10月

2012 年

文章编号:0253-9993(2012)10-1737-06

SO,在活性炭表面的吸附平衡和吸附动力学

李 兵,蒋海涛,张立强,王志强,马春元

(山东大学 燃煤污染物减排国家工程实验室,山东 济南 250061)

摘 要:基于固定床反应器研究烟气中 SO₂ 在活性炭表面的吸附平衡和吸附动力学。结果表明:活 性炭吸附 SO₂ 在初始阶段呈现较快的吸附速率,该阶段和表面吸附有关;随着吸附的进行,表面活 性位逐渐被占据,吸附速率下降,粒内扩散起主要作用;在接近吸附饱和阶段,SO₂ 吸附量增加缓 慢,SO₂ 吸附与 H₂SO₄ 的脱附有关。与2 mm 活性炭相比,0.075 mm 活性炭呈现较快的 SO₂ 吸附速 率和较高的吸附量;随着 SO₂ 体积分数的增加,SO₂ 初始吸附速率和平衡吸附量增加。SO₂ 在活性 炭上的动态吸附符合 Bangham 吸附动力学模型。用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线模型拟合吸 附数据,发现 Freundlich 模型能够很好地预测 SO₂ 在活性炭表面的吸附平衡。

关键词:SO,;活性炭;吸附平衡;吸附动力学

中图分类号:X701.3;TQ424.1 文献标志码:A

Adsorption equilibrium and kinetics of SO₂ on activated carbon

LI Bing, JIANG Hai-tao, ZHANG Li-qiang, WANG Zhi-qiang, MA Chun-yuan

(National Engineering Laboratory for Coal-Fired Pollutants Emission Reduction, Shandong University, Jinan 250061, China)

Abstract: The adsorption equilibrium and kinetics of the flue gas SO_2 removal on activated carbon were investigated based on a fixed bed reactor. The results show that there is a rapid SO_2 adsorption rate on activated carbon in the initial stage, which is determined by the surface adsorption, after that the adsorption rate drops sharply due to the effect of intraparticle diffusion, and then the adsorption rate drops slowly and the amount of SO_2 adsorbed increases slowly until the adsorption equilibrium, which is determined by the desorption rate of H_2SO_4 . The SO_2 adsorption rate and the amount of SO_2 adsorbed increases with decreasing the particle size of activated carbon and increasing SO_2 inlet concentration. The Bangham kinetic model can be used to predict the kinetics of SO_2 adsorption isotherm model, Freundlich adsorption isotherm model presents better fitted results for SO_2 adsorption equilibrium on activated carbon of different particle size.

Key words: SO₂; activated carbon; adsorption equilibrium; adsorption kinetics

燃煤电站锅炉烟气排放出大量 SO₂,造成酸雨等 全球性大气公害,为控制 SO₂的排放,烟气脱硫技术 已在国内外得到广泛应用,在各种烟气脱硫技术中, 活性炭吸附脱硫既能减排 SO₂,又能回收硫资源,具 有广阔的应用前景^[1-6]。国内外学者对这一脱硫工 艺进行了研究,得到公认的反应过程为:在烟气条件 下,由于水蒸气和O₂的存在,烟气中的SO₂被活性炭 吸附并催化氧化为硫酸储存在活性炭的孔隙中^[1-6]。 活性炭吸附系统的吸附平衡和吸附动力学数据是选 择合适的吸附剂、设计吸附过程、分析吸附系统经济 性的基础。在描述活性炭吸附脱除烟气中SO₂时,活 性炭和SO₂的接触时间是有限的,研究吸附系统的非

收稿日期:2011-12-19 责任编辑:张晓宁

基金项目:山东省优秀中青年科学家科研奖励基金资助项目(BS2009HZ021);山东省科学技术发展计划资助项目(2009GG2GC06003);山东 大学自主创新基金资助项目(2011JC002)

作者简介:李 兵(1983—),男,山东聊城人,博士研究生。Tel:0531-88399371,E-mail:libing831125@mail.sdu.edu.cn。通讯作者:马春元 (1961—),教授,博士生导师。Tel:0531-88399369,E-mail:sdetechym@163.com

