

两段循环流化床吸附有机气体实验

段文立¹, 宋文立¹, 罗灵爱²

(1. 中国科学院过程工程研究所多相反应重点实验室, 北京 100080; 2. 法国国家科研中心化工科学实验室, 法国 南锡 54001)

摘要:以 Ambersorb 600 为吸附剂, 甲苯为吸附质, 在两级循环流化床吸附装置内进行了吸附特性的实验. 采用 PGM-7600 型 VOCs 分析仪测量甲苯的浓度, 得到两段循环流化床的压力和空隙率分布及浓度随床高的分布; 研究了气体进口浓度和表观气速对吸附效率的影响. 在实验条件下吸附装置效率为 95%~98%.

关键词:循环流化床(CFB); 吸附; 挥发性有机气体(VOCs)

中图分类号: TQ051.13 文献标识码: A 文章编号: 1009-606X(2004)03-0210-05

1 前言

挥发性有机气体 VOCs(Volatile organic compounds)是多种有机物的总称, 欧盟定义为在 293.15°K (20°C)下蒸汽压超过 0.01 kPa 的有机物. 常见的 VOCs 包括丁烷、正己烷、苯、甲苯、丙酮、乙醚等多种物质. VOCs 来源广, 挥发性大, 多具有毒性, 威胁企业安全生产, 严重影响人类的身体健康, 破坏环境.

吸附是处理 VOCs 的重要手段, 可将气流中的污染物含量降至很低的浓度, 达到排放标准. 在环保标准日渐严格的情况下, 吸附工艺受到广泛的重视. 若采用对有机废气吸附浓缩后再焚烧或回收的处理方式, 可使成本大大降低. 依据操作方式不同吸附可分为固定床、移动床和流化床三类. 其中固定床吸附历史悠久, 技术比较成熟, 应用最为广泛. 移动床和流化床吸附工艺出现较晚, 但有许多优点, 是未来的发展方向.

流化床吸附的优势是连续操作, 吸附剂可以与吸附质连续接触; 气流速度比固定床快, 气相传质阻力很小, 处理量大; 传热好, 床层温度均匀, 用活性炭作吸附剂时避免了活性炭着火现象; 吸附剂出入解吸区很方便, 避免了设备同一部分冷热的交替循环. 同时流化床操作可以用比较高的解吸温度, 能分离高沸点气体^[1].

流化床吸附分离也有其缺点: 吸附剂磨损消耗量大, 操作弹性较差, 设备易磨损. 另一个严重缺点是床层内固体颗粒高度返混^[2], 可采用床层分级的方式使气相和固相总体逆流接触抑制返混, 但同时使结构变得复杂. 1959年, 英国 Courtaulds 公司的粘胶纤维厂进行了流化床吸附器脱除废气中 CS₂ 的工业实践^[3]. 目前商业化流化床吸附系统有美国 American Purification 公司的 PolyadTM^[4], Union Carbide 公司的 PuriaSivTM HR^[5]等工艺.

相对于鼓泡床与流化床, 循环流化床有更高的操作气速和更大的处理量, 同时对吸附剂和设备也提出了更高的要求. 目前, 对循环流化床吸附过程的研究较少, 尚处于实验研究阶段, 已有采用循环床吸附-变压变温解吸处理二氧化碳的工艺研究^[6]. 影响循环流化床吸附应用的主要问题是吸附剂和设备的磨损. 本工作设计了一种两级循环流化床吸附器, 每级吸附段内气相近似平推流, 固相近似全混, 通过吸附剂两级之间流动实现总体逆流接触, 提高吸附剂利用率. 在该吸附器上进行了吸附实验, 分析了气体进口浓度、进口气量对吸附效率的影响.

收稿日期: 2003-06-17, 修回日期: 2003-09-15

基金项目: 国家科技部国际科技合作重点项目资助(编号: 2001CB71203)

作者简介: 段文立(1978-), 男, 河北省清苑县人, 硕士研究生, 化学工程专业.

