

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)	

蜂窝状 ZSM-5 型分子筛对丙酮和丁酮吸附性能研究

杜娟¹, 栾志强^{2*}, 解强¹, 叶平伟², 李凯², 王喜芹²

(1. 中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 北京 100083; 2. 防化研究院, 北京 100191)

摘要: 测定了蜂窝状 ZSM-5 型分子筛(honeycomb ZSM-5 molecular sieve)对丙酮以及丙酮和丁酮双组分体系的吸附性能, 考察了相对湿度、浓度、气流比速等对其吸附性能的影响, 并由 Wheeler 方程计算了相关的吸附性能参数。结果表明, 气流相对湿度对丙酮的吸附性能无明显影响, 该材料具有良好的疏水能力; 在低浓度范围内, 该材料对丙酮的动态饱和和吸附容量随浓度的提高而增加, 但在高浓度范围内($>9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 其动态饱和和吸附容量维持在一定的水平上不再增加; 利用其对丙酮和丁酮吸附能力的差异, 该材料可以用于丙酮和丁酮的吸附分离。

关键词: 蜂窝状 ZSM-5 型分子筛; 吸附; 丙酮; 丁酮; 穿透曲线; Wheeler 方程

中图分类号: X51 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)12-4706-06

Adsorption Characteristics of Acetone and Butanone onto Honeycomb ZSM-5 Molecular Sieve

DU Juan¹, LUAN Zhi-qiang², XIE Qiang¹, YE Ping-wei², LI Kai², WANG Xi-qin²

(1. School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China; 2. Research Institute of Chemical Defence, Beijing 100191, China)

Abstract: Adsorption capacity of acetone and acetone-butanone mixture onto honeycomb ZSM-5 molecular sieve was measured in this paper, and the influences of relative humidity, initial adsorbate concentration and airflow velocity on the adsorption process were investigated. Besides, adsorption performance parameters were calculated by Wheeler's equation. The results showed that relative humidity had no obvious influence on the acetone adsorption performance, which suggests that this material has good hydrophobic ability; in the low concentration range, the dynamic saturated adsorption capacity of acetone increased with the increase of initial concentration, but in the occasion of high concentration of acetone gas (more than $9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), the dynamic saturated adsorption capacity maintained at a certain level and did not vary with the increase of initial concentration; the increase of air flow velocity resulted in significant increase of acetone adsorption rate constant, at the same time the critical layer thickness of the adsorbent bed also increased significantly. In the cases of acetone-butanone mixture, the adsorption capacity of butanone onto ZSM-5 was clearly higher than that of acetone.

Key words: honeycomb ZSM-5 molecular sieve; adsorption; acetone; butanone; breakthrough curve; Wheeler's equation

丙酮和丁酮在工业上被大量地作为有机溶剂使用, 排放到空气中后会对环境造成严重的污染, 作为挥发性有机化合物(VOCs), 含有丙酮和丁酮的有机废气通常需要进行净化后排放。目前, VOCs 的控制技术主要有吸附法、吸收法、燃烧法(高温焚烧或催化燃烧)、冷凝法、膜分离法、生物氧化法、等离子体分解法等, 其中吸附法是最为常用和有效的方法^[1-5], 在对 VOCs 进行治理的同时还可以回收有机溶剂。

吸附法处理含 VOCs 废气关键在于吸附剂的性能。蜂窝状分子筛是近年来新开发的一种整体结构的吸附材料, 具有床层阻力小、可用热空气再生等特点, 适用于低浓度、大风量的含 VOCs 废气的治理^[6,7]。由于工业废气中通常含有高浓度的水蒸气, 对 VOCs 的吸附平衡具有抑制作用, 从而影响到吸附材料的吸附能力^[8,9]。对蜂窝分子筛进行疏水改

性, 降低其对水蒸气的吸附能力, 可以减少水蒸气对有机物吸附能力的影响。

由于丙酮和丁酮属于小分子的有机化合物, 可以使用微孔 ZSM-5 型分子筛进行吸附净化。本研究分析了蜂窝状 ZSM-5 型分子筛在不同条件下对丙酮和丁酮的吸附性能, 以期为该材料在工业废气净化中的应用奠定基础。

