

活性炭纤维脱除二氧化碳的实验研究

胡林 冉景煜 张力 唐强
(重庆大学动力工程学院, 重庆 400044)

摘要 采用活性炭纤维(ACF)作为吸附材料,研究了 ACF 对 CO_2 和 N_2 的吸、脱分离特性。结果表明,粘胶基活性炭纤维(V-ACF)和聚丙烯腈基活性炭纤维(PAN-ACF)对 CO_2 和 N_2 都表现出较好的吸附效果,其中 V-ACF 对 CO_2 和 N_2 的吸附系数高达 9,说明 ACF 是很好的吸附分离材料。ACF 对不同烟气浓度和温度下对 CO_2 吸附的结果说明,ACF 对于高浓度 CO_2 更易于脱除;讨论了 ACF 在不同解析温度或时间对吸附的影响和 ACF 的热稳定性,结果表明,在较高解析温度或者较长解析时间下更容易脱除 CO_2 ,且再生时间短,最佳的解析时间为 15 min。经过相同的多次实验,ACF 的性能稳定,再生效率稳定在 86%。

关键词 活性炭纤维 二氧化碳 吸附系数 再生效率

中图分类号 X51 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2010)01-0169-04

Experimental study of carbon dioxide removal by activated carbon fibers

Hu Lin Ran Jingyu Zhang Li Tang Qiang
(School of Power Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract Adsorption and desorption characteristics of activated carbon fibers (ACF) for CO_2 and N_2 were studied. The results show that viscose-based activated carbon fiber(V-ACF) and polyacrylonitrile-based activated carbon fibers (PAN-ACF) for CO_2 and N_2 have a good adsorption efficiency, the adsorption factor of V-ACF reaches up to 9 for CO_2 and N_2 , which indicates that ACF is a good adsorption-desorption materials. Adsorption on ACF for CO_2 at different concentrations and temperatures indicates that adsorption on ACF for CO_2 is easier at high concentrations. The effects on the adsorption at different desorption temperatures or times and thermal stability of ACF are discussed. The results show that CO_2 is easier of desorption at high desorption temperatures or long times, the time of regeneration is short and the best time of desorption is 15 min. The regeneration efficiency of ACF is 86% in the repeated same experiments.

Key words activated carbon fibers; carbon dioxide; adsorption factor; regeneration efficiency

由于近年来温室效应给世界带来了各种各样的生态问题 and 环境问题,严重影响到世界人民的生活和安全,目前我们所知道的温室气体主要有:水蒸气(H_2O)、二氧化碳(CO_2)、甲烷(CH_4)、氟氯烃(CF_2Cs)和氮氧化物(NO_x)等,而不同的气体对地球的致暖能力是不同的。研究发现, CO_2 的致暖能力远低于其他气体,但是 CO_2 的寿命却比其他气体长得多,且排放量也大得多。世界各国已认识到其严重性并在减少 CO_2 方面做了大量的研究,现主要的分离方法是吸附法、蒸馏法和膜分离技术等^[1-3]。

作为吸附分离气体的分离材料很多,其中沸石和活性炭被认为是作为气体分离较好的选择性吸附分离材料,相比于沸石,活性炭的优点在于对于平面分子的高选择性、高疏水性和在较高的温度下性能稳定。特别是活性炭纤维(active carbon fibers,

ACF),它类似于活性炭,作为一种独特的吸附材料,由于较窄孔径分布接近分子的临界尺寸,使它具有快速吸附效率、高吸附量和很好的导电性^[4]。本实验采用 ACF 作为吸附剂,研究了 ACF 在不同材料、烟气浓度和温度下的吸附实验和不同解析条件下的再生效率和多次解析后 ACF 的热稳定性。

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验采用的 ACF 由江苏苏通碳纤维有限公司

基金项目:重庆市自然科学基金资助项目(CSTC2008BB6054)

收稿日期:2009-01-18; 修订日期:2009-02-11

作者简介:胡林(1982~),男,硕士研究生,主要从事能源环保等方面的研究工作。E-mail:hulin301@yahoo.cn

提供,实验采用了2种ACF,分别为粘胶基活性炭纤维(V-ACF)和聚丙烯腈基活性炭纤维(PAN-ACF)。具体参数见表1。

从表1可以看出,V-ACF具有较大的微孔体积,这一结果与图2的CO₂吸附量数据相吻合,即说明ACF的微孔体积的大小直接影响其吸附量。

表1 活性炭纤维参数

Table 1 Parameters of active carbon fibers

样品	微孔体积(mL/g)	孔体积(mL/g)	微孔表面积(m ² /g)	孔表面积(m ² /g)	S _{微孔} /S _孔 (%)	克重(m ² /g)
V-ACF	0.361	0.561	1098	1286	85	128
PAN-ACF	0.244	0.278	498	941	53	132

