

疏水性超高交联吸附树脂对氯代烃蒸气的固定床吸附特性研究

于伟华,刘鹏,龙超*,陶为华

(南京大学环境学院,污染控制与资源化研究国家重点实验室,南京 210046)

摘要:采用固定床吸附法研究了三氯乙烯(TCE)、1,2-二氯乙烷(DCE)和三氯甲烷(TCM)共3种氯代烃类蒸气在疏水性超高交联吸附树脂 LC-1 上的动态吸附行为。结果表明,TCE、DCE 和 TCM 蒸气的初始浓度、气体流速和吸附温度均会影响动态吸附过程。随着初始浓度、气体流速和吸附温度的增大,穿透时间变短,传质区长度增大,其中气体流速的影响最大;采用半经验数学模型 Yoon-Nelson 模型对吸附穿透实验数据进行拟合,拟合相关性系数 $R^2 \geq 0.994$ 。

关键词:氯代烃;疏水性超高交联吸附树脂;固定床吸附;传质区长度;穿透时间;Yoon-Nelson 模型

中图分类号:X701.7 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2011)09-2805-05

Fixed-bed Adsorption Characteristics of Chlorinated Hydrocarbon Vapors onto Hydrophobic Hypercrosslinked Polymeric Resin

YU Wei-hua, LIU Peng, LONG Chao, TAO Wei-hua

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210046, China)

Abstract: The dynamic adsorption of trichloroethylene (TCE), 1,2-dichloroethane (DCE) and trichloromethane (TCM) vapors onto hydrophobic hypercrosslinked polymeric resin (LC-1) were investigated using the fixed-bed adsorption method. The results indicated that the breakthrough time decreased and the height of mass transfer zone increased with the elevated initial concentration, gas flow rate and adsorption temperature. The gas flow rate had the most significant influence on breakthrough time and height of mass transfer zone among the three factors. In addition, a simple semi-empirical mathematic model developed by Yoon and Nelson was applied to investigate the breakthrough behavior, and all correlation coefficients R^2 were greater than 0.994.

Key words: chlorinated hydrocarbons (CHCs); hydrophobic hypercrosslinked polymeric resin; fixed-bed adsorption; height of mass transfer zone; breakthrough time; Yoon and Nelson model

石油、化工、机械制造、电子等行业排放大量含卤代烃的有机废气,不仅会对人体健康和生态系统造成持久性、积累性的影响,而且还会破坏臭氧层。活性炭吸附法^[1-11]已经被认为是一种十分有效的治理和回收挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs)的方法,但是在实际的操作中,活性炭具有自燃、强吸湿、机械强度差以及难脱附一些高沸点的有机物等问题,且在吸附氯代烃类化合物时由于表面催化作用生成盐酸会造成设备腐蚀^[12,13]。针对 VOCs 废气的吸附净化,本课题组以苯乙烯、4-叔丁基苯乙烯为混合单体,二乙烯苯为交联剂,通过悬浮聚合法合成出一种新型的超高交联吸附树脂(LC-1),该树脂具有的丰富微孔及高的表面疏水性能,对干、湿气体中三氯乙烯具有较优异的吸附性能^[14],LC-1 树脂是用于有机废气的处理和回收的一种具有潜在应用价值的新型吸附材料。

本研究选用三氯乙烯(TCE)、1,2-二氯乙烷(DCE)和三氯甲烷(TCM)作为目标污染物,LC-1

树脂为吸附剂开展固定床动态吸附实验。本研究的主要目标是采用 Yoon-Nelson 模型方程对穿透曲线进行拟合分析,定量研究 TCE、DCE 和 TCM 蒸气的初始浓度、气体流速、吸附温度对固定床吸附穿透时间和传质区长度的影响,阐明各种操作因素对动态吸附影响规律,以期为 LC-1 树脂在卤代烃气体控制中的应用提供重要参数。

1 材料与方 法

1.1 实验仪器和材料

1.1.1 实验仪器

SP-6890 型气相色谱仪(山东鲁南瑞虹化工仪器厂)、N2000 色谱工作站(浙大智达信息工程有限

收稿日期:2010-11-30;修订日期:2011-03-15

基金项目:江苏省自然科学基金项目(BK2009247);国家自然科学基金项目(51078180);南京大学污染与资源化国家重点实验室开放课题项目(PCRRF09014);江苏省“青蓝工程”项目