1 材料与方法

实验用蜂窝状 ZSM-5 型分子筛的尺寸为 $50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$, 孔密度 $200 \text{ 孔} \cdot \text{in}^{-2}$, 壁厚 0.075 cm , 体密度 $0.515 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 加工为直径 40 mm 的圆

收稿日期: 2013-01-25; 修订日期: 2013-03-20

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2012AA063101)

作者简介: 杜娟(1987~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为大气污染净化材料和治理技术, E-mail: djedu1019@sina.com

* 通讯联系人, E-mail: luanzhiqiang63@vip.sina.com

柱,用于装填动力管进行实验,实验装置如图 1 所示。

空气流首先通过装有颗粒活性炭和硅胶的空气净化器进行净化和除湿。利用湿度调节器将气流调节到所需要的相对湿度,然后将气流分为两路,其中一路通过蒸气发生器,将 VOCs 蒸气带出后与另一路气流混合。调节蒸气发生器气路的流量可以获得

所需的 VOCs 浓度。待初始浓度稳定后,利用切换阀将气流通过动力管进行吸附实验。VOCs 初始浓度以及尾气浓度均由气相色谱进行实时在线检测。气相色谱 (SP-3400) 检测条件为:氢火焰离子检测器 (FID),检测器温度、柱温和气化室温度分别为 190、160 和 190℃;载气为高纯氮气。

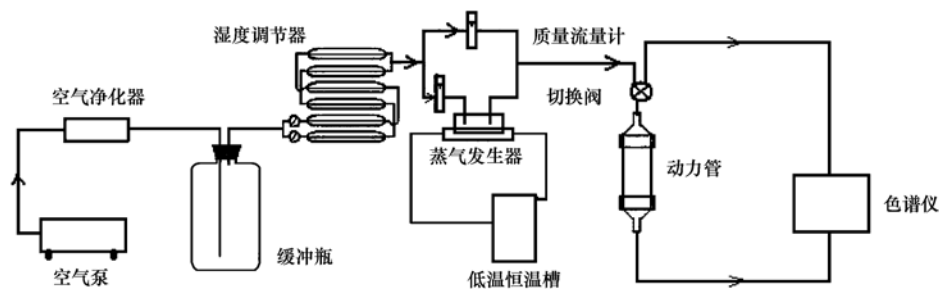


图 1 吸附实验流程示意

Fig. 1 Schematic diagram of the adsorption process

2 结果与讨论

2.1 理论部分

穿透曲线是研究吸附剂床层对目标气体吸附过程的重要特性曲线,反映了流动相和固定相之间的吸附平衡关系、吸附动力学和传质机制等,是吸附过程设计和操作的主要依据^[10]。本文利用 Wheeler 方程研究蜂窝状 ZSM-5 型分子筛床层对丙酮和丁酮的吸附行为,通过实验计算该材料对丙酮和丁酮的吸附能力。

当一定浓度的气体通过吸附剂床层时,在渗出曲线的初始阶段(低浓度渗出部分)通常采用 Wheeler 方程(低浓度渗出曲线方程)来描述^[11]:

$$t_b = \frac{a_0}{c_0 v} \left[L - \frac{v \times 10^3}{k_v} \ln(c_0/c_b) \right] \quad (1)$$

式中, t_b 为穿透浓度为 c_b 时装填层的穿透时间, min; a_0 为动态饱和吸附容量, $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-3}$; c_0 为吸附质蒸气的初始浓度, $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-3}$; v 为气流比速, $\text{L} \cdot (\text{cm}^2 \cdot \text{min})^{-1}$; L 为装填层厚度, cm; k_v 为假一级吸附速率常数, min^{-1} ; c_b 为床层穿透浓度, $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

