

水蒸气对改性椰壳活性炭吸附 VOCs 的影响

王稚真 卢晗锋 张波 陈银飞*

(浙江工业大学化学工程与材料学院,绿色化学合成技术国家重点实验室培育基地,杭州 310014)

摘要 选取甲苯、甲基丙烯酸甲酯、吡啶 3 种不同极性的有机物作为吸附质,改性椰壳活性炭作为吸附剂,使用穿透曲线法研究了水蒸气对这 3 种 VOCs 在活性炭上吸附行为的影响,并同时讨论了水蒸气预处理对活性炭吸附的影响。结果表明,改性椰壳活性炭对 3 种有机废气均具有良好的吸附性能,但水蒸气的存在对极性小的甲苯吸附影响较大,尤其当甲苯浓度较低时,水分子易与甲苯产生竞争吸附。在对活性炭吸湿预处理后发现,吡啶、甲基丙烯酸甲酯分子可以置换出活性炭预先吸附的水分子,并且通过低温水蒸气加热再生法可以方便地完成活性炭再生过程,重复再生率可以维持在 85%。

关键词 改性椰壳活性炭 VOCs 水蒸气 水溶性 竞争吸附

中图分类号 TQ028 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2010)11-2566-05

Effect of water vapor on adsorption of VOCs by modified cocoanut activated carbon

Wang Zhizhen Lu Hanfeng Zhang Bo Chen Yinfei

(College of Chemical Engineering and Materials Science Zhejiang University of Technology Hangzhou 310014, China)

Abstract The adsorption of volatile methylmethacrylate, toluene, pyridine onto activated carbon was studied in the presence of water vapor. The adsorption experiments were carried out using the method of breakthrough curves, and the effect of water vapor precondition on performance of VOCs adsorption was also discussed. The results showed that the modified cocoanut activated carbon has a good capability to adsorb those VOCs. The water vapor had greater impact on the adsorption of toluene for toluene's bad water-solubility, particularly when toluene was in a low concentration, there would be a competitive adsorption between water and toluene. After the water vapor precondition, the methylmethacrylate and pyridine could displace the water molecular on the activated carbon, and the activated carbon could be easily regenerated by water vapor at 170°C, regenerate rate could maintain 85%.

Key words modified cocoanut activated carbon; VOCs; vapor; water-solubility; competitive adsorption

挥发性有机化合物 (volatile organic compounds, VOCs) 的净化方法主要有吸附法、燃烧法、生物净化法、电晕法和等离子体净化法等^[1]。目前,对于许多工艺过程产生的低浓度有机废气(直接排放又会超标)的治理,吸附量大、易脱附的活性炭吸附法被认为是一条经济、合理的工艺路线^[2]。然而,许多工业有机废气浓度低、风量大,并且往往含有高浓度的水蒸气,从而影响到活性炭的吸附性能^[3~9]。已有很多研究表明,当环境中存在高浓度水蒸气(相对湿度 RH > 50%),或 VOCs 的浓度过低时,穿透曲线与相应的穿透时间以及活性炭对 VOCs 的吸附量都对水蒸气会非常敏感。一般认为吸附质物化性质和吸附剂的选择吸附性等都是影响 VOCs 吸附机理的关键因素^[3 & 9],但目前还没有一个简单的规律可以描述水蒸气对 VOCs 吸附量的相互作用

关系。因此,论文选用了具有相近分子尺寸、沸点、分子量与饱和蒸气压但极性相差较大的 3 种常见有机污染物甲苯、吡啶和甲基丙烯酸甲酯作为吸附质,吸附容量大、疏水性强的椰壳活性炭作为吸附剂,同时采用穿透曲线法来评价水蒸气对改性椰壳活性炭吸附行为的影响,并用低温蒸气加热再生法对活性炭的再生性能进行了考察。结果有利于理解竞争吸附行为和有机物物化性质在不同湿度条件下对 VOCs 的吸附行为,并为工业上 VOCs 污染控制设计

基金项目:浙江省科技厅重大专项资助(2007C13042)

