

文章编号: 2095—0411 (2013) 03 - 0037 - 04

微波加热再生活性炭的实验研究^{*}

蔡道飞, 黄维秋, 张 琳, 杨 光, 吴宏章

(常州大学 江苏省油气储运重点实验室, 江苏 常州 213016)

摘要: 吸附法油气回收技术中, 吸附剂的再生是一个难点和研究重点。微波加热作为一种新的再生技术, 受到人们日益的重视。实验考察了微波功率和活性炭微孔结构对活性炭升温的影响。结果表明: 微波功率和活性炭的温升成正相关, 而且孔容越小的活性炭, 升温速率越快、温度越高。然后利用正交试验方法, 考察微波功率、辐照时间、活性炭量和氮气流量对吸附了汽油油气的富活性炭的再生率和损耗率的影响。得出各因素对两个指标的影响顺序为微波功率>辐照时间>活性炭量>氮气流量, 并得到最优方案为微波功率 300 W、辐照时间 240 s、活性炭量 4 g、氮气流量 0.9 L/min。

关键词: 油气回收; 吸附; 活性炭; 热效应; 微波加热解吸; 正交试验

中图分类号: TE 85; X 74

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.2095—0411.2013.03.010

Experimental Research on Regeneration of Activated Carbon by Microwave Heating

CAI Dao-fei, HUANG Wei-qiu, ZHANG Lin, YANG Guang, WU Hong-zhang

(Jiangsu Key Laboratory of Oil & Gas Storage and Transportation Technology, Changzhou University, Changzhou 213016, China)

Abstract: The regeneration of absorbent is always the key and difficult point in the research and development of the oil vapor recovery technology by using absorption method. As a new regeneration method, the microwave radiation has been paid more and more attention. This paper is to find out the effects of microwave power and micropore structures of the activated carbon on heating behavior of activated carbon. The experimental research found a positive correlation between the microwave power and temperature rise of activated carbon. And the smaller the pore volume is, the faster the temperature rise rate and the higher the temperature is. Then the orthogonal experiment was conducted to find out the effects of microwave power, irradiation time, activated carbon quantity and nitrogen flow rate on regeneration rate and attrition rate of absorbed gasoline activated carbon, which followed the sequence from high to low: microwave power, irradiation time, activated carbon quantity and nitrogen flow rate. And the optimal solution is: microwave power 300 W, irradiation time 240 s, activated carbon quantity 4 g and nitrogen flow rate 0.9 L/min.

Key words: oil vapor recovery; absorption; activated carbon; heating effect; microwave heating desorption; orthogonal test

^{*} 收稿日期: 2012 - 12 - 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) (BE2011651)

作者简介: 蔡道飞 (1988—), 男, 江苏南京人, 研究生; 通讯联系人: 黄维秋。

石油,石化等行业,在生产、装卸、销售、使用汽油等轻质油品的过程中存在着严重的油气排放。随着《储油库大气污染物排放标准》等 3 个国家标准的颁布实施,国内对各种场合油气排放采取了更实质性的监督和治理,以满足健康、环保、节能、减排等方面的要求。吸附法油气回收技术比较成熟。目前,吸附剂再生工艺的研究及优化已成为研究重点之一^[1]。微波再生技术是一种新兴的加热解吸方法,具有高效、节能、均匀、有选择性、污染程度小的独特优势^[2-4],在含油废水的处理、石油污染土壤的修复^[5]、油气吸附剂的再生等方面日益得到重视,显示出了巨大的应用潜力和良好的发展前景,但目前这一技术主要还处于实验室研究阶段^[6-9]。本文利用正交试验方法,考察微波功率、辐照时间、活性炭量和氮气流量对吸附了汽油油气的活性炭^[10-12]的再生率和损耗率的影响。

1 实验材料与实验方法

1.1 实验仪器及材料

NJL09-3 型实验用微波炉(最高可调功率为 700W,可线性调节);TG-328A 电光分析天平(最小分度 0.1mg);AT4320 多路温度测试仪(最小分度 0.1℃);LZB-3WB 转子流量计(最小分度 0.01L/min);试管;氮气(99.9%);铝箔;活性炭(AC1、AC2、AC3)及 93 号汽油。

