

挥发性有机物在活性炭纤维上的吸附和电致热脱附

赵海洋¹, 卢晗锋^{1*}, 姜波², 朱秋莲¹, 周瑛¹, 黄海凤², 陈银飞¹ (1.浙江工业大学化学工程学院, 催化反应工程研究所, 浙江 杭州 310014; 2.浙江工业大学生物与环境工程学院, 浙江 杭州 310014)

摘要: 采用3种不同的活性炭纤维, 考察了VOCs种类、VOCs浓度以及床层温度对活性炭纤维吸附VOCs性能的影响, 并采用电致热脱附技术进行再生研究. 结果表明, 甲苯浓度对吸附推动力影响较大, 在高浓度下, 可使吸附容量达到434.8mg/g. 活性炭纤维吸附甲苯受温度影响较小, 在60℃下仍然具有288.6mg/g的吸附容量. 电致热脱附电压越大, 活性炭纤维升温速率越快, 脱附效率越高, 经过100min即可完全脱附. 经过4次吸脱附循环, 活性炭纤维仍有较好的吸附效果, 饱和和吸附量能达到原有吸附量的80%以上.

关键词: VOCs; 活性炭纤维; 吸附; 电致热脱附

中图分类号: X511 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2016)07-1981-07

Adsorption and electro-thermal desorption of VOCs on activated carbon fibers. ZHAO Hai-yang¹, LU Han-feng^{1*}, JIANG Bo², ZHU Qiu-lian¹, ZHOU Ying¹, HUANG Hai-feng², CHEN Yin-fei¹ (1. Research Institute of Catalytic Reaction Engineering, College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China; 2. College of Biological and Environmental Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China). *China Environmental Science*, 2016,36(7): 1981~1987

Abstract: The effect of adsorption conditions such as VOCs type, concentration and bed temperature on adsorption ability were investigated over the ACF. Higher concentration of VOCs resulted in higher adsorption capacity, and the adsorption capacity under 12g/m³ reached 434.8mg/g of toluene. The adsorption of toluene on ACF was less affected by temperature which adsorption capacity still remained 288.3mg/g even at 60℃. The higher the voltage of electro-thermal desorption, the faster the ACF heating rate, and the higher the desorption efficiency, what's more, toluene was fully desorbed after 100minutes. In addition, ACF still had good adsorption performance after four cycles, saturated adsorption amount could attain more than 80% of the original adsorption quantity.

Key words: VOCs; activated carbon fiber; adsorption; electro-thermal desorption

挥发性有机化合物(VOCs)是主要的大气污染物之一,其成分复杂,对人体和环境具有很大的危害^[1].目前VOCs处理技术主要有吸收法^[2]、吸附法^[3-5]、生物法^[6]、燃烧法^[7]、冷凝法等.而对于许多中高浓度有机废气,吸附法被认为运行费用低、净化效果好、能耗低、应用理想的工艺路线,在工业方面的应用也最广^[8-9].

活性炭纤维(ACF)作为新型吸附材料,具有很高的抗拉强度和弹性,同时拥有很高的比表面积,在吸附容量上具有明显的优势,将活性炭纤维应用于回收利用VOCs具有很好的前景^[10-12].研究发现,活性炭纤维对不同种类的VOCs(如苯、二氯甲烷、甲醛、苯酚、环己烷等)具有很好的吸附性能^[13-19].而作为理想的吸附剂,不仅吸附性

能要好,还应具有良好的再生性能.王琳玲等^[20]采用水蒸气解吸、空气吹脱对吸附丁酮的ACF进行再生,丁酮解吸量约为吸附量的72%.由于活性炭纤维的吸附孔道90%以上都处于微孔(<1.0nm)范围,吸附强度较高,若采用传统的再生技术^[21-24],不仅能耗较高、操作复杂,脱附效果也不理想.电致热脱附技术^[25-26]作为新型的再生技术,正好弥补了这些不足.孙杰等^[27]采用电热脱附技术,用ACF电脱附三聚氰酸,发现最佳脱附时间15min时脱附率可达92.5%.

收稿日期: 2015-12-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(21506194);浙江省自然科学基金项目(LY14E080008);浙江省重大科技专项(2013C03021).

