

文章编号:1673-9981(2010)04-0368-04

活性炭吸附技术对 VOCs 净化处理的研究进展*

余倩, 邓欣, 李俊, 李聪, 余林, 王运佳, 沈丽斯

(广东工业大学轻工化工学院, 广东 广州 510006)

摘要:介绍了 VOCs 的概况, 简述了各种治理方法, 包括热破坏法、吸附法、吸收法、光催化降解法、冷凝法和生物控制法。在此基础上, 以活性炭吸附为重点, 探究了活性炭吸附技术的应用和发展现状。

关键词:挥发性有机废气; 活性炭; 吸附

中图分类号: TQ426

文献标识码: A

挥发性有机废气 (Volatile Organic Compounds, VOCs) 是指空气中存在的, 在室温下蒸汽压大于 70.91 Pa, 沸点低于 260 °C 的挥发性有机物质。包括烷烃、VOCs 芳香烃、烯烃、醇类、醛类、酮类、卤代烃。VOCs 具有毒性、致癌性危害人体健康, 而且还能通过光化学反应产生光化学烟雾, 是空气污染的主要污染物之一^[1]。

1 VOCs 的净化处理技术

目前, 对 VOCs 的治理方法主要有热破坏法、吸附法、吸收法、光催化剂降解法、冷凝法和生物控制等方法。

1.1 热破坏法

热破坏法分为直接火焰燃烧法和催化燃烧法。虽然直接火焰燃烧法对 VOCs 的去除率可达 99%, 但由于在大多数情况下, VOCs 的浓度较低, 通量较大, 在没有辅助燃料时不足以燃烧, 实用意义不大。

催化燃烧法适合处理量大、浓度低的有机废气。催化燃烧能耗低、效率高, 转化率在 95% 以上, 不易生成高温下的二次污染物如二噁英、氮氧化物等^[2]。催化燃烧的关键是研发起燃点低、催化活性高、稳定价廉的催化剂。目前, 国内外已有不少学者对它展开

了研究工作^[3-5]。Kim 等人研究了 Pt, Pd 的原子比例对 Pt-Pd/ γ -Al₂O₃ 催化剂活性和稳定性的影响, 发现恰当的 Pt-Pd 原子比例可以促进 Pt 和 Pd 的协同作用, 提高催化剂的活性和稳定性。国内学者余凤江等人采用共沉淀法制备了 Cu-Mn-Ce-Zr 复合氧化物催化剂, 考察了对苯燃烧的催化活性, 结果表明, 该催化剂具有优良的催化活性, 完全转化温度只有 182 °C。

1.2 吸附法

吸附法具有效率高、净化彻底、易于推广实用、环境效益和经济效益良好等优点。目前最成熟的吸附系统是 1977~1979 年在日本开发成功的蜂窝轮吸附。经过多年的改善, 蜂窝状吸附轮的性能得到了不断的提高。Mitsuma Y 等人提出的制造蜂窝轮新方法^[6], 能够使 VOCs 的去除率高达 90%~95%。

吸附法处理废气的关键是吸附剂。常用的有活性炭、活性氧化铝、硅胶、人工沸石等。另外, 据张洪林等人的研究, 炉灰渣也可以作为吸附材料^[7]。由于吸附剂容易失效, 频繁更换所导致的高额费用是限制吸附法推广应用的瓶颈。

1.3 吸收法

采用吸收法治理气态污染物在无机污染物治理中得到了广泛的应用。但对于有机废气, 由于其水溶

收稿日期: 2010-10-09

* 基金项目: 广东省自然科学基金重点项目 (10251009001000003); 中法“蔡元培”交流合作项目 (留金欧 2010-6050); 广州市科技项目 (2010Z1-E061)

作者简介: 余倩 (1964—), 女, 湖南人, 教授, 博士。

性一般不好,因而应用不太普遍。目前吸收有机气体的主要吸收剂是油类物质,但也有人另辟新径。日本的上殊勇等人根据环糊精对有机卤化物亲和力极强的特性,以环糊精的水溶液作为吸收剂对含有机卤化物的有机废气进行吸收。这种吸收剂具有无毒无污染,捕集后解吸率高,可反复使用的优点。

