

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第34卷 第12期

Vol.34 No.12

2013

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

序	郝郑平 (4503)
南京北郊大气 VOCs 体积分数变化特征	安俊琳, 朱彬, 李用宇 (4504)
天津中心城区环境空气挥发性有机物污染特征分析	翟增秀, 邹克华, 李伟芳, 王亘, 翟友存 (4513)
南京市北郊夏季挥发性有机物的源解析	杨辉, 朱彬, 高晋徽, 李用宇, 夏丽 (4519)
上海市春季臭氧和二次有机气溶胶生成潜势的估算	崔虎雄 (4529)
四川省典型人为污染源 VOCs 排放清单及其对大气环境的影响	韩丽, 王幸锐, 何敏, 郭卫广 (4535)
武汉市秸秆燃烧 VOCs 排放估算及管理对策	黄碧捷 (4543)
北京市冬季灰霾期 NMHCs 空间分布特征研究	段菁春, 彭艳春, 谭吉华, 郝吉明, 柴发合 (4552)
广州市中心城区环境空气中挥发性有机物的污染特征与健康风险评价	李雷, 李红, 王学中, 张新民, 温冲 (4558)
天津某家具城挥发性有机物健康风险评估	张银, 王秀艳, 高爽 (4565)
废旧有机玻璃再生利用行业挥发性有机物 (VOCs) 排放特征研究	王浙明, 徐志荣, 叶红玉, 许明珠, 王晓星 (4571)
农药企业场地空气中挥发性有机物污染特征及健康风险	谭冰, 王铁宇, 庞博, 朱朝云, 王道涵, 吕永龙 (4577)
电子产品加工制造企业挥发性有机物 (VOCs) 排放特征	崔如, 马永亮 (4585)
汽车涂料生产环节 VOCs 的排放特征及安全评价	曾培源, 李建军, 廖东奇, 涂翔, 许玫英, 孙国萍 (4592)
载人汽车室内空气 VOCs 污染的指标评价	陈小开, 程赫明, 罗会龙 (4599)
基于 GC-MS 的烹调油烟 VOCs 的组分研究	何万清, 聂磊, 田刚, 李靖, 邵霞, 王敏燕 (4605)
VOCs 污染场地挖掘过程的环境健康风险评价	房增强, 甘平, 杨乐, 戴子瑜, 祁世鸿, 贾建丽, 何绪文 (4612)
挥发性有机物污染场地挖掘过程中污染扩散特征	甘平, 杨乐巍, 房增强, 郭淑倩, 于妍, 贾建丽 (4619)
土壤中苯向大气挥发过程的影响因素和通量特征研究	杜平, 王世杰, 赵欢欢, 伍斌, 韩春媚, 房吉敦, 李慧颖, 细见正明, 李发生 (4627)
土壤组分对四氯乙烯吸附解吸行为的影响	胡林, 邱兆富, 何龙, 宴颖, 吕树光, 隋倩, 林匡飞 (4635)
自来水常规和深度处理工艺中挥发性有机物的变化规律	陈锡超, 罗茜, 陈虎, 魏孜, 王子健, 许科文 (4642)
杭州市典型企业废水中挥发性有机物排放特征及其评价	陈峰, 徐建芬, 唐访良, 张明, 阮东德 (4649)
维生素 C 工业废水处理系统 VOCs 污染特性	郭斌, 律国黎, 任爱玲, 杜昭, 邢志贤, 韩鹏, 高博, 刘淑娅 (4654)
新型生物滴滤填料性能评价	梅瑜, 成卓韦, 王家德, 活泼 (4661)
微量臭氧强化生物滴滤降解甲苯性能研究	张超, 赵梦升, 张丽丽, 陈建孟 (4669)
BF 和 BTF 工艺去除 DCM 性能比较	潘维龙, 於建明, 成卓韦, 蔡文吉 (4675)
改性 13X 沸石蜂窝转轮对甲苯的吸附性能研究	王家德, 郑亮巍, 朱润晔, 俞云锋 (4684)
转轮吸附法处理有机废气的研究	朱润晔, 郑亮巍, 毛玉波, 王家德 (4689)
活性炭吸附有机蒸气性能的研究	蔡道飞, 黄维秋, 王丹莉, 张琳, 杨光 (4694)
UV-生物过滤联合降解苯乙炔废气的研究	沙昊雷, 杨国靖, 夏静芬 (4701)
蜂窝状 ZSM-5 型分子筛对丙酮和丁酮吸附性能研究	杜娟, 栾志强, 解强, 叶平伟, 李凯, 王喜芹 (4706)
内浮顶油罐“小呼吸”对环境影响过程的分析	吴宏章, 黄维秋, 杨光, 赵晨露, 王英霞, 蔡道飞 (4712)
基于 Tanks 4.0.9d 模型的石化储罐 VOCs 排放定量方法研究	李靖, 王敏燕, 张健, 何万清, 聂磊, 邵霞 (4718)
铜铈复合氧化物上石化行业典型 VOCs 的氧化行为与动力学	陈长伟, 于艳科, 陈进生, 何焜 (4724)
KrBr ⁺ 准分子灯直接光解一甲胺气体	赵洁, 刘玉海, 韦连梅, 叶招莲, 张善端 (4734)
异味混合物中组分浓度与其强度贡献关系研究	颜鲁春, 刘杰民, 付慧婷, 孙媛, 林文辉 (4743)
挥发性有机污染物排放控制标准制订中的关键技术问题研究	江梅, 张国宁, 任春, 邹兰, 魏玉霞 (4747)
挥发性有机污染物排放控制标准体系的建立与完善	江梅, 张国宁, 邹兰, 魏玉霞, 张明慧 (4751)
我国 VOCs 的排放特征及控制对策研究	王铁宇, 李奇锋, 吕永龙 (4756)
固定源废气 VOCs 排放在线监测技术现状与需求研究	王强, 周刚, 钟琪, 赵金宝, 杨凯 (4764)
石化行业炼油恶臭污染源治理技术评估	牟桂芹, 隋立华, 郭亚逢, 马传军, 杨文玉, 高阳 (4771)
植物源挥发性有机化合物排放清单的研究进展	谢军飞, 李延明 (4779)
基于动态 CGE 的挥发性有机污染物 VOCs 排放预测和控制研究	刘昌新, 王宇飞, 郝郑平, 王铮 (4787)
《环境科学》第34卷(2013年)总目录	(4792)
《环境科学》征订启事 (4717) 《环境科学》征稿简则 (4742) 信息 (4528, 4626, 4693, 4700)	