* 责任作者, 教授, luhf@zjut.edu.cn

活性炭纤维对 VOCs 吸附的研究逐渐增多,而采用 ACF 处理异丙醇、丙酮、乙酸乙酯的研究并不多,并且对 ACF 循环吸附甲苯-电致热脱附的研究鲜有报道.本文通过动态吸附研究了 ACF 对几种不同类型 VOCs 的吸附性能,考察了甲苯浓度、吸附温度对其吸附效果的影响.采用新型的电致热脱附技术,考察其对甲苯的脱附性能,并研究循环吸附-脱附的性能,旨在为活性炭纤维 VOCs 吸附和电致热脱附的工业化应用提供参考.

1 材料与实验方法

1.1 材料

选取 3 种不同比表面积的活性炭纤维(产自安徽佳力奇公司)作为研究对象.将活性炭纤维置于真空干燥箱中在 80℃ 干燥 2h,除去部分水分和有机质等杂质,然后在 120℃ 下氮气吹扫 2h,除去剩余水分,将得到的活性炭纤维置于干燥器中备用.

甲苯:衢州巨化试剂有限公司,AR;异丙醇:衢州巨化试剂有限公司,AR;丙酮:杭州双林化工试剂厂,AR;乙酸乙酯:国药集团化学试剂有限公司,AR.质量流量计:北京七星华创电子股份有限公司;GC7890A 气相色谱分析仪:美国安捷伦公司(FID).反应管:自定制普通玻璃反应管.

1.2 材料表征

活性炭纤维的比表面积和孔容在 Micromeritics ASAP2020C 型吸附仪上测定,在吸附测定之前进行预处理,将样品置于 250℃ 下脱气 2h 以上.样品的比表面积、微孔表面积和外表面积采用 BET 法计算,孔体积以吸附质相对压力 $P/P_0=0.99$ 时的吸附量来计算,孔径分布的测定采用 BJH 法,并以吸脱附等温线的脱附支为基准.

1.3 实验装置流程

实验装置如图 1 所示,包括 VOCs 动态吸附系统和电致热脱附系统.吸附系统由 VOCs 发生器、气体流量控制系统、吸附床层等组成.

取预处理后的吸附剂装入吸附床层,用标准

空气(杭州今工气体公司提供)为载气,分为 2 路,一路气进入 VOCs 发生器,一路气为稀释气,通过调节 2 路气的流量来控制进入吸附剂的 VOCs 浓度.吸附量通过吸附曲线积分计算得出,计算公式如下:

$$q = \frac{F \cdot C_0 \times 10^{-9}}{W} \left[t_s - \int_0^{t_s} \frac{C_i}{C_0} dt \right]$$

式中: q 为单位质量吸附剂对 VOCs 的平衡吸附量,mg/g; F 为气体总流速,mL/min; C_i 为吸附 i min 后出口 VOCs 浓度,mg/m³; C_0 为入口 VOCs 浓度,mg/m³; W 为吸附剂的填装量,g; t 为吸附时间,min; t_s 为吸附平衡时间,min.

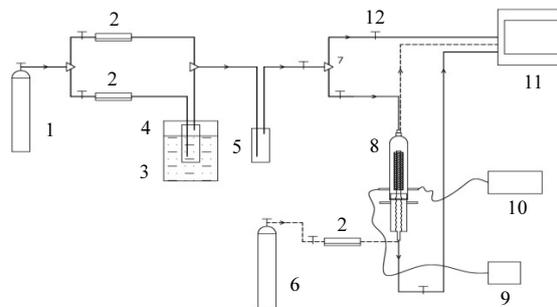


图 1 动态吸附-电致热脱附实验装置示意

Fig.1 Experimental setup of adsorption and electro-thermal desorption system

1.标准空气钢瓶;2.质量流量计;3.恒温水浴锅;4.VOCs 发生器;5.混合罐;6.标准氮气钢瓶;7.三通阀;8.反应管;9.K 型热电偶;10.直流稳压电源;11.气相色谱仪;12.三通阀

