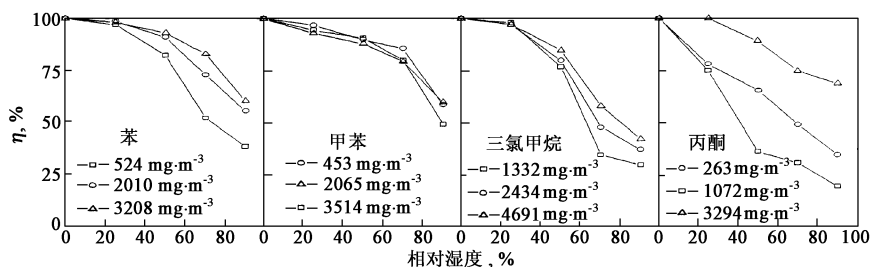


图3 VOC-水蒸汽/活性炭二元吸附体系中 VOC 的相对吸附量

Fig. 3 The relative adsorption of VOCs on activated carbon in binary systems

2.2 水蒸汽的平衡吸附量

在 VOC-水蒸汽/活性炭二元吸附体系中,水蒸汽的吸附等温线随 VOC 种类和浓度的变化如图 4 所示,无极性的苯和弱极性的甲苯对水蒸汽吸附平衡的抑制作用大于极性较强的三氯甲烷和丙酮,说明极性弱的 VOC 分子与活性炭孔隙表面的亲和力较大,因而对水蒸汽吸附的影响较大、使其平衡吸附量降低。

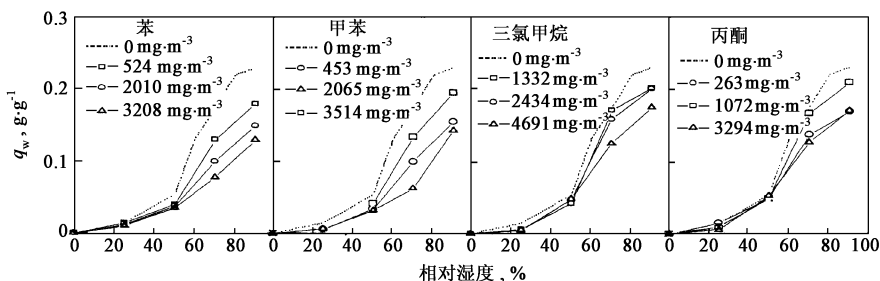


图4 VOC-水蒸汽/活性炭二元吸附体系中水蒸汽的吸附等温线

Fig. 4 The adsorption isotherms of water vapor on activated carbon in binary systems

2.3 总吸附量

在 VOC-水蒸汽/活性炭二元吸附体系中,总吸附量 q_t 随 RH 和 VOC 浓度的变化如图 5 所示.一定 VOC 浓度下, q_t 随 RH 的增大而增大;随着 VOC 浓度的提高,这种变化有越来越小的

趋势.这一现象说明,对于低浓度 VOC 在活性炭上的吸附过程,水蒸汽的吸附占优势地位;低浓度有机废气吸附时,空气湿度的抑制作用格外显著.

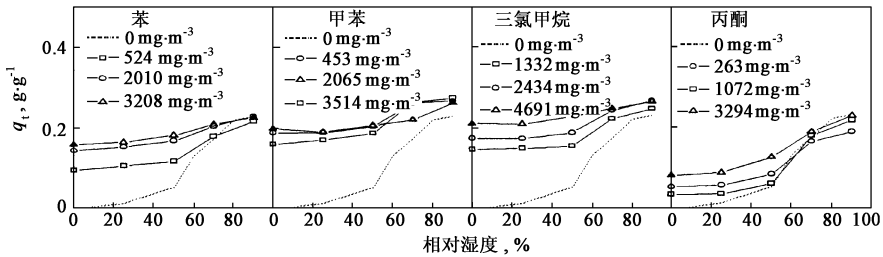


图5 VOC-水蒸汽/活性炭二元吸附体系的总吸附量

Fig.5 The total adsorption uptakes of activated carbon in binary systems

3 讨论

3.1 水蒸汽抑制作用的机理

大部分活性炭具有憎水性,但由于水蒸汽比 VOC 具有较高的相对压力和较小的分子量^[4,5],水蒸汽更容易扩散、被活性炭柱优先吸附,用热导检测器得到的吸附柱出口气体浓度测定结果表明,水蒸汽比 VOC 先穿透吸附柱、并在其穿透曲线上留下一个最高点.因此,在 VOC-水蒸汽/活性炭二元竞争吸附中,水蒸汽的吸附占据主导地位.

VOC-水蒸汽/活性炭上的二元吸附平衡可简化为以下两个步骤:(1)水蒸汽在活性炭上被优先吸附;(2)VOC 在已经吸附了水蒸汽的活性炭上吸附、取代出部分水分.

