

混合吸附质在废活性炭热再生过程中的受热脱附研究

卫荆涛, 严祯荣*, 黄非凡, 胡超

上海工程技术大学机械与汽车工程学院, 上海

收稿日期: 2023年5月22日; 录用日期: 2023年7月19日; 发布日期: 2023年7月26日

摘要

在废活性炭热再生过程中, 吸附质受热脱附是关键过程。在实际脱附过程中, 由于残余吸附质的存在, 传统模型导致模拟结果不准确。本文建立了一个多相多孔介质传热传质模型, 它可以计算废活性炭中混合吸附质的受热脱附特性并能体现残余吸附质的存在, 与传统模型相比准确性有显著提高。通过计算仿真结果与实验结果的对比, 验证了该模型应用的可行性。基于模拟与理论分析得出: 在恒温加热条件下, 废活性炭样品的温升和液相含量的变化趋势分别体现“快-慢-快”和“慢-快-慢”的特点; 热再生样品内部的流体流动以蒸汽流动为主液体流动为辅, 蒸汽流动中黏性流动占比90%, 液体流动主要由达西摩擦力驱动。该模型可以帮助避免过多的加热时间, 以确保吸附质的完全热脱附。

关键词

废活性炭, 混合吸附质, 热再生, 受热脱附, 数值模拟

Study on the Thermal Desorption of Mixed Adsorbent in the Thermal Regeneration Process of Waste Activated Carbon

Jingtao Wei, Zhenrong Yan*, Feifan Huang, Chao Hu

School of Mechanical and Automotive Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai

Received: May 22nd, 2023; accepted: Jul. 19th, 2023; published: Jul. 26th, 2023

Abstract

In the thermal regeneration of spent activated carbon, thermal desorption of adsorbent is the key process. The conventional model, due to its inability to account for residual adsorbent, generates imprecise simulation outcomes. This paper presents an improved heat and mass transfer model

*通讯作者。

for multi-phase porous media, which provides an accurate depiction of thermal desorption dynamics of diverse adsorbents in waste activated carbon, including the residual ones. This advancement notably elevates the precision and reliability of predictions compared to the traditional model. A comparative analysis of computational simulation results with experimental findings served to authenticate the model's practical applicability. With the aid of these simulations and theoretical scrutiny, under stable heating conditions, a distinct behavior was identified in both the temperature rise and the liquid phase content of the waste activated carbon samples, which followed a "fast-slow-fast" and "slow-fast-slow" trajectory respectively. The analysis revealed that fluid movement within the thermally regenerated samples primarily involved vapor flow, augmented by liquid flow. Vapor flow was majorly constituted by viscous flow (about 90%), whereas the primary driver for liquid flow was found to be Darcy friction. The model can help avoid excessive heating times to ensure complete thermal desorption of the adsorbent.

Keywords

Waste Activated Carbon, Mixed Adsorbent, Thermal Regeneration, Thermal Desorption, Numerical Simulation

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着对环境保护的日益重视以及在污染防控方面支出的增加,中国每年所消耗的活性炭处于高速增长阶段。活性炭是一种孔结构发达、比表面积大和吸附能力强的固体炭质多孔材料[1]。活性炭在石油化工、食品、医药乃至航空航天等领域均有广泛应用。由于活性炭具有极强的吸附能力,被广泛应用于吸附处理有毒有害气体、废水等[2][3]。用尽后,活性炭必须再生或更新活性炭。因此废活性炭的再生就显得尤为重要。

废活性炭再生的方法有很多。最广泛使用的再生方法是热再生[4]、溶剂再生[5]和生物再生[6]。随着近些年技术的发展,许多研究人员积极开发再生废活性炭的新技术。其中,微波再生[7]、电化学法[8]、超临界水氧化再生[9]和超声波再生[10]可能较为突出。然而,这些方法仍处于试验阶段,还远不能满足工业应用的要求。目前,热再生法是实际应用最广泛的方法。研究人员在废活性炭热再生领域也有了众多成果,但是绝大多数成果都是基于实验获得的。Sabio [11]等人分析了对硝基苯酚对饱和碳的热再生。利用空气和二氧化碳作为气化剂,已经测试了三种热再生方法:热解、热解气化和直接气化。结果表明,热解处理并不能完全消除活性炭中的污染物,初始吸附性能的恢复相当有限。Ania [12]等人使用工作在 2450 MHz 的单模微波装置和传统电炉进行了实验,以比较不同加热机制对再生活性炭吸附能力的影响。Guo [13]总结了粒状活性炭热再生的过程以及该过程中的影响因素。而基于动力学模型研究吸附质受热脱附的较少。以往也有一些关于吸附质受热脱附的模型研究,但是这些模型往往并不完善,并且只是针对一种特定的吸附质而非混合吸附质。Dobre [14]等人对丙酮在固定床硅胶中的吸附和热解吸动力学进行了实验和理论研究。建立了工艺因素对吸附和解吸性能的影响。但是该模型并没有考虑活性炭的多孔结构对传热传质的影响。Li [15]等人通过理论分析和建立脱附过程的耦合模型,数值模拟了丙酮在活性炭上的脱附。但是该模型没有体现残余吸附质的存在。Ion [16]等人测量和模拟了纯铜浸渍活性炭薄固定床中异丙醇和正己烷的热解吸动力学,获得的实验结果和预测结果之间良好一致性。但是该模型只是针对单一的吸附质进行研究。综上所述,上述模型均未考虑活性炭多孔结构和混合吸附质对受热脱附过程的影响,并且尚未研究残余吸附质如何在模型中体现。

本文基于有限元法模拟了活性炭中吸附质的受热脱附的过程，建立了一个多孔介质传热传质的多相模型来研究混合吸附质的受热脱附特性，并且通过特定的算法来体现废活性炭在实际热再生过程中的残余吸附质。在理论研究方面，计算模型可以预测废活性炭样品的温度、液相分布以及流体(液体和蒸汽)速度场。在实际应用方面，该模型可以帮助避免过多的加热时间，以确保吸附质的完全热脱附。加热时间过长一方面浪费能源；另一方面可能会破坏活性炭的孔隙结构。此外，本文提供了一种通过优化加热器皿的结构来节约能耗的方法。

2. 模型建立

2.1. 物理模型

如图 1 所示，废活性炭被放置在一个圆柱形铝合金罐中以固定其形状。铝合金罐的内半径 R_0 为 0.017 m，高度 H_0 为 0.016 m。由于模型的对称性，可以将三维模型简化为二维对称模型。以半径方向为 r ，以主题轴线方向为 z 。

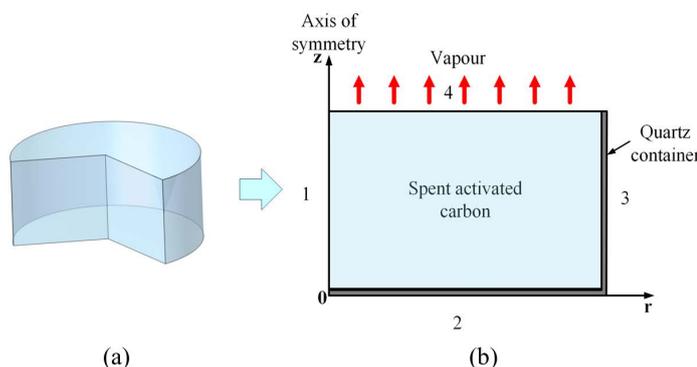


Figure 1. Schematic diagram of the waste activated carbon sample (a) 3D geometry of the sample and (b) simplified 2D axisymmetric model domain