2 实验设备和测试系统

2.1 实验物系和测量手段

实验采用美国 Rohm Hass 公司生产的 Ambersorb 600 作吸附剂, 甲苯作吸附质. Ambersorb 600 是一种球形颗粒状活性炭吸附剂, 由磺化的苯乙烯/二乙烯苯吸附树脂炭化而成. 平均粒径 0.65 mm, BET 比表面积 $580 \text{ m}^2/\text{g}$, 孔体积 $0.60 \text{ cm}^3/\text{g}$. 该吸附剂最大的特点是耐磨损, 在小实验中几乎未发生磨损现象, 这对流化床吸附是极其有利的. 实验用美国华瑞公司(RAE Systems Inc.)生产的 PGM-7600 VOC 分析仪测量甲苯的浓度. 该仪器是一种光离子化检测仪(PID). 实验中 PGM-7600 标配 10.6 eV 紫外灯, 该仪器浓度测量范围(体积分率) $0 \sim 9.99 \times 10^{-4}$ 时分辨率为 1×10^{-5} , 响应时间 $< 1 \text{ s}$, 测量范围 $0 \sim 2 \times 10^{-3}$ 时准确度为 2×10^{-6} 或读数的 10%. 配有一存储 15000 数据的内存, 实验中设定每 6 s 记录一次甲苯测量数据.

宋文立^[7]用重量法测量了 Ambersorb 600-甲苯体系的吸附等温线, 结果如图 1 所示. 其中 C 为气体中甲苯浓度, q 为吸附剂的吸附量. 由图可见, 在低浓度时吸附等温线比较陡, 浓度较高时($C > 2000 \text{ mg}/\text{Nm}^3$) 变得比较平缓.

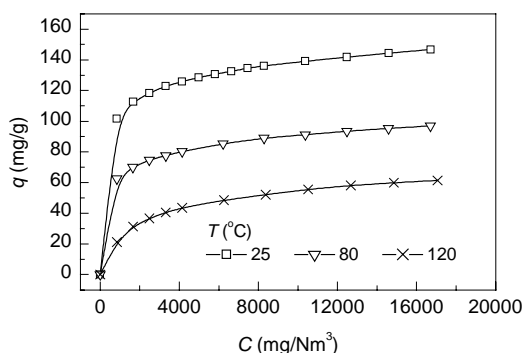


图 1 Ambersorb 600/甲苯体系 Freundlich 吸附等温线
Fig.1 Freundlich isotherm of Ambersorb 600/toluene system

2.2 吸附设备与流程

本实验设计了一种新型两段循环流化床吸附反应器, 如图 2 所示. 吸附器分为上下两级, 每级由吸附段和扩大分离段两部分组成. 下级吸附床吸附段长 1000 mm, 扩大分离段高 400 mm, 上级吸附段长 600 mm, 扩大分离段高 300 mm. 两吸附段均为同轴套管结构, 内管内径 29 mm, 为提升管, 壁厚 3 mm. 外管内径 47 mm, 内外管之间环隙为下行管. 下级吸附段每隔 250 mm 插一气体取样管, 共 3 支, 隔 200 mm 插一压力测量管, 共 4 支; 上级吸附段每隔 200 mm 插一气体取样管, 共 2 支, 隔 150 mm 插一压力测量管, 共 3 支; 在进口段和两扩大分离段分别插有气体取样管和压力测量管. 压力测量管通过乳胶管和 U 型管压差计连接, 用来测量相邻两段的压差.

反应器吸附段下端结构如图 3 所示. 进口管由两部分组成, 上下两部分通过内外螺纹啮合在一起形成一个整体, 在中间嵌入一硬质金属丝网做成的筛板, 起到防止漏料和分布气体的作用. 含有甲苯的空气经过筛板后进入提升管, 环隙物料在重力作用下进入提升管后与气相接触, 完成吸附质向颗粒表面的传递过程. 气固两相流穿出提升管后进