1.2 实验装置与方法

微波再生实验如图 1 所示。首先,将新鲜活性炭静态吸附 93 号汽油油气至饱和,然后将该活性炭放在玻璃容器中,塞上木塞,在氮气环境下解吸。解吸出的油气直接外排。将铝箔纸屏蔽后的热电偶放入活性炭中心,用来测量活性炭中心温度。通过称量活性炭的质量,得出活性炭的再生规律。

2 实验结果与分析

2.1 微波对新鲜活性炭热效应的实测

研究活性炭的升温规律有利于研究活性炭的加热解吸再生行为。因此,在活性炭解吸再生实验前,考察了微波功率和活性炭微孔结构对新鲜活性炭升温的影响。

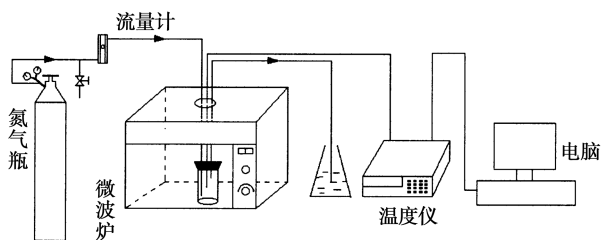


图 1 微波再生活性炭实验系统

Fig. 1 Experiment system of microwave regenerating of activated carbon

2.1.1 微波功率对活性炭温升的影响

称取 8g 预处理过的新鲜活性炭 AC1 并放入试管中,然后直接放在微波炉中加热。当微波功率分别设定为 100、200、300、400 和 500W;计算机读取温度时间间隔为 10s。微波功率对 AC1 的升温曲线如图 2 所示。

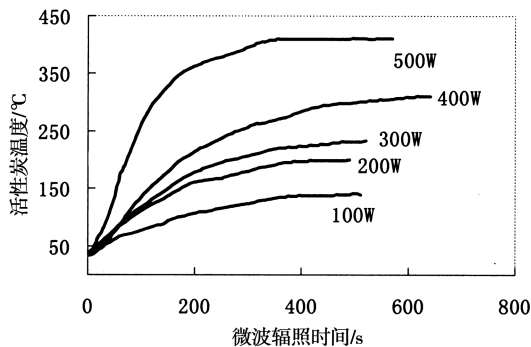


图 2 微波功率对活性炭(AC1)升温的影响

Fig. 2 The effect of microwave power on activated carbon (AC1) heating-up

从图 2 可以看出,其它实验条件不变时,随着微波功率的增大,活性炭所能达到的最高温度也在不断增加。不同功率下活性炭温度的变化趋势都是先增加后趋于稳定。开始时,温度随时间的变化呈现出快速增加的过程,之后则趋于稳定。

综上所述,活性炭的温度变化与微波功率成相关,并且在同一微波功率下,温度随着时间的增加而升高,并最终趋向稳定。微波功率既可用于调节温度高低,也可用来调节活性炭的升温速率。

从实验中可知,微波功率越大对活性炭的升温越有利,但是考虑到微波功率越大,在升温过程中所需的能量也就越大,从而损耗也就越大。所以在实际应用中,考虑到成本,在保证活性炭再生率的前提下,尽可能减少能耗。

2.1.2 活性炭的微孔结构对活性炭温升的影响

实验采用材质相同的 3 种活性炭(AC1、AC2 和 AC3),各称取 8g,在微波功率为 300W 下辐照,观察一定时间。活性炭微孔结构对活性炭升温

的影响曲线如图 3 所示。

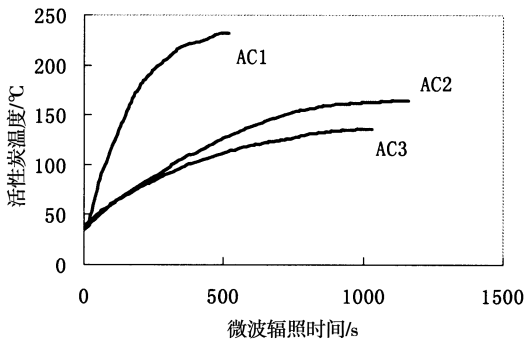


图 3 活性炭的孔结构对活性炭升温的影响曲线

Fig. 3 Influencing curve of micropore structures on activated carbon (AC1) heating - up

微波辐照时间为 0~300s 时，图 3 中活性炭 AC2 和 AC3 的温度曲线几乎重叠在一起，表现出相同的变化趋势，300s 后，活性炭 AC2 的温度走势高于活性炭 AC3。活性炭 AC1 从一开始就表现出一个快速增加的过程，达到稳定的时间也相对较短只有 520s，几乎是其它两种炭的一半。活性炭 AC2 和 AC3 温度稳定需时分别为 1 030s 和 1 160s。