通过测试穿透时间 c_b 随气流比速 v 或床层厚度 L 的变化,可以计算出吸附材料的动态饱和吸附容量 a_0 和吸附速率常数 k_v ,也可以用以研究动态吸附过程中吸附床层高度与床层工作时间的关系。

当床层的穿透浓度一定时,利用 Wheeler 方程亦可以方便地计算出吸附剂床层的临界层厚度(即无效层厚度) L_e (cm):

$$L_e = (v \times 10^3 / k_v) [\ln(c_0/c_b)] \quad (2)$$

2.2 气流湿度对蜂窝状 ZSM-5 型分子筛吸附丙酮性能的影响

实验温度为 16℃, 丙酮的初始浓度为 $9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 气流比速为 $0.3 \text{ L} \cdot (\text{cm}^2 \cdot \text{min})^{-1}$, 床层高度为 5 cm, 气流相对湿度分别控制为 4.3%、17.6%、40.6%、63.2% 和 86.9%。不同湿度条件下丙酮的穿透曲线^[12] 如图 2 所示。以 c_b 等于 c_0 的 10%, 即 $0.9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 作为穿透点, 利用式(1)对实验数据进行处理, 回归得到 a_0 和 k_v 值, 利用方程(2)计算床层的临界层厚度。不同湿度条件下的回归方程见表 1, 相关参数见表 2。

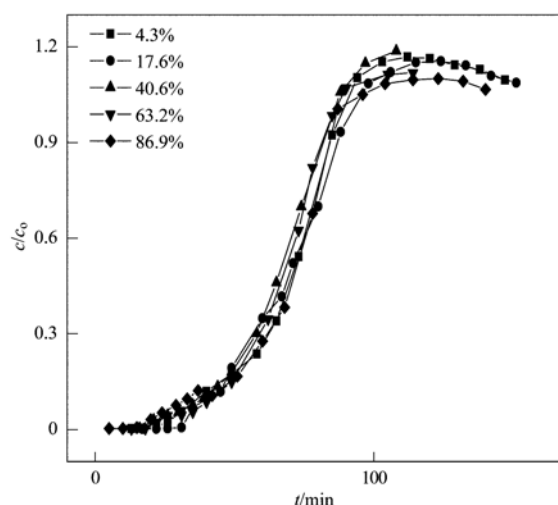


图 2 不同相对湿度条件下丙酮的床层穿透曲线

Fig. 2 Breakthrough curves of acetone vapor at different relative humidities

表 1 不同相对湿度下的 Wheeler 回归方程

Table 1 Wheeler's equations obtained at different relative humidities		
相对湿度/%	相关系数(R)	回归方程
4.3	0.997 1	$t_b = -15.03 \ln(c_0/c) + 76.10$
17.6	0.992 9	$t_b = -15.90 \ln(c_0/c) + 78.25$
40.6	0.999 0	$t_b = -15.92 \ln(c_0/c) + 75.95$
63.2	0.999 5	$t_b = -16.07 \ln(c_0/c) + 78.52$
86.9	0.996 8	$t_b = -15.70 \ln(c_0/c) + 74.61$

表 2 相对湿度对相关参数的影响

Table 2 Parameters of Wheeler' equation obtained at different relative humidities					
相对湿度/%	温度/℃	a_0 /mg·cm ⁻³	k_v /min ⁻¹	L_c /cm	t_b /min
4.3	16	41.10	304	2.27	42
17.6	16	42.26	295	2.34	42
40.6	16	41.01	286	2.41	39
63.2	16	42.40	293	2.36	42
86.9	16	40.30	285	2.42	40

由图 2 和表 2 可以看出,在不同的相对湿度下丙酮的穿透曲线基本重叠,穿透时间不随气流湿度的变化而变化. 由 Wheeler 方程计算可知,不同湿度条件下丙酮的动态饱和吸附容量 a_0 基本保持不变,随着气流湿度的提高,动态吸附速率常数 k_v 略微有所降低,临界层厚度 L_c 略微增加,但影响都不明显.