1.2 实验装置与方法

吸附装置如图1所示。整个系统包括:LBZ-3转子流量计、XMTD型数字温度计、SC-2000型气相色谱仪、吸附塔和加热装置。实验是在常压下进行的,实验气体模拟烟气组成(CO₂和N₂),混合气体以一定的流量(0.7 L/min)通过吸附塔(65 × 260 mm)后,用气相色谱测定吸附柱进出口气体中CO₂浓度的变化,从而得到吸附穿透曲线。在解析过程中使用热气流解析已吸附饱和的ACF。

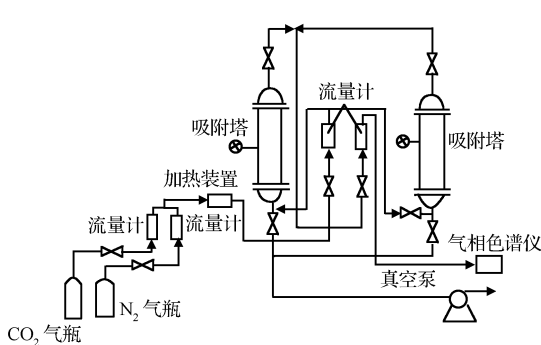


图1 吸附和解吸装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of adsorption/desorption apparatus

2 结果与讨论

2.1 吸附性能的研究

2.1.1 不同材料对CO₂和N₂的吸附影响

ACF对CO₂气体的吸附量和对CO₂和N₂的分离系数是其能否实际应用的最重要的评价。图2为2种活性炭纤维对CO₂和N₂的吸附量,从图中可以看出,N₂在不到0.25 min就吸附饱和,而CO₂的吸附穿透时间较长,而在2种吸附剂中,V-ACF比PAN-ACF对CO₂的吸附量略高,达到了37.5 mg/g,和活性炭一样,活性炭纤维对气体的吸附量仍然受

到多孔结构的影响,即受到活化温度、活化剂和原材料的影响^[5]。同样V-ACF的选择性吸附要高于PAN-ACF,CO₂是N₂吸附量的9倍,分离系数的定义是ACF对CO₂的吸附量与N₂的吸附量之比,即V-ACF对(CO₂/N₂)的分离系数达到9。实验结果说明V-ACF是很好的吸附分离材料。

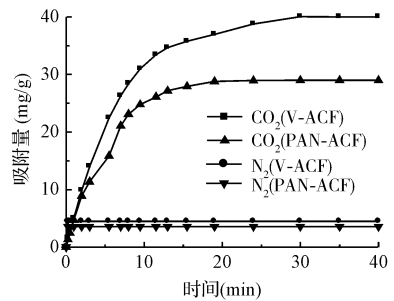


图2 CO₂和N₂在2种ACF上的吸附穿透曲线
Fig. 2 Adsorption equilibrium of CO₂ and N₂ on various ACF

有研究表明^[6],使用CO₂吸附技术在273 K和负压条件下对于了解<0.7 nm下ACF的微孔是一种非常有效的方法,然而通过N₂吸附技术去了解ACF的微孔尺寸却不能正确地反映出ACF的微孔特征,是因为ACF对于N₂的吸附能力受到了N₂在微孔中扩散的限制。所以我们看到在比表面积相对较小的PAN-ACF中对于CO₂的吸附量远远高于对N₂的吸附量。即说明ACF对于CO₂和N₂具有很好的分离选择性。

2.1.2 入口浓度对ACF吸附CO₂的影响

考虑到不同燃料锅炉排放的烟气中CO₂浓度不同,做了不同CO₂烟气浓度下ACF对CO₂的吸附实验。由图3可知,V-ACF对CO₂的吸附量随着烟气入口浓度的减少而明显的减少,这说明了对于低

浓度下 CO₂ 的捕集难度较大。Carlos 等^[7] 针对烟气中低浓度的 CO₂ 捕集采用变电吸附法脱除 CO₂, 该方法在节能和循环周期上较其他的吸附方法具有很大的优势, 但回收得到的 CO₂ 浓度不高, 在烟气入口 CO₂ 体积浓度为 4.51% 时, 回收得到的 CO₂ 体积浓度最高没有超过 23%。所以对于低浓度下 CO₂ 的捕集技术将是一个重点难点。