1.4 光催化降解法

1972年日本的 Fujishima 和 Honda 发现 TiO_2 单晶电极分解水,标志着纳米半导体多相光催化新时代的开始。国外通常采用 TiO_2 粉末作为光催化剂降解苯系物。美国 KSE 公司开发出一种专利催化吸附剂,通过光催化氧化处理 VOCs。刘亚兰等人将纳米 TiO_2 与活性炭纤维复合,用来降解甲醛,进一步提高了净化效率^[6]。利用 TiO_2 作为光催化剂净化空气的技术在国外已逐渐成熟,但国内的研究较少,近几年在做初步实验研究和动力学探讨。

1.5 冷凝法

利用 VOCs 在不同温度和压力下具有不同的饱和蒸气压的性质,采用降低系统温度或提高压力,使 VOCs 从废气中分离。实验表明,冷凝法对沸点在 60°C 以下的 VOCs 的去除率为 $80\%\sim 90\%$ 。此法适用于 VOCs 浓度大于 5% 的情况,对 VOCs 浓度太低的废气处理效果不理想。

1.6 生物控制法

生物控制法是近年来发展起来的空气污染控制技术,其实质是附着在生物填料介质上的微生物在适宜的环境条件下,利用废气中的污染物作为碳源和能源,维持其生命活动,并将它们分解为 CO_2 和 H_2O 等无害无机物的过程,目前在发达国家已是成熟的工艺,是处理含 VOCs 废气的首选技术。在国内,生物控制法的优越性也日益被人们所认识。浙江大学采用自主研发的新型复合生物滤塔,耦合净化处理某制药厂含 H_2S ($166.0\sim 891.5\text{ mg/m}^3$) 和挥发性 VOCs ($100.0\sim 1051.1\text{ mg/m}^3$) 的混合废气^[9]。由于复合生物滤塔同时具备了生物滴滤塔(BTF)和生物过滤塔(BF)的优点,在处理含 H_2S 和 VOCs 混合废气时具有高效、节能、低耗等明显优势。

2 活性炭吸附 VOCs

活性炭的炭粒中有细小的孔——毛细管。这种

毛细管具有很强的吸附能力,由于炭粒的表面积很大,所以能与气体充分接触,当这些气体进入毛细管就很容易被吸附,起净化气体作用。活性炭吸附多为物理吸附,过程可逆。当吸附达到饱和后可用热空气或水蒸气脱附,实现活性炭的循环使用。

在实际应用中需根据被吸附分子的大小选择不同孔径的活性炭。吸附过程常采用两个吸附器,当一个进行吸附时,另一个进行脱附,以保证吸附过程的连续^[10]。活性炭吸附法最适合处理浓度为 $(300\sim 5000)\times 10^{-6}$ 的有机废气,但是也有一定的使用限制。部分含酮、醛、脂等高活性物质会与活性炭反应,使得活性炭炭孔堵塞而无法使用。此外,活性炭容易饱和,导致吸附效率低,频繁更换导致的费用增加也限制了它的推广应用。为了克服上述缺点,人们正在寻找行之有效的活性炭表面改性方法。

2.1 改性活性炭

常用的改性方法有氧化、还原及负载杂原子和化合物等。

氧化改性法使用 HNO_3 , H_2SO_4 , HCl , HClO , HF , H_2O_2 和 O_3 等强氧化剂处理活性炭表面,提高酸性基团的含量。华东理工大学研究所对蜂窝状活性炭的吸附性能进行了改性研究。研究结果表明,活性炭经盐酸处理后可以提高活性,延长穿透时间。这是因为酸可以去除活性炭中无吸附能力的灰分。但酸的浓度不能太高,否则会破坏活性炭的部分微孔结构,造成吸附性能下降^[11]。Chiang 等人对活性炭进行臭氧氧化后,测定活性炭的比表面积从 $(783\pm 51)\text{ m}^2/\text{g}$ 增加到 $(851\pm 25)\text{ m}^2/\text{g}$ 。

还原改性是对活性炭用 H_2 和 N_2 进行高温处理或氨水浸渍,提高活性炭表面碱性基团的含量。如高尚愚采用还原法对活性炭进行改性,增强了其对苯酚的吸附能力。

负载杂原子及化合物则是通过液相沉积的方法在活性炭表面引入特定杂原子和化合物,增强活性炭的吸附性能。Chiang 采用 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 处理活性炭,增加了活性炭对醋酸的吸附容量。

为了达到特定的吸附目的,人们还研究出了其它的改性方法。如针对高湿度应用条件,可将活性炭改性为表面疏水。日本的 Nakanishi Yoichiro 将活性炭用三甲基氯硅烷汽化处理一定时间后,再撤离气氛,然后在真空下加热活性炭,就可制得表面疏水

