

# 活性炭吸附正丁烷过程传热特性研究

赵 飞<sup>1</sup>, 朱 玲<sup>1</sup>, 王春雨<sup>1,2</sup>, 许丹芸<sup>1</sup>, 刘娴静<sup>1,2</sup>, 罗清月<sup>1</sup>

(1.北京石油化工学院 环境工程系,北京 102617;2.北京工业大学 环境与能源工程学院,北京 100124)

**摘要:**在固定床反应器上研究了活性炭吸附正丁烷的性能,采用实验和数值模拟相结合的方法,探究吸附过程中的传热规律。根据吸附实验测得的吸附穿透曲线,活性炭对正丁烷的饱和吸附量为 19.135 g;结合 Yoon-Nelson 模型等 3 种动力学方程拟合结果,活性炭床层吸附穿透时间为 924 min;一级吸附速率常数和二级吸附速率常数分别为  $0.023\ 86\ \text{min}^{-1}$  和  $0.000\ 98\ \text{g}/(\text{mg}\cdot\text{min})$ 。基于吸附过程床层温度变化参数,根据两能态模型公式和经典吸附热公式,正丁烷的理论吸附热和实际吸附热分别为 5.48 kJ/mol 和 5.56 kJ/mol,2 者的偏差率为 1.44%,说明活性炭吸附正丁烷以物理吸附为主。借助计算流体力学软件 Fluent 建立活性炭固定床吸附模型,根据实验所获得的参数结合理论公式推导得出与实验过程相一致的质量源项  $S_m$  和能量源项  $S_T$  表达式,通过 User Defined Functions(UDF)加载质量源项  $S_m$  和能量源项  $S_T$ ,模拟活性炭吸附正丁烷的传热过程。以穿透时间和监测点最大升温为评价指标,对比分析实验数据与模拟结果,吸附穿透时间模拟值为 939 min,与实验值 924 min 的偏差率为 1.62%,6 个监测点最大升温模拟值与实验值偏差率在 2.17%~4.29%,验证了模型的准确性。并对进口正丁烷体积分数、进气速度进行了敏感性分析,结果表明:固定床的最大升温与上述 2 个参数均呈正相关。在工业 Volatile organic compounds(VOCs)处理工程中,可通过优化进口有机物浓度和进气速度,消除装置的安全隐患。

**关键词:**活性炭;正丁烷;VOCs 治理;吸附热;UDF

中图分类号:X701

文献标志码:A

文章编号:0253-9993(2022)S1-0376-08

## Investigation of the heat transfer characteristics for n-butane adsorption on activated carbon

ZHAO Fei<sup>1</sup>, ZHU Ling<sup>1</sup>, WANG Chunyu<sup>1,2</sup>, XU Danyun<sup>1</sup>, LIU Xianjing<sup>1,2</sup>, LUO Qingyue<sup>1</sup>

(1. Department of Environmental Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China; 2. College of Environmental and Energy Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

**Abstract:** The performance of activated carbon (AC) adsorbing n-butane was studied on the fixed-bed reactor. The experiment and numerical simulation were used to investigate the heat transfer law in the adsorption process. By measuring adsorption experiment's the break through curve, the saturated adsorption capacity of AC for n-butane was 19.135 g. By fitting calculation with three kinetic equations such as Yoon Nelson model, the breakthrough time of the AC fixed-bed was 924 min, and the first-order adsorption rate constants and the second-order adsorption rate constants were  $0.023\ 86\ \text{min}^{-1}$  and  $0.000\ 98\ \text{g}/(\text{mg}\cdot\text{min})$ , respectively. Based on the change parameters of the AC fixed-bed's temperature in the adsorption process, according to the two-energy-state model formula and the classical adsorp-

收稿日期:2021-11-08 修回日期:2022-01-08 责任编辑:张晓宁 DOI:10.13225/j.cnki.jccs.2021.1551

基金项目:北京市长城学者培养计划资助项目(CIT&TCD20190314)

作者简介:赵 飞(1993—),男,湖北荆州人,硕士研究生。E-mail:zhaofei520@bipt.edu.cn

通讯作者:朱 玲(1975—),女,江苏靖江人,教授,博士。E-mail:zhuling75@bipt.edu.cn

引用格式:赵飞,朱玲,王春雨,等. 活性炭吸附正丁烷过程传热特性研究[J]. 煤炭学报,2022,47(S1):376-383.

ZHAO Fei, ZHU Ling, WANG Chunyu, et al. Investigation of the heat transfer characteristics for n-butane adsorption on activated carbon[J]. Journal of China Coal Society, 2022, 47(S1):376-383.



移动阅读

tion heat formula, the theoretical and actual adsorption heat of n-butane were 5.48 kJ/mol and 5.56 kJ/mol, respectively, with a deviation of 1.44%. It shows that the adsorption process of n-butane by activated carbon is mainly physical adsorption. The fixed AC bed's adsorption model was established by computational fluid dynamics (CFD) software Fluent. According to the parameters obtained from the experiment and the theoretical formula, the expressions of mass source term ( $S_m$ ) and energy source term ( $S_T$ ) consistent with the experimental process are derived. And the heat transfer process of AC adsorbing n-butane was simulated by loading the mass source term ( $S_m$ ) and the energy source term ( $S_T$ ) with User Defined Functions (UDF). The breakthrough time and the maximum rise of temperature were used as the evaluation indexes. Compared with the experimental data and simulation results, the simulation value of the breakthrough time is 939 min, the deviation rate from the experimental value of 924 min is 1.62%, and the deviation rate between the simulation value of maximum temperature rise of six monitoring points and the experimental value is between 2.17% and 4.29%. The accuracy of the model was verified. The sensitivity of the inlet's n-butane concentration and the gas flow was analyzed. The results showed that the maximum temperature rise of the fixed-bed was positively correlated with the above two parameters. In industrial Volatile organic compounds (VOCs) treatment projects, the safety hazards of the device can be eliminated by optimizing the inlet gas concentration and speed.