图 1. 废旧活性炭样品的示意图(a)样品的三维几何形状和(b)简化的二维轴对称模型域

2.2. 模型假设

在本节中，构建了热再生过程中废活性炭内液相质量和能量守恒的方程。由于吸附质是苯、丙酮和水的混合物，因此吸附质的各项物理参数需要通过各吸附质的摩尔分数进行耦合。质量和能量守恒方程同时能体现活性炭内吸附物的对流、扩散和蒸发特性。模型中液相的传输受压力梯度、毛细流动和蒸发的控制。蒸汽传输由二元扩散、气体压力和蒸发控制。蒸发发生在整个活性炭样品中，吸附物的蒸发速率由饱和蒸气压和空气压力的不平衡来描述。

所有的控制方程是基于以下假设构建的：1) 废活性炭被认为是各向同性的多孔介质，由固体基质和充满吸附质、空气和蒸汽的孔隙组成。2) 干燥箱被认为只是提供外部恒温环境的设备而不考虑其对样品内部产生的其他影响。3) 空气和蒸汽被视为理想气体。4) 忽略重力的影响。5) 不考虑热再生过程中引起的碳损耗。6) 废活性炭内部的固相、液相和气相被认为是连续的，且能达到局部热平衡。7) 假设废活性炭内部的各气相之间的满足分压不分容。8) 不考虑热再生过程中发生的化学反应产生的副产物，残余吸附质在模型中通过体积分数表示。

2.3. 控制方程

在废活性炭热再生的过程中，由于热空气和样品之间的传热，导致样品的温度升高。随着温度的升

高，废活性炭内部的吸附质受热蒸发。由于蒸汽的扩散和液相的减少，活性炭孔隙中的蒸汽和液相的流动促进了与固体基质之间的对流传热。因此，废活性炭中的吸附质受热脱附的过程是一个耦合流体流动、传热和传质的多物理场问题。本节介绍了模型的控制方程，包括动量、质量和能量守恒方程。

2.3.1 多相多孔介质

废活性炭是一种多相多孔介质。为了表示废活性炭内部各相之间的关系，定义了代表性基本体积，如图 2 所示。其中 ΔV (m^3) 是废活性炭样品的代表基本体积， ΔV_s (m^3)， ΔV_l (m^3) 和 ΔV_g (m^3) 分别代表固相体积，液相体积和气相体积。

$$\Delta V = \Delta V_s + \Delta V_l + \Delta V_g \tag{1}$$

在多孔域中，孔隙率定义为孔隙占总体积的分数，由下式给出：

$$\varphi = \frac{\Delta V_l + \Delta V_g}{\Delta V} \tag{2}$$

各相的饱和度定义为该特定相所占孔隙体积的分数。液相饱和度 S_l 和气相饱和度 S_g 由下式给出：

$$S_l = \frac{\Delta V_l}{\varphi \Delta V} \tag{3}$$

$$S_g = \frac{\Delta V_g}{\varphi \Delta V} \tag{4}$$

液相饱和度 S_l 和气相饱和度 S_g 的总和为 1，即：

$$S_l + S_g = 1 \tag{5}$$

而液相体积分数 θ_l ，气相体积分数 θ_g 和固相体积分数 θ_s 分别表示为：

$$\theta_l = S_l \cdot \varphi \tag{6}$$

$$\theta_g = S_g \cdot \varphi \tag{7}$$

$$\theta_s + \theta_l + \theta_g = 1 \tag{8}$$

此外，根据各气相之间分压不分容的处理方法，吸附质蒸发形成的蒸汽和空气拥有相同的体积分数。

$$\theta_v = \theta_{air} = \theta_g \tag{9}$$

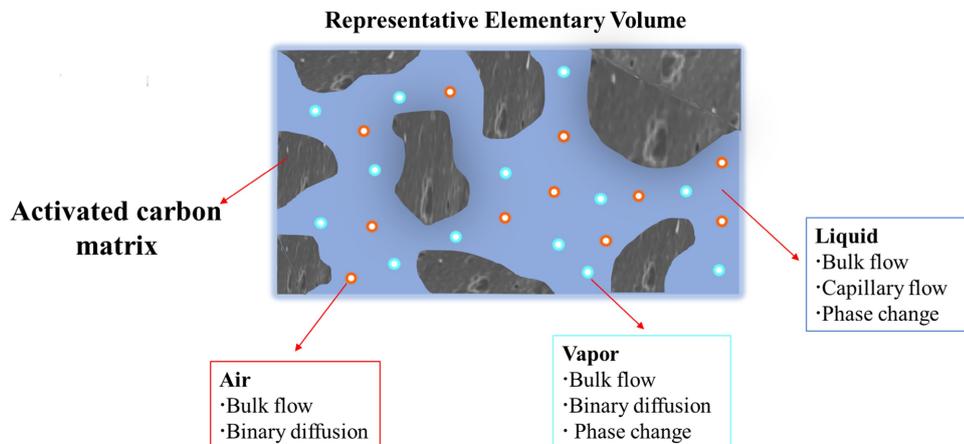


Figure 2. Multi-phase porous media model of waste activated carbon
图 2. 废旧活性炭的多相多孔介质模型

2.3.2. 动量守恒方程

由于废活性炭的低渗透率，使用纳维斯托克斯方程求解各相的动量守恒是不合适的。因此本文使用达西定律来求解各相的动量守恒。废活性炭中液相和气相的流动速度分别用 V_l (m/s) 和 V_g (m/s) 来表示：

$$V_l = -\frac{k_{i,l}k_{r,l}}{\mu_l}\nabla p \quad (10)$$

$$V_g = -\frac{k_{i,g}k_{r,g}}{\mu_g}\nabla p \quad (11)$$

其中 p (Pa) 是气体压强， $k_{i,l}$ (m^2) 是液相的固有渗透率， $k_{i,g}$ (m^2) 是气相的固有渗透率， $k_{r,l}$ 是液相的相对渗透率， $k_{r,g}$ 是气相的相对渗透率。 μ_l (Pa·s) 和 μ_g (Pa·s) 分别是液相和气相的动力粘度。

2.3.3. 质量守恒方程

模型的质量守恒通过液相和气相的质量守恒来表示。影响质量的因素主要有两个：质量通量和蒸发。

$$\frac{\partial \rho_l \theta_l}{\partial t} + \nabla \cdot n_l = -i \quad (12)$$

$$\frac{\partial \rho_v \theta_v}{\partial t} + \nabla \cdot n_v = i \quad (13)$$

其中 ρ_l (kg/m^3) 是液相密度， ρ_v (kg/m^3) 是气相密度， n_l ($\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$) 是液相质量通量， n_v ($\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$) 是气相质量通量， i ($\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$) 是局部蒸发速率。