作者简介:于伟华(1985~),女,硕士研究生,主要研究方向为毒害有机污染物控制与资源化,E-mail: sioyuyuyu@126.com

* 通讯联系人,E-mail: clong@nju.edu.cn

公司)、气体质量流量控制器(北京七星华创电子股份有限公司)、精密型超级恒温槽(宁波天恒仪器厂)、精密电子分析天平 AL204(梅特勒-托利多仪器有限公司)

1.1.2 实验材料

疏水性超高交联吸附树脂 LC-1 于实验室合成,合成方法在文献[14]中已详细描述,其主要的孔结构参数见表1;TCM、DCE 和 TCE 均为分析纯(南京化学试剂一厂)。

表1 LC-1 树脂的孔结构参数^[14]

Table 1 Pore structure properties of the hydrophobic hypercrosslinked polymeric resin LC-1

吸附剂	S_{BET} /m ² ·g ⁻¹	S_{micro} /m ² ·g ⁻¹	V_t /mL·g ⁻¹	V_{micro} /mL·g ⁻¹
LC-1	820.6	684.2	0.512	0.405

1.2 实验方法

1.2.1 树脂的预处理

LC-1 树脂在使用前,依次用 5 倍于树脂床体积的 5% 的盐酸、去离子水、5% 的氢氧化钠、去离子水以 1 BV·h⁻¹ 的流量洗涤,最后用去离子水洗至中性。再在索氏提取器中用无水乙醇抽提 8 h,晾干后在温度 333 K、真空度 1 333 Pa 下真空干燥,保存在干燥器中备用。

1.2.2 固定床吸附实验装置

采用固定床吸附装置(图1)来研究动态吸附过程。装置由配气、吸附、恒温、检测 4 个部分组成。动态吸附实验流程如下:高纯氮气被分成两路,分别由质量流量控制器(MFC)精确控制高纯氮气流量,一路氮气通过装有氯代烃的溶剂瓶得到饱和蒸气,再与另一路氮气混合稀释。通过改变 2 路气体的体积比,得到不同浓度的氯代烃蒸气。通过缓冲装置的有机物蒸气进入装有 1.00 g 吸附剂的玻璃吸附柱($\phi 5.5 \text{ mm} \times 120 \text{ mm}$,120 mm 为树脂床层高度),吸附柱出口的有机蒸气浓度由气相色谱在线检测。

2 结果与分析

2.1 动态吸附穿透曲线的模拟

Yoon-Nelson 模型^[15](Y-N 模型)是一种相对简单地描述吸附穿透曲线的半经验方程,较其他的经验方程(Wheeler 模型^[16]、Mecklenburg 模型^[17])相比,不仅数学表达式更为简单,而且不需要更多的固定床和吸附质的详细参数,能对吸附穿透的全过程进行预测分析。Y-N 模型的方程表达式为:

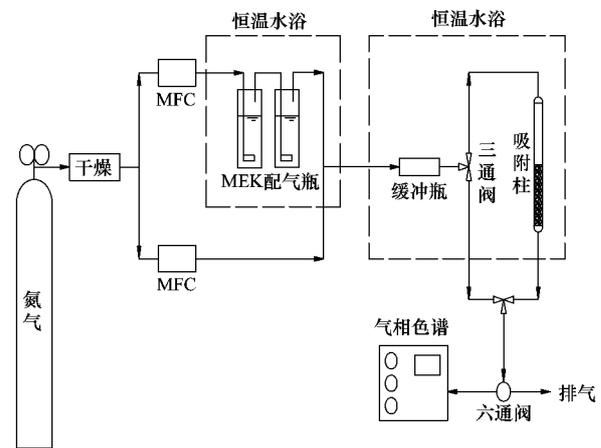


图1 固定床动态吸附实验装置示意

Fig. 1 Experimental apparatus for fixed-bed adsorption

$$t = \tau + \frac{1}{k} \ln \frac{c_0}{c_0 - c_t} \quad (1)$$

式中, t 为吸附时间, τ 为 50% 穿透时间, k 为吸附速率常数, c_0 为气体进柱浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), c_t 为 t 时刻由气相色谱检测的出气浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)。

图 2~4 为不同条件(初始浓度、气体流速、吸附温度)下 LC-1 树脂吸附 TCE、DCE 和 TCM 的穿透数据及采用 Y-N 方程拟合的穿透曲线。从图 2~4 可以看出,预测曲线与实验数据具有很好的吻合性,拟合相关系数 R^2 均大于 0.994,可见 Yoon-Nelson 模型能在各种吸附条件下对 LC-1 树脂吸附 TCE、DCE 和 TCM 的穿透曲线进行很好地预测,因此在下述动态吸附性能的穿透时间和传质区长度分析中采用 Y-N 的拟合方程进行计算。