**Key words:** activated carbon; n-butane; VOCs treatment; adsorption heat; UDF

挥发性有机物 (Volatile Organic Compounds, VOCs) 是  $O_3$  和  $PM_{2.5}$  等污染物的重要前体物, 种类繁多, 包括醇类、醛类、酯类、芳烃、卤代烃等<sup>[1-4]</sup>, 加强 VOCs 的排放控制对于推进  $PM_{2.5}$  和  $O_3$  的协同防治具有重要意义。VOCs 的排放控制可从源头控制和污染物治理技术优化等方面入手<sup>[5]</sup>。目前工业上 VOCs 常用的治理技术有吸附法、吸收法、冷凝法和燃烧法等<sup>[6-12]</sup>。其中吸附法是目前在工业范围应用最为广泛的技术, 活性炭具有微观表面结构好和活性基团丰富等特点, 是吸附净化废气的首选吸附剂<sup>[13]</sup>。吸附是典型放热现象<sup>[14]</sup>, 活性炭导热系数只有  $0.15 \sim 0.20 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ <sup>[15]</sup>, 吸附过程中产生的热量难以向外界气相空间传递, 使炭层温度升高, 严重影响活性炭的吸附效率, 在工业运行中表现为活性炭层出现热点和飞温, 甚至引起自燃, 存在严重的安全隐患。因此在吸附工艺开发过程中, 活性炭吸附过程的热效应是亟待解决的问题。

关于吸附过程热效应研究主要包括吸附热值计算和基于吸附实验的过程模拟分析 2 个方面。BIDYUT 等<sup>[16]</sup>采用 Clausius-Clapeyron 方程计算了正丁烷在沥青基活性炭上的等量吸附热, 给出了热力学性质随压力、温度和吸附质量的变化关系, 但没有深入探究吸附热对吸附效率的影响。李树刚等<sup>[17]</sup>利用巨正则系综蒙特卡洛 (GCMC) 模拟方法计算吸附量、吸附热和吸附熵等参数, 从热力学角度研究了多组分气体在煤炭分子模型中的吸附行为, 该研究未结合实验数据进行验证和对比分析。

在吸附实验及吸附过程模拟分析方面, JHUN-SOU 等<sup>[18]</sup>提出了一种基于汽车碳罐循环分析模拟的试验过程, 采用 Dubinin-Astakhov 方程和拉格

朗日插值多项式方法建立了碳罐固定床吸附正丁烷模型, 研究传质传热过程, 但未对吸附热值进行计算。MOMEN 等<sup>[19]</sup>对活性炭填充床储氢罐充氢过程的传热进行了实验研究和数值模拟, 采用二维输运模型和线性驱动力模型描述吸附过程, 预测实验过程的传热行为, 但未考虑工艺参数对吸附热的影响。

目前同时采用吸附实验、吸附热理论计算与数值模拟 3 种方法, 研究吸附过程热效应的文献很少。笔者在固定床上进行活性炭吸附正丁烷的实验, 连续监测床层温度和出口正丁烷浓度, 结合动力学拟合计算和热力学分析, 得到饱和吸附量、吸附穿透时间、吸附速率常数和吸附热值等参数。借助 Fluent 软件建立固定床模型, 通过 UDF 将根据实验参数结合理论推导得出的质量源项  $S_m$  和能量源项  $S_T$  加载到模型上, 对活性炭吸附正丁烷过程进行模拟。利用所建模型分析进口正丁烷浓度、进气速度等参数对吸附过程中床层热效应的影响, 以期工业上活性炭吸附装置的设计及工艺参数的优化提供可行性方案。

## 1 实 验

### 1.1 实验材料

采用 Westvaco 公司提供 WV-A1500 型活性炭颗粒, 主要参数见表 1, 其用量  $m_{AC} = 217 \text{ g}$ 。

表 1 活性炭颗粒参数

Table 1 Particle parameters of AC

型号	密度 $\rho_{AC}/$ ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )	孔隙率	平均粒径 $r_{AC}/\text{mm}$	比热容 $c_{AC}/$ ( $\text{J} \cdot (\text{kg} \cdot \text{K})^{-1}$ )
WV-A1500	550	0.38	0.85	840