收稿日期:2009-09-18; **修订日期:**2009-11-06

作者简介:王稚真(1985~),女,硕士研究生,主要从事催化新材料及催化反应工程研究工作。E-mail: tyu89@163.com

* 通讯联系人, E-mail: yfchen@zjut.edu.cn

提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料制备

椰壳活性炭粗品来自于海南椰球活性炭厂,颗粒大小 20~50 目。活性炭经水洗后,在 N_2 保护下, 800°C 焙烧 5 h 除去表面含氧亲水基团,以减少酸性基团,增加其表面疏水性。活性炭装填至反应管后,持续通入 N_2 ,程序升温至 300°C 除去活性炭空隙中的杂质。

甲苯:衢州巨化试剂有限公司, AR; 甲基丙烯酸甲酯:上海化学试剂采购供应五联化工厂, CR; 吡啶:无锡海硕生物有限公司, AR。质量流量控制器:北京七星华创电子股份有限公司; GC9790A 型气相色谱仪:美国安捷伦公司 (FID)。

1.2 材料表征

活性炭比表面积、孔体积和吸脱附曲线在 Micromeritics ASAP2020C 型吸附仪上测定。

吸附测定之前,样品于 250°C 下脱气 2 h 以上。样品的比表面积采用 BET 法 (比表面积检测法) 计算;孔体积以吸附质相对压力为 0.995 时的吸附量来计算;孔径分布的测定采用 BJH 法 (孔径分布曲线) 并以吸附等温线的脱附线为基准。

1.3 活性炭吸附实验

图 1 为活性炭吸附实验装置图。标准 N_2 由 2 个三通阀分为三路气,一路气进入 0°C 下 VOCs 发生器,一路气进入 20°C 下水蒸气发生器,一路气作为稀释气。调节三路气流量,控制反应空速 (WHSV) $10\ 000\ \text{mL}/(\text{g}\cdot\text{h})$, VOCs 浓度 $3\ 500\sim 17\ 800\ \text{mg}/\text{m}^3$ 相对湿度 (RH) 为 0 与 50%。气体混合均匀后,通过活性炭填充床。填充床中活性炭质量约为 1 g 放置在 20°C 恒温水浴锅中,吸附床层高度 2.5 cm,填充直径 1 cm。出口气体由气相色谱连续检测,色谱条件固定。

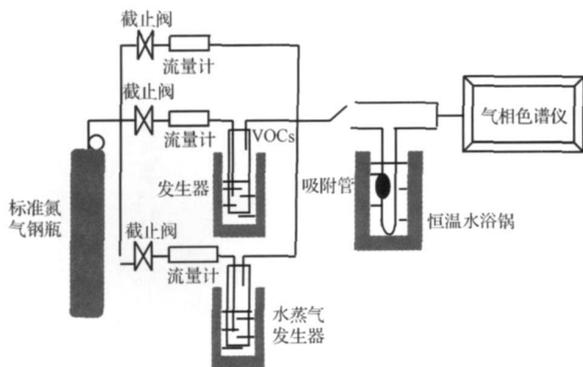


图 1 VOCs 吸附实验装置图

Fig.1 Schematic diagram of experimental system

1.4 数据处理^[10]

由克拉佩龙-克劳修斯方程:

$$\frac{\ln p}{\ln p} = \frac{\Delta_{\text{sub}} V_m^*}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (1)$$

根据液-气平衡中饱和蒸气压与温度的关系,可得到 0°C 下 VOCs 的饱和蒸气压,由此推出 VOCs 大致浓度,并按照该浓度调节流量计流量。连续吸附过程中, VOCs 由上至下通入活性炭床层,首先在活性炭床层上部吸附,尾气出口浓度为 0,随着吸附的进行,传质区不断下移,出口浓度逐渐增大直至稳定,通过色谱测得出口处浓度变化,绘制出活性炭吸附的穿透曲线。当 $RH=0$ 时,通过吸附前后活性炭质量差求得活性炭吸附 VOCs 的质量,此时, VOCs 实际进气浓度 C_0 可由方程 (2) 求出:

$$q = \frac{F \times \rho_a \times C_0}{W} \int_0^{C_0} \left(1 - \frac{C}{C_0} \right) dt \quad (2)$$