活性炭吸附有机蒸气性能的研究

蔡道飞¹, 黄维秋^{1*}, 王丹莉², 张琳¹, 杨光¹

(1. 常州大学油气储运技术省重点实验室, 常州 213016; 2. 苏州燃气集团燃气工程设计院, 苏州 215002)

摘要: 吸附法在油气回收技术中运用很广泛. 吸附剂的选择对吸附分离效果起到了决定性作用. 选用3种商用活性炭, 以正己烷和正庚烷为吸附质, 在温度为293.15 K下进行了静态和动态吸附实验, 并研究了活性炭孔结构对其吸附性能和吸附能的影响, 同时利用 Logistic 模型的回归公式对活性炭的吸附穿透曲线进行拟合. 结果表明, 活性炭的比表面积和孔容是其吸附性能主要影响因素; 正己烷和正庚烷的吸附行均符合 Langmuir 吸附等温模型; 3种活性炭对正己烷和正庚烷的吸附能都随其比表面积变大而变大; Logistic 模型拟合曲线与实验结果具有高度相似性, 可用于活性炭吸附穿透曲线的预测.

关键词: 活性炭; 油气回收; 吸附; 吸附等温线; 比表面积; 孔容积; 吸附温度; Logistic 模型

中图分类号: X51 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)12-4694-07

Study on Adsorption Properties of Organic Vapor on Activated Carbons

CAI Dao-fei¹, HUANG Wei-qi¹, WANG Dan-li², ZHANG Lin¹, YANG Guang¹

(1. Jiangsu Provincial Key Laboratory of Oil & Gas Storage and Transportation Technology, Changzhou University, Changzhou 213016, China; 2. Suzhou Gas Group Co., Ltd., Suzhou 215002, China)

Abstract: Adsorption technology is widely used in oil vapor recovery, and adsorbents have decisive effect on separation. Three kinds of activated carbon (AC) were chosen to study their adsorption properties and adsorption energy, where *n*-hexane and *n*-heptane acted as adsorbate and adsorption experiments were conducted at 293.15 K. At the same time, regression formula of Logistic model was used to fit the breakthrough curves of active carbons. The results showed that: surface area and pore volume of activated carbon were the main factors affecting its adsorption properties; the adsorption behavior of *n*-hexane and *n*-heptane were corresponding to Langmuir adsorption isotherm model; adsorption energy of these three kinds of activated carbon became greater with increasing specific surface area. Fitting curve of Logistic model had high similarity with the experimental results, which could be used in the prediction of breakthrough curves of activated carbons.

Key words: dynamic experiments; oil vapor recovery; adsorption; adsorption isotherm; specific surface area; total pore volume; adsorption temperature; Logistic model

吸附法油气回收技术由于工艺简便、操作简单、安全得到了广泛的应用. 吸附剂的选择对油气回收成套设备的技术经济性能起到了决定性的作用. 活性炭因其丰富的孔结构和巨大的比表面积而成为优质吸附剂, 并广泛应用在挥发性有机气体 (VOCs) 处理领域^[1~4]. 随着活性炭处理 VOCs 需求量的增加, 其成本也变得越来越来高, 也增加了森林资源或煤炭资源的消耗量^[5], 因此提高活性炭利用率具有重要意义. 活性炭性质、吸附质性质和吸附条件都影响着活性炭的吸附性能^[6~10], 其中活性炭的孔隙结构^[11~13]是影响其吸附能力的最主要因素. 因此本研究对活性炭吸附轻烃吸附等温方程进行了分析, 以期能为工业设备设计提供参考.

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 主要试剂

吸附剂: 市售活性炭 (AC-1、AC-2、AC-3), 其

物理参数见表1, 孔径分布见图1. 实验前, 样品使用前用去离子水清洗3次, 去掉表面灰分等杂质, 然后在433.15 K下真空干燥5 h.

吸附质: 正己烷, 正庚烷.

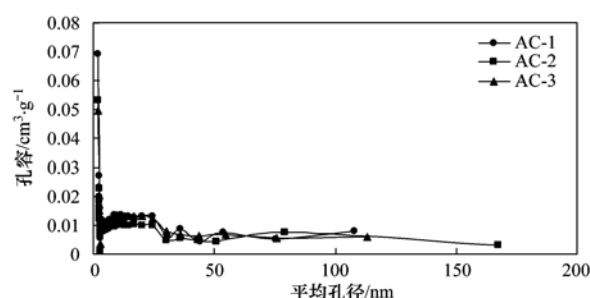


图1 活性炭的孔径分布示意

Fig. 1 Pore size distribution of the active carbons

收稿日期: 2013-06-20; 修订日期: 2013-07-29

基金项目: 江苏省高校自然科学研究重大项目 (11KJA610002); 江苏省科技支撑计划 (社会发展) 项目 (BE2011651)

作者简介: 蔡道飞 (1988~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为有机废气污染控制, E-mail: caicaifu@126.com

* 通讯联系人, E-mail: hwq213@cczu.edu.cn

表 1 吸附剂表面结构参数

Table 1 Surface structure parameter of activated carbons

名称	比表面积 /m ² ·g ⁻¹	微孔比表面积 /m ² ·g ⁻¹	孔容 /cm ³ ·g ⁻¹	微孔孔容 /cm ³ ·g ⁻¹	平均孔径 /nm
AC-1	1 540.3	1 189.0	1.383	0.637 9	2.53
AC-2	1 436.5	1 144.5	1.335	0.613 2	2.42
AC-3	1 380.5	1 044.0	0.893 6	0.469 0	2.59