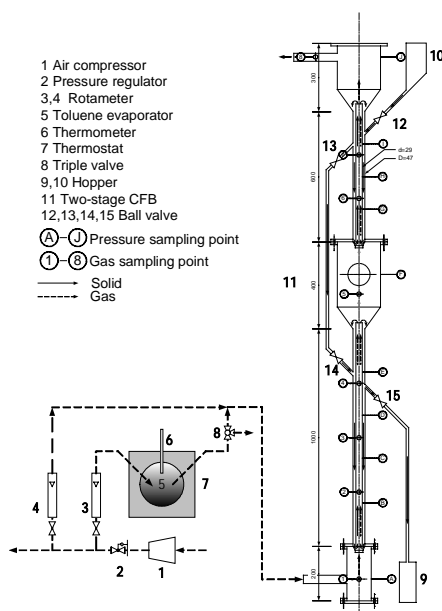


图 2 实验设备简图

Fig.2 Schematic drawing of test facility

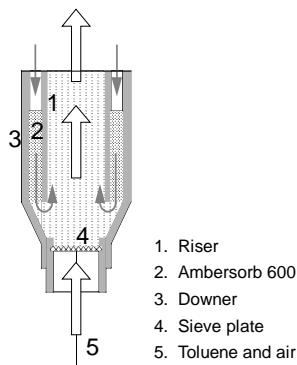


图3 吸附段底部结构

Fig.3 Structure of the adsorber bottom

入扩大分离段完成分离过程. 下段吸附床气固分离后气体进入上级吸附床, 上级吸附床气体分离后排出吸附反应器. 吸附剂分离后进入内外管之间的环隙, 从而构成固相在床层内的循环.

实验流程也见图2: 空气压缩机1提供气源, 量程0~10 m³/h的转子流量计4控制流化气体的流量, 另外一个量程0~0.15 m³/h的流量计3控制通入甲苯发生器的空气流量. 盛放甲苯的三口烧瓶5浸入超级恒温水浴7中. 在一定温度下通过调整鼓入的空气量来控制进入流化床的甲苯蒸汽浓度. 产生的甲苯蒸汽通过三通阀8与主流的流化空气混合, 之后进入两段循环床11中, 经吸附后排空. 吸附剂贮存于料斗10中. 物料贮好后料斗上部密封, 由阀门12控制流入床内物料的量. 两段吸附器内, 部分吸附剂在上吸附段循环后经阀门13, 14进入下段, 同样有下级床部分吸附剂经阀门15排入料斗9中. 实验过程中水浴温度控制在32°C. 实验开始之前水浴先运行2 h, 甲苯蒸汽通过三通阀放空. 每次实验开始前吸附剂在真空烘箱内180°C下烘烤近24 h以保证解吸完全.

3 实验结果及分析

3.1 床内空隙率的分布和床层压力降

在下级床放一定量的吸附剂, 同时关闭固体物料流动的阀门, 测量气体流量从1 m³/h逐渐增加至8.2 m³/h过程中下级流化床的压降变化(相应的表观气速从0.42 m/s到3.45 m/s). 进行了两组实验, 吸附剂量分别为120, 180 g, 结果如图4所示: 压降随表观气速增加先增加后降低, 流量在1.7 m³/h左右压降最大并且波动比较剧烈, 床层内为湍动流化状态, 流量增至6 m³/h(相应气速为2.5 m/s)时压降最小并且保持平稳. 实验还观察到环隙内料位高度基本无变化, 进出提升管的物料达到平衡, 形成稳定的循环流化状态.

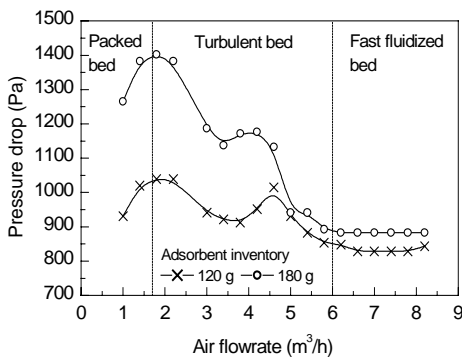


图4 下级床层压力降

Fig.4 Pressure drop of lower bed operated at ambient conditions

表1 床层平均空隙率

Table 1 Mean voidage in each stage		
Air flux (m ³ /h)	Mean voidage	
	ϵ_b	ϵ_t
7	0.952	0.933
8	0.961	0.944
9	0.967	0.956

根据床层压降测量结果计算出各段床层提升管内的平均空隙率, 进气流量为7, 8, 9 m³/h的空隙率如表1所示: 上级床的平均空隙率 ϵ_t 小于下级床的平均空隙率 ϵ_b , 床层空隙率随气体流量的增加而增加.