质量通量由扩散、气体压力两部分控制。液相和气相质量通量的表达式由达西定律给出：

$$n_l = -\rho_l \frac{k_{i,l}k_{r,l}}{\mu_l}\nabla p - D_l \rho_l \nabla \theta_l \quad (14)$$

$$n_v = -\rho_v X_v \frac{k_{i,g}k_{r,g}}{\mu_g}\nabla p - \theta_v \rho_v D_{\text{eff},g} \nabla X_v \quad (15)$$

其中是 D_l (m^2/s) 液相毛细扩散率， $D_{\text{eff},g}$ (m^2/s) 是蒸汽和空气的二元有效扩散率， X_v 是蒸汽相对于总气体的质量分数，它与空气相对于总气体的质量分数 X_{air} 的和为 1：

$$X_v + X_{\text{air}} = 1 \quad (16)$$

2.3.4. 能量守恒方程

根据能量守恒定律，废活性炭样品中的传热可表示为：

$$\rho_{\text{eff}} C_{p,\text{eff}} \frac{\partial T}{\partial t} + \rho_f C_{p,f} u \cdot \nabla T + \nabla \cdot (-\lambda_{\text{eff}} \nabla T) = -i \cdot h_{\text{evap}} \quad (17)$$

其中 ρ_{eff} (kg/m^3) 是样品有效密度， $C_{p,\text{eff}}$ ($\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$) 是有效等压比热容， ρ_f (kg/m^3) 是流体密度， $C_{p,f}$ ($\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$) 是流体等压比热容， u (m/s) 是孔道中的流体速度， λ_{eff} ($\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$) 是样品有效导热系数， h_{evap} (J/kg) 是液相的汽化潜热。

由于吸附质是三种物质组成的混合物，因此混合物的各物性参数需要通过摩尔分数和各组分的物性参数耦合而成。

$$\rho_{\text{eff}} = \theta_s \rho_s + \rho_f \quad (18)$$

$$\rho_f = \theta_v \rho_v + \theta_l \rho_l + \theta_{\text{air}} \rho_{\text{air}} \quad (19)$$

$$\rho_v = X_w \rho_{vw} + X_b \rho_{vb} + X_a \rho_{va} \tag{20}$$

$$\frac{1}{\rho_l} = \frac{X_w}{\rho_w} + \frac{X_b}{\rho_b} + \frac{X_a}{\rho_a} \tag{21}$$

$$C_{p,eff} = \theta_s C_{p,s} + \theta_l C_{p,l} + \theta_v C_{p,v} + \theta_{air} C_{p,air} \tag{22}$$

$$C_{p,f} = \theta_l C_{p,l} + \theta_v C_{p,v} + \theta_{air} C_{p,air} \tag{23}$$

$$C_{p,l} = X_w C_{p,w} + X_b C_{p,b} + X_a C_{p,a} \tag{24}$$

$$C_{p,v} = X_w C_{p,vw} + X_b C_{p,vb} + X_a C_{p,va} \tag{25}$$

其中 ρ_s (kg/m³)是固体密度。 ρ_w , ρ_b 和 ρ_a 分别代表水, 苯和丙酮的密度。 ρ_{vw} (kg/m³), ρ_{vb} (kg/m³), ρ_{va} (kg/m³)和 ρ_{air} (kg/m³)分别代表水蒸汽, 苯蒸汽, 丙酮蒸汽和空气的密度。 X_w , X_b 和 X_a 分别代表水, 苯和丙酮的质量分数。 $C_{p,s}$ (J/(kg·K)), $C_{p,l}$ (J/(kg·K))和 $C_{p,v}$ (J/(kg·K))分别代表固相, 液相和蒸汽的等压比热容。 $C_{p,w}$ (J/(kg·K)), $C_{p,b}$ (J/(kg·K))和 $C_{p,a}$ (J/(kg·K))分别是水, 苯和丙酮的等压比热容。 $C_{p,vw}$ (J/(kg·K)), $C_{p,vb}$ (J/(kg·K)), $C_{p,va}$ (J/(kg·K))和 $C_{p,air}$ (J/(kg·K))分别是水蒸汽, 苯蒸汽, 丙酮蒸汽和空气的等压比热容。

孔道中的流体速度基于液相和蒸汽的质量通量, 可以通过以下公式表示:

$$u = \frac{n_l C_{p,l} + n_v C_{p,v} + n_{air} C_{p,air}}{\rho_{eff} C_{p,eff}} \tag{26}$$

其中 n_{air} (kg/(m³·s))是空气质量通量。

Table 1. Input parameters used in the simulation
表 1. 模拟中使用的输入参数

参数	符号	数值	单位
密度			
水	ρ_w	998.2	kg/m ³
苯	ρ_b	879.3	kg/m ³
丙酮	ρ_a	789.9	kg/m ³
原始活性炭	ρ_s	370	kg/m ³
空气	ρ_{air}	1.205	kg/m ³
比热容			
水	$C_{p,w}$	4.2×10^3	J/(kg·K)
苯	$C_{p,b}$	1.05×10^3	J/(kg·K)
丙酮	$C_{p,a}$	1.28×10^3	J/(kg·K)
水蒸气	$C_{p,vw}$	2.03×10^3	J/(kg·K)
苯蒸气	$C_{p,vb}$	1.38×10^3	J/(kg·K)
丙酮蒸气	$C_{p,va}$	1.45×10^3	J/(kg·K)
导热性能			
水	λ_w	0.59	W/(m·K)
苯	λ_b	0.14	W/(m·K)

Continued

苯酮	λ_a	0.17	W/(m·K)
水蒸气	λ_{vw}	0.026	W/(m·K)
苯蒸汽	λ_{vb}	0.015	W/(m·K)
丙酮蒸汽	λ_{va}	0.0096	W/(m·K)
汽化潜热			
水	$h_{evap,w}$	2.26×10^6	J/kg
苯	$h_{evap,b}$	3.94×10^5	J/kg
苯酮	$h_{evap,a}$	5.24×10^5	J/kg
摩尔质量			
水	M_w	18	g/mol
苯	M_b	78	g/mol
丙酮	M_a	58	g/mol
初始温度	T_0	293.15	K
初始压力	P_0	101325	Pa
初始液体含量	$\theta_{l,0}$	0.69	
孔隙率	φ	0.7	
残余液相饱和度	S_{ir}	0.05	
样品直径	D_0	0.04	m
样品长度	L_0	0.017	m
蒸发率常数	k_{evap}	5×10^{-4}	1/s
传热系数	h	20	W/(m ² ·K)
通用气体常数	R	8.314	J/(mol·K)
液体的内在渗透率	k_l	2×10^{-15}	m ²
气体的内在渗透性	k_g	1×10^{-14}	m ²