1.1.2 主要仪器

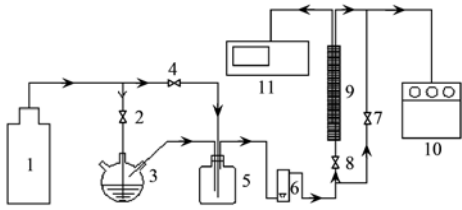
ZK-82B 型真空干燥箱；全自动快速比表面积及孔隙分析仪 ASAP2010C；FA/JA 电子天平(最小分度 0.1 mg)；SHZ-Ⅲ 循环水式真空泵；岛津 GC-2010 型气相色谱仪；AT4320 多路温度测试仪。

1.2 等温吸附量测定

实验以正己烷和正庚烷为吸附质，吸附温度 293.15 K，测试 3 种活性炭在不同浓度下对不同吸附质的吸附量。

1.3 动态吸附装置

活性炭动态吸附实验流程如图 2 所示。先打开阀门 2、4、7，再打开氮气瓶 1 并稳定压力，使得转子流量计 6 基本稳定，然后用气相色谱分析仪 10 测定油气进气浓度。等进气浓度稳定后，打开阀门 8，关闭阀门 7，油气经过吸附床 9。每隔一段时间，用气相色谱仪 10 测定吸附后的吸附质浓度，用温度测试仪测定吸附床内的温度。由于吸附质蒸发，其前后油气组份会发生变化，及时补充吸附质。测试温度点距离吸附柱顶端 10 cm(吸附柱高 20 cm，直径 6 cm)。活性炭动态吸附实验过程中，进气流量控制在 $(1.5 \pm 0.1) \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ ，正己烷进气浓度 $(0.4 \pm 0.02) \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ，正庚烷进气浓度 $(0.2 \pm 0.02) \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。



1. 氮气瓶；2、4、7、8. 阀门；3. 气体发生器；5. 混合瓶；6. 转子流量计；9. 吸附床；10. 气相色谱仪；11. 多路温度测试仪

图 2 动态吸附实验装置示意

Fig. 2 Equipment for dynamic experiments

1.4 静态吸附再生实验

首次实验中，各取 4 g AC-1 和 AC-2，做静态吸附正庚烷的实验，24 h 后取出样品称量后，进行再生实验。再生条件为加热/真空再生，即解吸时间为 5 h，真空度为 0.095 MPa，解吸温度 80℃(过高的温度容易造成活性炭的炭化，更会引发自燃，带来安全

隐患)。

2 结果与分析

2.1 等温吸附方程的拟合

对于固气体系的吸附行为，常用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温方程式来描述(图 3 和图 4)^[8]。两吸附等温方程式经变形分别为：

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{c_e}{q_m} \quad (1)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln c_e \quad (2)$$

式中， q_e 为平衡吸附量， $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ； q_m 为饱和吸附量， $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ； c_e 为平衡浓度， $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ； K_L 、 K_F 和 n 均为常数。

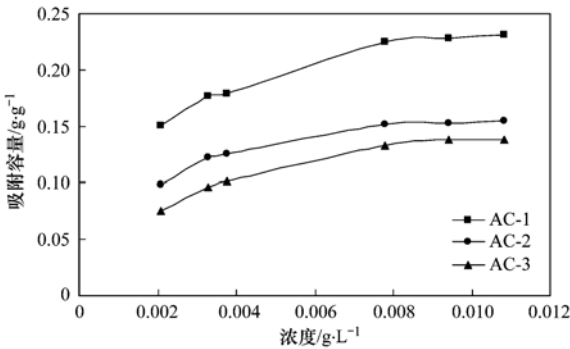


图 3 活性炭在 293.15 K 下对正己烷的平衡等温吸附线

Fig. 3 Adsorption isotherms of *n*-hexane on ACs at 293.15 K

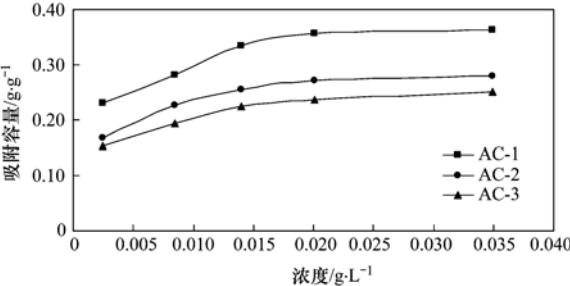


图 4 活性炭在 293.15 K 下对正庚烷的平衡等温吸附线

Fig. 4 Adsorption isotherms of *n*-heptane on ACs at 293.15 K

分别用 Langmuir 和 Freundlich 方程式对等温吸附实验数据进行拟合，拟合所得结果见表 2 和表 3。从拟合结果来看，在实验浓度范围内，对于

正己烷和正庚烷的等温吸附, Langmuir 吸附等温线方程的方差 R^2 均比由 Freundlich 方程得到的大, 但两个方程的 R^2 都大于 0.94, 表明 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线模型都能够很好地描述正己烷和正庚烷在活性炭样品上的吸附行为, 但是 Langmuir 模型可以更好地描述吸附行为, 而正己烷和正庚烷在样品活性炭上的吸附也主要为单分子层吸附. 从拟合结果来看, Langmuir 模型中的拟合常数 K_L 和 q_m 均随着吸附剂的比表面积和孔

容的增大而逐渐增大, 其中正庚烷的饱和吸附量 q_m 都大于正己烷. 正己烷和正庚烷的拟合参数出现差异, 这主要是因为分子量越大, 物理吸附就越容易发生. 对于 3 种活性炭吸附正己烷和正庚烷, Freundlich 方程拟合的常数 n 均大于 1, 说明在实验浓度范围内均为优惠吸附过程, 即为放热过程^[14]. 从拟合结果来看, 活性炭的表面结构对活性炭的吸附性能存在影响, 其中比表面积和孔容对其产生主要影响.