## 1.2 吸附性能评价实验

在图1所示固定床装置上研究活性炭吸附正丁烷过程,主要监测固定床的床层温度和出口正丁烷浓度,并计算活性炭吸附速率常数、吸附穿透时间和吸附热等参数。

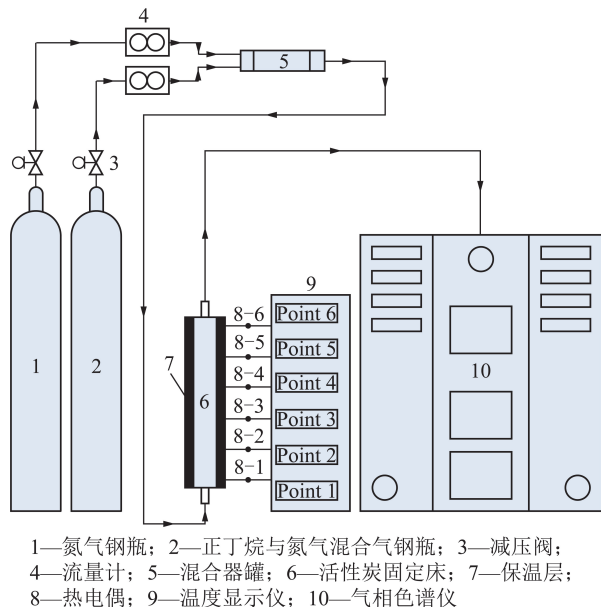


图1 活性炭固定床吸附正丁烷实验系统

Fig.1 Experimental system for adsorption of n-butane by AC fixed-bed

实验在室温下进行,反应气为  $C_4H_{10}-N_2$ , 体积分数为 0.02, 流量为 400 mL/min (进气速度 0.530 5 m/s)。用 3420 气相色谱仪连续检测吸附前后气流中正丁烷浓度。测试条件:进样口温度 120 °C, 柱箱温度 80 °C, FID 检测器温度 200 °C, 氢气流量 40 mL/min, 空气流量 300 mL/min, 载气( $N_2$ )流量 30 mL/min, 定量管体积 0.1 mL, 取样周期 2 min。固定床为圆柱型直管,直径×高度为 0.035 m×0.45 m (图2)。活性炭填充高度为 0.41 m。固定床侧面安装 6 个热电偶,距进气口分别为 0.045, 0.120, 0.195, 0.270, 0.345 和 0.420 m。固定床外部包裹气凝胶毡保温层,减少了实验过程中吸附热的散失以及外界环境温度对实验罐内部温度的影响,以精确测量床层温度变化。实验预处理:向固定床中通入氮气吹扫 30 min。

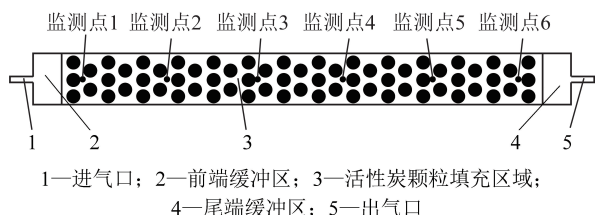


图2 圆柱型固定床几何示意

Fig.2 Geometric diagram of cylindrical fixed-bed

## 2 实验结果与分析

### 2.1 吸附动力学计算

为全面研究活性炭对正丁烷气体的吸附动力学特性,分别采用 Yoon-Nelson 吸附理论经典模型、一级动力学方程和二级动力学方程对吸附穿透曲线拟合计算,判断活性炭吸附类型,为 Fluent 建立活性炭固定床吸附正丁烷模型提供准确的参数。

#### 2.1.1 Yoon-Nelson 吸附理论经典模型

采用 Yoon-Nelson 吸附理论经典模型<sup>[20-21]</sup>对实验所得吸附穿透曲线进行拟合(式(1)),拟合结果如图3、表2所示。

$$\frac{C_A}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp[k'(\tau_0 - t)]} \quad (1)$$

式中,  $C_A$  为吸附床出口气流中正丁烷体积分数;  $C_0$  为吸附床进口气流中正丁烷体积分数,取 0.02;  $k'$  为吸附速率常数,  $\text{min}^{-1}$ ;  $\tau_0$  为吸附穿透时间(即在  $C_A = 0.5C_0$  的时间点),  $\text{min}$ 。

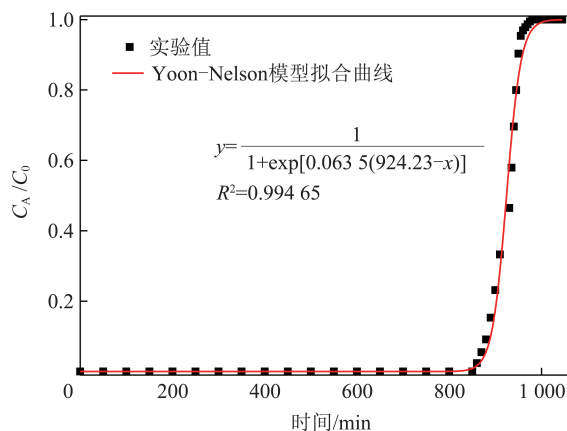


图3 Yoon-Nelson 吸附理论经典模型拟合曲线

Fig.3 Fitting curve of classical model of Yoon-Nelson adsorption theory

表2 活性炭吸附正丁烷过程拟合动力学参数

Table 2 Fitting kinetic parameters of adsorption process of n-butane by activated carbon

Yoon-Nelson 吸附模型		一级动力学方程		二级动力学方程		
$k'/\text{min}^{-1}$	$\tau_0/\text{min}$	$R^2$	$k_1/\text{min}^{-1}$	$R^2$	$k_2/g \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$	$R^2$
0.063 5	924	0.99	0.023 86	0.95	0.000 98	0.81

根据拟合结果,活性炭吸附正丁烷的吸附速率常数  $k'$  为  $0.063 5 \text{ min}^{-1}$ , 吸附穿透时间  $\tau_0$  为 924 min。吸附穿透曲线积分得到活性炭所吸附正丁烷的总质量  $m(C_4H_{10})$  为 19.135 g, 即 0.328 mol。

#### 2.1.2 一级动力学方程

采用式(2)<sup>[22-25]</sup>的一级动力学方程对吸附穿透

曲线拟合结果如图 4、表 2 所示。

$$q = q_e - q_e e^{-k_1 t} \quad (2)$$

式中,  $t$  为吸附时间, min;  $q_e$  为吸附达到平衡时的饱和吸附量, mg/g;  $q_t$  为时间为  $t$  时正丁烷吸附量, mg/g;  $k_1$  为一级吸附速率常数,  $\text{min}^{-1}$ 。