3.2 进口浓度吸附效率的影响

用PGM-7600 VOC检测仪测量甲苯浓度沿床层的变化. 沿床高共分布8个气体浓度测量管. 从进气口的测量点1开始依次测量各点的浓度, 每个测量点测量约3 min, 然后切换至相邻上方的

的采样点, 最顶端的浓度采样完毕后重新移至进口端测量点测量. 每6 s记录1次数据. 图5是一个测量周期的采样示例. 数据处理时, 某测量点数值为该测量点测量记录数值的平均值.

实验测量了进气量为 7 m³/h、上下级初始床料量均为 120 g、进口甲苯浓度分别为 757, 1546, 1848, 2211 mg/Nm³ 时出口浓度沿床高的分布曲线, 结果如图 6 所示. 发现下级吸附段出口浓度随进口浓度增加而增加, 上级吸附段出口浓度则几乎相等, 且均小于 40 mg/Nm³. 定义全床吸附效率 η 、下级床吸附效率 η_B 和上级床吸附效率 η_T 分别为

$$\eta = \frac{C_{in} - C_{out}}{C_{in}} \times 100\%, \quad \eta_B = \frac{C_{in} - C_m}{C_{in}} \times 100\%,$$

$$\eta_T = \frac{C_m - C_{out}}{C_m} \times 100\%,$$

其中, C_{in} 为测量点 1 测得的进口甲苯浓度, C_{out} 为测量点 8 测得的出口甲苯浓度, C_m 为测量点 5 测得的中间扩大分离段甲苯浓度. 计算结果表明, 在各进口浓度下, 整体吸附效率 η 均大于 98%. 经过下级吸附段后, 大部分甲苯被吸附, 下级出口段甲苯浓度比较低. 经过上级吸附段后浓度降至极低水平, 各种进口浓度下相差很小.

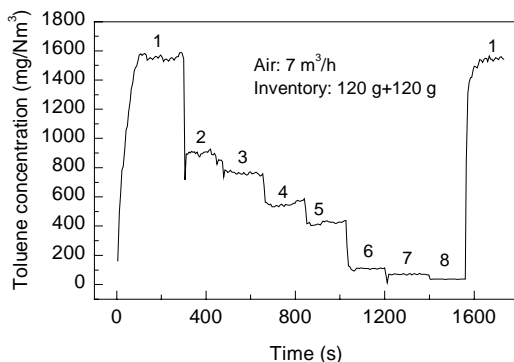


图 5 一次采样示例
Fig.5 Sample record of cyclic toluene concentration measurement by PGM-7600

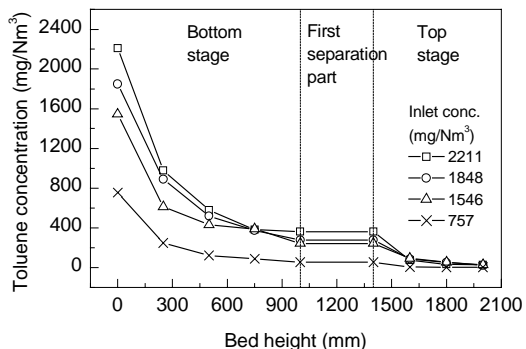


图 6 不同进口浓度下出口甲苯浓度分布
Fig. 6 Toluene concentration distribution with different inlet concentrations
(Air: 7 m³/h, inventory: 120 g+120 g)