表 2 由 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线模型拟合参数(正己烷)

Table 2 Parameters of Langmuir and Freundlich isotherms equations (*n*-hexane)

样品	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	$q_m/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$K_L/\text{m}^3\cdot\text{g}^{-1}$	R^2	n	$K_F/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	R^2
AC-1	351.03	0.955	0.993 2	1.685	127.7	0.949 0
AC-2	269.02	0.954	0.992 4	1.767	78.1	0.969 5
AC-3	195.23	0.678	0.984 5	1.592	61.0	0.945 4

表 3 由 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线模型拟合参数(正庚烷)

Table 3 Parameters of Langmuir and Freundlich isotherms equations (*n*-heptane)

样品	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	$q_m/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$K_L/\text{m}^3\cdot\text{g}^{-1}$	R^2	n	$K_F/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	R^2
AC-1	381.19	0.893	0.993 5	1.496	48.5	0.990 6
AC-2	324.84	0.880	0.994 1	1.375	26.9	0.989 5
AC-3	251.04	0.803	0.993 5	1.551	26.1	0.979 1

2.2 孔结构对吸附能的影响

活性炭吸附过程中, 会产生相应吸附能. 吸附能的大小与吸附剂的表面性质、吸附质分子的性质和吸附质分子与吸附剂表面的距离有关, 其反映了吸附过程中能量的变化. 炭材料上的吸附行为可以用 D-R 方程^[15~20] 可进行描述, 并且运用 D-R 方程对吸附等温线进行拟合, 可求得活性炭吸附过程中的特征吸附能 E_0 . D-R 方程的形式为:

$$a = a_0 \exp \left[- \left(\frac{A_0}{E} \right)^2 \right] = a_0 \exp \left[- \left(\frac{A_0}{\beta E_0} \right)^2 \right] \quad (3)$$

$$\ln a = \ln a_0 - 2.303 (RT/\beta E_0)^2 \ln^2 (P_0/P) \quad (4)$$

$$W_0 = a_0/\rho = a_0 V \quad (5)$$

式中, a 实际吸附容量, $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$; a_0 为极限吸附容量, $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$; A_0 为吸附势, $A_0 = RT \ln (P_0/P)$; β 为亲和系数; E_0 为标准蒸气的特性吸附能; E 为实验所用吸附质的特性吸附能; P_0 为吸附质饱和蒸气压; P 为吸附体系平衡压力; R 为气体常数; T 为绝对温度, K ; ρ 为液体密度, $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, W_0 为极限吸附空间容积, $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$; V 为摩尔体积, $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$.

由于分子量较小的吸附质分子容易进入微孔, 所以在吸附质标准沸点温度下, 微孔的极限吸附量 a_0 可认为近似等于极限吸附空间容积 W_0 . 运用 D-

R 方程, 将活性炭的吸附等温线进行线性拟合, 求得不同吸附剂对吸附质的特征吸附能见表 4. 从中拟合数据可以看出, 正己烷和正庚烷的特性吸附能均为 $\text{AC-3} > \text{AC-1} > \text{AC-2}$, 发现活性炭的特性吸附能与活性炭的表面结构存在一定关联, 但并未成严格的正相关性, 其中 AC-1 的比表面积和孔容均大于 AC-3, 但拟合出的 AC-3 的特性吸附能较大, 这说明不仅活性炭的表面结构影响特性吸附能, 也存在其他因素对活性炭的特性吸附能产生影响, 如活性炭表面官能团等, 而这些因素会使活性炭的有效吸附位分布出现差异, 从而造成活性炭基本参数不同. D-R 方程可用于吸附数据拟合, 拟合数据可以用于分析活性炭孔结构会对其吸附能产生的影响.

2.3 活性炭吸附穿透曲线的测定

图 5 ~ 图 7 的点集分别为不同吸附质在活性炭 AC-1、AC-2 和 AC-3 上的穿透曲线. 吸附开始时, 吸附作用主要发生在活性炭床层下端, 出口气体浓度约等于零, 随着吸附的进行, 传质区开始上移, 出口气体浓度逐渐加大, 当吸附到一定程度, 穿透曲线趋于平缓, 此时可以认为传质区移出吸附床顶部, 吸附床内已吸附饱和. 不同吸附质在不同活性炭上的穿透时间不同, 其中正己烷的穿透的时间均比正庚烷要短.

表 4 D-R 方程拟合参数

样品	正己烷			正庚烷		
	$W_0/\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$	$E_0/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	R^2	$W_0/\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$	$E_0/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	R^2
AC-1	0.137	28.30	0.977 1	0.406	25.39	0.983 9
AC-2	0.044	27.03	0.934 3	0.159	24.65	0.982 7
AC-3	0.038	32.62	0.987 7	0.111	26.92	0.949 2

Logistic 回归又称 Logistic 回归分析,主要在流行病学中应用较多,比较常用的情形是探索某疾病的危险因素,根据危险因素预测某疾病发生的概率等.可尝试用该模型拟合穿透曲线,计算固定床层上的有关吸附数据,以便于工业实际应用参考.

图 5~图 7 中实线为 Origin 软件中 Logistic 模型拟合出活性炭吸附不同吸附质的穿透曲线.其中点为实验所得数据,实线为拟合所得曲线.式(6)和(7)为该模型下的回归公式^[21],任一时刻的正己烷和正庚烷的透出浓度可由该式算出.

$$c/c_0 = 0 \quad (t \leq t_B) \tag{6}$$

表 5 Logistic 模型拟合参数

吸附剂	正己烷					正庚烷				
	A_1	A_2	T_0	P	R	A_1	A_2	T_0	P	R
AC-1	-0.001 6	0.952 8	94.52	3.663	0.999 2	0.002 8	0.889 2	242.7	19.06	0.999 9
AC-2	-0.023 43	0.913 5	84.40	3.074	0.994 9	-0.005 4	1.096	243.0	4.403	0.998 0
AC-3	0.008 3	0.917 2	87.65	3.170	0.998 2	-0.000 8	0.879 6	235.0	11.53	0.991 8