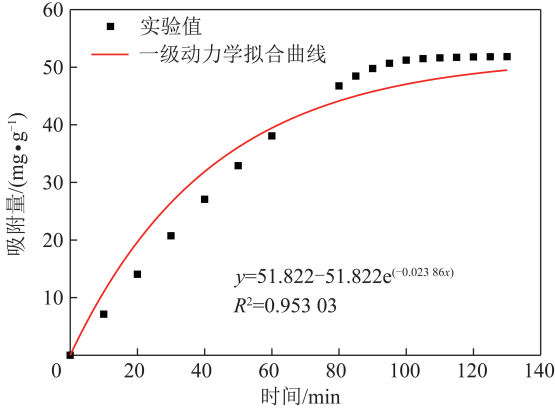


图 4 一级吸附动力学拟合曲线

Fig.4 Fitting curve of first-order adsorption kinetics

### 2.1.3 二级吸附动力学方程

采用式(3)<sup>[22-25]</sup>的二级动力学方程对吸附穿透曲线的拟合结果如图 5、表 2 所示。

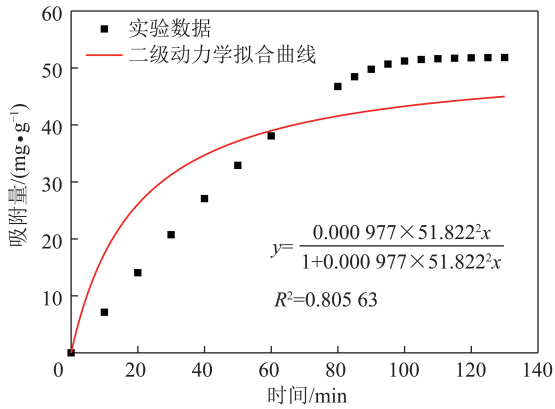


图 5 二级吸附动力学拟合曲线

Fig.5 Fitting curve of secondary adsorption kinetics

$$q = \frac{k_2 q_e t}{1 + k_2 q_e t} \quad (3)$$

式中,  $k_2$  为二级吸附速率常数,  $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ 。

由相关性系数  $R^2$  可知, Yoon-Nelson 吸附模型和一级动力学方程与吸附穿透曲线拟合度高, 二级动力学方程拟合度低, 说明活性炭吸附正丁烷过程以物理吸附为主。

因此, 本文主要研究活性炭吸附正丁烷的物理吸附热, 采用一级动力学方程对活性炭吸附正丁烷过程进行描述, 吸附穿透时间  $\tau_0 = 924 \text{ min}$  作为模型准确性的评判指标。

## 2.2 吸附热值计算

在吸附过程中, 气体分子移向固体表面, 分子运动速度会大大降低, 释放出热量, 吸附热是衡量吸附剂性能的重要指标之一<sup>[26]</sup>。

活性炭固定床 6 个监测点的温度变化如图 6 所示, 监测点 1~6 最大升温  $\Delta T_{\text{max}}$  分别为 7.0, 9.2, 10.0, 9.2, 8.5, 9.0 K。吸附床层内沿着气流方向温度变化明显, 最大升温在 7~10 K。温度曲线均呈抛物线, 当检测点温度达到最大值时, 认为该区域吸附达到饱和。随着气体继续流过, 尽管仍存在少量正丁烷组分的置换吸附, 但流动的混合气连续带走吸附热, 因此该测温点温度逐渐下降。

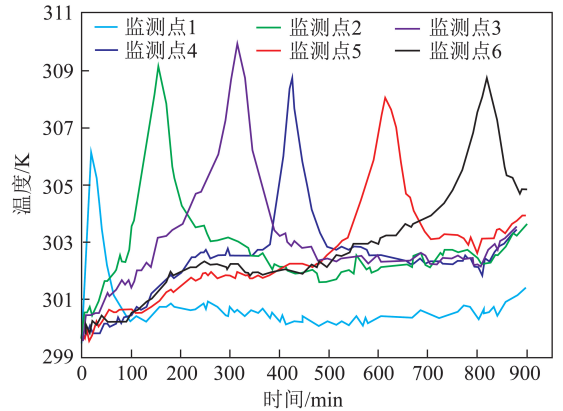


图 6 吸附实验固定床 6 个监测点温度变化曲线

Fig.6 Temperature change curves of six monitoring points of fixed-bed in adsorption experiment

当活性炭吸附正丁烷达到饱和状态后不再释放热量, 活性炭中吸附态正丁烷分子与游离态正丁烷分子处于热动平衡状态。正丁烷分子的分布遵守玻尔兹曼分布, 两能态模型的吸附热  $\varepsilon_a$  公式<sup>[27-28]</sup>为

$$\varepsilon_a = kT_e \ln \frac{N_1}{N_2} = \frac{R}{N_A} T_e \ln \frac{N_1}{N_2} \quad (4)$$

式中,  $k$  为玻尔兹曼常量,  $1.380649 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ ;  $T_e$  为平衡态温度,  $^{\circ}\text{C}$ ;  $R$  为摩尔气体常量, 取  $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ;  $N_A$  为阿伏伽德罗常量, 取  $6.02 \times 10^{23}$ ;  $N_1$  为游离态的正丁烷分子数;  $N_2$  为吸附态的正丁烷分子数。

煤及活性炭等吸附剂中的吸附态分子与游离态分子的比例主要受温度影响, 本实验中床层初始平衡态温度  $T = 300 \text{ K}$ , 本文取正丁烷吸附态与游离态的比例  $N_1 : N_2 = 9 : 1$ <sup>[27,29]</sup>, 则理论活性炭吸附正丁烷的吸附热  $Q_{m,a}$  为

$$Q_{m,a} = N_A \varepsilon_a = RT_e \ln \frac{N_1}{N_2} = -5.48 \text{ kJ/mol} \quad (5)$$

可以得出本实验中活性炭吸附正丁烷的理论吸附热为  $5.48 \text{ kJ/mol}$ 。

根据实验计算结果,活性炭对正丁烷平衡吸附量  $n(\text{C}_4\text{H}_{10})$  为 0.328 mol,最大升温峰值为  $\Delta T_{\max} = 10$  K,则实验中活性炭吸附正丁烷的实际吸附热  $Q_{m,e}$  为

$$Q_{m,e} = \frac{Q}{n(\text{C}_4\text{H}_{10})} = \frac{c_{AC} m_{AC} \Delta T_{\max}}{n(\text{C}_4\text{H}_{10})} = 5.56 \text{ kJ/mol} \quad (6)$$