平衡状态以及吸附随时间的变化对设计和操作吸附 系统非常重要,即研究活性炭吸附 SO₂ 的动力学十分 必要^[7-13]。

本文研究烟气中 SO₂ 在活性炭表面的吸附平衡 和吸附动力学,为工业吸附过程的设计提供基础数 据。以两种粒径的活性炭为对象,研究 SO₂ 在活性炭 上的动态吸附,考察活性炭粒径、SO₂ 体积分数对 SO₂ 在活性炭表面的吸附平衡和吸附动力学的影响。

1 实 验

1.1 实验材料

将椰壳颗粒活性炭研磨破碎、筛分,选择平均粒 径分别为 2.000 mm 和 0.075 mm 的活性炭,用蒸馏 水洗涤,洗去表面杂质,然后在 105 ℃的恒温干燥箱 中干燥 24 h,除去活性炭中的水分。活性炭的孔隙结 构性质通过 N₂ 吸附等温线表征。在 Micromeritics ASAP2020 仪器上测量 N₂ 吸附等温线(-196 ℃),通 过 BET 方法计算活性炭的比表面积 A_{BET} ;通过相对 压力为 0.98 处的吸附量计算总孔容积 V;按照 t-plot 方法计算活性炭的微孔表面积和微孔容积;平均孔径 按照 4V/ A_{BET} 计算。

1.2 SO₂ 吸附实验

在恒温固定床反应器上进行活性炭吸附 SO₂ 实验,实验系统如图 1 所示。反应器由圆柱形玻璃制成,内径 15 mm,高 500 mm,多孔玻璃板布置在距反应器底部 250 mm 处用于支撑活性炭;反应器外部为具有程序控温的功能的电加热装置,实现反应温度的精确控制。国内外学者发现活性炭的脱硫效果不受烟气中 CO₂ 的影响^[3-5],因此本实验中由 N₂,O₂,SO₂,H₂O 组成模拟烟气,N₂,O₂,SO₂/N₂ 的流量均由质量流量计(SevenstarCS200)精确控制,H₂O 由 N₂

冲击恒温水浴进行携带,气体混合均匀后进入反应器,从混合器到反应器入口管路保温,保证 H₂O 以气体形式存在。将 0.5g 干燥后的活性炭置入反应器内进行 SO₂ 的吸附实验。模拟烟气中 SO₂ 体积分数为0.02%~0.30%,H₂O 体积分数 8%,O₂ 体积分数 6%,N₂ 为平衡气,反应气体流量为400 mL/min,反应温度 65 °C。反应器出口气体中 SO₂ 的体积分数经FT-IR 烟气分析仪(Gasmet Dx4000)在线测量,通过SO₂ 的穿透曲线计算活性炭吸附 SO₂ 的量,以每克活性炭吸附的 SO₂(mg)表示。



2 结果与讨论

2.1 活性炭的性质表征

两种粒径活性炭的孔隙结构参数见表1,活性炭 具有较大的比表面积和发达的微孔结构,微孔容积占 总孔容积的比例较大。2.000 mm 的活性炭粒径较 大,内扩散阻力严重,N₂分子未能扩散到活性炭内部 某些微孔中,使2.000 mm 活性炭的比表面积、微孔 容积、总孔容积比0.075 mm 的活性炭略低。SO₂, O₂,H₂O 分子的动力学直径分别为0.411,0.346, 0.264 nm,均小于活性炭的平均孔径,SO₂,O₂,H₂O 分子能够扩散到活性炭的微孔中。

表 1 活性炭的孔隙结构参数 Table 1 Pore structure parameters of activated carbon

活性炭粒径/mm	比表面积/ $(m^2 \cdot g^{-1})$	微孔表面积/ $(m^2 \cdot g^{-1})$	微孔容积/(cm ³ ・g ⁻¹)	总孔容积/(cm ³ ・g ⁻¹)	平均孔径/nm
2.000	605.008	514.780	0.271	0. 326	2.154
0.075	624. 297	541.084	0. 285	0. 328	2.101