式中: q 为单位活性炭吸附的 VOCs 质量 (g/g); F 为流量 (L/min); ρ_a 为气流密度 (g/cm^3); C_0 为进样浓度 (mg/m^3); C 为瞬时浓度 (mg/m^3); W 为吸附质质量 (g), 积分号中的面积即为穿透曲线左侧面积,由 origin 程序积分求出。

当 $RH=50\%$ 时,由于进气浓度不变, C_0 即为 $RH=0$ 时求得的进气浓度,则可由式 (2) 计算活性炭上吸附的 VOCs 质量与水蒸气的质量。

2 结果

2.1 椰壳活性炭织构性质

由 BET 法计算得改性后椰壳活性炭总比表面积 $899.70\ \text{m}^2/\text{g}$ 微孔表面积 $684.70\ \text{m}^2/\text{g}$ 总孔容 $0.4522\ \text{cm}^3/\text{g}$ 微孔孔容 $0.3568\ \text{cm}^3/\text{g}$ 微孔体积占 80% 左右,孔径分布在 $0.3\sim 4\ \text{nm}$ 之间。由 BJH 法得图 2 改性后椰壳活性炭 N_2 吸脱附曲线和孔径分布,可知活性炭孔径大多小于 $2\ \text{nm}$,同时吸附线和脱附线重合,表明活性炭中孔道很少,说明活性炭

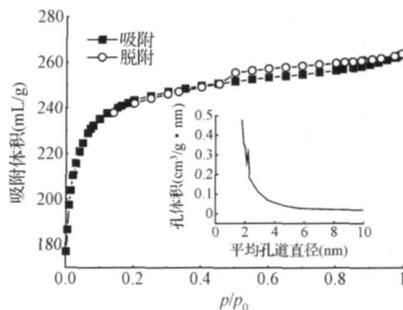


图 2 椰壳活性炭吸脱附曲线和孔径分布

Fig.2 Adsorption/desorption isotherm and pore size distribution of modified coconut activated carbon

属典型的微孔吸附材料。

2.2 水蒸气对活性炭吸附 VOCs的影响

穿透时间定义为出峰面积占原料气峰面积 5%时的时间(即 $C/C_0=0.05$),由上述计算方法计算椰壳活性炭对 VOCs及水蒸气的吸附量。实验结果如图 3 与表 1 所示。可得,活性炭对 3 种 VOCs 都有较好的吸附性能,随 VOCs 浓度增大,穿透时间和吸附饱和时间均缩短,饱和吸附量增大。这是由于等量的活性炭比表面积与孔体积一定,进样浓度越高,同一时间进入的 VOCs 分子也越多,吸附空位饱和快。

由表 1 可知,相同进样浓度, $RH=0$ 时,吡啶在活性炭上的吸附量最大,甲苯最小,这与通常认为活

性炭是非极性的吸附剂不同。假设甲苯为单分子层吸附,理论上单位面积吸附量约为 3.5368×10^{18} 个/ m^2 。当浓度为 $16\ 400\ mg/m^3$ 时,甲苯的平衡吸附量为 $0.3560\ g/g$ 而实际的活性炭单位面积吸附甲苯分子个数为 2.59×10^{18} 个/ m^2 ,远小于实际的吸附量。这说明甲苯并没有完全吸附在活性炭表面,有些微小孔道内,由于动力学直径限制,致使甲苯无法进入孔道内。而 $RH=50\%$ 时,虽然活性炭经过高温改性,但表面仍存在少量酸性含氧基团,易吸附极性强的水蒸气分子。且水蒸气分子的动力学直径为 $0.25\ nm$ (气态),可以轻易地进入活性炭的微小孔道,所以 $RH=0$ 时,活性炭对甲苯的平衡吸附量下降,甲苯与水蒸气在活性炭表面呈竞争吸附关系。