式中, $Q$  为热量,kJ。

由上述可知理论吸附热和实际吸附热偏差率为 1.44%,说明活性炭吸附正丁烷以物理吸附为主;实验过程中,有少量的热量用于装置的温度升高导致实验所测正丁烷吸附热偏小。

### 3 模型建立与验证

活性炭吸附正丁烷是一个能量和质量守恒的三维非稳态过程。Fluent 模拟中,模型的数学基础是质量守恒方程和能量守恒方程。将吸附过程设定为有机气体穿过多孔介质的流动,采用 UDF 将基于上述计算结果推导的质量源项  $S_m$  和能量源项  $S_T$  加载到 Fluent 数学模型中,对吸附传热过程进行精准的模拟研究。

#### 3.1 模型建立

##### 3.1.1 物理模型

根据活性炭柱的实际尺寸,利用 ICEM 按 1:1 比例建立吸附固定床的物理模型。采用结构化网格对物理模型进行网格划分,物理模型如图 7 所示。



图 7 物理模型

Fig.7 Physical model

##### 3.1.2 数学模型

质量方程的表达式<sup>[29-30]</sup>为

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho w)}{\partial z} = S_m \quad (7)$$

式中, $\rho$  为流体密度,  $\text{kg}/\text{m}^3$ ;  $t$  为时间,  $\text{s}$ ;  $u, v, w$  为  $x, y, z$  方向上的流体局部速度,  $\text{m}/\text{s}$ ;  $S_m$  为质量源项,  $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$ 。

能量方程的表达式<sup>[30]</sup>为

$$\frac{\partial(\rho T)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u T)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v T)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho w T)}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{k}{c_p} \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{k}{c_p} \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{k}{c_p} \frac{\partial T}{\partial z} \right) + S_T \quad (8)$$

式中, $c_p$  为比热容,  $\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ ;  $T$  为温度,  $\text{K}$ ;  $k$  为流体传热系数,  $\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ ;  $S_T$  为能量源项,  $\text{W}/\text{m}^3$ 。

根据所得一级动力学拟合方程  $dq/dt = k_1(q_e - q) = 51.822e^{-0.02386t}$ , 质量源项  $S_m$  可表示为

$$S_m = \frac{dm(\text{C}_4\text{H}_{10})}{dt \cdot dV_{AC}} = 28.502 \text{ 1e}^{-0.02386t} \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{s}) \quad (9)$$

式中, $V_{AC}$  为活性炭体积,  $\text{m}^3$ 。

由活性炭吸附正丁烷的吸附热  $Q_{m,e} = 5.56$   $\text{kJ}/\text{mol}$ , 能量源项  $S_T$  可表示为

$$S_T = \frac{S_m}{M(\text{C}_4\text{H}_{10})} Q_{m,e} = 2.726 \text{ 6} \times 10^6 \text{ e}^{-0.02386t} \text{ W}/\text{m}^3 \quad (10)$$

式中, $M(\text{C}_4\text{H}_{10})$  为正丁烷的摩尔质量,  $\text{g}/\text{mol}$ 。

将建立的物理模型导入 Fluent 软件,采用物种转移模型、层流模型和多孔介质模型,进口采用进气速度边界条件,出口采用压力出口边界条件。将所推导的质量源项  $S_m$  和能量源项  $S_T$  通过 UDF 加载到 Fluent 中,活性炭固定床吸附正丁烷模型建立完成。

#### 3.2 网格无关性验证

网格疏密程度直接影响计算结果的准确性和高效性。本文采用 NASA 标准划分出 4 种不同数量的网格如图 8 所示,图 8(a)~(d) 的网格数量分别为 14 040, 79 245, 875 040, 1 473 408, 模拟数据吸附穿透曲线如图 9 所示。以吸附穿透时间作为验证指标,4 种网格模拟穿透时间分别为 846, 939, 1 001, 1 071 min, 与实验值 924 min 的偏差率分别为 8.4%, 1.6%, 8.3% 和 15.9%。在保证模型计算结果准确度前提下为节省计算时间,最终确定最优网格数量为 79 245, 以此开展进一步模拟计算研究。

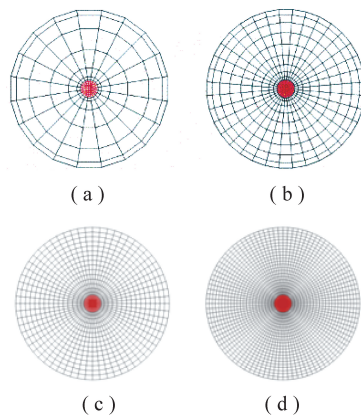


图 8 4 种网格示意

Fig.8 Four kinds of grids

#### 3.3 模型验证

根据实验条件设定模型初始参数,进口速度为 0.530 5  $\text{m}/\text{s}$ ,  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  进口体积分数为 0.02, 初始温度 300 K。其中监测点 3 的温度云图如图 10 所示,可看到监测点附近床层有明显温度梯度,这与活性炭传热系数低相关,且首先在床层中心轴区域发生吸附,随

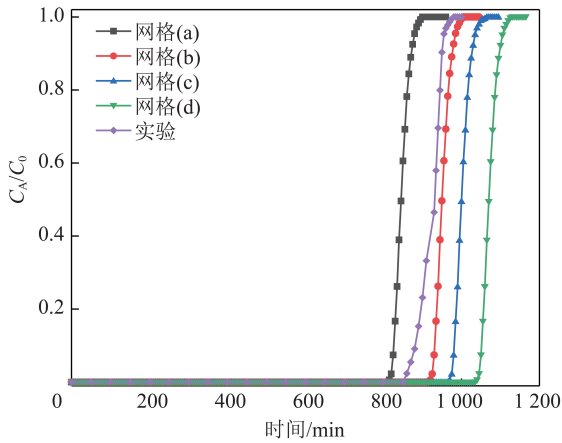


图 9 4 种网格模拟数据吸附穿透曲线

Fig.9 Adsorption breakthrough curves of four kinds of grids simulation data

随着进气量的增加,吸附沿中心轴向四周延伸开,当该区域吸附饱和后,吸附区域沿气流方向向前推移。发生吸附的区域,径向和轴向均存在着温度梯度,径向上,越靠近中心轴,床层温度越高;轴向上,吸附区中心温度最高,沿两侧温度逐渐递减,且轴向升温长度大于径向长度。说明床层存在活性炭分布不均匀的问题,可通过调整固定床长径比和床层内活性炭排布方式等方法,降低升温区域面积。