2.4. 边界和初始条件

废活性炭的初始条件展示在表 1 中，如下列等式：

$$T = T_0 \quad (27)$$

$$P = P_0 \quad (28)$$

$$\theta = \theta_{l,0} \quad (29)$$

边界 1 是模型的对称轴，没有传热或传质。因此它的初始条件和边界条件为：

$$n \cdot (D_l \nabla \theta_l) = 0 \quad (30)$$

$$-\lambda_{eff} \nabla T = h(T_{ext} - T) \text{ for } \begin{cases} \text{if } z = H_0, & 0 < r < R_0 \\ \text{if } r = R_0, & 0 < z < H_0 \\ \text{if } z = 0, & 0 < r < R_0 \end{cases} \quad (31)$$

$$\frac{\partial T}{\partial r} = 0 \text{ for } 0 < z < H_0 \text{ if } r = 0 \tag{32}$$

传质过程的初始条件和边界条件被定义为：

$$\theta_i = \theta_{i,0} \text{ at } t = 0 \text{ for } 0 < r < R \text{ and } 0 < z < H_0 \tag{33}$$

$$\nabla \cdot n_i = 0 \text{ for } \begin{cases} \text{if } z = 0, & 0 < r < R_0 \\ \text{if } r = R_0, & 0 < z < H_0 \\ \text{if } r = 0, & 0 < z < H_0 \\ \text{if } z = H_0, & 0 < r < R \end{cases} \tag{34}$$

2.5. 仿真过程

该模型涉及的物理过程众多。图 3 显示了这些物理关系之间的耦合关系。通过使用有限元工程仿真软件 COMSOL Multiphysics 进行仿真以求解上述方程。在 COMSOL 中，多孔介质传热模块用于仿真废活性炭样品内部的温度场。系数形式偏微分方程用于仿真废活性炭样品内部的液相和气相的体积分数。液相的相变通过非平衡模型来实现。为了体现残余吸附质的存在，在变量蒸发速率后用一个阶跃函数控制残余吸附质含量。

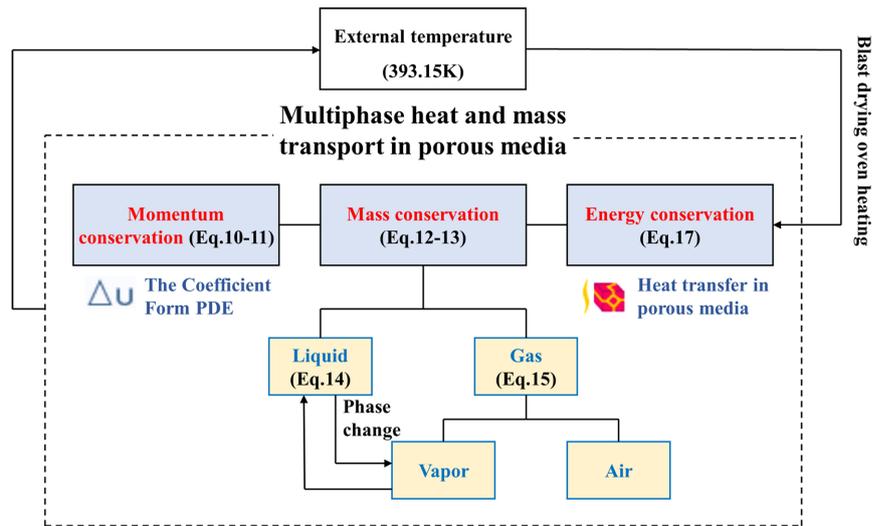


Figure 3. Multi-physical field coupling diagram of thermal regeneration of waste activated carbon
图 3. 废旧活性炭热再生的多物理场耦合示意图

网格尺寸对有限元分析的收敛性和准确性有重要影响。在本研究中，考虑了六种网格场景进行网格独立验证，如表 2 所示。对于三角形元素，MEQ 可以通过下列公式计算：

$$MEQ = \frac{4\sqrt{3}A}{h_1^2 + h_2^2 + h_3^2} \tag{35}$$

其中 A 是面积， h_1 、 h_2 和 h_3 是三角形的边长。当 $MEQ > 0.3$ 时，该模型较为稳定。考虑到场景四的温度误差足够小(0.14%)，选择场景四来减少计算时间。

使用相对百分比误差进行统计分析以找出模型和实验值之间的一致性，该误差通过以下等式估计：

$$E(\%) = \frac{100}{n} \sum \frac{|S_{ex} - S_{pr}|}{S_{ex}} \tag{36}$$

其中 S_{ex} 和 S_{pr} 分别表示实验和模拟的数值， n 是测量数据的次数。

Table 2. Independent mesh verification of the geometric model
表 2. 对几何模型进行独立的网格验证

序号	网格尺寸	网格数	网格质量	误差 (%)
I	粗化	240	0.818	4.32
II	常规	494	0.875	1.26
III	细化	790	0.884	1.13
IV	细化	1594	0.899	0.14
V	超细化	5382	0.912	0.55
VI	极细化	21182	0.93	0.23

3. 实验

3.1. 材料

本研究中使用的活性炭(颗粒尺寸为 80 目)由上海阿拉丁生化科技有限公司提供。苯和丙酮的纯度大于 99.5%。实验前将活性炭在蒸馏和去离子水中洗涤数次,随后在 105℃ 的恒温鼓风干燥箱中干燥 24 小时,然后储存在密封袋中用于后续实验。

3.2. 实验设备

实验设备主要包括分析电子天平(电子天平 FA3204C)和恒温鼓风干燥箱。分析电子天平用于测量样品的质量和进行液相含量分析。恒温鼓风干燥箱用于吸附质的热脱附实验。

3.3. 实验方法

3.3.1. 活性炭对吸附剂的静态吸附

用水、苯和丙酮以 1:2:2 的质量比配置一定体积的溶液作为混合吸附质。准确量取 20 mL 的混合吸附质于 50 mL 带盖锥形瓶中,称取 10 g 干燥后的活性炭加入上述溶液中,加入磁力搅拌转子后用橡胶塞将瓶口封闭,在室温下匀速搅拌。一段时间后达到吸附平衡,用直径 12.5 cm 的滤纸进行过滤,从而获得饱和活性炭。

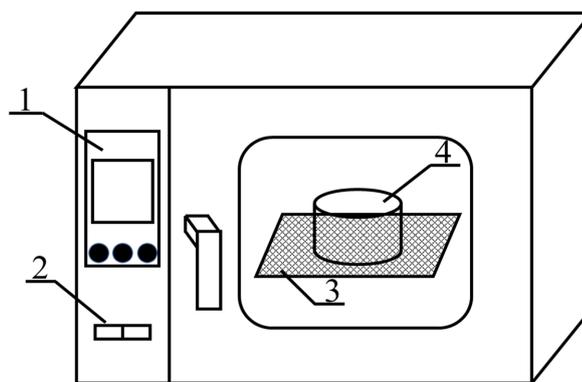


Figure 4. Schematic diagram of the experimental system for thermal desorption of waste activated carbon adsorbent (main structure of the system: 1—temperature controller, 2—switch, 3—shelf, 4—sprayed activated carbon sample)

图 4. 废旧活性炭吸附剂热脱附实验系统示意图(系统的主要结构: 1—温度控制器, 2—开关, 3—架子, 4—喷出的活性炭样品)