表 1 穿透时间与 VOCs 和水蒸气的吸附量

Table 1 Break through time and up takes of VOCs and water adsorption

VOCs	浓度 (mg/m^3)	水蒸气含量 (%)	穿透时间 (min)	穿透提前时间 (%)	VOCs 吸附量 (g/g)	水蒸气吸附量 (g/g)
甲苯	4 100	0	355	—	0.3265	—
		50	240	32.4	0.2719	0.0452
	8 200	0	191	—	0.3454	—
		50	146	23.6	0.2940	0.0297
	164 000	0	90	—	0.3560	—
		50	72	20	0.3242	0.0287
甲基丙烯酸甲酯	4 460	0	217	—	0.3317	—
		50	194	10.3	0.2899	0.0218
	8 920	0	90	—	0.3455	—
		50	73	3.9	0.319	0.0165
	17 840	0	50	—	0.3497	—
		50	39	2.5	0.3324	0.0073
吡啶	3 500	0	350	—	0.3425	—
		50	324	9.73	0.3397	0.0029
	7 000	0	183	—	0.3604	—
		50	177	0.034	0.3611	0.0011
	14 000	0	98	—	0.3701	—
		50	120	-22.4	0.4214	0

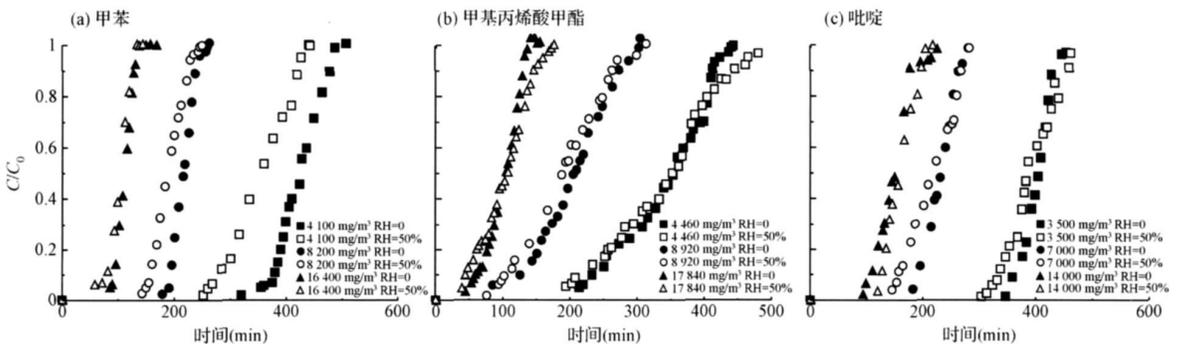


图 3 水蒸气对活性炭吸附 VOCs 穿透曲线的影响

Fig 3 Breakthrough curves of VOCs-water vapor binary mixture on AC

对于甲基丙烯酸甲酯吸附体系,由于甲基丙烯酸甲酯的分子动力学直径与甲苯相差不大,所以相同浓度 $RH=0$ 时两者的平衡吸附量几乎相等。但由表 2 可知,甲基丙烯酸甲酯的极性大于甲苯,强极性吸附质在活性炭表面上吸附时,与水的竞争吸附能力强,而极性越强,活性位越不容易被水取代,水的抑制效果越弱^[11]。因此在 $RH=50\%$ 时,甲基丙烯酸甲酯平衡吸附量受水蒸气的影响较小。而吡啶的分子尺寸稍小于甲苯,但分子极性大,因此无论在 $RH=0$ 或 50% 平衡吸附量均最大。在高浓度吡啶吸附体系中,发现了 $RH=50\%$ 时吡啶的吸附量高于纯吡啶吸附的量的现象,我们认为,这是由于吡啶与水发生电离作用,呈现弱碱性,更有利于被活性炭上的酸性中心吸附。

表 2 吸附质的物化性质^[12]

Table 2 Physical and chemical properties of adsorbates

VOCs	相对分子质量	沸点 (°C)	饱和蒸气压 (0°C) (Pa)	偶极距 (D)
甲苯	92.14	110.6	892	0.45(20)
甲基丙烯酸甲酯	100.12	101	873	1.68(25)
吡啶	79.10	115.3	590	2.2(20)
水	18	100	611	1.85(20)