图 10 监测点 3 温度云图

Fig.10 Temperature cloud chart of monitoring point

以吸附穿透时间和 6 个监测点最大升温  $\Delta T_{max}$  作为评定指标,验证所建立模型的准确性,实验与模拟结果偏差率见表 4。

表 4 实验与模拟结果偏差率

Table 4 Deviation rate of experiment and simulation results

指标	实验值	模拟值	偏差率/%	
时间 $\tau_0/\text{min}$	924	939	1.62	
$\Delta T_{max}/\text{K}$	监测点 1	7.0	4.29	
	监测点 2	9.2	8.9	3.26
	监测点 3	10.0	9.6	4.00
	监测点 4	9.2	9.4	2.17
	监测点 5	8.5	8.8	3.53
	监测点 6	9.0	9.3	3.33

吸附穿透时间的模拟值为 939 min,与实验值偏差率为 1.62%;监测点 3 的  $\Delta T_{max}$  模拟值为 9.6 K,与

实验值偏差率为 4.00%。7 个指标的偏差率均远小于工程模拟误差允许值(20%),说明本文所建立的模型能够准确模拟活性炭吸附正丁烷传热过程。

## 4 敏感性分析

### 4.1 进气体积分数对吸附的影响

在室温 300 K、正丁烷进气速度为 0.530 5 m/s、正丁烷的进气体积分数为 0.010,0.020,0.025,0.030,6 个监测点的最大升温曲线如图 11 所示。随着进口体积分数增加,活性炭吸附速率加快,使得单位时间内活性炭对正丁烷的吸附量增大,活性炭床层最大升温逐渐升高,且吸附穿透时间减小,单位时间内释放热量更多,固定床内热效应更明显,监测点附近区域升温更大。进口体积分数为 0.010 和 0.020 时, $\Delta T_{max}$  在监测点 3 达到最大;进口体积分数增大到 0.025 和 0.030 时, $\Delta T_{max}$  在监测点 4 达到最大。因为活性炭的导热系数低,进口正丁烷体积分数增加,固定床中热量越密集,导致固定床升温更高,升温区域扩大, $\Delta T_{max}$  的峰值增大且向后推移。

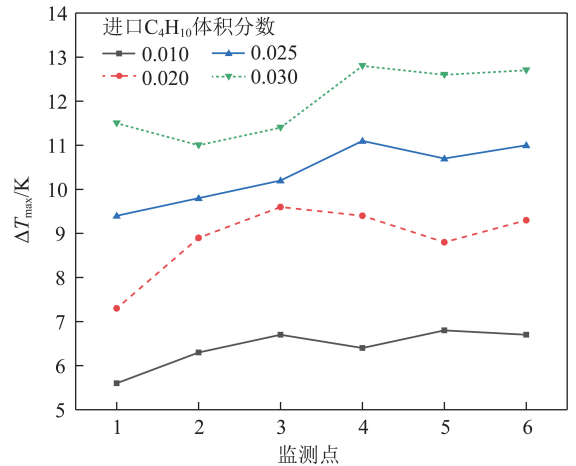


图 11 6 个监测点在不同进气体积分数下的最大升温曲线

Fig.11 Maximum temperature rise curves of six monitoring points with different inlet's n-butane concentration

### 4.2 进气速度对吸附的影响

在室温为 300 K,正丁烷的进气体积分数为 0.02,进气速度为 0.480 5,0.505 5,0.530 5,0.580 5 m/s,6 个监测点的最大升温曲线如图 12 所示。提高进气速度,气体推动力增大,单位时间进入到活性炭区域的正丁烷量越大,释放的热量越多,床层的最大升温  $\Delta T_{max}$  越高。在监测点 3 的  $\Delta T_{max}$  达到最高后回降,在监测点 5 降到最低。一方面随着吸附饱和的活性炭区域长度增加,内部的压降逐渐升高,导致吹扫到后面的正丁烷混合气速度降低。另一方面由于进口速度增加,使得吸附过程所释放的热量更易被流动的气

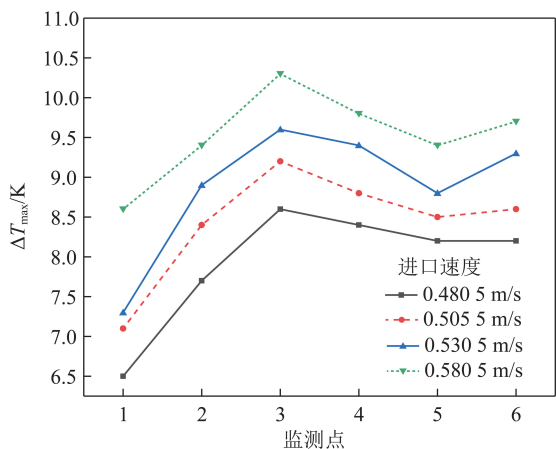


图 12 6 个监测点不同进口速度下的最大升温曲线

Fig.12 Maximum temperature rise curve of six monitoring points with different inlet's gas flow