实验用蜂窝状 ZSM-5 型分子筛是利用高硅铝比的 ZSM-5 型分子筛原粉成型的,原粉本身具有良好的疏水性能,成型后又经过了疏水改性处理,因此该材料具有非常好的疏水能力,在丙酮与水分的竞争吸附过程中水分对丙酮的吸附能力影响不大,因此该材料可以在高湿度情况下用于含 VOCs 废气的治理.

2.3 丙酮初始浓度对蜂窝状 ZSM-5 型分子筛吸附性能的影响

控制气流相对湿度为 80%,气流比速为 0.2 L·(cm²·min)⁻¹,丙酮初始浓度 c_0 分别控制为 3、6、9 和 12 mg·L⁻¹,其它实验条件同 2.2 节. 测得床层穿透曲线如图 3 所示,回归方程见表 3,相关参数见表 4.

表 3 不同初始浓度下的 Wheeler 回归方程

Table 3 Wheeler's equations obtained at different acetone initial concentrations		
初始浓度 /mg·L ⁻¹	相关系数(R)	回归方程
3	0.990 6	$t_b = -38.25 \ln(c_0/c) + 254.46$
6	0.985 6	$t_b = -23.68 \ln(c_0/c) + 151.46$
9	0.991 9	$t_b = -23.47 \ln(c_0/c) + 148.36$
12	0.992 8	$t_b = -17.69 \ln(c_0/c) + 111.06$

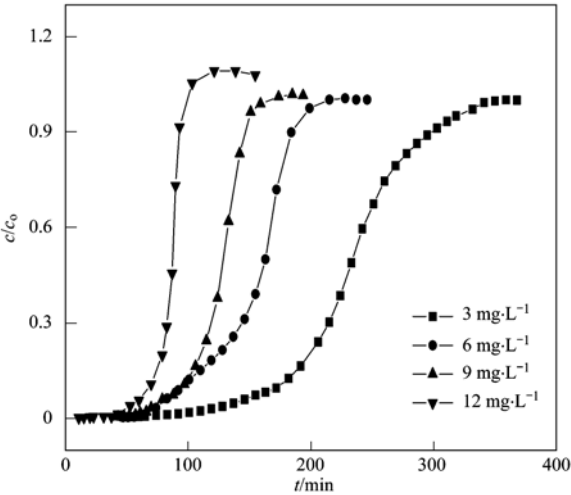


图 3 丙酮初始浓度对穿透曲线的影响

Fig. 3 Effect of acetone initial concentration on breakthrough curves

表 4 丙酮初始浓度对相关参数的影响

Table 4 Parameters of Wheeler's equation obtained at different acetone initial concentrations					
初始浓度 /mg·L ⁻¹	温度 /℃	a_0 /mg·cm ⁻³	k_v /min ⁻¹	L_c /cm	t_b /min
3	16	30.54	266	1.73	166
6	16	36.35	256	2.42	78
9	16	53.41	253	2.71	68
12	16	53.31	251	2.91	46

从穿透曲线可以看出,随着初始浓度的提高,吸附曲线向左移动,并逐渐变得陡峭,穿透时间逐渐降低. 实验中设定床层的穿透时间 t_b 为最低实验浓度 3 mg·L⁻¹ 的 10%,即 0.3 mg·L⁻¹. 当初始浓度由 3 mg·L⁻¹ 提高到 12 mg·L⁻¹ 时,穿透时间由 166 min 减少到 46 min.

通过 Wheeler 方程计算,当丙酮初始浓度 c_0 由 3 mg·L⁻¹ 提高到 9 mg·L⁻¹ 时,饱和吸附容量由 30.54 mg·cm⁻³ 提高到 53.41 mg·cm⁻³,但当 c_0 继续提高到 12 mg·L⁻¹ 时, a_0 不再提高,较 9 mg·L⁻¹ 时基本保持不变. 说明在其它条件不变的条件下,当浓度提高到 9 mg·L⁻¹ 时,该材料已经达到了其最大的吸附能力,即使丙酮浓度继续提高,其动态饱和吸附容量也不会再有所提高.