脱附系统由吹扫气体控制系统、脱附床、电致热控制系统等组成.吸附饱和后,关闭吸附实验中的气体,打开标准氮气,调节氮气流量为 100mL/min 对管路进行吹扫,时间为 1h.等吹扫完毕,将氮气流量调节到 50mL/min,然后打开直流稳压电源,对吸附饱和的活性炭纤维以恒压进行脱附.活性炭纤维的电阻为施加的电压值与通过的电流值的比值,即:

$$R_{ACF} = U / I$$

式中: R_{ACF} 为脱附过程中活性炭纤维的实时电阻, Ω ; U 为脱附过程中施加在活性炭纤维两端的恒压电压,V; I 为脱附过程中通过活性炭纤维的实时电流,A.

2 结果与讨论

2.1 活性炭纤维结构表征

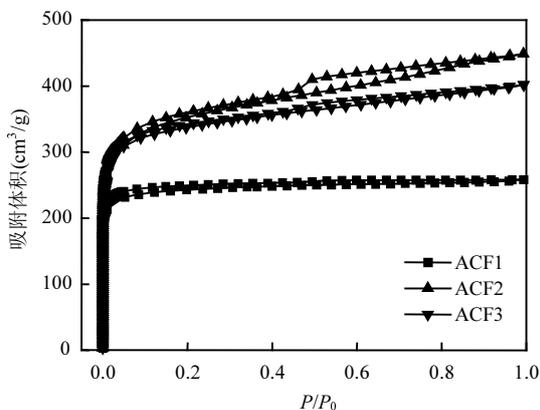


图2 活性炭纤维的 N_2 吸附-脱附曲线

Fig.2 N_2 adsorption-desorption isotherms of ACF

从图2可以看出,活性炭纤维的吸附曲线符合 IUPAC(国际纯粹与应用化学联合会)定义的第 I 型等温线^[28],是典型的微孔结构,说明活性炭纤维具有大量的微孔.从3条氮气吸附脱附等温线可以看出,活性炭纤维的比表面积越大,其平台越高,且 ACF1 在拐角尖锐,平台最平坦,说明其小微孔较其他2种活性炭纤维更为丰富点,而 ACF2 在中高压段,吸附等温线出现了回滞环,这说明 ACF2 内存在介孔区域.

由表1可见,3种活性炭纤维都具有高比表面积,其中 ACF2 活性炭纤维具有最大的比表面积,达到 $1103.6\text{m}^2/\text{g}$,ACF2 相比于其他两种活性

炭纤维具有较高的孔容.活性炭纤维都具有较高的微孔比表面积,这说明活性炭纤维具有较大的潜在吸附能力.

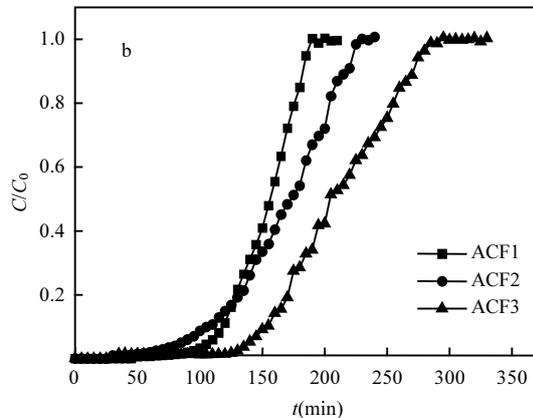
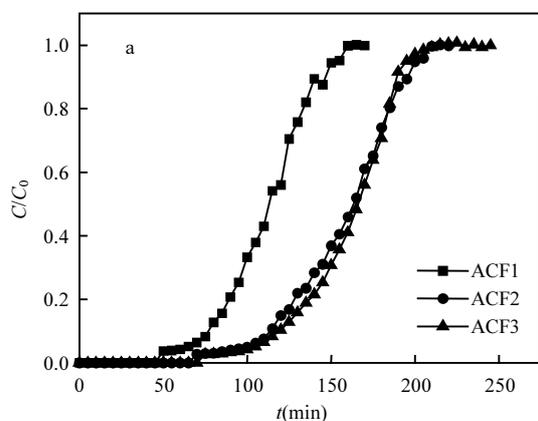
表1 活性炭纤维的表面积和孔结构