注:括号中内容表示偶极距在该温度下测量得到,单位为 °C

2.3 水蒸气预处理对活性炭吸附的影响

实际工业过程中,对于吸附了 VOCs 的饱和活性炭一般采用方便、节能、碳损率的低温蒸气加热再生法对活性炭进行再生^[13],因而水分子会预吸附到活性炭表面。我们对改性后的椰壳活性炭进行 100、500 和 1 000 min 水蒸气预处理后,考察了 VOCs 浓度 $7\ 000\sim 8\ 920\text{ mg/m}^3$ 时活性炭的再吸附情况,预处理温度为 20°C 。实验结果如表 3 所示。

水蒸气预吸附在活性炭上,使得活性炭上的有效吸附位减小^[12]。因此增加水蒸气预处理的时间就可相当于提高混合吸附时水蒸气的含量。曾有报道活性炭经过长时间的水蒸气预处理后, VOCs 的吸附量及穿透时间都会有明显量的下降。由表 3 可知,水蒸气预处理对甲苯吸附的影响较大,而对甲基丙烯酸甲酯与吡啶吸附影响仅体现在穿透时间的提

表 3 水蒸气预处理对 VOCs 吸附的影响

Table 3 Effect of water vapor precondition on adsorption performance of VOCs

VOCs	预处理时间 (min)	穿透时间 (min)	VOCs 吸附量 (g/g)	水汽吸附量 (g/g)
甲苯	0	136	0.2940	0.0297
	100	92	0.2825	0.0316
	1 000	56	0.2740	0.0364
甲基丙烯酸甲酯	0	95	0.3211	0.0163
	100	96	0.3350	0.0202
	500	92	0.3276	0.0211
吡啶	1 000	88	0.3318	0.0243
	0	177	0.3646	0.0011
	500	147	0.3606	0.0049
	1 000	130	0.3533	0.0100

前上,总吸附量与穿透曲线形状的并不显著。可以认为,在空气湿度更大(超过 50%)时,活性炭仍能对甲基丙烯酸甲酯与吡啶达到良好的吸附效果。

2.4 活性炭蒸气再生性能

为了确定再生温度与再生时间,我们将吸附甲基丙烯酸甲酯至饱和的活性炭床层置于水热反应装置中,调节床层温度,通入 100°C 蒸气对活性炭进行低温加热再生实验。再生后的活性炭通过先前的吸附实验,吸附混合有 50% 水蒸气的甲基丙烯酸甲酯并绘制穿透曲线,计算吸附量。低温加热再生法的温度通常在 $100\sim 200^\circ\text{C}$ 之间^[14],而在国内,低压锅炉出口蒸气压力小于或等于 2.45 MPa 的锅炉,其蒸气温度不高于 400°C ,可以满足这一要求。

实验结果如图 4 所示,可知再生时温度越高,处理时间越久,活性炭再生得越完全,并且在 150°C 下,如果延长处理时间,可以达到优于 170°C 下的再生效果。在 170°C 处理 3 h 后或 150°C 处理 6 h 后,活性炭中的甲基丙烯酸甲酯已经基本被脱除,一次脱除率达到 96% ,再生后的活性炭依然保持着良好的吸附性能与疏水性。由图 5 活性炭再生次数对吸附量的影响可知,活性炭低温再生 8 次后,对甲基丙烯酸甲酯的吸附量虽然有所下降,但仍能稳定保持在 0.25 g/g 以上。由此可知,在工业生产过程中,改性椰壳活性炭的重复使用具有很高的可行性。