3.3.2. 活性炭吸附质的热解吸

吸附质受热脱附实验在恒温鼓风干燥箱中进行, 箱内温度为 393.15 K, 如图 4 所示。为了降低样品在称量过程中受到的影响, 准备六个相同的废活性炭样品, 分别加热 10~60 min。取出的样品立即用涂有特氟隆的橡胶隔膜盖盖住, 并在冰浴中冷却以抑制进一步的解吸。然后, 用精度为 0.001 g 的分析电子天平称量, 分析液相含量。在实验中, 为了测量样品的平均温度, 采用了热电偶并联的方法。

4. 结果和讨论

4.1. 优化模型的验证

模型的优化主要体现在两个方面。一方面优化模型可以体现残余吸附质的存在, 提高模型的计算准确性。另一方面, 优化模型可以模拟混合吸附质的受热脱附过程。

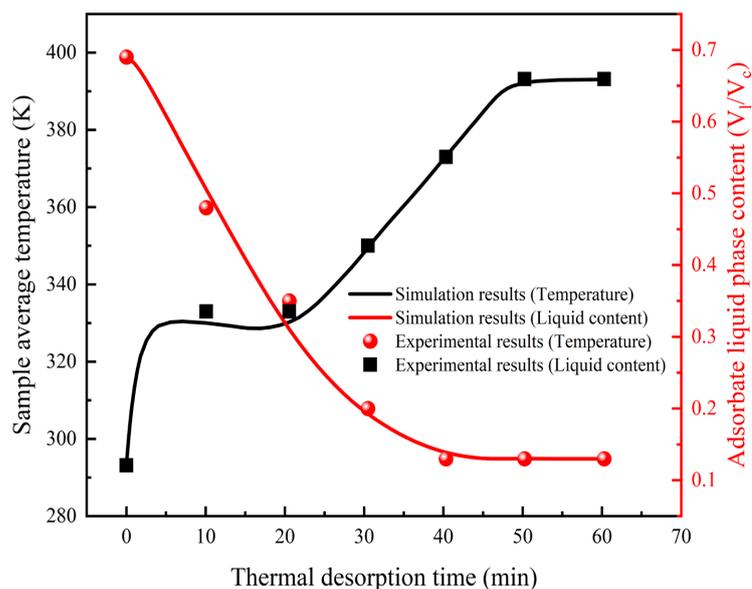


Figure 5. Experimental data for the validation of the model with mixed sorbents at an external temperature of 393.15 K ($X_w:X_b:X_a = 1:2:2$)

图 5. 在 393.15 K 的外部温度下, 用混合吸附物验证模型的实验数据 ($X_w:X_b:X_a = 1:2:2$)

传热传质模型的准确性验证通过比较活性炭样品的平均液相含量和温度的实验和模拟结果, 如图 5 所示。实验和模拟结果吻合良好, 温度和液相含量的相对百分比误差分别为 1.6% 和 6.55%。误差产生的原因可能是因为在取出样品进行称重的过程中引起了样品温度和液相含量的变化。

4.2. 优化模型和传统模型之间的热解吸曲线的比较

图 6 显示了优化模型和传统模型的吸附质受热脱附曲线。优化和传统模型的吸附质受热脱附曲线具有相似的变化趋势。然而, 在同一时刻, 传统模型的液相含量明显高于优化模型。这是因为残余吸附质的存在提高了废活性炭样品的导热系数, 改善了样品内部的传热效果。此外, 优化模型体现了残余吸附质的含量, 准确的描述了废活性炭中混合有机吸附质的受热脱附过程。根据 4.1 节, 优化模型的仿真结果与实验结果吻合良好。残余吸附质对传热和传质两方面都有显著的影响。在传热方面, 残余吸附质的存在提高了样品的整体导热系数, 使得吸附质可以更快的到达平衡状态。在传质方面, 由于整体导热系数的提高, 样品的液相含量下降速度会更快。

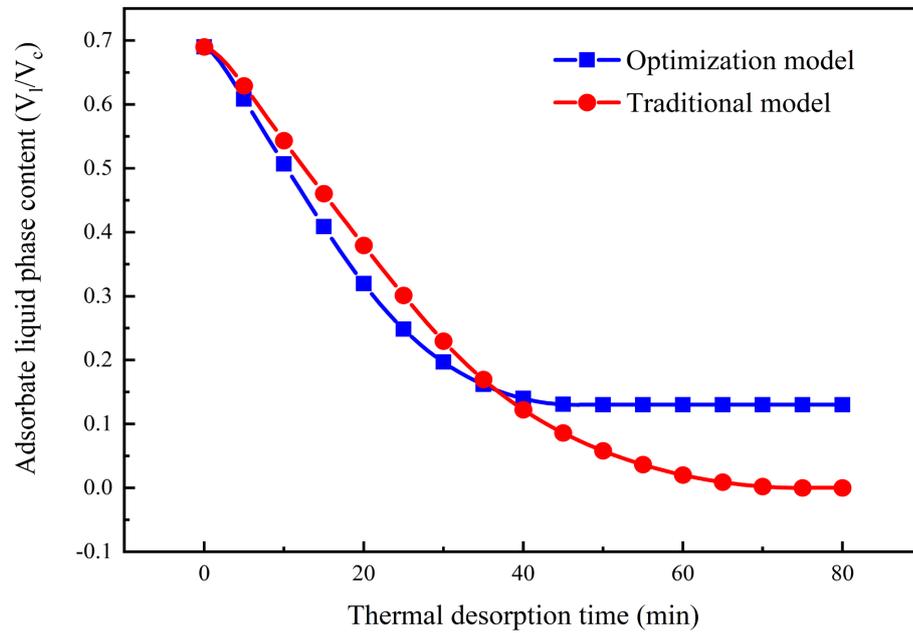


Figure 6. Comparison of thermal desorption curves between the optimized and conventional models