吸附速率常数 k_v 是和吸附剂及吸附质的性质相关的常数,与吸附过程中吸附质的浓度无关. 由表 4 的计算结果可以看出,随着丙酮浓度的升高,吸附速率常数 k_v 略微降低,变化幅度不大,可以看作是一个常数. 床层的临界层厚度受实验温度、气流比速和气体浓度的影响. 在温度和气流比速一定的条件下,气体浓度提高,临界层厚度增加^[13]. 当丙

酮浓度由 $3\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 提高到 $12\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 临界层厚度明显增加, 以穿透浓度 $0.3\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 计算的临界层厚度由 1.73 cm 增加到 2.91 cm . 此外, 临界层厚度还会受到吸附剂和吸附质接触面积的影响. 对于蜂窝状吸附材料, 由于具有均匀分布的直通道, 虽然床层阻力很低, 但和同类型的颗粒状的吸附材料相比, 吸附剂和吸附质之间的接触面积小, 临界层厚度大. 但对于低浓度、大流量的废气净化, 该材料由于床层阻力低, 在实际应用上具有明显的优势.

以上的结果表明, 在处理较低浓度的丙酮废气时 (低于 $9\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), 该材料对丙酮的动态饱和吸附容量随浓度的提高而增加, 但由于其吸附能力的限制, 在处理高浓度的丙酮废气时 (超过 $9\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 其动态饱和吸附容量维持在一定的水平上不再增加, 在实验条件下该材料对丙酮的吸附能力在 $9\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右达到极限.

2.4 气流比速对蜂窝状 ZSM-5 型分子筛吸附丙酮性能的影响

控制丙酮初始浓度 c_0 为 $9\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 气流比速分别为 0.2 、 0.3 和 $0.4\text{ L}\cdot(\text{cm}^2\cdot\text{min})^{-1}$, 其他实验条件如 2.2 节. 测得的床层穿透曲线如图 4 所示, 回归方程见表 5, 相关参数见表 6.

由图 4 可以看出, 随着气流比速提高, 穿透曲线向左移动, 穿透时间明显减小. 当气流比速从 $0.2\text{ L}\cdot(\text{cm}^2\cdot\text{min})^{-1}$ 增加到 $0.4\text{ L}\cdot(\text{cm}^2\cdot\text{min})^{-1}$ 时, 穿透时间从 97 min 减少为 35 min , 减少了 63.9% .

在初浓度一定的条件下, 气流比速的提高使得外扩散的传质阻力显著降低^[14], 因而其总的传质速率常数 k_v 显著增加. 当气流比速由从 $0.2\text{ L}\cdot(\text{cm}^2\cdot\text{min})^{-1}$ 增加到 $0.4\text{ L}\cdot(\text{cm}^2\cdot\text{min})^{-1}$ 时, k_v 由 253 min^{-1} 提高到 350 min^{-1} , 而临界层厚度由 1.82 cm 增加到 2.63 cm , 动态饱和吸附容量 a_0 基本不变. 在其他条件不变的情况下, 动态饱和吸附容量不随气流比速而变化. 虽然气流比速的增加使得吸附速率常数显著提高, 但由于气流比速增加后单位时间内经过床层的气体量增加, 临界层厚度 L_c 随比速的提高而增加, 穿透时间降低.

表 5 不同气流比速下的 Wheeler 回归方程

Table 5 Wheeler's equations obtained at different specific airflow velocities		
比速 $/\text{L}\cdot(\text{cm}^2\cdot\text{min})^{-1}$	相关系数(R)	回归方程
0.2	0.991 9	$t_b = -23.47 \ln(c_0/c) + 148.36$
0.3	0.993 5	$t_b = -19.78 \ln(c_0/c) + 98.38$
0.4	0.999 7	$t_b = -16.71 \ln(c_0/c) + 73.23$