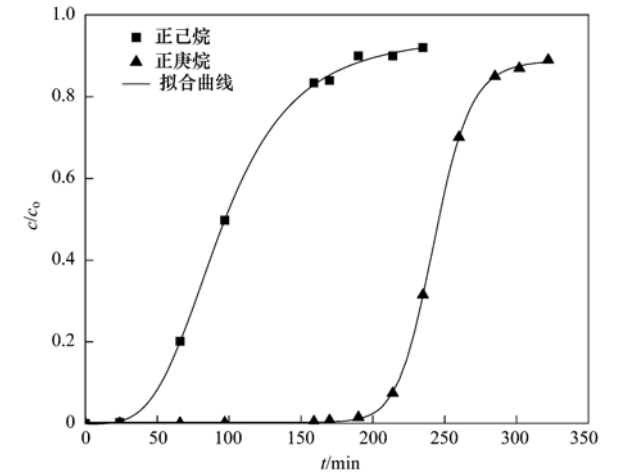


图 5 不同吸附质在 AC-1 穿透曲线

Fig. 5 Breakthrough curves of different adsorbates on AC-1

表 6 为计算出的不同吸附剂的动态吸附容量.从中可知,随着比表面积和孔容的增加,活性炭的吸附量也相应增加,吸附结果出现了相同规律.3 种活性炭对于正己烷和正庚烷,吸附量大小都为:AC-1>AC-2>AC-3;对于同种炭的吸附量,正庚烷>正己烷,这与活性炭的孔结构与吸附动力学直径

$$\frac{c}{c_0} = \frac{A_1 - A_2}{1 + (t/t_0)^p} + A_2 \quad (t \geq t_B) \tag{7}$$

式中, t_B 为透过时间(取为进气浓度的 5%); c 为任一时刻吸附质的透出浓度,且 $0 \leq c \leq c_0$, c_0 为其吸附饱和浓度(即进气初始浓度); t 为任一透出时间,且 $t_B < t \leq t_0$, t_0 为吸附饱和时间; R 为回归公式的线性相关系数.

利用 Origin 软件的 Logistic 模型拟合出的吸附穿透曲线与实验结果具有高度相似性, R 均大于 0.99,表明 Logistic 模型的回归公式准确、可靠.拟合参数如表 5.

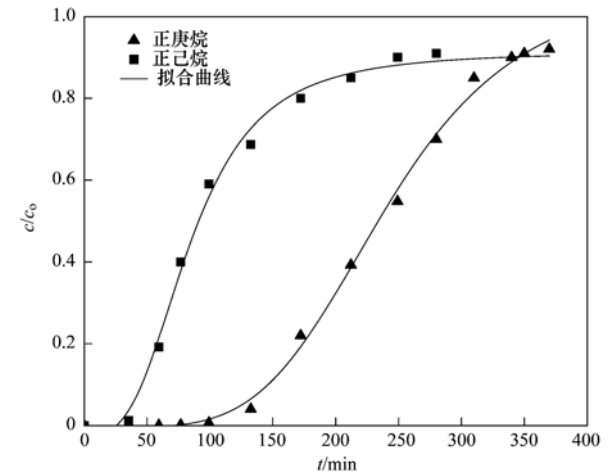


图 6 不同吸附质在 AC-2 穿透曲线

Fig. 6 Breakthrough curves of different adsorbates on AC-2

等^[22~24]有关.说明活性炭的吸附能力与其孔结构的大小密切相关,并且呈正相关,随孔容的增加,其吸附性能变强,结果和模型拟合结果相一致.

2.4 活性炭吸附不同吸附质的吸附温度曲线

由于吸附过程是放热过程,如果在生产过程中放出过多热量,且无法及时得到发散,那么这些热量

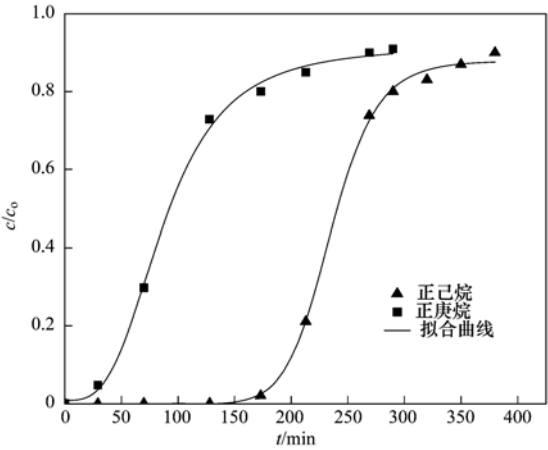


图 7 不同吸附质在 AC-3 穿透曲线

Fig. 7 Breakthrough curves of different adsorbates on AC-3

必然会升高吸附床温度,这样不仅会降低吸附剂的吸附能力,更有可能造成安全事故,所以在实际吸附的操作过程中,需要考虑吸附热效应问题.

表 6 动态实验中活性炭的吸附容量

Table 6 Adsorption capacity of ACs in dynamic experiments

样品	吸附容量/ $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	
	正己烷	正庚烷
AC-1	0.45	0.49
AC-2	0.35	0.37
AC-3	0.28	0.30

不同吸附剂对不同吸附质的特性吸附能的大小在吸附过程中直观的表现则为吸附剂温度的高低.从图 8 和图 9 中可以看出,不同的活性炭吸附不同吸附质表现出不同的温度,其中活性炭吸附正庚烷和正己烷的最高吸附温度均表现为:AC-1 > AC-3 > AC-2. 从拟合的 D-R 方程结果中,同种吸附质的吸附能均为:AC-3 > AC-1 > AC-2,而 AC-3 的吸附容量均小于 AC-1,故可能产生实验结果. 所以从 D-R 方程解析获得的特征吸附能可以很好地用于实际吸附过程中吸附剂热效应的分析. 同时,也表明活性炭孔结构对其吸附能也会产生影响.

表 7 再生后吸附剂表面结构参数

Table 7 Total pore volume changes of activated carbons after regeneration

解吸次数	AC-1			AC-2		
	总孔容/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	比表面积/ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	平均孔径/nm	总孔容/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	比表面积/ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	平均孔径/nm
0	1.383	1 540.3	2.53	1.335	1 436.5	2.42
1	1.222	1 390.1	2.62	1.306	1 264.5	2.59
2	1.178	1 258.6	2.59	1.182	1 150.3	2.58
3	1.144	1 210.0	2.60	1.075	1 094.8	2.59
4	1.106	1 168.3	2.62	1.029	1 060.8	2.56
5	1.083	1 156.78	2.63	0.825 5	1 042.5	2.55