2.2 活性炭粒径对 SO₂ 吸附过程的影响

图 2 为两种粒径活性炭吸附 SO₂ 随时间的变化 过程,在吸附的初始阶段,SO₂ 吸附量增加较快,呈现 较快的吸附速率;随着吸附的进行,活性炭的吸附速 率急剧下降,达到一定的吸附时间后下降幅度开始变 缓,SO₂ 吸附量增加缓慢,直至达到 SO₂ 吸附平衡。 SO₂ 在活性炭表面的吸附过程包括气膜扩散、孔 内扩散和表面吸附,只有当吸附质分子从气相扩散到 活性炭微孔表面时,吸附反应才会发生,吸附速率由 其中最慢的一步控制,通常气膜扩散的速率较大,吸 附过程不由气膜扩散控制^[13]。采用粒内扩散模型和 Bangham 吸附动力学模型对实验数据进行分析。粒





 SO_2 adsorption

内扩散模型[9-10,13-15]如下:

$$q_{t} = k_{id}t^{0.5} + C \tag{1}$$

其中, q_t 为t时刻活性炭对SO₂的吸附量, mg/g; k_{id} 为粒内扩散速率常数, mg/(g·min^{0.5});C为常数, mg/g。如果 $q_t \sim t^{0.5}$ 呈线性相关, 说明SO₂在活性炭上的吸附为粒内扩散过程控制。

图 3 为 q_i ~ t^{0.5} 的关系, 二者在整个吸附过程中 不符合直线关联, 而是呈分阶段线性关系, 说明在不 同的吸附阶段存在不同的反应机制控制吸附过 程^[14-15]。在初始阶段, 快速的吸附速率是由于在活 性炭表面附近微孔发生吸附, 活性炭表面附近空的活 性位多, SO₂ 首先在活性炭上进行很快的物理吸附, 然后发生催化氧化反应; 随着反应的进行, 一些表面 活性位被 SO₂ 占据, 一些活性位被生成的 H₂SO₄ 所 覆盖, SO₂ 需要扩散到活性炭内部微孔中的活性位上 发生吸附,粒内扩散在该阶段起主要作用,因此吸附速 率快速下降;达到一定的吸附时间后活性位基本上被 占据,部分 H₂SO₄ 从活性位上脱附,空出活性位继续吸 附氧化 SO₂,该阶段吸附速率与 H₂SO₄ 的脱附速率有 关^[2],吸附速率缓慢,逐渐降低直至达到吸附平衡。



Fig. 3 Intraparticle diffusion model

由图 2 可知,不同粒径的活性炭吸附 SO₂ 的趋势 类似,但是呈现不同的吸附速率,最终 SO₂ 的平衡吸 附量也不相同,0.075 mm 活性炭比 2.000 mm 活性 炭呈现更高的 SO₂ 吸附速率和平衡吸附量。随着粒 径的减少,单位质量活性炭的外表面积增加,相应的 表面活性位数量增加;同时,由于大粒径活性炭内扩 散路径长,内扩散阻力大,SO₂,O₂,H₂O 分子未能扩 散到活性炭内部某些活性位上,造成活性位失效,内 表面利用率较低^[14-16]。表 2 为 SO₂ 吸附过程中粒内 扩散控制阶段的模型拟合参数,可以看出,0.075 mm 活性炭比 2.000 mm 活性炭具有更大的粒内扩散速 率常数。

表 2 粒内扩散模型拟合相关参数 Table 2 Parameters of intraparticle diffusion model fitting

SO ₂ 体积 分数/%				SO ₂ 体积			
	$k_{\rm id}/({ m mg}\cdot({ m g}\cdot{ m min}^{0.5})^{-1})$	$C/(\mathrm{mg} \cdot \mathrm{g}^{-1})$	R^2	分数/%	$k_{\rm id}/(\mathrm{mg} \cdot (\mathrm{g} \cdot \mathrm{min}^{0.5})^{-1})$	$C/(\mathrm{mg} \cdot \mathrm{g}^{-1})$	R^2
0. 021	1.881	-0. 599	0.998 2	0. 021	2. 519	-1.701	0.9974
0.054	2.703	4. 249	0.9926	0.056	3. 169	3.702	0.9948
0.111	3.057	3. 821	0.9937	0.111	3. 249	10. 659	0.9844
0.200	3.749	10. 373	0.9954	0.200	4. 118	12.164	0.9968
0.300	4. 439	11.882	0.9993	0.300	4. 925	16. 335	0.9956