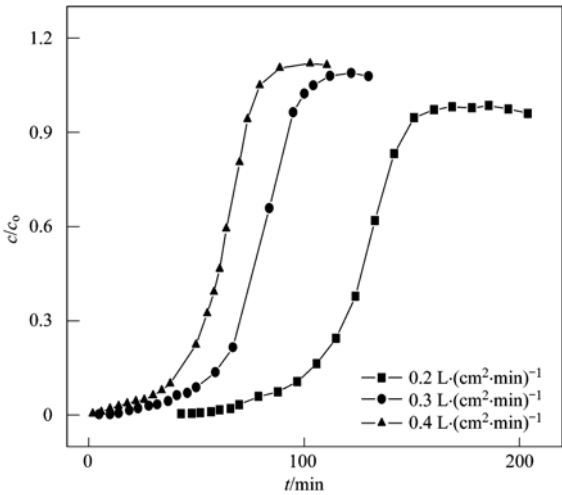


图 4 气流比速对丙酮穿透曲线的影响
Fig. 4 Effects of specific airflow velocities on breakthrough curves

表 6 气流比速对相关参数的影响

Table 6 Parameters of Wheeler's equation obtained at different specific airflow velocities					
比速 $/\text{L}\cdot(\text{cm}^2\cdot\text{min})^{-1}$	T $/^\circ\text{C}$	a_0 $/\text{mg}\cdot\text{cm}^{-3}$	k_v $/\text{min}^{-1}$	L_c $/\text{cm}$	t_b $/\text{min}$
0.2	16	53.41	253	1.82	97
0.3	16	53.12	298	2.31	52
0.4	16	52.72	350	2.63	35

2.5 双组分在蜂窝状 ZSM-5 型分子筛床层上的混合吸附行为

控制气流比速为 $0.2\text{ L}\cdot(\text{cm}^2\cdot\text{min})^{-1}$, 床层高度为 5 cm , 吸附温度为 16°C . 配制不同浓度的丙酮和丁酮双组分混合气体, 丙酮和丁酮配比 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 分别为: $7:7$ 、 $7:4$ 和 $4:9$. 双组分的竞争吸附曲线如图 6 所示, 各组分的透过浓度分别取为其初始浓度的 10% , 以此确定其透过时间. 利用 Wheeler 方程对丙酮和丁酮的穿透曲线分别进行回归处理, 计算各组分的动态饱和吸附容量 a_0 , 见表 7.

由图 5 可知, 在丙酮-丁酮组成的双组分体系中, 不同浓度条件下丙酮的穿透曲线均出现了明显的“驼峰”, 即一定的穿透时间内丙酮的出口浓度大于进口浓度, 是典型的双组分吸附过程曲线^[15]. 在吸附开始后的一段时间内, 丙酮和丁酮各自占据分子筛上的“活性位”, 此时二者均未穿透床层. 由于丁酮分子大于丙酮, 更容易被吸附, 随着吸附过程的进行, 丙酮首先穿透吸附剂床层, 即使丁酮浓度高于丙酮时丙酮的穿透时间也早于丁酮. 丙酮穿透后, 吸附继续进行, 丙酮出口浓度逐渐增大. 由于分子筛对丁酮的吸附能力高于丙酮, 先期床层中被吸附的丙酮会逐渐被丁酮置换出来, 表现为丙酮的透过

浓度迅速提高,甚至超过其进口浓度,丙酮的穿透曲线出现“驼峰”.表明后到达床层前端的丁酮置换了已占据吸附位的丙酮,但丁酮分子只能置换一部分丙酮分子,最终与丙酮分子达到吸附平衡.