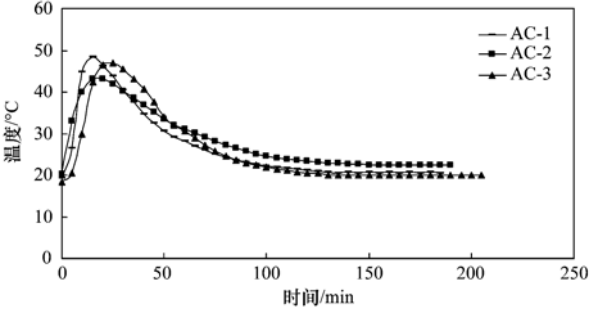


图 8 活性炭吸附正己烷温度曲线

Fig. 8 Temperature curves of activated carbons adsorbing *n*-hexane

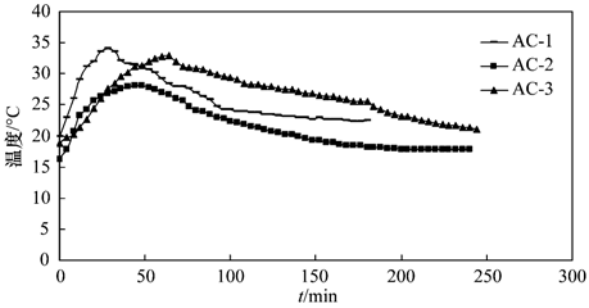


图 9 活性炭吸附正庚烷温度曲线

Fig. 9 Temperature curves of activated carbons adsorbing *n*-heptane

2.5 吸附/再生次数对孔结构的影响

吸附容量是表征吸附剂吸附某种物质或离子的能力,即:

$$X = \frac{m_2 - m_1}{m_3} \tag{8}$$

式中, X 为吸附剂的吸附容量, $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$; m_1 为吸附前吸附剂的质量, g ; m_2 为吸附后吸附剂的质量, g ; m_3 为吸附剂的质量, g .

表 7 为多次再生后活性炭表面结构参数. 图 10 为活性炭多次吸附-解吸时净吸附容量的变化曲线. 一般来讲,比表面积越大,微孔越丰富,其吸附量也就越大. 从表 7 中可以看出再生工艺对活性炭表面结构的影响. 再生后的活性炭的总孔容较原炭均减小,平均孔径增大,比表面积也都有所减小. 从图 10

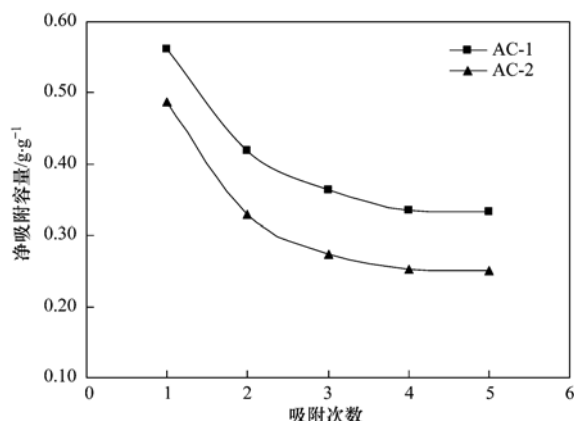


图 10 活性炭净吸附容量变化曲线

Fig. 10 Change curves of net adsorption capacity of activated carbons

可以明显看到,经历再生后活性炭的吸附量都有所降低. 再生后的活性炭,可能其孔隙中的吸附质未完全解吸出,造成孔隙的堵塞,从而使再次吸附量有所降低;也有可能是再生工艺对活性炭的孔结构造成破坏,使活性炭吸附量降低. 这些都说明了活性炭的比表面积和孔容是影响其吸附性能主要因素.

3 结论

(1)在测试浓度范围内,正己烷和正庚烷在样品活性炭上的吸附,用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线模型都可较好地描述其吸附平衡,其中 Langmuir 模型更为准确.

(2)利用 Origin 软件中的 Logistic 模型拟合活性炭吸附正己烷和正庚烷的吸附穿透曲线,与实验数据具有高度相似性,表明 Logistic 模型的回归式具有很高的精度,可用于活性炭的吸附穿透曲线的预测.

(3)对吸附等温线进行线性拟合,计算了活性炭对正己烷和正庚烷的特性吸附能,3 种活性炭对吸附质的吸附能均为正己烷大于正庚烷,同时,同种活性炭的特性吸附能也存在差别,主要与活性炭的表面结构有关,但拟合结果和测试的实验吸附温度曲线结果基本相符. D-R 方程可以很好地描述化合物在炭材料上的吸附行为,同时拟合得到的特性吸附能对实际生产过程具有很好的指导作用.

(4)本实验研究了活性炭的比表面积和孔容对其吸附性能的影响,通过多次吸附-再生,分析活性炭表面结果与吸附量变化关系,随着比表面积和总孔容的减小,活性炭的净吸附容量也逐渐下降,表明活性炭的孔结构与吸附能力呈正相关.

参考文献:

- [1] Pande G, Selvakumar S, Batra V S, *et al.* Unburned carbon from bagasse fly ash as a support for a VOC oxidation catalyst [J]. *Catalysis Today*, 2012, **190**(1): 47-53.
- [2] Gallego E, Roca F J, Perales J F, *et al.* Experimental evaluation of VOC removal efficiency of a coconut shell activated carbon filter for indoor air quality enhancement [J]. *Building and Environment*, 2013, **67**: 14-25.
- [3] Chauveau R, Grévillet G, Marsteau S, *et al.* Values of the mass transfer coefficient of the linear driving force model for VOC adsorption on activated carbons [J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2013, **91**(5): 955-962.
- [4] Pei J J, Zhang J S. Determination of adsorption isotherm and diffusion coefficient of toluene on activated carbon at low concentrations [J]. *Building and Environment*, 2012, **48**: 66-76.
- [5] Girodsa P, Dufoura A, Fierrob V, *et al.* Activated carbons prepared from wood particleboard wastes: Characterisation and phenol adsorption capacities [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **166**(1): 491-501.
- [6] Sidheswaran M A, Destailats H, Sullivan D P, *et al.* Energy efficient indoor VOC air cleaning with activated carbon fiber (ACF) filters [J]. *Building and Environment*, 2012, **47**: 357-367.
- [7] Chiang Y C, Chiang P C, Huang C P. Effects of pore structure and temperature on VOC adsorption on activated carbon [J]. *Carbon*, 2000, **39**(4): 523-534.
- [8] 黄维秋. 油气回收基础理论及其应用 [M]. 北京: 中国石化出版社, 2011. 244-253.
- [9] 黄维秋, 吕艳丽, 饶原刚. 油气回收吸附剂的再生方法 [J]. *石油学报 (石油加工)*, 2010, **26**(3): 486-492.
- [10] Kolade M A, Kogebauer A, Alpay E. Adsorptive reactor technology for VOC abatement [J]. *Chemical Engineering Science*, 2009, **64**(6): 1167-1177.
- [11] 王贵珍, 李丽欣, 李永真, 等. 毛竹活性炭制备及其对含苯酚废水吸附的研究 [J]. *高校化学工程学报*, 2010, **24**(4): 700-704.
- [12] 李坤权, 郑正, 罗兴章. 高比表面植物基活性炭吸附水中对硝基苯胺的性能及影响因素 [J]. *环境科学*, 2010, **31**(8): 1877-1883.
- [13] Cheng B, Le Y, Cai W Q, *et al.* Synthesis of hierarchical Ni(OH)₂ and NiO nanosheets and their adsorption kinetics and isotherms to Congo red in water [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **185**(2-3): 889-897.
- [14] 张东, 张文杰, 关欣, 等. 负载型纳米钛酸锶对水中 Cd²⁺ 吸附行为研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2009, **29**(3): 824-828.
- [15] Dubinin M M. Fundamentals of the theory of adsorption in micropores of carbon adsorbents: characteristics of their adsorption properties and microporous structures [J]. *Carbon*, 1989, **27**(3): 457-467.
- [16] Lashaki J M, Fayaz M, Niknaddaf S, *et al.* Effect of the adsorbate kinetic diameter on the accuracy of the Dubinin-

- Radushkevich equation for modeling adsorption of organic vapors on activated carbon[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, **241-242**: 154-163.
- [17] Wood O G. Review and comparisons of D/R models of equilibrium adsorption of binary mixtures of organic vapors on activated carbons[J]. *Carbon*, 2002, **40**(3): 231-239.
- [18] 李立清, 顾庆伟, 石瑞, 等. 热改性活性炭吸附有机气体的性能[J]. *化工学报*, 2012, **63**(6): 1749-1756.
- [19] 刘伟, 李立清, 姚小龙, 等. 活性炭孔隙结构在其甲苯吸附中的作用[J]. *环境工程学报*, 2012, **6**(9): 3210-3218.
- [20] 刘伟, 李立清, 姚小龙, 等. 活性炭孔隙结构在其丙酮吸附中的作用[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2012, **43**(4): 1575-1583.
- [21] 徐效梅, 黄维秋, 赵书华, 等. 活性炭吸附 VOC 穿透曲线的研究[J]. *能源环境保护*, 2008, **22**(2): 7-10.
- [22] 刘伟, 李立清, 刘峥, 等. 甲苯吸附与活性炭孔隙结构关系的研究[J]. *化学工业与工程*, 2011, **28**(4): 5-10.
- [23] Atakan A, Fueledner G, Munz G, *et al.* Adsorption kinetics and isotherms of zeolite coatings directly crystallized on fibrous plates for heat pump applications[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2013, **58**(1-2): 273-280.
- [24] Dadvar S, Tavanai H, Morshed M, *et al.* A study on the kinetics of 2-chloroethyl ethyl sulfide adsorption onto nanocomposite activated carbon nanofibers containing metal oxide nanoparticles[J]. *Separation and Purification Technology*, 2013, **114**(9): 24-30.

《环境科学》再获“百种中国杰出学术期刊”称号

2013 年 9 月 27 日, 中国科技论文统计结果发布会在北京举行, 会议公布了“百种中国杰出学术期刊”获奖名单. 《环境科学》连续 12 次荣获“百种中国杰出学术期刊”称号. “百种中国杰出学术期刊”是根据中国科技学术期刊综合评价指标体系进行评定. 该体系利用总被引频次、影响因子、基金论文比、他引总引比等多个文献计量学指标进行统计分析, 对期刊分学科进行评比, 其评价结果客观公正, 为我国科技界公认, 并具有广泛影响.