经 ASAP2010C 比表面积及孔隙度分析仪测试，得活性炭 AC3 孔容为 1.07cm³/g，大于活性炭 AC2 的孔容 1.05cm³/g 和活性炭 AC1 的孔容 0.63cm³/g。活性炭的孔容越大，越利于散热，而孔容小的活性炭，热量容易在孔内积聚，在图 3 中表现为活性炭 AC1 的升温速度较快和升温时间较短。实际应用中，应选择一些孔容较小的活性炭，尽量提高升温速率，缩短升温时间。

2.2 微波再生正交试验的设计

2.2.1 正交试验因素水平的设定及试验结果

吸附剂的再生率是用于评估富吸附剂中吸附质被解吸出来的程度，即

$$Y = \frac{m_3 - m_4}{m_2 - m_1} \quad (1)$$

式中：Y—吸附剂的再生率，%； m_1 —吸附前吸附剂的质量，g； m_2 —吸附后吸附剂的质量，g； m_3 —再生前吸附剂的质量，g； m_4 —再生后吸附剂的质量，g。

损耗率是表征解吸后吸附剂质量的损失情况，即

$$X = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \quad (2)$$

式中：X—吸附剂的损耗率，%； m_1 —处理前吸附剂的质量，g； m_2 —相应实验条件处理后吸附剂的质量，g。

实验以活性炭量、氮气流量、微波辐照时间和微波功率为试验因素，以吸附汽油油气的活性炭的再生率和损耗率为指标，并按 L₉ (3⁴) 安排试验，因素水平的设定见表 1，试验结果见表 2。

表 1 微波正交试验因素水平表

Table 1 Table of microwave orthogonal test				
水	A	B	C	D
平	活性炭量/g	氮气流量/(L/min)	辐照时间/s	微波功率/W
1	4	0.3	120	100
2	8	0.6	180	200
3	12	0.9	240	300

表 2 L₉ (3⁴) 正交试验结果

Table 2 The orthogonal test results of L ₉ (3 ⁴)						
编号	A	B	C	D	再生率/%	损耗率/%
1	4	0.3	120	100	15.34	0.37
2	4	0.6	180	200	42.90	1.28
3	4	0.9	240	300	66.43	1.65
4	8	0.3	180	300	45.25	1.24
5	8	0.6	240	100	26.21	0.80
6	8	0.9	120	200	27.68	0.80
7	12	0.3	240	200	29.89	1.49
8	12	0.6	120	300	30.13	1.43
9	12	0.9	180	100	20.49	0.67

2.2.2 试验结果及分析

正交试验结果的直观分析见表 3。比较再生率和损耗率的极差 R，可得出 4 个因素对两个指标的影响从大到小的顺序依次为微波功率>辐照时间>活性炭量>氮气流量。若只以活性炭的再生率和损耗率作为衡量指标。损耗率低的最佳组合为微波功率 100W、辐照时间 120s、活性炭量 4g、氮气流量 0.3L/min。最佳再生工艺条件为微波功率 300W、辐照时间 240s、活性炭量 4g、氮气流量 0.9L/min。

由于试验结果存在波动，需要用方差分析法对因素的显著性进行分析，从而弄清楚波动的原因，即是由误差引起的还是由因素的水平不同而引起的。表 4 和表 5 是活性炭再生率方差分析及活性炭损耗率方差分析表，自由度均为 2，较显著。由表 4 及表 5 可以看出，除因素 D 对两个指标有较显著的影响外，其余都无显著影响。因此在设计试验方案时，因素 D 的取值应慎重考虑。

表 3 L₉ (3⁴) 正交试验的直观分析
Table 3 Visual analysis of the orthogonal test results

项目	水平	A		B		C		D	
		K _A	K _A	K _B	K _B	K _C	K _C	K _D	K _D
再生率计算结果	1	124.67	41.56	90.48	30.16	73.15	24.38	62.04	20.68
	2	99.14	33.05	99.24	33.08	108.64	36.21	100.47	33.49
	3	80.51	26.84	114.60	38.20	122.53	40.84	141.81	47.27
	R	14.72		8.04		16.46		26.59	
损耗率计算结果	1	3.30	1.10	3.10	1.03	2.60	0.87	1.84	0.61
	2	2.84	0.95	3.51	1.17	3.19	1.06	3.57	1.19
	3	3.59	1.20	3.12	1.04	3.94	1.31	4.32	1.44
	R	0.25		0.14		0.45		0.83	