图 4,5 为 SO₂ 体积分数对活性炭吸附 SO₂ 的影 响。从图 4(a),5(a)可知,随着 SO₂ 体积分数的增 加,SO₂ 吸附量逐渐增加。当 SO₂ 体积分数从

0.021%增加到0.300%时,对于2.000 mm 活性炭, SO₂平衡吸附量从32.742 mg/g增加到84.628 mg/ g;对于 0.075 mm 活性炭,SO₂平衡吸附量从 41.205 mg/g增加到93.578 mg/g。





Fig. 5 Effect of SO2 concentration on SO2 adsorption of 0. 075 mm activated carbon

从图 4(b),5(b)可知,随着 SO₂ 体积分数的增加,SO₂ 初始吸附速率增加较多,后期趋于相同。从表 2 可知,粒内扩散速率常数随着 SO₂ 体积分数的增加而增加。SO₂ 体积分数增加,气相和活性炭表面 SO₂ 的浓度差增大,增加了吸附的驱动力以克服从气相到活性炭表面的传质阻力,从而增加了活性炭对 SO₂ 的初始吸附速率和平衡吸附量^[17-18]。

Bangham 吸附动力学模型^[9-10,16]的积分和微分

表达式为

$$q_t = q_e (1 - e^{-kt^n})$$
 (2)

$$\frac{\mathrm{d}q_t}{\mathrm{d}t} = knq_e t^{n-1} \mathrm{e}^{-kt^n} \tag{3}$$

式中, q_e 为 SO₂ 的平衡吸附量, mg/g; k 为常数, min⁻ⁿ; n 为常数。

Bangham 吸附动力学模型对 SO₂ 在活性炭上的 吸附随时间变化的拟合曲线如图 4,5 所示,表 3 为拟

合的相关参数,可以看出,Bangham 模型的计算值和 实验值吻合良好,相关性系数 R² 值较高,说明 SO,在 活性炭上的动态吸附过程可以用 Bangham 模型较好地描述。

表 3 Bangham 模型拟合的相关参数 Table 3 Parameters of Bangham model fitting

SO ₂ 体积	2.000 mm 活性炭			SO ₂ 体积	0.075 mm 活性炭				
分数/%	$q_{\rm e}/({\rm mg}{\boldsymbol{\cdot}}{\rm g}^{-1})$	k/\min^{-n}	n	R^2	分数/%	$q_{\rm e}/({\rm mg}{f \cdot}{ m g}^{-1})$	k/\min^{-n}	n	R^2
0. 021	32.742	0.0107	0. 949	0.994 2	0.021	41.205	0.009 9	0.975	0.996 5
0.054	44.657	0.019 1	0.920	0.9954	0.056	55.684	0.016 6	0.910	0.9926
0.111	59.443	0.018 1	0.854	0.9908	0.111	69.263	0.025 0	0.809	0.9936
0.200	77.312	0.034 9	0.743	0.9884	0.200	83.602	0.0404	0.720	0.9902
0.300	84.628	0.039 3	0.748	0.9834	0.300	93. 578	0.048 3	0.724	0.988 6

2.4 SO₂ 在活性炭上的吸附平衡

气体在活性炭表面的吸附平衡通常用 Langmuir 吸附等温线模型和 Freundlich 吸附等温线模型描述。

Langmuir吸附等温线模型假设吸附发生在均匀 表面的单分子层定位吸附,忽略被吸附分子之间的横 向相互作用,方程^[19]如下:

$$q_{\rm e} = \frac{q_{\rm m} K C_{\rm e}}{1 + K C_{\rm e}} \tag{4}$$

其中, q_m 为 SO₂ 在活性炭上的单分子层最大吸附 量,mg/g;K为与吸附剂和吸附质之间的亲和力有关 的 Langmuir 吸附常数, L/mmol; C_e 为 SO₂ 的吸附平 衡浓度, $mmol/L_e$ 通过转化,将式(4)线性化为

$$\frac{C_{\rm e}}{q_{\rm e}} = \frac{1}{Kq_{\rm m}} + \frac{C_{\rm e}}{q_{\rm m}} \tag{5}$$