2.2 固定床动态吸附实验

2.2.1 初始浓度对动态吸附效果的影响

穿透时间反映的是固定床出口吸附质浓度可检出时的吸附时间,是吸附操作的重要控制参数,而传质区长度反映的是吸附床层传质阻力的大小,传质区长度愈大,传质阻力愈大,床层利用率越小。因此,穿透时间和吸附传质区长度是评价吸附床层性能的重要参数,是可以将实验室获得的数据应用于规模化工业装置设计的所需参数,本研究中重点讨论各操作参数对穿透时间和吸附传质区长度的影响。

在本研究中以 $c_t/c_0 = 2\%$ 为穿透点;吸附床层的传质区长度 H_{MTZ} (height of mass transfer zone)^[18] 按式(2)计算:

$$H_{\text{MTZ}} = \frac{c_0 F}{X_{\text{EX}} \rho_0 A} (T_{\text{EX}} - T_{\text{BP}}) \quad (2)$$

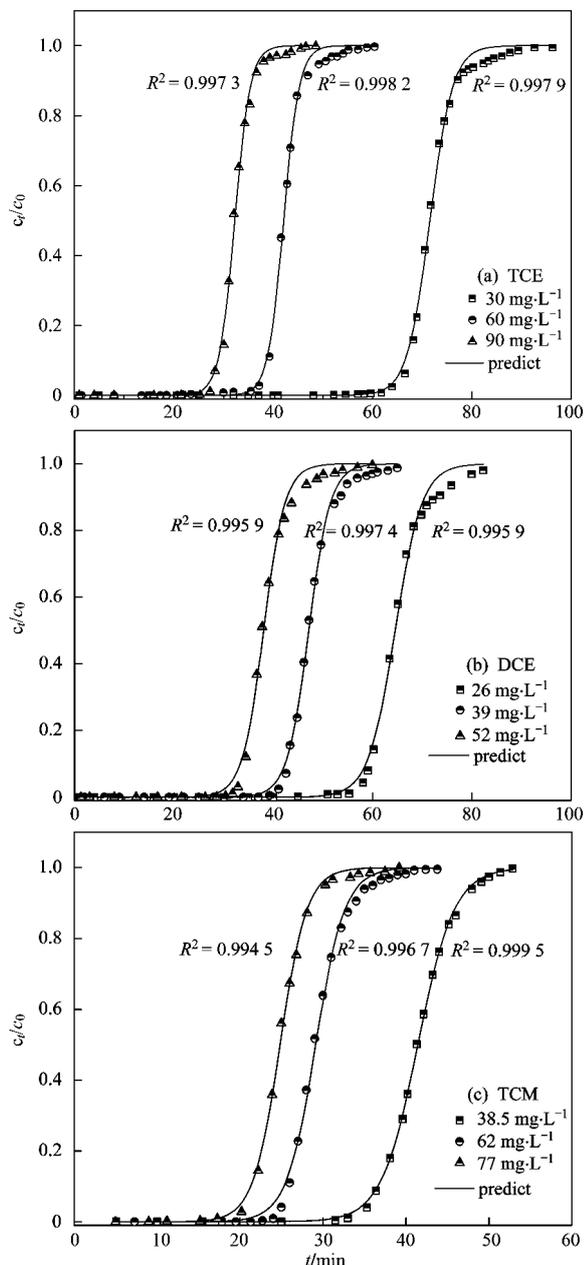


图2 不同初始浓度的 TCE、DCE 和 TCM 在 LC-1 树脂上的穿透曲线 (303 K ρ_0 12 $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)

Fig. 2 Breakthrough curves of TCE, DCE and TCM vapors onto LC-1 at various initial concentrations (303 K ρ_0 12 $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)

式中, F 为气体流量 ($\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$), X_{EX} 为单位饱和吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), 通过称量计算获得 ρ_0 为树脂堆积密度 ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$), A 为树脂床层的横截面积 (cm^2), T_{EX} 为饱和时间 (min), T_{BP} 为穿透时间 (min)。

由图2和表2的数据可知, 初始浓度对 LC-1 吸附 TCE、DCE 和 TCM 的穿透性能的影响表现出同一规律, 初始浓度增大使得穿透时间缩短, 传质区长度 H_{MTZ} 变长, 表现为穿透曲线随着初始浓度的增加