图 6. 优化模型和传统模型之间的热解吸曲线的比较

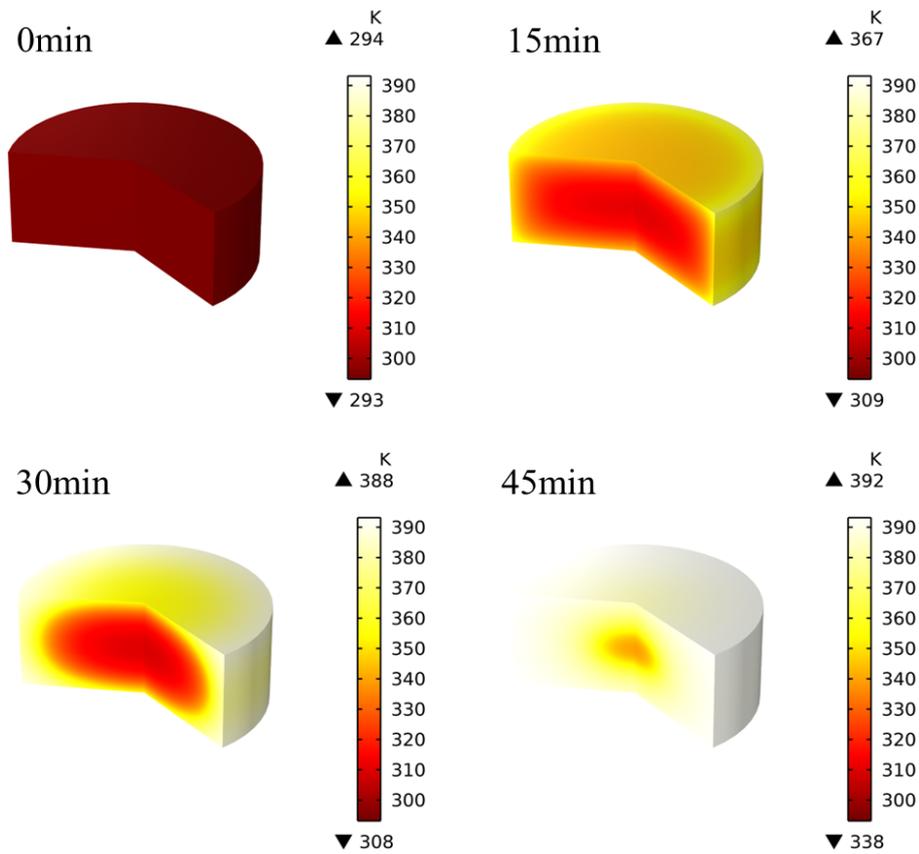


Figure 7. Liquid phase distribution inside the sample at different times when the external temperature is 393.15 K ($X_w:X_b:X_a = 1:2:2$)

图 7. 当外部温度为 393.15 K 时，不同时间样品内部的液相分布情况($X_w:X_b:X_a = 1:2:2$)

4.3. 温度场分析

温度是样品的一个重要参数。所有的物理变化均由温度驱动。图 7 展示了加热过程中废活性炭内部的温度场的变化。在加热的初始阶段，样品处于饱和状态。此阶段涉及到的传热大部分是通过热传导进行的。随着加热的进行，样品的温度逐渐升高。此时活性炭的孔隙中产生大量的蒸汽，液相的扩散也活跃起来。蒸汽和液相的流动促进了对流传热的进行。随着液相含量的减少以及蒸汽向外界的扩散，样品内部的传热方式又变成以导热为主。

结合图 5 可知，样品温度的上升分为三个阶段。第一阶段，由于温度较低，三种吸附质均未开始剧烈蒸发吸热，所以样品的温度上升较快。第二阶段，随着温度的升高，三种吸附质逐渐开始蒸发。蒸发引起的气压变化以及液相的浓度差导致了蒸汽和液相的流动。这一现象强化了整个样品内部的传热，最终导致液相蒸发速率达到最大值。因此，第二阶段样品温度发生了小幅度下降，这是蒸发吸热导致的。第三阶段，由于液相的大幅度减少，样品的整体导热系数减小。此外，蒸发已经接近结束，所以样品的整体温度又开始上升。吸附质的蒸发是热再分配的关键因素。综上所述，样品在加热时的温升过程具有“快-慢-快”的特点。

4.4. 液相分布分析

图 8 体现了加热过程中废活性炭内部的液相体积分数的演变。图 8 可以看出，在初始状态下，液相

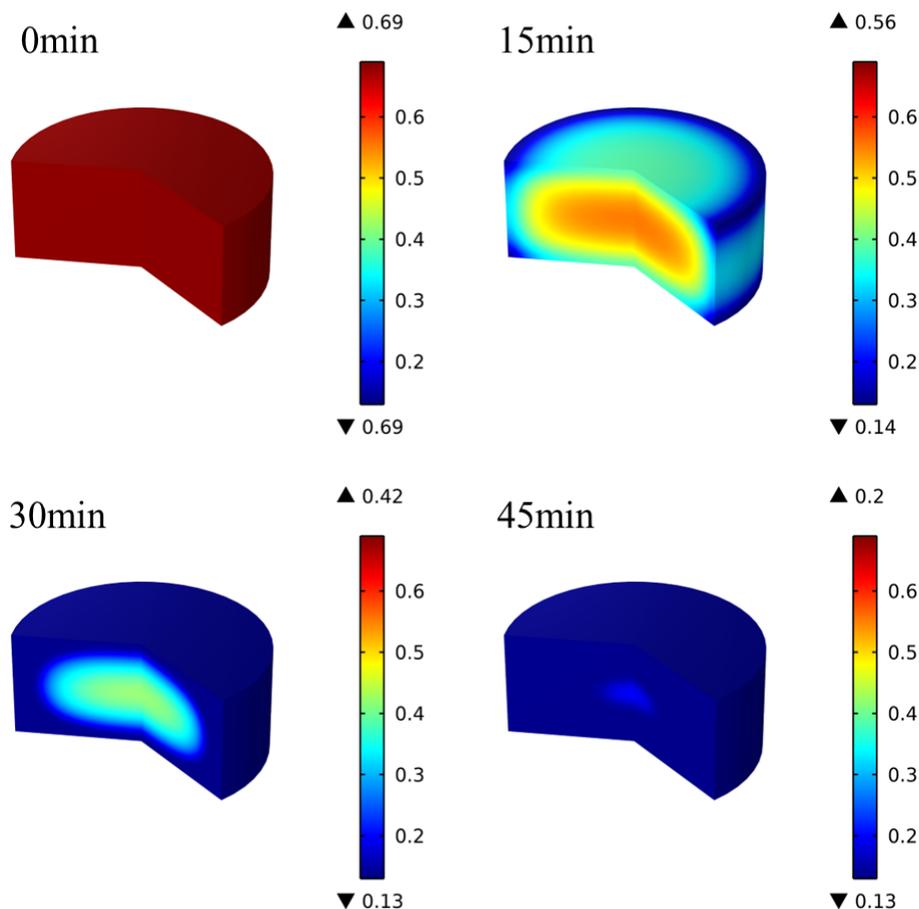


Figure 8. Liquid phase distribution at different times at 393.15 K external temperature

图 8. 393.15 K 外部温度下不同时间的液相分布

均匀的分布在整个样品中。随着样品温度的升高，液相含量由内到外逐渐减少。所以液相含量与样品吸热量存在较大的相关性。在样品温度上升的第一个阶段，液相含量下降的幅度较小。这是因为在这个阶段虽然样品的整体温度上升，但是并没有达到混合吸附质的沸点。在样品温度上升的第二个阶段，样品达到混合吸附质的沸点，吸热发生相变，其中液相含量快速减少，样品整体的蒸发速率达到峰值，并且持续至第三阶段的开始。在样品温度上升的第三个阶段，由于大部分吸附质已经在第二阶段完成了脱附，且混合吸附质中的有机吸附质已经蒸发殆尽，剩余的只有少量水以及残余有机吸附质。因此该阶段液相含量下降速度减缓并趋于零。通过图 5 可以更直观地发现，液相含量的减少大部分发生在温度上升的第二阶段。样品在加热温升过程中，液相含量的下降趋势具有“慢 - 快 - 慢”的特点。