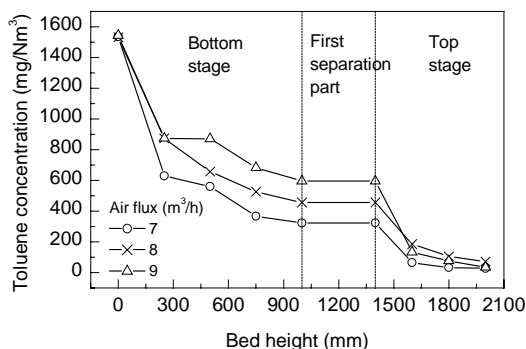


图 7 不同进气量下出口甲苯浓度分布
Fig. 7 Toluene concentration distribution with different air flow rates
(Toluene: 1537 mg/m³, inventory: 120 g+120 g)

3.3 进口气量对吸附效率的影响

上下级初始床料量均为 120 g, 进口气量为 7, 8, 9 m³/h 下测甲苯浓度沿床高的分布曲线. 实验中保持进口气浓度大致相同, 分别为 1535, 1532, 1543 mg/Nm³, 结果如图 7 所示. 下级吸附床出口浓度随进气量增加而提高, 上级吸附段出口浓度三种情况下比较接近, 全床整体吸附效率均高于 95%.

有两种因素可致导致下级吸附段出口浓度随气量增加而提高: 进口气量增加而浓度保持不变, 则进气中甲苯总含量增加使吸附剂平均吸附量增加而使出口浓度增加; 同时表观风速增加导致床内固相分率减少, 也会造成出口甲苯浓度增加. 上级吸附段吸附剂吸附量较小, 由吸附等温线可知平衡浓度较低且变化不大, 所以气体出口浓度极低, 各情况下相差不大.

4 结论

(1) 设计了一种两段套管式循环流化床吸附器, 可实现吸附剂和吸附质的总体逆流操作, 实验条件下全床吸附效率为 95%~98%.

(2) 气体进口浓度和进气量(表观气速)均会对吸附过程产生影响, 在实验条件下, 进口气体浓度和进气量的变化会改变吸附质浓度沿床高的分布, 特别是下级吸附段出口浓度的变化, 但对整体吸附效率影响不大.

参考文献:

- [1] 赵毅, 李守信. 有害气体控制工程 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2001. 86-144.
- [2] 冯孝庭. 吸附分离技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2000. 58-59.
- [3] 国井大藏, 列文斯比尔. 流态化工程 [M]. 华东石油学院, 上海化工设计院, 等译. 北京: 石油化学工业出版社, 1977. 29-30.
- [4] American Purification Inc. Product Information, Adsorption Systems with Microwave Regeneration [EB/OL]. <http://www.americanpurification.com>, 2000/2003.
- [5] Chandrasekhar R, You M C. Fluidized Bed Activated Carbon Adsorption [R]. U.S. Environmental Protection Agency: EPA-6000/2-79-104, 1978. 141-152.
- [6] Kajiyama R, Toyama T, Inaba R, et al. CFB-PTSA Process for Recovering CO₂ from Power Plant Flue Gas [A]. Preprint Volume for CFB-4 Conference [C]. 1993. 478-483.
- [7] 宋文立. 挥发性有机气体的循环流化床吸附净化 [D]. 北京: 中国科学院过程工程研究所, 2003. 21.

Experimental Study on VOCs Adsorption in a Two-stage Circulating Fluidized Bed

DUAN Wen-li¹, SONG Wen-li¹, LUO Ling-ai²

(1. Key Lab. Multi-phase Reaction, Institute of Process Engineering, CAS, Beijing 100080, China;

2. Laboratoire des Sciences du Genie Chimique, CNRS, Nancy 54001, France)

Abstract: A two-stage circulating fluidized-bed adsorber has been developed for Volatile organic compounds(VOCs) adsorption. Experimental research was conducted using Amborsorb 600 as adsorbent and toluene as adsorbate. PGM-7600, a type of photo-ionization detector, was used to measure and record the concentration of toluene. The pressure drop, voidage distribution and concentration distribution along the CFB riser were obtained. The influences of inlet toluene concentration and air flow rate on the performance of the adsorber were discussed. The adsorption efficiency is between 95% and 98% under the experimental conditions.

Key words: circulating fluidized bed(CFB); adsorption; Volatile organic compounds(VOCs)