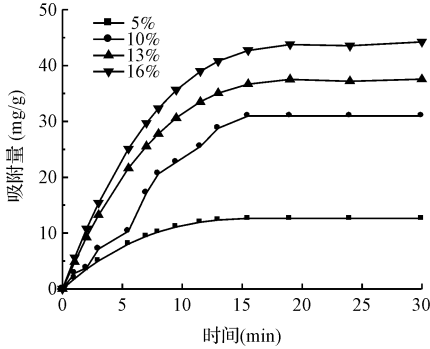


图 3 不同浓度下 CO₂ 吸附量与时间的关系
Fig. 3 Relation between adsorption amount of CO₂ and time at different concentrations

2.1.3 温度对 V-ACF 吸附 CO₂ 的影响

由图 4 可知, V-ACF 在不同温度下对 CO₂ 的吸附量随着温度的增加而明显的降低, 这表明 CO₂ 在 V-ACF 表面的吸附是物理吸附, 由于吸附是放热反应, 体系温度降低有利于吸附。

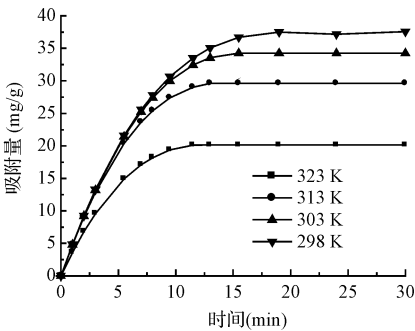


图 4 不同温度下 CO₂ 吸附量与时间的关系
Fig. 4 Relation between adsorption amount of CO₂ and time at different temperatures

2.2 ACF 脱附性能的研究

2.2.1 解析温度和时间对吸附的影响

众所周知, 多孔介质的吸附过程是一个放热过程, 解析过程则是一个吸热过程^[7], 所以就必须对已吸附饱和的吸附剂 (ACF) 导入一定的热量, 本实

验是将 N₂ 加热后通过吸附塔冲洗已吸附饱和的 V-ACF 而解析。图 5 示出了不同解析温度与再生效率的关系, 实验表明, 在相同的解析时间条件下 (20 min), 通过增加解析温度, CO₂ 的再生效率也随之增加, 但 N₂ 的再生效率几乎没有变化, 恒定在 97%, 说明增加解析温度对 N₂ 的再生效率没有影响, 而增加解析温度对于脱附 CO₂ 是非常有利的, 即在较高解析温度下对于脱附 CO₂ 更加容易, 克服了活性炭在解析过程中周期过长的缺点^[8]。结合循环周期和再生效率方面的考虑, 实验中对于气体的脱附温度采用的是 120 °C。

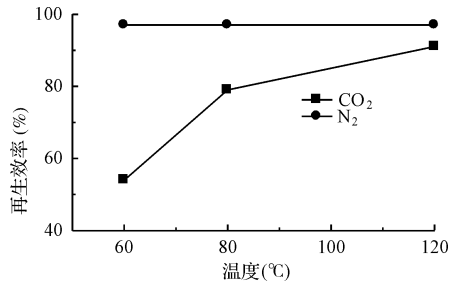


图 5 不同温度与再生效率的关系
Fig. 5 Relation between regeneration efficiency and various temperatures

由图 6 可知, 当解析温度采用 120 °C 时, 穿透时间并不随着解析时间的变化而产生较大的变化, 但其吸附量却随着解析时间的变化而出现较大的变化, 说明解析时间对吸附量仍然有较大的影响。结果表明, 解析时间越长, 其再生吸附量就越接近最大饱和吸附量。通过对数据分析和经济性分析, ACF 的最佳解析时间为 15 min。

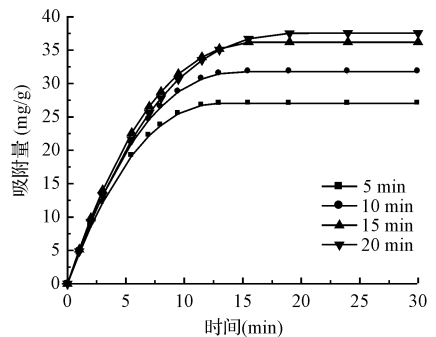


图 6 在不同解析时间下 CO₂ 吸附量与时间的关系
Fig. 6 Relation between adsorption amount of CO₂ and time at various desorption times