Freundlich 吸附等温线模型假设吸附热在非均匀 表面随着表面覆盖度的增大呈对数规律降低,方 程^[19]如下:

$$q_{\rm e} = K_{\rm F} C_{\rm e}^{1/a} \tag{6}$$

其中, $K_{\rm F}$ 为与温度、吸附剂有关的吸附常数,mg·L^{1/a}/(g·mmol^{1/a});a为与温度、吸附强度有关的无因次常数。对式(6)线性化得

$$\ln q_{\rm e} = \ln K_{\rm F} + \frac{1}{a} \ln C_{\rm e} \tag{7}$$

利用上述 2 个吸附等温线模型的线性形式对 SO₂在两种粒径活性炭上的吸附平衡数据进行拟合 (图 6),相关参数见表 4。可以看出, Freundlich 吸附 等温线模型拟合的结果优于 Langmuir 吸附等温线模 型,利用 Freundlich 吸附等温线模型能够较好地预测 SO₂在活性炭表面的吸附平衡,说明活性炭表面性质 的非均匀性,且 a大于 1,说明 SO₂ 易于被活性炭吸 附;0.075 mm 活性炭比 2.000 mm 活性炭具有更强 的亲和力,因为 0.075 mm 活性炭具有更强 的 a 值。



图 6 SO₂ 在活性炭表面的吸附平衡数据拟合 Fig. 6 Linear fitting of adsorption equilibrium of SO₂ on activated carbon

3 结 论

(1)活性炭吸附 SO₂ 在初始阶段呈现较快的吸 附速率,该阶段 SO₂ 吸附速率和表面吸附有关;随着 吸附的进行,表面活性位逐渐被占据,SO₂ 需要扩散 到活性炭内部微孔中的活性位上发生吸附,活性炭的 吸附速率急剧下降,粒内扩散起着主要作用;在接近 吸附饱和阶段,SO₂ 吸附量增加缓慢直至吸附平衡, 该阶段与 H₂SO₄ 的脱附有关。

(2)与2.000 mm 活性炭相比,0.075 mm 活性炭 呈现较快的 SO₂ 吸附速率和较高的平衡吸附量;随着 SO₂ 体积分数的增加,SO₂ 初始吸附速率和平衡吸附 量逐渐增加。

Table 4 Parameters of linear fitting of adsorption equilibrium									
活性炭	La	ngmuir 等温线方程		Freundlich 等温线方程					
	$q_{\rm m}/({\rm mg}\cdot{\rm g}^{-1})$	$\mathit{K}\!\!/(\operatorname{L}\!\boldsymbol{\cdot}\operatorname{mmol}^{-1})$	R^2	$K_{\mathrm{F}}(\mathrm{mg} ullet \mathrm{L}^{1/a} ullet (\mathrm{g} ullet \mathrm{mmol}^{1/a})^{-1})$	a	R^2			
2.000 mm	99.900	37. 386	0.983 5	181. 702	2.702	0.9969			
0.075 mm	105. 597	48. 251	0.9877	176. 892	3. 201	0. 999 9			

表 4 吸附等温线模型拟合的相关参数

(3) Bangham 吸附动力学模型可以较好地预测 SO₂ 在活性炭上的动态吸附过程。用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线模型拟合吸附数据,发现 Freundlich 吸附等温线模型能够较好地预测 SO₂ 在活性 炭表面的吸附平衡,说明活性炭表面的非均匀性。

参考文献:

 [1] 李兰廷.活性焦干法联合脱硫脱硝的正交实验[J].煤炭学报, 2009,34(10):1400-1404.

Li Lanting. Orthogonal test on combined desulphurization and denitrification by activated char [J]. Journal of China Coal Society, 2009,34(10):1400-1404.

[2] 步学朋,徐振刚,李文华,等.活性焦性质对脱除 SO₂ 性能的影响研究[J].煤炭学报,2011,36(5):834-839.

Bu Xuepeng, Xu Zhengang, Li Wenhua, et al. The effects of activated coke properties on SO_2 removal [J]. Journal of China Coal Society, 2011, 36(5): 834-839.