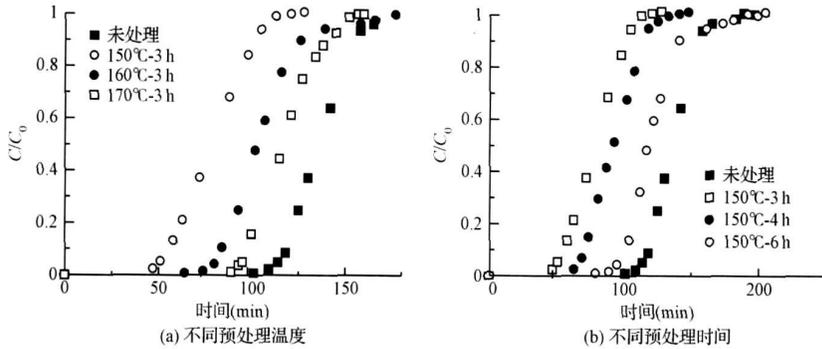


图4 不同再生条件对活性炭性能的影响

Fig.4 Effect of different regeneration conditions on adsorbance of MMA

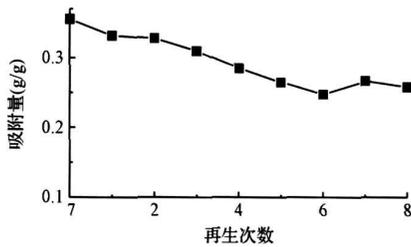


图5 活性炭再生次数对甲基丙烯酸甲酯吸附量的影响

Fig.5 Effect of regeneration time on adsorbance of MMA

3 结论

(1)改性后的活性炭对不同极性的 VOCs 气体均有较好的吸附能力,虽然水蒸气对活性炭吸附能力有一定的抑制作用,但改性活性炭对甲苯等 VOCs 仍然能保持 0.27 g/g 以上的吸附容量,是处理有机废气的良好吸附材料。

(2)RH=0 时,相对于分子尺寸大的 VOCs 分子尺寸小的 VOCs 更容易进入活性炭的微小孔道而具有较大的平衡吸附量;RH=50% 时,分子极性大的 VOCs 与水蒸气的竞争吸附能力强从而易被吸附。

(3)改性椰壳活性炭对 VOCs 的吸附量大,受水蒸气干扰小,并且在工业生产条件下可用简单的蒸气再生法再生,并在 170°C 蒸气条件下即能达到良好的再生效果,反复再生后再生率仍能保持在 85% 左右。

参考文献

[1] Chiang Y. C., Chiang P. C., Chang E. E., et al Effects of surface characteristics of activated carbons on VOC adsorption. *J. Environ. Eng.*, **2001**, 127(1), 54-62

[2] Alvim Ferraz M. C. M., Möser S., Tonhäuser M. Control of atmospheric emissions of volatile organic compounds using impregnated active carbons. *Fuel*, **1999**, 78(13), 1567-1573

[3] Nelson G. O., Correia A. N., Harder C. A. Respirator cartridge efficiency studies viii Effect of relative humidity and temperature. *Am. Ind Hyg Assoc J.*, **1976**, 39(1), 280-288

[4] Li J., Li Z., Liu B., et al Effect of relative humidity on adsorption of formaldehyde on modified activated carbons. *Chin. J. Chem. Eng.*, **2008**, 16(6), 871-875

[5] Faisal I. K., A. I. K. G. Removal of volatile organic compounds from polluted air. *J. Loss Prev. Process Ind.*, **2000**, 13(6), 527-545

[6] Okazaki M., Tamon H., Toei R. Prediction of binary adsorption equilibria of solvent and water on activated carbon. *J. Chem. Eng. Jpn.*, **1978**, 11(3), 209-215

[7] Das D., Gaur V., Vema N. Removal of volatile organic compound by activated carbon fiber. *Carbon*, **2004**, 42(14), 2946-2962

[8] Biron E., Evans M. J. B. Dynamic adsorption of water-soluble and insoluble vapour on activated carbon. *Carbon*, **1998**, 36(7-8), 1191-1197

[9] Delage F., Pre P., Cloirec P. L. Effects of moisture on warming of activated carbon bed. *J. Environ. Eng.*, **1999**, 125(12), 1160-1167

[10] Tao W. H., Thomas C. K., Yang Chang Y. Effect of moisture on the adsorption of volatile organic compounds by zeolite 13x. *J. Environ. Eng.*, **2004**, 130(10), 1210-1216

[11] 高华生,汪大翠,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. *环境科学学报*, **2002**, 22(2), 194-198

[12] George W. Gokel 编,张书圣,温永红,丁彩凤等译.有机化学手册(第2版).北京:化学工业出版社, **2006**, 358-364

[13] 荣海琴,郑经堂.改性 PAN-ACFs 对甲醛吸附性能的初步研究. *新型炭材料*, **2001**, 16(1), 44-48

[14] 翁元声.活性炭再生及新技术研究. *给水排水*, **2004**, 130(11), 86-91