4.5. 液相速度场分析

废活性炭样品内部的液相流动在一定程度上影响着样品温度的均匀性。活性炭有丰富的孔道，液体在孔道内的流动强化了样品外层与内层之间的传热。图 9 展示了不同时刻样品内部的液相速度场。由图 10 可知，总的来说，液相速度的方向是指向样品中心的。这证明了液相速度主要由达西摩擦力驱动。此外，液相速度与温度场并没有直接的关系。靠近底面(受热面)区域温度是相对较高的，但该区域的液相速度却很低。这是因为该区域的高温造成了局部高压，而高压导致液体向四周发散，其中方向指向样品外部的液体速度抵消了一部分指向样品中心的液体速度。最大的液相速度往往出现在干基和湿基的交界处，其原因是：一方面，干基和湿基的交界处是湿基中液相含量最低的区域，所以该区域毛细扩散驱动的液体流速是最低的；另一方面，干基和湿基的交界处是湿基中气体压强最高的区域，所以该区域达西摩擦力驱动的液体速度是最高的。

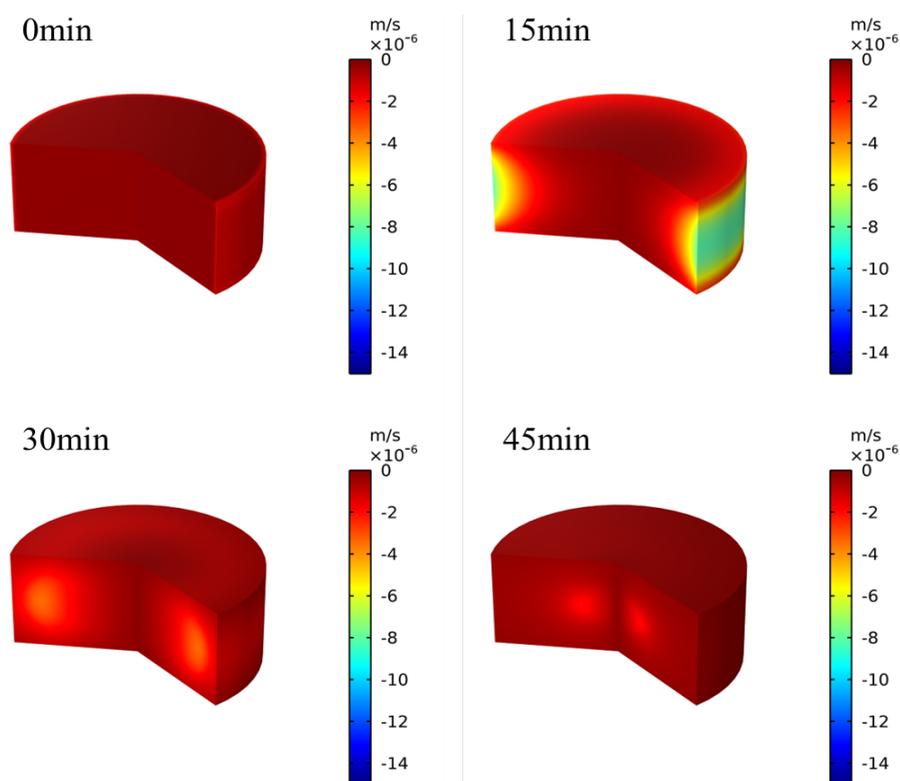


Figure 9. Evolution of the axial flow velocity distribution of the liquid inside the sample at different times (external temperature of 393.15 K)

图 9. 不同时间样品内部液体的轴向流速分布的演变(外部温度为 393.15 K)

从图 10 可以看出，液体流动速度受到两方面的力控制。一方面液体流动速度受到达西摩擦力驱动，这是一种黏性流动。另一方面液体流动速度受到毛细扩散力的驱动。这两种力的方向是相反的。从速度的数量级来看，黏性流动是占主导地位的。达西摩擦力驱动的液体速度与气体压强有关。由图 10(a)可知，在初始阶段，由于样品温度提升速度较快，样品内气体压强随之增大，所以液体流动速度增大。随着温度上升至第二阶段，样品温度趋于稳定，液体流速也随之减小。在 45 分钟以后，由于液相含量趋于稳定，样品内部的气体压强梯度也逐渐减小。因此液体流速也逐渐下降为零。由图 10(b)可知，毛细扩散驱动的液体流速在前 20 分钟呈现上升趋势，这是因为在这段时间内液相浓度梯度较大。在 20 分钟以后，液相含量下降的速度减缓，液相浓度梯度减小，所以液体流速呈下降趋势直至为零。

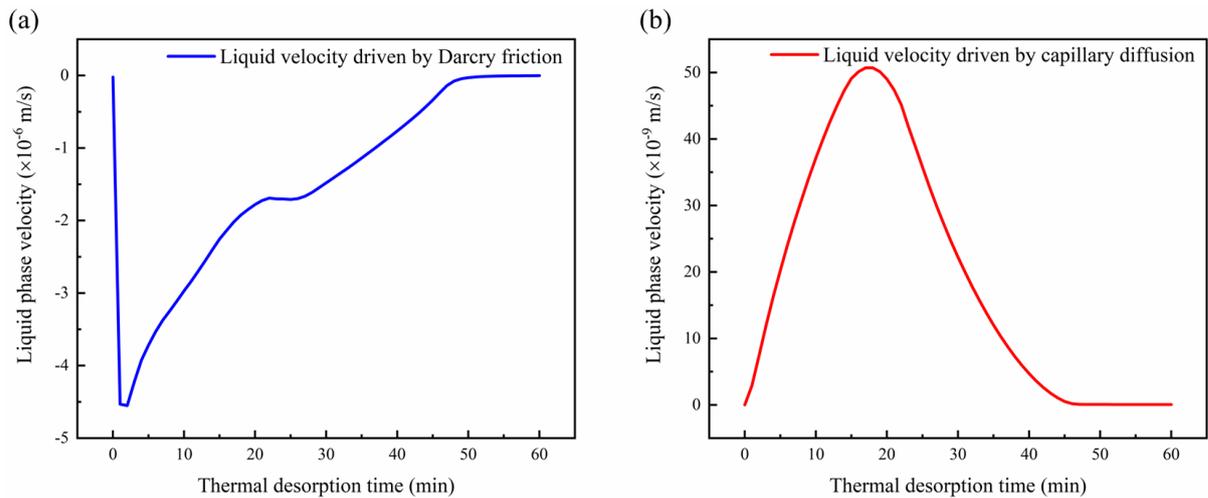


Figure 10. Axial flow velocity of liquid driven by different forces: (a) Darcy friction force (b) capillary force (external temperature of 393.15 K)

图 10. 不同力驱动的液体轴向流动速度: (a) 达西摩擦力; (b) 毛细管力(外部温度为 393.15 K)