2.2.2 ACF 的热稳定性分析

在实际应用中,吸附材料的再生效率也是吸附分离材料的一个重要评价参数。上面的实验说明 ACF 对于 CO_2 和 N_2 是很好的吸附分离材料,但通过加热解析后吸附材料(V-ACF)的吸附性能是否发生改变通过图 7 和表 2 很好地表现出来。

由图 7 和表 2 可以看出,通过相同 6 次实验并通过 5 次解析附后,ACF 的再生效率稳定在 86%,说明 ACF 的通过加热解析后热稳定性好,再结合图 4 结果表明,再生效率减少的那部分主要是由于 CO_2 被牢牢地吸附在 ACF 的表面上,未被解析出来,从而导致再生效率降低。

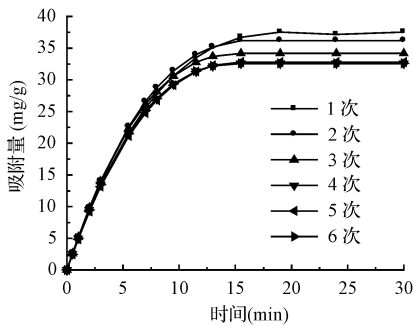


图 7 解析对 ACF 再生特性影响的关系

Fig. 7 Desorption properties of ACF after regeneration

表 2 ACF 的再生穿透时间

Table 2 Time of regeneration breakthrough of ACF

循环次数	再生穿透时间(s)	再生效率(%)
0	1 020	-
1	983	96.36
2	928	90.98
3	890	87.3
4	885	86.78
5	884.2	86.68

3 结论

(1) ACF 对于脱除烟气中 CO_2 是一种很好的吸附分离材料,在常温常压下,活性炭纤维对 CO_2 表现出较快的吸、脱附效率,其中 VACF 对 CO_2 吸附量为 37.5 mg/g ,且其对烟气中 CO_2 和 N_2 具有很好的分离选择性,分离系数达到 9。

(2) 在不同浓度、温度下的实验表明,对于低浓度的 CO_2 捕集回收难度较大。ACF 在不同温度下对 CO_2 的吸附量随着温度的增加而明显的降低,说明 CO_2 在 ACF 表面的吸附是物理吸附,由于吸附是放热反应,体系温度降低有利于吸附。

(3) ACF 表现出较快的解析效率,通过增加解析温度, CO_2 的再生效率也随之增加,但 N_2 的再生效率几乎没有变化,即在较高解析温度下对于脱除 CO_2 更加容易。最佳的解析温度和时间分别是 120°C 和 15 min 。

(4) 通过做相同的实验表明,ACF 性能稳定,再生效率稳定在 86%,通过增加解析温度的再生效率也随着增加,说明减少的那部分是因为 CO_2 被牢牢地吸附在 ACF 上,不易被解析出来。

参考文献

- [1] Li Zhao, Ernst Riensche, Rein Hard Menzer A. Parametric study of CO_2/N_2 gas separation membrane processes for post-combustion capture. *Journal of Membrane Science*, **2008**, 11(5):1 ~ 11
- [2] Jochen Oexmann, Christian Hensel, Alfons Kather. Post-combustion CO_2 -capture from coal-fired power plants: Preliminary evaluation of an integrated chemical absorption process with piperazine-promoted potassium carbonate. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, **2008**, 2(15):539 ~ 552
- [3] Praveen Linga, Rajnish Kumar. The clathrate hydrate process for post and pre-combustion capture of carbon dioxide. *Journal of Hazardous Materials*, **2007**, 149(6):625 ~ 629
- [4] Walker P. L., Austin L. G., Nandi S. P. *Chemistry and Physics of Carbon*. Dekker, New York, **1966**. 125
- [5] 贺福,杨永岗. 超级导热性沥青基碳纤维. *高科技纤维与应用*, **2003**, 28(5):27 ~ 31
- [6] Abanades Jearlos. Capture of CO_2 from combustion gases in a fluidized bed of CaO. *AIChE Journal*, **2004**, 50(7):1614 ~ 1622
- [7] Carlos A. G., Alirio E. Rodrigues electric swing adsorption for CO_2 removal from flue gases. Elsevier Ltd., **2008**, 2(11):194 ~ 202
- [8] Merel J., Clause M., Meunier F. Carbon dioxide capture by indirect thermal swing adsorption using 13X zeolite. *Environ. Prog.*, **2006**, 25(6):327 ~ 333