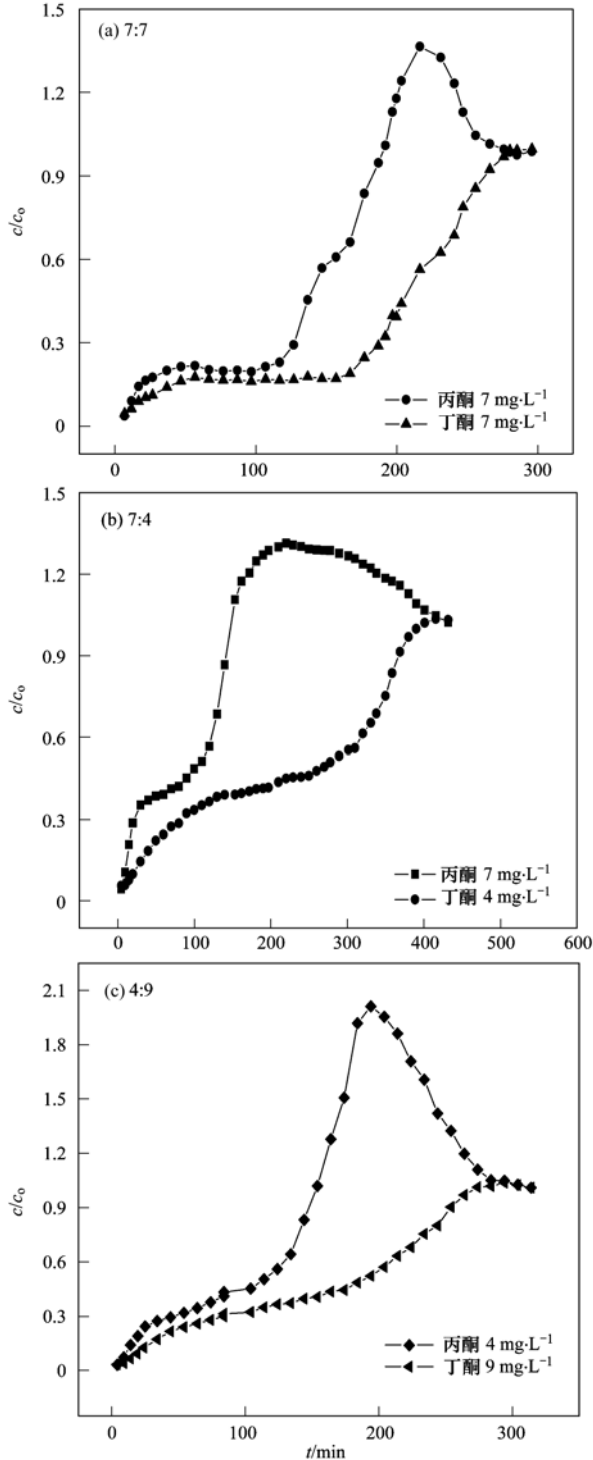


图 5 不同浓度条件下丙酮-丁酮双组分气体竞争吸附穿透曲线
Fig. 5 Breakthrough curves of the acetone-butanone binary system at various ratios

表 7 中给出了 3 组混合气体中各组分的穿透时间和利用 Wheeler 方程计算的各组分的动态饱和吸

附容量.虽然每组混合气体中丙酮和丁酮的配比不同,但丙酮的透过时间均比丁酮的透过时间短.在第一组数据中,丙酮和丁酮的浓度相同,但丙酮的动态饱和吸附容量明显低于丁酮的动态饱和吸附容量;在第二组数据中,虽然丙酮的浓度高于丁酮,但丙酮的动态饱和吸附容量亦明显低于丁酮的动态饱和吸附容量.以上结果说明所使用的吸附材料(蜂窝状分子筛)对丁酮的吸附能力要明显地高于对丙酮的吸附能力,可以用于丙酮和丁酮混合气体的吸附分离.

表 7 双组分丙酮-丁酮不同浓度比相关参数值

Table 7 Parameters of Wheeler's equation obtained at different acetone-butanone ratios

吸附质	c_0 /mg·L ⁻¹	t_b /min	a_0 /mg·cm ⁻³
1-丙酮	7	16	11.23
1-丁酮	7	22	21.39
2-丙酮	7	9	8.75
2-丁酮	4	22	12.92
3-丙酮	4	13	5.40
3-丁酮	9	22	22.03

3 结论

(1) 蜂窝状 ZSM-5 型分子筛是一种新型的吸附材料,利用高硅铝比的 ZSM-5 型分子筛原粉成型,具有非常好的疏水能力,气流相对湿度对丙酮的吸附能力影响不大,因此该材料可以用于高湿度条件下对有机化合物的吸附净化.