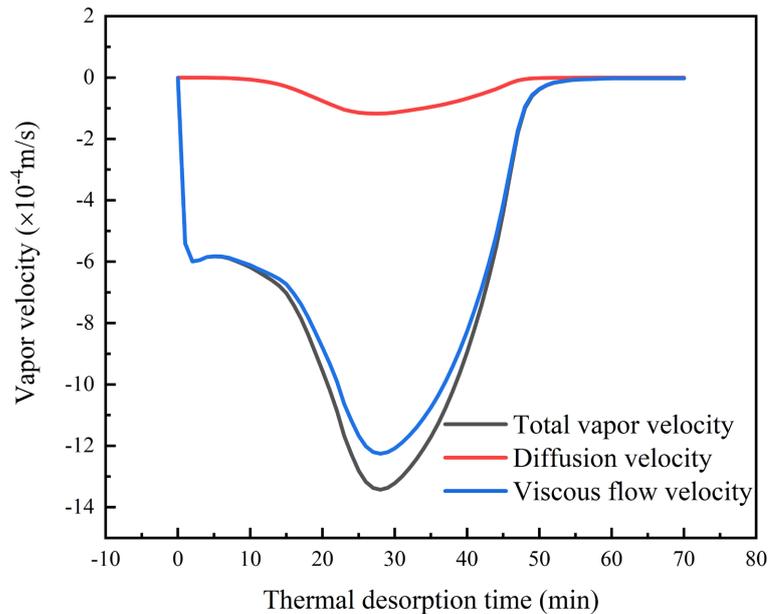


Figure 11. Axial vapor flow rate driven by different forces and total vapor flow rate in the sample

图 11. 由不同力量驱动的轴向蒸汽流速和样品内的总蒸汽流速

4.6. 蒸汽速度场分析

与液体流速相比, 蒸汽流速更大。因此, 在活性炭孔道内的流体流动中, 蒸汽流动是占主导地位的。与液体流动不同, 蒸汽流动中的黏性流速和扩散速度的方向都指向样品内部的, 其中黏性流速在总的蒸汽流速中占比达 90%。如图 11 所示, 这里有一个值得注意的现象。在吸附质受热脱附的初期, 不论是液相流动还是蒸汽流动, 其流动速度都会呈现出激增然后下降的一个趋势。这一现象可能与温度上升速度有关。当温度上升速度减缓, 蒸汽流速大小会下降到 6×10^{-4} m/s 左右。在 5~30 分钟内, 蒸汽流动速度再次增加, 这是由吸附质蒸发形成的气体压强梯度造成的。在 30 分钟以后, 气体压强梯度减小, 蒸汽流速也逐渐下降。

5. 结论

本文优化了多孔介质传热传质的多相计算模型, 并将该模型应用于废活性炭的热再生研究。优化主要体现在两个方面: 一方面此模型可以体现残余吸附质的存在; 另一方面此模型能较为准确模拟混合吸附质的受热脱附特性。通过计算仿真结果与实验结果的对比, 验证了该模型应用的可行性, 并且将优化模型和传统模型做了比较, 体现了优化模型的准确性。此外, 残余吸附质对传热和传质两方面都有显著的影响。在传热方面, 残余吸附质的存在提高了样品的整体导热系数, 使得吸附质可以更快的到达平衡状态。在传质方面, 由于整体导热系数的提高, 样品的液相含量下降速度会更快。通过模拟与理论分析得出, 在恒温加热条件下, 废活性炭样品的温升和液相含量的变化趋势分别体现“快-慢-快”和“慢-快-慢”的特点。样品内部的流体流动以蒸汽流动为主以液体流动为辅, 蒸汽流动中又以黏性流为主, 占比 90%, 液体流动主要由达西摩擦力驱动。

基金项目

国家自然科学基金重点项目(51736007)。

参考文献

- [1] 游咏妍, 陈凡植, 黄树杰. 活性炭纤维吸附挥发性有机化合物的研究进展[J]. 工业催化, 2006, 14(4): 63-66.
- [2] 叶结旺, 周志丹, 金克福. 氮掺杂木质素基活性炭的制备, 表征及其吸附性能研究[J]. 林产化学与工业, 2023, 43(1): 127-132.
- [3] 杨晓娜, 任晓玲, 严孝清, 吴志强, 杨贵东. 活性炭对 VOCs 的吸附研究进展[J]. 材料导报, 2021, 35(17): 17111-17124.
- [4] 崔洪, 齐嘉豪, 张重杰. 对失效活性炭热再生过程的思考[J]. 工业水处理, 2020, 40(9): 19-22+29.
- [5] 潘志彬, 何敏旋, 李绍秀. 水处理吸附剂再生技术的研究进展[J]. 能源与环境, 2016(1): 92-93+95.
- [6] 张婷婷, 张爱丽, 周集体. 活性炭吸附分离——生物再生法处理高盐苯胺废水[J]. 化工环保, 2006(2): 107-110.
- [7] 韩英杰, 伍成梁, 潘淑杰, 顾平, 张光辉, 董丽华. 废旧活性炭的微波再生技术综述[J]. 化工环保, 2021, 41(6): 666-672.
- [8] Ferrández-Gómez, B., Ruiz-Rosas, R., Beaumont, S., Cazorla-Amorós, D. and Morallón, E. (2021) Electrochemical Regeneration of Spent Activated Carbon from Drinking Water Treatment Plant at Different Scale Reactors. *Chemosphere*, **264**, Article ID: 128399. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128399>
- [9] Abdpour, S. and Santos, R.M. (2021) Recent Advances in Heterogeneous Catalysis for Supercritical Water Oxidation/Gasification Processes: Insight into Catalyst Development. *Process Safety and Environmental Protection*, **149**, 169-184. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.10.047>
- [10] de Carvalho Costa, L.R., de Moraes Ribeiro, L., Hidalgo, G.E.N. and Féris, L.A. (2022) Evaluation of Efficiency and Capacity of Thermal, Chemical and Ultrasonic Regeneration of Tetracycline Exhausted Activated Carbon. *Environmental Technology*, **43**, 907-917. <https://doi.org/10.1080/09593330.2020.1811391>
- [11] Sabio, E., González, E., González, J.F., González-García, C.M., Ramiro, A. and Ganan, J. (2004) Thermal Regenera-

- tion of Activated Carbon Saturated with p-Nitrophenol. *Carbon*, **42**, 2285-2293. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.05.007>
- [12] Ania, C.O., Menéndez, J.A., Parra, J.B. and Pis, J.J. (2004) Microwave-Induced Regeneration of Activated Carbons Polluted with Phenol. A Comparison with Conventional Thermal Regeneration. *Carbon*, **42**, 1383-1387. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.01.010>
- [13] Guo, Y. and Du, E. (2012) The Effects of Thermal Regeneration Conditions and Inorganic Compounds on the Characteristics of Activated Carbon Used in Power Plant. *Energy Procedia*, **17**, 444-449. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2012.02.118>
- [14] Dobre, T., Pârvulescu, O.C., Jacquemet, A. and Ion, V.A. (2016) Adsorption and Thermal Desorption of Volatile Organic Compounds in a Fixed Bed-Experimental and Modeling. *Chemical Engineering Communications*, **203**, 1554-1561. <https://doi.org/10.1080/00986445.2016.1151417>
- [15] Li, L., Liu, Z., Qin, Y., Sun, Z., Song, J. and Tang, L. (2010) Estimation of Volatile Organic Compound Mass Transfer Coefficients in the Vacuum Desorption of Acetone from Activated Carbon. *Journal of Chemical & Engineering Data*, **55**, 4732-4740. <https://doi.org/10.1021/jc1003548>
- [16] Ion, V.A., Parvulescu, O.C., Dobre, T., Duteanu, N. and Nitu, S.G. (2015) Modelling of Thermal Desorption of Volatile Organic Compounds from Activated Carbon. *Revista De Chimie*, **66**, 703-706.