的活性炭。名古屋大学的 KATANI MASANOBU 等人为了提高活性炭在低温条件下的化学活性,在 678~873 K 的温度下,加入 NaOH 和 KOH(与活性炭的重量比为 1~4),然后再用浓度为 1~13 mol/L 的硝酸处理 12~24 h,最后用水清洗、干燥,获得了在低温条件下具有较高活性的活性炭。为了提高对 SO₂ 的吸附容量,大连理工大学对活性炭进行了改性制备。首先对活性炭进行预处理:将杏仁壳活性炭用蒸馏水煮沸 1 h,再于 90 °C 下真空干燥 3 h。按照等体积浸渍法(1 mL 的溶液对应 1 g 活性炭)将一定量的质量分数分别为 2%,5%,8%,10% 和 12% 的改性试剂担载到活性炭上,在 110 °C 下烘 4 h。结果表明,将 Na₂CO₃, NaHCO₃, NaOH 和 K₂CO₃ 担载到活性炭上均能有效地提高活性炭的硫容量,其中 $w(\text{Na}_2\text{CO}_3)=10\%$ 的改性活性炭的硫容量最大。扶江、张远等人采用浸渍改性活性炭对 SO₂ 废气脱硫进行实验研究,结果表明:分别经过 KI, Zn(NO₃)₂, HNO₃ 改性的活性炭的吸附效果较好^[12]。荣海琴等人认为热处理可以脱除活性炭表面的杂原子而在表面留下许多活性位,从而提高吸附容量,实验结果表明,适合的热处理温度为 500 °C。

2.2 活性炭纤维

活性炭纤维是 20 世纪 70 年代发展起来的一种新型、高效、多功能的纤维状吸附材料^[13],它具有大量分布的狭窄和均匀的微孔及巨大的比表面积,对有机物的吸附容量大,吸附效率高,且吸脱附速度快,再生容易,并耐热、耐酸、耐碱,适应性强,导电性和化学稳定性好,且可加工成任何形状,具有广阔的应用前景^[14]。

纤维状活性炭是由各种高分子纤维,如纤维素系、丙烯晴系、酚醛系纤维、沥青系、聚乙烯醇系经碳化、赋活处理而制成。所得活性炭纤维的比表面积为 1000~3000 m²/g,单位质量所含细孔体积为 0.6~1.9 cm³/g,孔径均一,大部分为适合气体吸附的 0.002 μm 的小孔,因此具有更有效的比表面。活性炭纤维的孔道比普通活性炭的短,使吸附脱附的速率提高^[15]。据文献记载,活性炭纤维的吸附脱附能力为一般粒状、粉末状活性炭的 400 倍以上。许多工程实践都证明,活性炭纤维对有机废气的吸附可达 92%~98%,而且使用寿命长,在同等条件下,其寿命是普通颗粒活性炭的 3~4 倍,使设备的年均使用费用大大降低。

日本在 1993 年就申请了合成纤维状活性炭的专利,其中酚醛系活性炭纤维制法是:将酚类和醛类化合物在酸性催化剂作用下反应生成可溶可熔酚醛树脂,纺丝制成尚未硬化的酚醛树脂纤维,在酸性催化剂作用下与甲醛作硬化处理,然后在 1100~1200 °C 下炭化、活化即可制成高性能活性炭纤维。其中炭化条件直接影响到产品的产率和性能,随炭化温度的升高,表面积增大而平均孔径则有所下降。活化反应是使活性炭纤维生成丰富的微孔及形成含氧官能团的主要过程,活化温度对活性炭纤维的性能影响较大,可通过选择合适的前驱体、活化剂、反应条件等来调整孔的结构和比表面的大小。

P Navarri 等人利用碳纤维材料对二甲苯和乙酸乙酯进行吸附处理,着重研究了不同碳纤维、纤维层数、不同气体以及气体浓度间的关系对吸附效果的影响,取得了一定的成果。孙彤等人用活性炭纤维作为吸附材料,以恒温恒压的空气作载气,考察了温度、气体流速、气体浓度 3 个因素对吸附量的影响。结果表明,温度对活性炭纤维的平衡吸附量的影响最大,随着温度的升高,活性炭纤维对醋酸丁酯的平衡吸附量下降。