体带出固定床,导致后面最大升温  $\Delta T_{\max}$  回降。

基于上述敏感性分析发现,随着进口正丁烷体积分数和进气速度增大,床层的最大升温增大。且该 2 个参数会影响床层的升温区域面积和最大升温  $\Delta T_{\max}$  的峰值。

## 5 结 论

(1)通过对吸附实验结果拟合计算可确定活性炭吸附正丁烷以物理吸附为主,吸附正丁烷总量为 19.135 g,吸附穿透时间为 924 min,一级和二级吸附速率常数分别为  $0.02386 \text{ min}^{-1}$  和  $0.00098 \text{ min}^{-1}$ 。通过热力学计算表明,活性炭吸附正丁烷的理论吸附热和实际吸附热分别为 5.471 kJ/mol 和 5.56 kJ/mol。

(2)所建模型的模拟吸附穿透时间为 939 min,与实验值偏差率为 1.62%,6 个监测点最大升温与实验值偏差率在 2.17%~4.29%,说明吸附模型的准确性。该吸附模型可用于研究活性炭吸附床在不同参数条件下的传热规律及床层最大升温值。

(3)利用所建立的模型对进口正丁烷体积分数和进气速度进行敏感性分析,发现固定床的最大升温与上述 2 个参数均呈正相关。在工业 VOCs 处理工程中,可通过优化进气浓度,降低活性炭床层的最大温升和升温区域面积,进一步提高设备净化效率,消除装置的安全隐患。

## 参考文献 (References):

[1] KAMAL Muhammad Shahzad, RAZZAK Shaikh A, HOSSION Mohammad M, et al. Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs)—A review [J]. Atmospheric Environment, 2016, 140: 117-134.

[2] 陈天增,葛艳丽,刘永春,等. 我国机动车排放 VOCs 及其大气环

境影响[J]. 环境科学, 2018, 39(2): 478-492.

CHEN Tianzeng, GE Yanli, LIU Yongchun, et al. VOCs emission from motor vehicles in China and its impact on the atmospheric environment [J]. Environmental Science, 2018, 39(2): 478-492.

[3] 张广宏,赵福真,季生福,等. 挥发性有机物催化燃烧消除的研究进展[J]. 化工进展, 2007, 26(5): 624-631.

ZHANG Guanghong, ZHAO Fuzhen, JI Shengfu, et al. Development of the elimination of volatile organic compounds by catalytic combustion [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2007, 26(5): 624-631.

[4] 钱薇,张浩哲,陈超宇,等. 活性炭和分子筛吸附 VOCs 的研究进展[J]. 化工生产与技术, 2019, 25(3): 19-23.

QIAN Wei, ZHANG Haoze, CHEN Chaoyu, et al. Research on adsorption of VOCs by activated carbon and molecular sieves [J]. Chemical Production and Technology, 2019, 25(3): 19-23.

[5] 夏邦寿,张卿川,张绍修,等. 电子工业废气 VOCs 排放特征及防治对策探讨[J]. 环境与可持续发展, 2014, 39(5): 81-83.

XIA Bangtao, ZHANG Qingchuan, ZHANG Shaoxiu, et al. On emission characteristics and prevention countermeasures of the electronics industry waste VOCs [J]. Environment and Sustainable Development, 2014, 39(5): 81-83.

[6] KIM Ki-Hyun, SZULEJKO Jan E., KUMAR Pawan, et al. Air ionization as a control technology for off-gas emissions of volatile organic compounds [J]. Environment Pollution, 2017, 225: 729-743.

[7] VELLINGIRI Kowsalya, KIM Ki-Hyun, KWON Eilhann E, et al. Insights into the adsorption capacity and breakthrough properties of a synthetic zeolite against a mixture of various sulfur species at low ppb levels [J]. Journal of Environmental Management, 2016, 166(5): 484-492.

[8] 苏伟健,徐绮坤,黎碧霞,等. 工业源重点行业 VOCs 治理技术处理效果的研究[J]. 环境工程, 2016, 34(5): 518-522.

SU Wei Jian, XU Qikun, LI Bixia, et al. Research on effects of key industrial VOCs treatment methods [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2016, 34(5): 518-522.

[9] 王志伟,裴多斐,于丽平. VOCs 控制与处理技术综述[J]. 环境与发展, 2017, 29(1): 1-4.

WANG Zhiwei, PEI Duofei, YU Liping. A review of the control and treatment techniques of volatile organic compounds [J]. Environment and Development, 2017, 29(1): 1-4.

[10] 杨仲卿,刘显伟,张力,等. 挥发性有机废气热氧化技术研究进展[J]. 化工进展, 2017, 36(10): 3866-3874.

YANG Zhongqing, LIU Xianwei, ZHANG Li, et al. Research progress on the thermal oxidation technologies for volatile organic waste gas [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2017, 36(10): 3866-3874.

[11] 高根煜. 废气中烃类的排放控制和回收利用技术[J]. 工业安全与环保, 2004, 30(3): 11-13.

GAO Genyu. Discharge control and recovery technologies for hydrocarbon in waste gas [J]. Industrial Safety and Environmental Protection, 2004, 30(3): 11-13.

[12] 高宗江,李成,郑君瑜,等. 工业源 VOCs 治理技术效果实测评估[J]. 环境科学研究, 2015, 28(6): 994-1000.