说明：K—某一因素和水平条件下各指标值的和；R—某因素各种水平条件下 K 的极大值与极小值的差。

表 4 活性炭再生率方差分析

Table 4 Variance analysis of regeneration rate of activated carbon

因素	偏差平方和	F 比	F _α (2, 2)
A	327.66	3.30	F _{0.05} (2, 2) = 19.00
B	99.38	1.00	F _{0.25} (2, 2) = 3.00
C	432.32	4.35	F _{0.01} (2, 2) = 99.01
D	1 061.01	10.68	F _{0.10} (2, 2) = 9.00
误差	99.38		

表 5 活性炭损耗率方差分析

Table 5 Variance analysis of attrition rate of activated carbon

因素	偏差平方和	F 比	F _α (2, 2)
A	0.10	2.64	F _{0.05} (2, 2) = 19.00
B	0.04	1.00	F _{0.25} (2, 2) = 3.00
C	0.30	8.36	F _{0.01} (2, 2) = 99.01
D	1.08	29.94	F _{0.10} (2, 2) = 9.00
误差	0.04		

3 结 论

(1) 测定了微波功率、活性炭量和活性炭微孔结构对微波场中活性炭升温行为的影响。结果表明：微波功率越大，活性炭内部的温度越高；活性炭的孔容越小越不利于温度的散失，升温速率最快。

(2) 通过正交试验，得出微波功率、辐照时间、活性炭量和氮气流量对再生率和损耗率的影响从大到小的顺序依次是微波功率>辐照时间>活性炭量>氮气流量。采用直观分析和方差分析相结合，最后得出本次试验的最优方案为微波功率 300W、辐照时间 240s、活性炭量 4g、氮气流量 0.9L/min；损耗率低的最佳组合为微波功率 100W、辐照时间 120s、活性炭量 4g、氮气流量 0.3L/min。微波再生的效果不是特别理想，今后可以考虑微波和真空集成再生试验。

参考文献：

[1] 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.

[2] Opperman S H, Brown R C. VOC emission control with polymeric adsorbents and microwave desorption: RVRS presents an alternative for treating variable air streams [J]. Pollution Engineering, 1999, 31 (1): 58 - 60.

[3] Hashisho Z, Rood M, Botich L. Fixed-bed microwave swing adsorption system for the capture and recovery of organic vapors from air streams [J]. Environmental Science and Technology, 2005, 39 (17): 6851 - 6859.

[4] Cherbański R, Molga E. Intensification of desorption processes by use of microwaves—An overview of possible applications and industrial perspectives [J]. Chemical Engineering and Processing, 2009, 48 (1): 48 - 58.

[5] 黄维秋, 王丹莉, 李峰, 等. 微波技术在石油污染治理中的应用 [J]. 环境工程, 2011, 29 (5): 52 - 55.

[6] 陈茂生, 王剑红, 宁平, 等. 微波辐照载甲苯活性炭升温研究 [J]. 环境工程学报, 2007, 1 (2): 77 - 79.

[7] Ki - Joong, KimHo - Geun Ahn. The effect of pore structure of zeolite on the adsorption of VOCs and their desorption properties by microwave heating [J]. Microporous and mesoporous materials, 2012, 152 (4): 78 - 82.

[8] Seong - Ick KimTakashi, Aida Hiroo, Niiyama. Binary adsorption of very low concentration ethylene and water vapor on mordenites and desorption by microwave heating [J]. Separation and Purification Technology, 2005 (3): 174 - 182.

[9] 王宝庆, 陈亚雄, 刘玉红, 等. 微波解吸载乙醇活性炭的试验研究 [J]. 环境科学与技术, 2002, 25 (5): 10 - 12.

[10] 黄维秋, 吕爱华, 钟璟. 活性炭吸附回收高含量油气的研究 [J]. 环境工程学报, 2007, 1 (2): 73 - 77.

[11] 安本英机, 安部郁夫. 活性炭的应用技术 [M]. 南京: 东南大学出版社, 2002: 246 - 550.

[12] 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, 8 (1): 244 - 245.