对活性炭纤维进行改性,可满足对特定物质的高效吸附转化^[8]。由于炭的表面原子呈不饱和结构,有其独特的表面化学性能。活性炭纤维在微晶状态下,当温度一定时易于发生氧化反应,使得表面结合羧基、卤素、氮元素等。为了克服高湿度天气的影响,可以通过 900 °C 高温处理来减少活性炭纤维表面的亲水基,提高吸附 VOCs 的能力。目前,活性炭纤维虽然价格较高,制备工艺还不成熟,但随着研究的深入,活性炭纤维的工艺条件可以得到进一步的完善,从而使它发挥更大的作用。

3 结 语

挥发性有机废气已经越来越严重地影响着人类的生存环境,废气治理的问题已经刻不容缓。相信经过人们的不断努力,日后将会研究出更加先进合理的治理方法。正如美国国家环境保护署(EPA)所指出的,活性炭吸附是去除 VOCs“可采用的最好技术”。活性炭作为一种具有强大潜力的吸附剂,经过人们的深入研究,必将在 VOCs 治理方面发挥更大的作用。

参考文献:

- [1] 黎维彬, 龚浩. 催化燃烧去除 VOCs 污染物的最新进展[J]. 物理化学学报. 2010(4): 885-894.
- [2] KITTRELL J R, QUINLAN C W, ELDRIDGE J W, et al. Direct catalytic oxidation of halogenated hydrocarbons [J]. Waste Manage Ass-Soc, 1991, 41 (8): 1129-1133.
- [3] 岳雷, 赵雷洪, 滕波涛, 等. Pd/CeO₂. 8ZrO₂. 15La₂O₃ 整体催化剂甲苯催化燃烧性能的研究[J]. 中国稀土学报. 2009(3): 327-333.
- [4] BARBERO B P, COSTA-ALMEIDA L, SANZ O, et al. Washcoating of metallic monoliths with a MnCu catalyst for catalytic combustion of volatile organic compounds[J]. Chemical Engineering Journal. 2008, 139 (2): 430-435.
- [5] MORALES M A R, BARBERO B P, LOPEZ T, et al. Evaluation and characterization of Mn-Cu mixed oxide catalysts supported on TiO₂ and ZrO₂ for ethanol total oxidation[J]. Fuel, 2009, 88(11): 2122-2129.
- [6] MITSUMA Y, KUMA T, YAMAUCHI H, et al. Advanced honeycomb adsorbent and scaling-up technique for thermal swing adsorptive VOC concentrators [J]. Kagaku Kogaku Ronbunshu, 1998, 24(2): 248-253.
- [7] 吴德礼, 朱申红. 新型吸附剂的发展与应用[J]. 矿产综合利用, 2002(1): 36-40.
- [8] 刘亚兰, 潘珠玉. 纳米 TiO₂ 与活性炭纤维复合降解空气中甲醛[J]. 林业科技, 2009, 134(11): 42-45.
- [9] 於建明, 沙昊雷. 复合生物滤塔耦合处理含 H₂S 和 VOCs 废气研究[J]. 浙江工业大学学报, 2008, 36(3): 254-259.
- [10] 闫勇. 有机废气中挥发性有机物的净化回收技术[J]. 化工进展, 1996(5): 26-28.
- [11] 李婕, 姜宁. 挥发性有机物(VOCs)活性炭吸附回收技术综述[J]. 四川环境, 2007, 126(16): 101-105.
- [12] 扶江, 张远. 改性活性炭吸附 SO₂ 的试验研究[J]. 贵阳学院学报, 2008, 3(1): 35-38.
- [13] 徐越群, 赵秀丽. 活性炭吸附技术及其在水处理中的应用[J]. 石家庄铁路职业技术学院学报, 2010, 9(1): 48-50.
- [14] 李守信, 金平, 张文智, 等. 采用活性炭纤维吸附装置回收 VOC 的优点分析[J]. 化工环保, 2004, 24: 274-276.
- [15] 杨芬, 刘品华. 活性炭纤维在挥发性有机废气处理中的应用[J]. 曲靖师范学院学报, 2003, 22(6): 43-46.

Application of activated carbon adsorption technology in VOCs purification technology

YU Qian, DENG Xin, LI Jun, LI Cong, YU Lin, WANG Yun-jia, SHEN Li-si

(Institute of Chemical Technology, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: With the volatile organic compounds (VOCs) concept as the starting point, this article presented an overview of VOCs, focuses on a variety of treatment methods, including thermal destruction method, absorbing, adsorption, photocatalytic degradation, condensation and bio-control method. On this basis, focusing on activated carbon adsorption, the application and development of activated carbon adsorption technology were explored.

Key words: VOCs; activated carbon; adsorb