Table 1 Structural characteristics of ACF

吸附剂	比表面积(m^2/g)		孔体积(cm^3/g)		孔径 (nm)
	总表面积	微孔	总孔	微孔	
ACF1	732.6	619.2	0.40	0.32	<2.1
ACF2	1103.6	681.2	0.69	0.36	<2.5
ACF3	1011.4	720.6	0.62	0.39	<2.4

2.2 活性炭纤维对不同 VOCs 吸附性能

由图3可见,当质量空速为 $20000\text{mL}/(\text{h}\cdot\text{g})$,床层温度为 30°C ,固定鼓泡气和稀释气的流速不变,甲苯、异丙醇、乙酸乙酯、丙酮入口气体浓度为 $6000, 3600, 5200, 6500\text{mg}/\text{m}^3$ 时,3种活性炭纤维对不同 VOCs 都有较好的吸附性能,其吸附性能如表2所示.其中异丙醇、乙酸乙酯和丙酮的分子动力学直径相差不多(异丙醇: 0.47nm ,乙酸乙酯: 0.52nm ,丙酮: 0.47nm),但是乙酸乙酯的穿透时间长,吸附效果较好,这是因为3种吸附质中乙酸乙酯的沸点最高,而沸点高的吸附质相对容易在吸附剂空隙间液化或者凝结,从而物理吸附量就变多.吸附质甲苯的沸点高而且分子直径较大,与活性炭纤维的孔壁叠加效应更加显著,叠加作用力也较大,因而活性炭纤维对甲苯的吸附量也较大^[29-30].



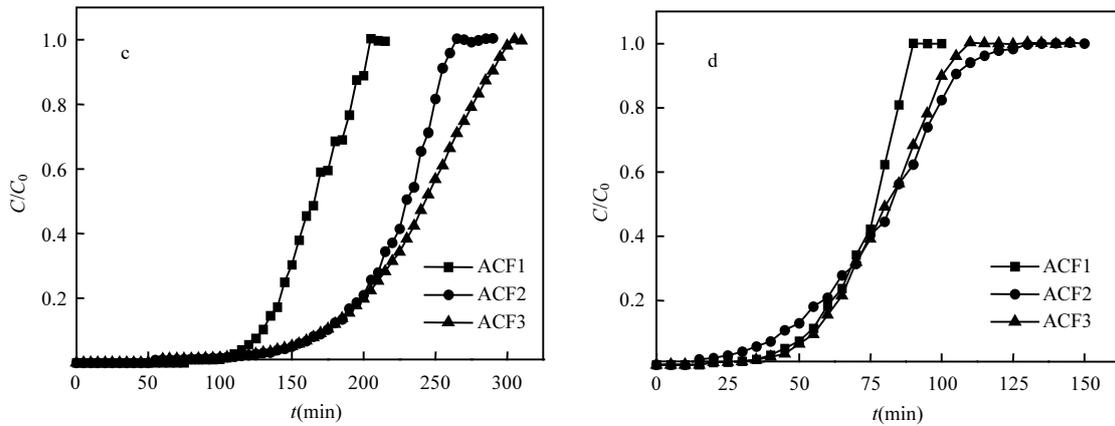


图3 活性炭纤维对不同 VOCs 的吸附穿透曲线

Fig.3 Breakthrough curves of different VOCs on ACF

GHSV:20000mL/(h·g); T=303.15K a.甲苯 C₀:6000mg/m³; b.异丙醇 C₀:3600mg/m³; c.乙酸乙酯 C₀:5200mg/m³; d.丙酮 C₀:6500mg/m³

表2 活性炭纤维对不同 VOCs 的吸附性能

Table 2 Adsorption properties of different VOCs on ACF

活性炭纤维	VOCs	饱和吸附量 (mg/g)	穿透时间 (min)	穿透吸附量 (mg/g)
ACF1	甲苯	260.4	66	152.8
	异丙醇	211.0	112	154.0
	乙酸乙酯	277.7	118	198.5
	丙酮	174.6	44	104.8
ACF2	甲苯	341.8	103	221.7
	异丙醇	281.0	90	150.2
	乙酸乙酯	370.7	151	250.6
	丙酮	192.6	35	84.3
ACF3	甲苯	331.6	104	214.0
	异丙醇	278.3	142	186.9
	乙酸乙酯	309.0	150	194.5
	丙酮	212.9	47	125.7

注:GHSV:20000mL/(h·g); T=303.15K;甲苯C₀:6000mg/m³;异丙醇C₀:3600mg/m³;乙酸乙酯C₀:5200mg/m³;丙酮C₀:6500mg/m³.