按此物理模型,优先吸附的水蒸汽从以下两个方面改变了吸附剂的性质,从而对 VOC 的吸附平衡产生不利影响:第一、占据一定的孔隙体积,使得活性炭有效吸附体积减小^[6];第二、改变了活性炭孔隙表面的特性,降低了表面对 VOC 的吸附亲和力.

3.2 二元吸附平衡的描述

吸附势理论的 Polanyi-Dubinin 方程可以描述单组分有机吸附质在活性炭的吸附平衡^[7]:

$$q = q_0 \exp[-k(\frac{P}{P_0})^2] \tag{1}$$

$$= RT \ln(P/P_0) \tag{2}$$

式中, q_0 和 q 分别为活性炭上吸附质的体积和最大吸附体积, $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$; k 为反映活性炭孔隙表面和结构特性的参数, $(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})^{-2}$; W 为一定浓度下吸附质的吸附势, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$; B 为有机吸附质的相对亲和力系数, P 和 P_0 分别为吸附质的蒸气压和饱和蒸气压, Pa.

采用单组分 Polanyi-Dubinin 方程,可以通过有机吸附质的相对亲和力系数,从一种参照 VOC 的吸附平衡,计算其它 VOC 的吸附等温线^[8].

基于对水蒸汽对 VOC 吸附平衡抑制机理的探讨和分析,可以修正 Polanyi-Dubinin 方程以描述不同 RH 下 VOC 在活性炭上的吸附特性曲线^[9]:

$$q = [q_w^0 - A] \exp[-kB(\frac{P}{P_0})^2] \tag{3}$$

式中, q_w^0 为一定 RH 下水蒸汽的单组分平衡吸附量, $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$;修正系数 A 和 B 的物理意义可以解释为: A 表示 VOC 对水蒸汽吸附平衡的抑制作用,随着 VOC 的浓度增加而减小; B 表示 RH 对活性炭孔隙表面和结构特性的影响,随着 RH 的增大而增大.

采用修正的 Polanyi-Dubinin 方程式,可从一种 VOC 吸附平衡受 RH 的影响情况,来计算其它 VOC 在不同 RH 下的吸附平衡^[10]。

4 结论

(1) 水蒸汽对 VOC 在活性炭上吸附平衡的抑制作用,随着 VOC 浓度的增加而减小,对低浓度 VOC 的影响非常显著;随着 RH 的增大而增大,在 RH = 50% 时,抑制作用显著增强。水蒸汽的存在对强极性 VOC 吸附平衡的影响较大。

(2) VOC 对水蒸汽在活性炭上吸附平衡的抑制作用,随 VOC 浓度的增大和 RH 的降低而增大;弱极性 VOC 对水蒸汽吸附平衡的影响较大。

(3) 水蒸汽的先行吸附导致活性炭有效吸附体积的减小和表面特性的改变,从而对 VOC 的吸附产生不利影响。基于竞争吸附机理的修正的 Polanyi-Dubinin 方程,可以解释空气湿度对低浓度有机蒸气在活性炭上吸附平衡的抑制作用。

参考文献:

- [1] Ruthven D M. Principle of adsorption & adsorption process [M]. Canada: John Wiley & Sons, Inc., 1983
- [2] Reucroft P J. Mixed vapor adsorption on activated carbon [A]. In: Myers A L, Belfort G (eds.) Fundamentals of adsorption: Proceedings of the engineering foundation conference [C]. New York: Engineering Foundation, 1984. 471—480
- [3] Werner M D. The effect of relative humidity on the vapor phase adsorption of trichloroethylene by activated carbon [J]. Am Ind Hyg Assoc J, 1985, 46(10): 585—590
- [4] 金国杰,樊惠玲,上官炬,等. 活性炭对二硫化碳和水的共吸附动力学行为的热重研究 [J]. 环境科学学报, 1999, 19(4): 379—384
- [5] 樊惠玲,金国杰,上官炬,等. 水气氛下活性炭固定床对二硫化碳的吸附动力学行为 [J]. 环境科学学报, 1999, 19(5): 489—493
- [6] Doong S J, Yang R T. A simple potential theory model for predicting mixed-gas adsorption [J]. Ind Eng Chem Res, 1988, 27(4), 630—635
- [7] Dubinin M M. The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically non-uniform surfaces [J]. Chem Rev, 1960, 60(2), 235—241
- [8] 汪大燮, Shen T, Noll K E. 活性炭上吸附平衡的三种预测方法比较 [J]. 化工学报, 1989, 40(6): 655—663
- [9] 高华生. 空气湿度对活性炭吸附效率的影响 [D]. 浙江大学硕士学位论文, 1991
- [10] 高华生,汪大燮,叶芸春,等. 用 Polanyi-Dubinin 方程描述有机蒸气-水蒸汽在活性炭上吸附平衡 [J]. 化工学报, 2001, 52(4): 357—362