GAO Zongjiang, LI Cheng, ZHENG Junyu, et al. Evaluation of in-

- dustrial VOCs treatment techniques by field measurement [J]. Research of Environmental Sciences, 2015, 28(6): 994-1000.
- [13] 许伟,刘军利,孙康. 活性炭吸附法在挥发性有机物治理中的应用研究进展[J]. 化工进展, 2016, 35(4): 1223-1229.  
XU Wei, LIU Junli, SUN Kang. Application progresses in the treatment of volatile organic compounds by adsorption on activated carbon [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2016, 35(4): 1223-1229.
- [14] 周烈兴,彭金辉,钱天才,等. 活性炭对甲苯的吸附平衡及热力学研究[J]. 功能材料, 2011, 42(4): 753-756.  
ZHOU Liexing, PENG Jinhui, QIAN Tiancai, et al. Research on the sorption of toluene in activated carbon equilibrium and thermodynamics [J]. Journal of Functional Materials, 2011, 42(4): 753-756.
- [15] 黄维秋,吕爱华,钟璟,等. 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.  
HUANG Weiqiu, LÜ Aihua, ZHONG Jing, et al. Study on activated carbon adsorpting and recovering high concentration gasoline vapor [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2007, 1(2): 73-77.
- [16] SAHA Bidyut Baran, CHAKRABORTY Anutosh, KOYAMA Shigeru, et al. Isotherms and thermodynamics for the adsorption of n-butane on pitch based activated carbon [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2008, 51(7/8): 1582-1589.
- [17] 李树刚,白杨,林海飞,等.  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  和  $\text{N}_2$  多组分气体在煤分子中吸附热力学特性的分子模拟[J]. 煤炭学报, 2018, 43(9): 2476-2483.  
LI Yugang, BAI Yang, LIN Haifei, et al. Molecular simulation of adsorption thermodynamics of multicomponent gas in coal [J]. Journal of China Coal Society, 2018, 43(9): 2476-2483.
- [18] LIN Jhun-Sou, DONG Mike, ALI Syed, et al. Vehicular emission performance simulation [J]. SAE International, 2012, 59(1): 1-9.
- [19] MOMEN G, HERMOSILLA G, MICHAU A, et al. Experimental and numerical investigation of the thermal effects during hydrogen charging in packed bed storage tank [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2009, 52(5-6): 1495-1503.
- [20] MALKOC Emine, NUHOGLU Yasar, ABALI Yuksel. Cr(VI) Adsorption by waste acorn of quercus ithaburensis in fixed beds; Prediction of breakthrough curves [J]. Chemical Engineering Journal, 2006, 119(1): 61-68.
- [21] 梁欣欣,卜龙利,刘嘉栋,等. 分子筛负载型吸附剂对典型 VOCs 的吸附行为特性 [J]. 环境工程学报, 2016, 10(6): 3152-3160.  
LIANG Xinxin, BO Longli, LIU Jiadong, et al. Adsorption characteristics of typical VOCs on Cu-Mn-Ce/ZSM adsorbent fixed-bed [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2016, 10(6): 3152-3160.
- [22] 刘晓敏. 活性炭孔结构与正丁烷吸附性能的关系及吸附动力学研究 [D]. 北京: 中国林业科学研究院, 2012.
- LIU Xiaomin. The effect of pore structure of activated carbon on n-butane adsorption performance and adsorption kinetics [D]. Bei Jing: China Academy of Forestry, 2012.
- [23] LAGERGREN S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances [J]. Kungliga Svenska Vetenskapsak ademiens Handlingar, 1988, 24(4): 1-39.
- [24] 黄维华,苏会东. D001 大孔树脂吸附  $\text{Co}^{2+}$  离子的动力学与热力学研究 [J]. 沈阳理工大学学报, 2008, 27(5): 87-90.  
HUANG Weihua, SU Huidong. A study on the kinetics and thermodynamics of the adsorption of  $\text{Co}^{2+}$  Ions by macroporous Resin D001 [J]. Transactions of Shenyang Ligong University, 2008, 27(5): 87-90.
- [25] 潘健民,成岳,魏运洋. Ce-MCM-48 分子筛的合成与吸附动力学研究 [J]. 硅酸盐通报, 2012, 31(4): 920-924.  
PAN Jianmin, CHENG Yue, WEI Yunyang. Study on synthesis and adsorption kinetics of Ce-MCM-48 molecular sieve [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2012, 31(4): 920-924.
- [26] 周日峰,石基弘,刘全祯,等. 活性炭吸附甲烷和甲苯的分子模拟研究 [J]. 过程工程学报, 2018, 18(S1): 103-108.  
ZHOU Rifeng, SHI Jihong, LIU Quanzhen, et al. Molecular simulation on adsorption of methane and toluene by activated carbon [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2018, 43(9): 2476-2483.
- [27] 刘志祥,冯增朝. 煤体对瓦斯吸附热的理论研究 [J]. 煤炭学报, 2012, 37(4): 647-653.  
LIU Zhixiang, FENG Zengchao. Theoretical study on adsorption heat of methane in coal [J]. Journal of China Coal Society, 2012, 37(4): 647-653.
- [28] 蔡婷婷,赵东. 封闭体系中煤体升温解吸的热力学特性研究 [J]. 地下空间与工程学报, 2018, 14(3): 697-704.  
Cai Tingting, ZHAO Dong. Thermodynamic characteristics of coal under temperature variation desorption in closed system [J]. Chinese Journal of Underground Space and Engineering, 2018, 14(3): 697-704.
- [29] FENG Zengchao, ZHAO Dong, LIU Zhixiang, et al. Two-state energy model and experimental study of coal adsorb methane [J]. Journal of Coal Science and Engineering (China), 2013, 19(4): 488-492.
- [30] 陈帅,孙东亮,齐亚强,等. 交流电场作用下附着在壁面上气泡的动力学研究 [J]. 北京石油化工学院学报, 2019, 27(2): 35-43, 55.  
CHEN Shuai, SUN Dongliang, Qi Yaqiang, et al. Study of the Dynamic Behavior of a Bubble Attached to a Wall under AC Electric Field [J]. Journal of Beijing Institute of Petrochemical Technology, 2019, 27(2): 35-43, 55.
- [31] 陶文铨. 数值传热学 [M]. 西安: 西安交通大学出版社, 2001: 1-18.  
TAO Wenquan. Numerical Heat Transfer [M]. Xi'an: Xi'an Jiaotong University Press, 2001: 1-18.