ACF1 活性炭纤维,这表明比表面积、孔容大的 ACF2 和 ACF3 活性炭纤维由于孔壁叠加效应明显,可以吸附更多的甲苯。

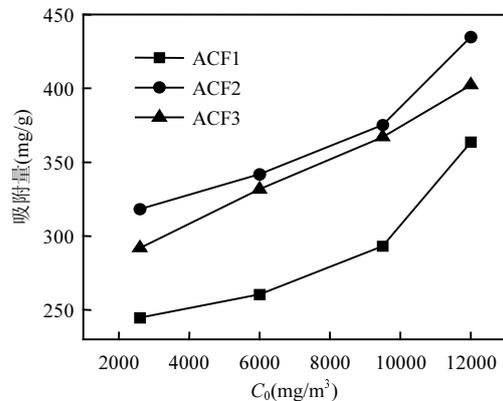


图4 活性炭纤维动态吸附甲苯的等温线

Fig.4 Isotherms of toluene dynamic adsorption on ACF

GHSV:20000mL/(h·g); T=303.15K

2.3 VOCs 浓度对活性炭纤维吸附性能的影响

由图 4 可见,当质量空速为 20000mL/(h·g),床层温度为 30℃,VOCs 为甲苯时,随甲苯浓度升高,3 种活性炭纤维对甲苯的吸附量均逐渐增加,这是因为相同质量的活性炭纤维比表面积和孔体积一定,随着吸附质甲苯浓度的升高,吸附质分压升高,同一时间进入的甲苯分子也越多,吸附空位饱和越快.其中 ACF2 和 ACF3 活性炭纤维在吸附条件下的任意甲苯浓度下吸附量都高于

2.4 床层温度对活性炭纤维吸附性能的影响

由图 5 可以看出,3 种活性炭纤维在温度 303K 和 318K 条件下的穿透曲线出现交叉,同时饱和吸附量变化不大,说明活性炭纤维在低温条件下吸附 VOCs 受温度的影响较小.但当温度为 333K 时,3 种活性炭纤维的穿透曲线出现了明显前移,同时饱和吸附量下降.