(2) 在低浓度范围内,该材料对丙酮的动态饱和吸附容量随丙酮浓度的提高而增加,但由于其吸附能力的限制,当丙酮浓度达到一定值(9 mg·L⁻¹左右)时其对丙酮的动态饱和吸附容量达到上限,维持在一定的水平上不再增加,因此该材料适合在较低浓度条件下对丙酮的吸附净化.

(3) 经过吸附床层的气流比速的提高可以使丙酮的吸附速率常数显著增加,但同时吸附剂床层的临界层厚度亦显著增加,致使丙酮的床层穿透时间显著减少.在进行吸附床层设计时应综合考虑气流比速和床层厚度对吸附过程的影响.

(4) 在丙酮和丁酮双组分体系中,由于丁酮分子量大于丙酮分子量,该材料对丁酮的吸附能力要明显地高于对丙酮的吸附能力,在对双组分的吸附过程中丙酮的穿透曲线出现明显的“驼峰”.因此,该材料可以用于丙酮和丁酮混合气体的吸附分离.

参考文献:

- [1] Yu F D, Luo L A, Grevillot G. Adsorption isotherms of VOCs onto an activated carbon monolith: Experimental measurement and correlation with different models[J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2002, **47**(3): 467-473.
- [2] Popescu M, Joly P J, Carré J, *et al.* Dynamical adsorption and temperature-programmed desorption of VOCs (toluene, butyl acetate and butanol) on activated carbons[J]. *Carbon*, 2003, **41**(4): 739-748.
- [3] Lillo-Ródenas M A, Fletcher A J, Thomas K M, *et al.* Competitive adsorption of a benzene-toluene mixture on activated carbons at low concentration[J]. *Carbon*, 2006, **44**(8): 1455-1463.
- [4] Fairén-Jiménez D, Carrasco-Marín F, Moreno-Castilla C. Adsorption of benzene, toluene, and xylenes on monolithic carbon aerogels from dry air flows[J]. *Langmuir*, 2007, **23**(20): 10095-10101.
- [5] Liu P, Long C, Li Q F, *et al.* Adsorption of trichloroethylene and benzene vapors onto hypercrosslinked polymeric resin[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **166**(1): 46-51.
- [6] 尹维东, 乔惠贤, 陈魁学, 等. 蜂窝状活性炭在大流量有机废气治理技术中的应用[J]. *环境科学研究*, 2000, **13**(5): 27-30.
- [7] 江熊. 大风量低浓度有机废气的净化方法[J]. *劳动保护*, 1985, (9): 17-18.
- [8] 王稚真, 卢晗锋, 张波, 等. 水蒸气对改性椰壳活性炭吸附 VOCs 的影响[J]. *环境工程学报*, 2010, **4**(11): 2566-2570.
- [9] 高华生, 汪大羣, 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.
- [10] Wheeler A. *Catalysis* (Edited by P. H. Emmett) [M]. New York: Reinhold, 1995, **2**: 105.
- [11] Jonas L A, Rehrmann J A. The rate of gas adsorption by activated carbon[J]. *Carbon*, 1974, **12**(2): 95-101.
- [12] 李立清, 唐琳, 高招, 等. 丙酮在活性炭固定床上的吸附穿透曲线数学模拟[J]. *湖南大学学报 (自然科学版)*, 2005, **32**(2): 81-84.
- [13] 陈理, 栾志强, 曹维良, 等. 泡沫活性炭的制备及其对丙酮的吸附性能研究[J]. *环境工程学报*, 2011, **5**(1): 235-240.
- [14] Lee S W, Park H J, Lee S H, *et al.* Comparison of adsorption characteristics according to polarity difference of acetone vapor and toluene vapor on silica-alumina fixed-bed reactor [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2008, **14**(1): 10-17.
- [15] 孙政. 活性炭对有机气体的选择性吸附研究[D]. 长沙: 中南大学, 2011.

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