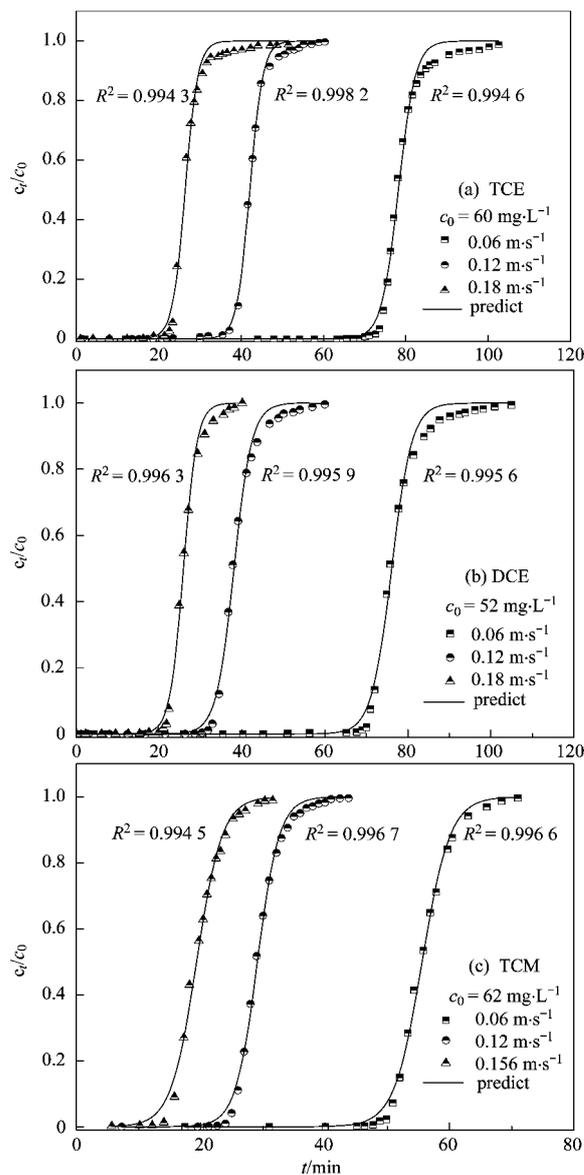


图3 不同气体流速的 TCE、DCE 和 TCM 在 LC-1 树脂上的穿透曲线 (303 K)

Fig. 3 Breakthrough curves of TCE, DCE and TCM vapors onto LC-1 at various gas flow rates (303 K)

而更为陡峭。从图2中也可知, 在实验范围的相同低浓度下, TCE 和 DCE 的穿透时间较长, 穿透曲线较 TCM 要更为陡峭, 具有更好的动力学吸附效果。

2.2.2 气体流速对动态吸附效果的影响

由图3和表2的数据可知, 3种氯代烃 TCE、DCE 和 TCM 的穿透时间随着气体流速的增大而减少, 传质区长度 H_{MTZ} 随气体流速的增大而变长。这主要是因为流速增大, 吸附质在吸附柱内的停留时间变短, 影响吸附质在树脂内部的扩散, 导致传质区延长, 吸附穿透点提前, 穿透吸附量变小, 处理效率降低。因此在实际 VOCs 的吸附处置中, 要根据需要

表 2 不同条件下 LC-1 树脂对 3 种氯代烃蒸气吸附的参数

Table 2 Selected parameters of TCE, DCE and TCM vapors onto LC-1 at various conditions

项目	吸附质								
	TCE			DCE			TCM		
初始浓度 / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	30	60	90	26	39	52	38.5	62	77
穿透时间 / min	62.6	36	26.2	54.1	38.7	29.7	32.8	22.3	18.5
传质区长度 / cm	2.55	2.87	3.84	3.33	3.67	4.43	4.25	4.77	5.18
气体流速 / $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	0.06	0.12	0.18	0.06	0.12	0.18	0.06	0.12	0.16
穿透时间 / min	70.3	36	20.4	66.6	29.7	19.5	46.9	22.3	11.3
传质区长度 / cm	1.86	2.87	4.24	2.53	4.43	5.14	3.04	4.77	7.28
吸附温度 / K	303	318	333	303	318	333	303	318	333
穿透时间 / min	51.3	37.3	27.4	38.7	27.1	20.8	32.8	23.9	16.8
传质区长度 / cm	2.06	2.11	2.78	3.66	4.00	4.23	4.26	5.08	6.75

设计合适的气体流速.