由图 6 可见,3 种活性炭纤维对甲苯的吸附

量均随温度的升高而下降,这是因为吸附过程即为气体在活性炭纤维上的凝结过程,是一个放热反应,温度越高,越不利于吸附的发生。

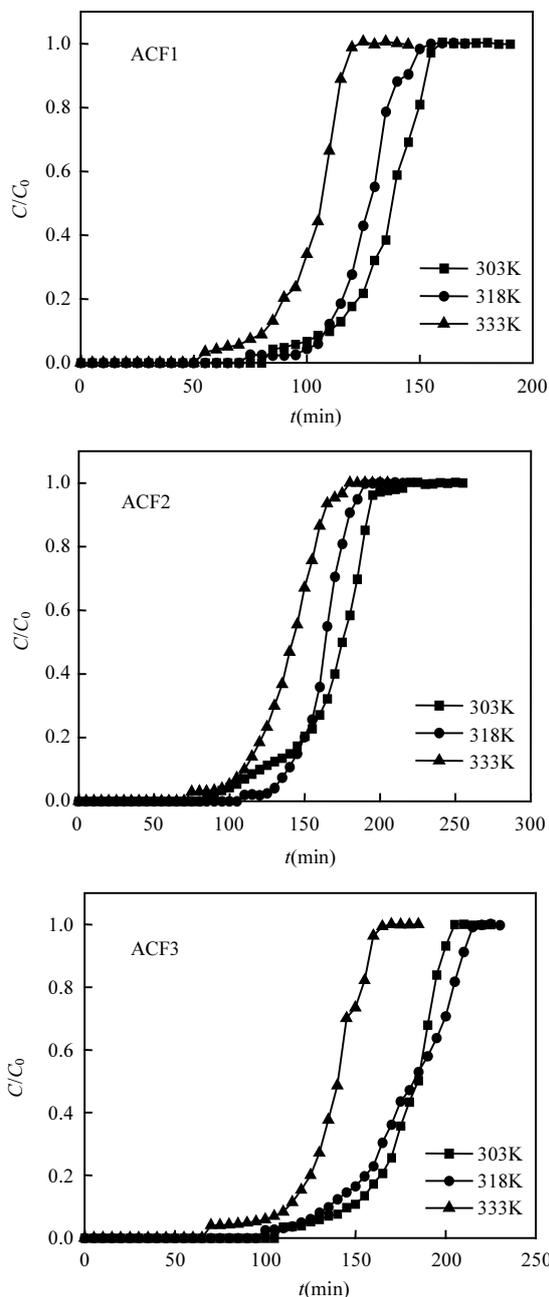


图5 活性炭纤维在不同温度下吸附甲苯穿透曲线
Fig.5 Breakthrough curves of toluene on ACF at different temperature

GHSV:20000mL/(h·g); $C_0=6000\text{mg/m}^3$

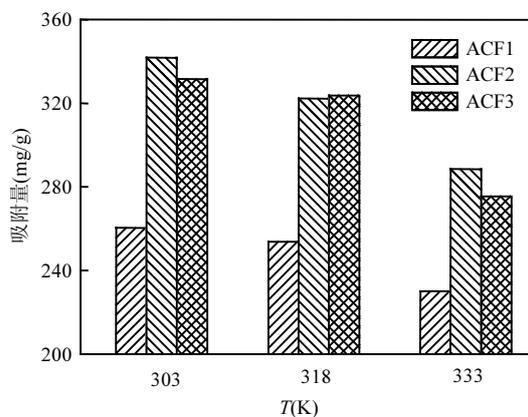


图6 活性炭纤维在不同温度下对甲苯的吸附量
Fig.6 Adsorption amount of toluene at different temperature on ACF

GHSV:20000mL/(h·g); $C_0=6000\text{mg/m}^3$

2.5 活性炭纤维电致热脱附甲苯性能比较

由图7可知,在电压19.6、23.5、25.5V下经50mL/min流量的氮气吹扫50min左右后,脱附出来的甲苯浓度达到最大值,而且经过100min后吸附在活性炭纤维外表面和孔道内部的甲苯都能被脱附出来。对比而言,电压19.6V下的甲苯脱附曲线比其他两种电压下下降的更慢,而电压23.5、25.5V的甲苯脱附曲线相差不多,随着脱附时间增长,脱附效果也随之提高。

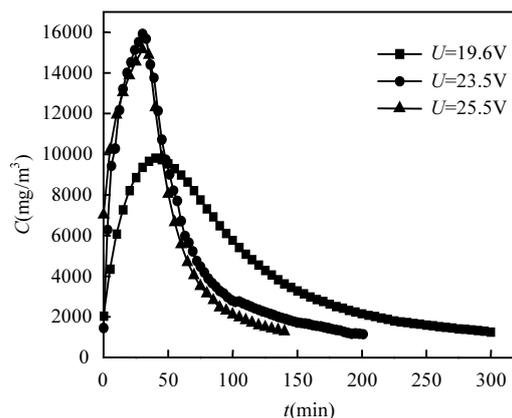


图7 活性炭纤维在不同电压下的氮气脱附曲线
Fig.7 Desorption curve of toluene at different voltages on ACF