- [3] 李兰廷. 活性焦脱硫脱硝的机理研究——烟气组成的影响[J]. 煤炭学报,2010,35(S1):185-189.
 Li Lanting. Mechanism of removal of SO₂ and NO on activated coke: effect of component of flue gas on activated coke[J]. Journal of China Coal Society,2010,35(S1):185-189.
- [4] Isao Mochida, Yozo Korai, Masuaki Shirahama, et al. Removal of SO_x and NO_x over activated carbon fibers [J]. Carbon, 2000, 38 (2): 227–239.
- [5] 朱惠峰,钟 秦.热再生对活性焦烟气脱硫的影响[J].煤炭学报,2009,34(9):1258-1262.

Zhu Huifeng, Zhong Qin. Effect of thermal regeneration of active coke on flue gas desulphurization [J]. Journal of China Coal Society, 2009,34(9):1258-1262.

- [6] 熊银伍,徐振刚,梁大明,等. 烟气联合脱硫脱硝活性焦再生实 验研究[J]. 煤炭学报,2011,36(6):1004-1010.
 Xiong Yinwu, Xu Zhengang, Liang Daming, et al. Experimental study on regeneration of activated char after combined removal of SO₂ and NO in flue gas[J]. Journal of China Coal Society,2011,36(6): 1004-1010.
- [7] 刘 义.活性炭法烟气脱硫机理和应用研究[D].西安:西安交 通大学,2003.

Liu Yi. Mechanism and application of activated carbon desulfurization from flue gas[D]. Xi'an:Xi'an Jiaotong University,2003.

[8] Plazinski W, Rudzinski W, Plazinska, A. Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism; a review [J].
 Advances in Colloid and Interface Science, 2009, 152(1-2);2-13.

- [9] Rudzinski W, Plazinski W. Kinetics of dyes adsorption at the solidsolution interfaces: a theoretical description based on the two-step kinetic model [J]. Environment Science and Technology, 2008, 42 (7):2470-2475.
- [10] Choi J W, Choi N C, Lee S J, et al. Novel three-stage kinetic model for aqueous benzene adsorption on activated carbon [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2007, 314(2):367–372.
- [11] Karatepe N, Orbak I, Yavuz R, et al. Sulfur dioxide adsorption by activated carbons having different textural and chemical properties
 [J]. Fuel, 2008, 87 (15-16): 3207-3215.
- [12] 高继贤,王铁锋,王光润,等.不同烟气水蒸气体积分数时 ZL50
 活性炭吸附 SO₂ 的动力学[J].清华大学学报(自然科学版),
 2010,50(3):434-437.

Gao Jixian, Wang Tiefeng, Wang Guangrun, et al. Kinetics of SO_2 adsorption by ZL50 activated carbon for various water vapor volume fractions [J]. Journal of Tsinghua University (Science & Technology), 2010, 50(3); 434–437.

- [13] 尹艳山,张 军,盛昌栋. NO 在活性炭表面的吸附平衡和动力 学研究[J]. 中国电机工程学报,2010,30(35):49-54.
 Yin Yanshan, Zhang Jun, Sheng Changdong. Adsorption equilibrium and kinetics of NO removal on activated carbons[J]. Proceedings of the CSEE,2010,30(35):49-54.
- [14] Kebbedy L J, Vijaya J J, Sekaran G, et al. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of m-cresol onto micro-and mesoporous carbon [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 149 (1):134-143.
- [15] Senthilkumaar S, Varadarajan P R, Porkodi K, et al. Adsorption of methylene blue onto jute fiber carbon: kinetics and equilibrium studies[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, 284 (1):78-82.
- [16] 刘 义.固定床活性炭脱硫动态传质过程分析[J].扬州大学 学报(自然科学版),2007,10(3):65-68.
 Liu Yi. Dynamic mass transfer process of activated carbon desulfurization on fixed bed[J]. Journal of Yangzhou University (Natural Science Edition),2007,10(3):65-68.
- [17] Aravindhan R, Rao J R, Nair B U. Removal of basic yellow dye from aqueous solution by sorption on green alga Caulerpa scalpelliformis[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 142:68-76.
- [18] Ghouti M A, Khraisheh M A M, Ahmad M N M, et al. Adsorption behavior of methylene blue onto Jordanian diatomite: a kinetic study [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 165 (1-3):589-598.
- [19] 章燕豪.吸附作用[M].上海:上海科学技术文献出版社,1989: 95-100.