CONTENTS

Preface	HAO Zheng-ping (4503)
Variation Characteristics of Ambient Volatile Organic Compounds (VOCs) in Nanjing Northern Suburb, China	AN Jun-lin, ZHU Bin, LI Yong-yu (4504)
Pollution Characterization of Volatile Organic Compounds in Ambient Air of Tianjin Downtown	ZHAI Zeng-xiu, ZOU Ke-hua, LI Wei-fang, <i>et al.</i> (4513)
Source Apportionment of VOCs in the Northern Suburb of Nanjing in Summer	YANG Hui, ZHU Bin, GAO Jin-hui, <i>et al.</i> (4519)
Estimation of the Formation Potential of Ozone and Secondary Organic Aerosol in Shanghai in Spring	CUI Hu-xiong (4529)
Inventory and Environmental Impact of VOCs Emission from the Typical Anthropogenic Sources in Sichuan Province	HAN Li, WANG Xing-rui, HE Min, <i>et al.</i> (4535)
Study on Volatile Organic Compounds Emission of Straw Combustion and Management Countermeasure in Wuhan City	HUANG Bi-jie (4543)
Spatial Distribution Characteristics of NMHCs During Winter Haze in Beijing	DUAN Jing-chun, PENG Yan-chun, TAN Ji-hua, <i>et al.</i> (4552)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Atmospheric VOCs in the Downtown Area of Guangzhou, China	LI Lei, LI Hong, WANG Xue-zhong, <i>et al.</i> (4558)
Health Risk Assessment of VOCs from a Furniture Mall in Tianjin	ZHANG Yin, WANG Xiu-yan, GAO Shuang (4565)
Characterization of Volatile Organic Compounds (VOCs) Emission from Recycled Waste Polymethyl Methacrylate (PMMA) Industry	WANG Zhe-ming, XU Zhi-rong, YE Hong-yu, <i>et al.</i> (4571)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Atmospheric Volatile Organic Compounds (VOCs) in Pesticide Factory	TAN Bing, WANG Tie-yu, PANG Bo, <i>et al.</i> (4577)
Characteristics of Volatile Organic Compounds (VOCs) Emission from Electronic Products Processing and Manufacturing Factory	CUI Ru, MA Yong-liang (4585)
Emission Characteristics and Safety Evaluation of Volatile Organic Compounds in Manufacturing Processes of Automotive Coatings	ZENG Pei-yuan, LI Jian-jun, LIAO Dong-qi, <i>et al.</i> (4592)
Index Assessment of Airborne VOCs Pollution in Automobile for Transporting Passengers	CHEN Xiao-kai, CHENG He-ming, LUO Hui-long (4599)
Study on the Chemical Compositions of VOCs Emitted by Cooking Oils Based on GC-MS	HE Wan-qing, NIE Lei, TIAN Gang, <i>et al.</i> (4605)
Health-based Risk Assessment in the Excavating Process of VOCs Contaminated Site	FANG Zeng-qiang, GAN Ping, YANG Le, <i>et al.</i> (4612)
Characteristics of Gaseous Pollutants Distribution During Remedial Excavation at a Volatile Organic Compound Contaminated Site	GAN Ping, YANG Yue-wei, FANG Zheng-qiang, <i>et al.</i> (4619)
Factors Affecting Benzene Diffusion from Contaminated Soils to the Atmosphere and Flux Characteristics	DU Ping, WANG Shi-jie, ZHAO Huan-huan, <i>et al.</i> (4627)
Effects of Soil Compositions on Sorption and Desorption Behavior of Tetrachloroethylene in Soil	HU Lin, QIU Zhao-fu, HE Long, <i>et al.</i> (4635)
Occurrence and Distribution of Volatile Organic Compounds in Conventional and Advanced Drinking Water Treatment Processes	CHEN Xi-chao, LUO Qian, CHEN Hu, <i>et al.</i> (4642)
Characteristics and Evaluation of Volatile Organic Compounds Discharge in Typical Enterprise Wastewater in Hangzhou City	CHEN Feng, XU Jian-fen, TANG Fang-liang, <i>et al.</i> (4649)
Pollution Characteristics of Volatile Organic Compounds from Wastewater Treatment System of Vitamin C Production	GUO Bin, LÜ Guo-li, REN Ai-ling, <i>et al.</i> (4654)
Performance Evaluation of Three Novel Biotrickling Packings	MEI Yu, CHENG Zhuo-wei, WANG Jia-de, <i>et al.</i> (4661)
Performance of Trace Ozone-augmented Biological Trickling Filter in Toluene Degradation	ZHANG Chao, ZHAO Meng-sheng, ZHANG Li-li, <i>et al.</i> (4669)
Removal Characteristics of DCM by Biotrickling Filter and Biofilter	PAN Wei-long, YU Jian-ming, CHENG Zhuo-wei, <i>et al.</i> (4675)
Removal of Toluene from Waste Gas by Honeycomb Adsorption Rotor with Modified 13X Molecular Sieves	WANG Jia-de, ZHENG Liang-wei, ZHU Run-ye, <i>et al.</i> (4684)
Treatment of Organic Waste Gas by Adsorption Rotor	ZHU Run-ye, ZHENG Liang-wei, MAO Yu-bo, <i>et al.</i> (4689)
Study on Adsorption Properties of Organic Vapor on Activated Carbons	CAI Dao-fei, HUANG Wei-qiu, WANG Dan-li, <i>et al.</i> (4694)
Degradation of Styrene by Coupling Ultraviolet and Biofiltration	SHA Hao-lei, YANG Guo-jing, XIA Jing-fen (4701)
Adsorption Characteristics of Acetone and Butanone onto Honeycomb ZSM-5 Molecular Sieve	DU Juan, LUAN Zhi-qiang, XIE Qiang, <i>et al.</i> (4706)
Analysis of the Distribution of VOCs Concentration Field with Oil Static Breathing Loss in Internal Floating Roof Tank	WU Hong-zhang, HUANG Wei-qiu, YANG Guang, <i>et al.</i> (4712)
Study on the Quantitative Estimation Method for VOCs Emission from Petrochemical Storage Tanks Based on Tanks 4.0.9d Model	LI Jing, WANG Min-yan, ZHANG Jian, <i>et al.</i> (4718)
Oxidation Behavior and Kinetics of Representative VOCs Emitted from Petrochemical Industry over CuCeO _x Composite Oxides	CHEN Chang-wei, YU Yan-ke, CHEN Jin-sheng, <i>et al.</i> (4724)
Direct Photolysis of Methylamine Gas by KrBr * Excilamp	ZHAO Jie, LIU Yu-hai, WEI Lian-mei, <i>et al.</i> (4734)
Study on the Relationship Between Odor Intensity and Components Concentrations of Odor Mixture	YAN Lu-chun, LIU Jie-min, FU Hui-ting, <i>et al.</i> (4743)
Study on Key Technical Problems in the Development of Volatile Organic Pollutants Emission Standards	JIANG Mei, ZHANG Guo-ning, REN Chun, <i>et al.</i> (4747)
Establishment and Improvement of Emission Control Standard System of Volatile Organic Compounds in Industry	JIANG Mei, ZHANG Guo-ning, ZOU Lan, <i>et al.</i> (4751)
Characteristics and Countermeasures of Volatile Organic Compounds (VOCs) Emission in China	WANG Tie-yu, LI Qi-feng, LÜ Yong-long (4756)
Status and Needs Research for On-Line Monitoring of VOCs Emissions from Stationary Sources	WANG Qiang, ZHOU Gang, ZHONG Qi, <i>et al.</i> (4764)
Evaluation of Treatment Technology of Odor Pollution Source in Petrochemical Industry	MU Gui-qin, SUI Li-hua, GUO Ya-feng, <i>et al.</i> (4771)
Research Advances on Volatile Organic Compounds Emission Inventory of Plants	XIE Jun-fei, LI Yan-ming (4779)
Study of VOCs Emission Prediction and Control Based on Dynamic CGE	LIU Chang-xin, WANG Yu-fei, HAO Zheng-ping, <i>et al.</i> (4787)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2013年12月15日 34卷 第12期(卷终)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 34 No. 12 Dec. 15, 2013

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 90.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行