由图8可知,在电压19.6、23.5、25.5V条件下,活性炭纤维在30min内快速升温,并且在40min

左右达到平衡温度。

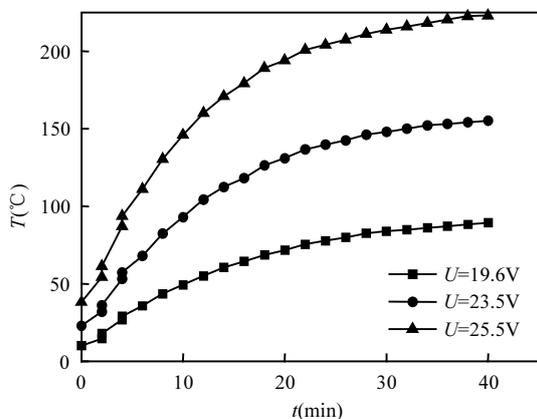


图8 活性炭纤维在不同电压下的温度变化曲线

Fig.8 Change curves of temperature at different voltages on ACF

2.6 活性炭纤维电致热脱附再生性能

表3 活性炭纤维重复吸附甲苯性能

Table 3 Adsorption properties of toluene on ACF after repetition

吸附剂	重复次数	饱和吸附量(mg/g)
活性炭纤维 (ACF-2)	1	491
	2	453
	3	419
	4	401

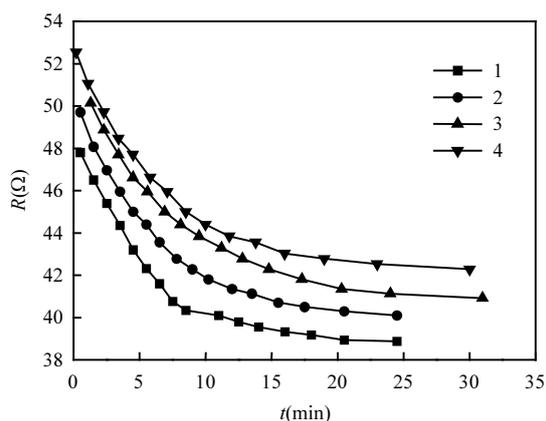


图9 活性炭纤维 ACF-2 随时间电阻变化曲线

Fig.9 Resistance variation curves after repetition on ACF

将吸附甲苯的活性炭纤维循环吸附电致热脱附4次,根据表3可知,甲苯重复吸附电致热脱

附时,活性炭纤维的吸附容量逐渐减少,但在第4次吸附时,饱和吸附容量仍然可以达到原吸附容量的80%以上,保持着优良的吸附性能,同时由活性炭纤维电致热过程电阻变化(图9)可以看出,活性炭纤维温度升高过程中会导致电阻下降,另外重复吸附脱附前后电阻变化均不超过2欧姆,说明电致热脱附可以在保持活性炭纤维吸附容量的基础上高效脱附甲苯。

3 结论

3.1 三种活性炭纤维对甲苯、乙酸乙酯、异丙醇和丙酮这类VOCs均表现出良好的吸附效果,而且对较高浓度甲苯有较好的适应性。

3.2 在303K和318K温度条件下,吸附VOCs受温度的影响较小,但当温度为333K时,3种活性炭纤维的饱和吸附量下降。

3.3 采用电致热脱附活性炭纤维,具有良好的脱附效率,同时,经过4次循环,活性炭纤维仍然有较好的吸附效果,饱和吸附量依然能达到原有吸附量的80%以上。

参考文献:

- [1] 赵琳,张英锋,李荣焕,等.VOC的危害及回收与处理技术[J].化学教育,2015,(16):1-6.
- [2] 巫先坤,张锋,王志祥,等.新型吸收剂净化吸收甲苯废气的实验研究[J].环境工程学报,2013,7(5):1878-1882.
- [3] 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, 2013,262: 83-90.
- [4] 何乔,王亭亭,马娜,等.噻吩在双金属有机多孔材料Ni-Cu/BTC上吸附性能的研究[J].中国环境科学,2015,35(7): 1983-1989.
- [5] Baur G B, Beswick O, Spring J, et al. Activated carbon fibers for efficient VOC removal from diluted streams: the role of surface functionalities [J]. Adsorption, 2015,21(4):255-264.
- [6] Zhu T, Lu L, Zhou H, et al. Advances in biopurification technology of VOCs [J]. Journal of Pure and Applied Microbiology, 2013,7(3):2073-2078.
- [7] Lu H F, Zhou Y, Han W F, et al. High thermal stability of ceria-based mixed oxide catalysts supported on ZrO₂ for toluene combustion [J]. Catalysis Science & Technology, 2013,3(6): 1480-1484.