2.2.3 吸附温度对吸附效果的影响

由图 4 和表 2 可知, 3 种氯代烃的穿透时间随吸附温度增加而变短, 传质区长度 H_{MTZ} 随吸附温度的增加而变长. 吸附温度的升高虽可以提高吸附质的扩散速率, 但是 3 种氯代烃在 LC-1 树脂的吸附主要是物理吸附, 升高温度使吸附量降低, 因而导致随着温度的增加穿透时间变短, 传质区长度变长, 床层利用率降低.

2.3 初始浓度、气体流速和吸附温度对传质区长度影响的比较

由上述分析可知, 初始浓度、气体流速和吸附温度皆对穿透时间和传质区长度有一定的影响. 为考察各因素对吸附穿透特性影响程度的大小, 根据表 2 的数据分别计算穿透时间和传质区长度随各因素变化 (Δx) 的相应平均变化率绝对值 ($|\Delta y / \Delta x|$). 由表 3 可知, 对任一吸附质, 穿透时间和传质区长度的平均变化率绝对值 ($|\Delta y / \Delta x|$) 皆遵循同一大小次序: 气体流速 > 吸附温度 \approx 初始浓度. 也即是说, 初

表 3 初始浓度、气体流速和吸附温度对穿透时间及传质区长度的影响比较

Table 3 Initial concentration, gas flow rate and adsorption temperature on breakthrough time and height of mass transfer zone influenced comparison

吸附质	影响因素	平均变化率绝对值	
		穿透时间	传质区长度
TCE	初始浓度	0.606 7	0.019 1
	气体流速	415.83	35.365 7
	吸附温度	0.796 7	0.052 4
DCE	初始浓度	0.938 5	0.066 4
	气体流速	392.50	23.964 8
	吸附温度	0.596 7	0.071 2
TCM	初始浓度	0.378 1	0.047 8
	气体流速	374.83	39.134 7
	吸附温度	0.533 3	0.090 7

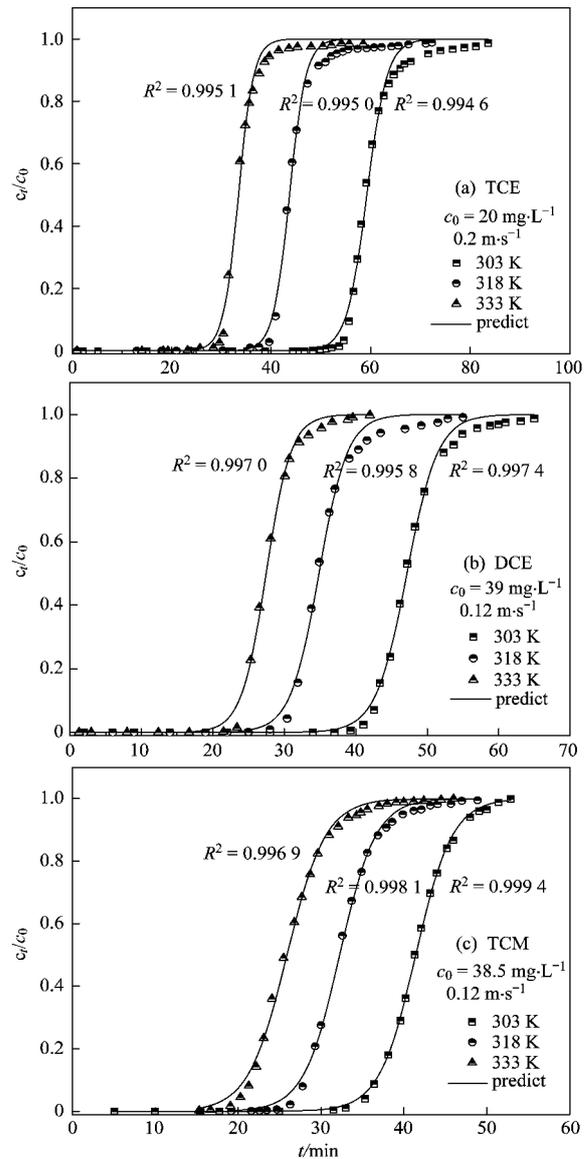


图 4 不同吸附温度下的 TCE、DCE 和 TCM 在 LC-1 树脂上的穿透曲线

Fig. 4 Breakthrough curves of TCE, DCE and TCM vapors onto LC-1 at various temperatures