- [8] 王 薇.可挥发性有机废气治理技术进展 [J]. 炼油与化工, 2011(4):10-12.
- [9] 郭 昊,邓先伦,朱光真,等.活性炭吸附回收 VOCs 技术的研究进展 [J]. 生物质化学工程, 2014,48(1):51-55.
- [10] 吴美玲.活性炭纤维的吸附性能研究与应用 [J]. 广州化工, 2015,43(9):39-40+57.
- [11] Balanay J A G, Floyd E L, Lungu C T. Breakthrough curves for toluene adsorption on different types of activated carbon fibers: application in respiratory protection [J]. The Annals of Occupational Hygiene, 2015,59(4):481-490.
- [12] 张 强.活性炭纤维在废气处理中的应用 [J]. 资源节约与环保, 2014(1):103.
- [13] 李香燕,赵 轩,刘晓光,等.二次活化活性炭纤维吸附回收二氯甲烷 [J]. 环境工程学报, 2014,8(5):2035-2039.
- [14] 艾 岩,胡 钊.活性炭纤维对甲醛气体吸附性能的研究 [J]. 化工管理, 2014(3):66.
- [15] 江璐伊,严晓琴.活性炭纤维对邻苯二甲酸二甲酯的吸附性能研究 [J]. 广州化工, 2015,43(10):90-92.
- [16] 肖信彤,许 丹,陈 卓,等.生物质海基活性炭纤维吸附苯酚性能研究 [J]. 工业水处理, 2014,34(4):22-25.
- [17] 林先平.活性炭纤维吸附回收尾气中的环己烷 [J]. 硫磷设计与粉体工程, 2004(6):28-30.
- [18] Ródenas M A L, Amorós D. C, Solano A. L. Benzene and toluene adsorption at low concentration on activated carbon fibres [J]. Adsorption, 2011,17:473-481.
- [19] 黄正宏,康飞宇,杨骏兵,等.活性炭纤维对挥发性有机物的吸附及其等温线的拟合 [J]. 离子交换与吸附, 2001,17(6):487-493.
- [20] 王琳玲,周海燕,蒋 伟,等.活性炭纤维对丁酮废气的吸附和再生性能研究 [J]. 环境工程, 2014(12):65-68.
- [21] 李梁波,池 涌,陈 耿,等.甲苯气体的动态吸附净化及吸附剂再生实验研究 [J]. 环境污染与防治, 2011,33(9):70-74.
- [22] 曾 乐,王春雷,刘兆燕,等.活性炭纤维吸附模拟废气中的乙醇和乙醚 [J]. 化工环保, 2014,34(3):206-209.
- [23] 刘凤玲,卢 霞,刘 杰,等.不同特性的多孔炭对 CO₂ 的吸附研究 [J]. 中国环境科学, 2014,34(6):1404-1409.
- [24] 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.
- [25] Johnsen D L, Mallouk K E, Rood M J. Control of electrothermal heating during regeneration of activated carbon fiber cloth [J]. Environmental Science & Technology, 2011,45(2):738-743.
- [26] Son H K, Sivakumar S, Rood M J, et al. Electrothermal adsorption and desorption of volatile organic compounds on activated carbon fiber cloth [J]. Journal of Hazardous Materials, 2016,301:27-34.
- [27] 孙 杰,孙 硕,彭巧丽,等.三聚氰酸在活性炭纤维毡表面的吸附及电脱附行为的研究 [J]. 中南民族大学学报(自然科学版), 2014,33(2):14-17.
- [28] 辛 勤,罗孟飞.现代催化研究方法 [M]. 北京:科学出版社, 2009.
- [29] 黄海风,顾勇义,殷 操,等.高分子树脂与介孔分子筛吸附-脱附 VOCs 性能对比 [J]. 中国环境科学, 2012,32(1):62-68.
- [30] Kosuge K, Kubo S, Kikukawa N, et al. Effect of pore structure in mesoporous silicas on VOC dynamic adsorption/desorption performance [J]. Langmuir, 2007,23(6):3095-3102.

作者简介: 赵海洋(1991-),男,山东临沂人,浙江工业大学硕士研究生,研究方向为 VOCs 的吸附与脱附。