始浓度、气体流速和吸附温度这 3 个操作因素中, 气体流速对穿透时间和传质区长度 H_{MTZ} 的影响最大, 为最敏感因素。

3 结论

(1) Yoon-Nelson 模型可有效地对 LC-1 树脂吸附 TCE、DCE 和 TCM 蒸气的穿透曲线进行拟合, 拟合相关性系数 $R^2 \geq 0.994$ 。

(2) TCE、DCE 和 TCM 蒸气的初始浓度、气体流速和吸附温度均会使动态吸附穿透时间缩短、吸附传质区长度增长, 其中气体流速的影响程度最大。

参考文献:

- [1] Huang Z H, Kang F Y, Liang K M, *et al.* Breakthrough of methylethylketone and benzene vapors in activated carbon fiber beds[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2003, **98**(1): 107-115.
- [2] Ruhl M J. Recover VOCs via adsorption on activated carbon[J]. *Chemical Engineering Progress*, 1993, **89**(7): 37-41.
- [3] Qi N, Appel W S, LeVan M D, *et al.* Adsorption dynamics of organic compounds and water vapor in activated carbon Beds[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2006, **45**(7): 2303-2314.
- [4] Park J W, Lee S S, Choi D K, *et al.* Adsorption equilibria of toluene, dichloromethane and trichloroethylene onto activated carbon fiber[J]. *Chemical Engineering Data*, 2002, **47**(4): 980-983.
- [5] Cosnier F, Celezard I A, Furdin G, *et al.* Influence of water on the dynamic adsorption of chlorinated VOCs on active carbon: Relative humidity of the gas phase versus pre-adsorbed water[J]. *Adsorption Science and Technology*, 2006, **24**(3): 215-228.
- [6] Chiang Y C, Chiang P C, Huang P C. Effects of pore structure and temperature on VOC adsorption on activated carbon[J]. *Carbon*, 2001, **39**(4): 523-534.
- [7] Takeuchi Y, Hino M, Yoshimura Y, *et al.* Removal of single component chlorinated hydrocarbon vapor by activated carbon of high surface area[J]. *Separation and Purification Technology*, 1999, **15**(1): 79-90.
- [8] Seredycha M, Gierak A. Influence of water on adsorption of organic compounds from its aqueous solutions on surface of synthetic active carbons [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2004, **245**(1-3): 61-67.
- [9] Tsai J H, Chiang H M, Huang G Y, *et al.* Adsorption characteristics of acetone, chloroform and acetonitrile on sludge-derived adsorbent, commercial granular activated carbon and activated carbon fibers[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, **154**(1-3): 1183-1191.
- [10] Kaplan D, Nir I, Shmueli L. Effects of high relative humidity on the dynamic adsorption of dimethyl methylphosphonate (DMMP) on activated carbon[J]. *Carbon*, 2006, **44**(15): 3247-3254.
- [11] Kim P C, Zheng Y J, Agnihotri S. Adsorption equilibrium and kinetics of water vapor in carbon nanotubes and its comparison with activated carbon[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 2008, **47**(9): 3170-3178.
- [12] Miyake Y, Suzuki M. Removal of trichloroethylene from air stripping off-gas by adsorption on activated carbon fibre[J]. *Gas Separation and Purification*, 1993, **7**(4): 229-234.
- [13] Lee J W, Lee J W, Wang G S, *et al.* Adsorption of chlorinated volatile organic compounds on MCM-48 [J]. *Chemical Engineering Data*, 2003, **48**(2): 381-387.
- [14] Liu P, Long C, Qian H M, *et al.* Synthesis and application of a hydrophobic hypercrosslinked polymeric resin for removing VOCs from humid gas stream[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2009, **20**(4): 492-495.
- [15] Yoon Y H, Nelson J H. Application of Gas Adsorption Kinetics I: A Theoretical Model for Respirator Cartridge Service Life [J]. *American Industrial Hygiene Association Journal*, 1984, **45**(8): 509-516.
- [16] Wheeler A, Robell A J. Performance of fixed-bed catalytic reactors with poison in the feed[J]. *Journal of Catalysis*, 1969, **13**(3): 299-305.
- [17] Tsai W T, Chang C Y, Ho C Y, *et al.* Simplified description of adsorption Breakthrough curves of 1,1-Dichloro-1-fluoroethane (HCFC-141b) on activated carbon with temperature effect[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1999, **214**(2): 455-458.
- [18] 北川浩, 铃木谦一郎. 吸附的基础与设计[M]. 北京: 化学工业出版社, 1983. 172-173.