

水洗脱附条件下改性活性炭脱硫中的 分形传质特性研究

刘义¹, 陈星²

(1. 扬州大学能源与动力工程学院, 江苏 扬州 225127; 2. 扬州大学建筑科学与工程学院, 江苏 扬州 225127)

摘要:对MHY30型活性炭进行水蒸气活化, 采用 HNO_3 氧化和 H_2O_2 氧化两种方法进行改性, 在水洗脱附的条件下, 对改性前后活性炭的表面分形维数进行了实验测试, 并对渗透率的影响因素进行了分析. 实验结果表明, 水洗脱附条件下活性炭的分形维数与反应中间过程中能被有效利用的吸附场所密切相关, H_2O_2 改性方法能有效提高分形维数和活性炭吸附性能, 而表面分形维数相同时, 粒子单元横截面积和粒子链最大直径对渗透率产生较大影响.

关键词:改性活性炭; 烟气脱硫; 水洗脱附; 分形

中图分类号: TQ424.1

文献标志码: A

文章编号: 1006-7930(2011)03-0396-04

活性炭法烟气脱硫是一种以多孔材料的吸附动力学原理为依据的烟气脱硫方法, 与传统的石灰石—石膏法烟气脱硫相比较, 具有脱硫效率高、运行费用低、再生副反应少、二次产物价值高等诸方面的优点, 因而已被广泛应用. 然而, 由于活性炭结构十分复杂, 没有特征尺度且极不规则, 其内部发生的传质过程与均匀介质中发生的过程具有很大差异, 各类迁移参数随着实际多孔介质内部几何结构的不规律性而出现容积范围内的不均匀性和不确定性, 使对其传质机理的研究十分困难^[1]. 现有的传质理论多采用平均物性和孔隙的平均几何分布来进行过程的研究, 与实际多孔介质内部状态存在很大差异, 因而只能近似地在大尺度范围内描述传质过程, 而无法揭示局部与整体间的本质联系. 本文将分形理论引入活性炭脱硫技术, 采用双弥散多孔介质分形模型, 对三种活性炭的表面分形维度和渗透率进行了分析研究, 力图从分形角度对不同活性炭的脱硫性能加以诠释.

1 活性炭改性和 SO_2 吸附实验

为考察分形维度对吸附能力的影响, 本文采用三种方法对MHY30型活性炭进行改性^[2].

为获取最佳吸附性能, 将活性炭在 N_2 保护下, 以 $6\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 分别升温至 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 的活化温度, 然后通入水蒸气2 h, 再在 N_2 保护下冷却至室温, 样品记为 AC_0 .

将活性炭放入 0.1 mol/L 的 HNO_3 水溶液中, 加热至 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下并搅拌1 h, 冷却后过滤, 水冲洗至 pH 为7, 在 $280\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥至恒量. 改性样品记为 AC_1 .

将活性炭放入 0.1 mol/L 的 H_2O_2 水溶液中, 加热至 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下搅拌1 h, 用去离子水反复冲洗至 pH 值为7, 在真空干燥箱内 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥至恒量. 改性样品记为 AC_2 .

采用F-sorb3400型比表面积与孔径测定仪测得三种样品比表面积(a_s)和平均孔径(d_0), 见表1.

考虑到工业烟气中 SO_2 的体积分数一般处在低压段, 在相对分压 P/P_0 为 $1\times 10^{-3}\sim 10\times 10^{-3}$ 范围内选取8组平衡分压值进行 SO_2 吸附实验, 实验中各种活性炭的使用量均为 1.5 kg , 水蒸气体积分数为 10% , 温度 $80\text{ }^\circ\text{C}$, 实验在内径 10 cm 的 $1\text{Cr}18\text{Ni}9\text{Ti}$ 合金吸附柱中进行, 采用QGS-08型红外线烟气分析仪测定 SO_2 体积分数, 根据 SO_2 体积分数变化量计算每种活性炭对 SO_2 的吸附量. 测量结果见图1.

从图1可以看出, 吸附等温线形状接近于Brunauer的I类等温线, 说明在水洗脱附的条件下, 主要

收稿日期: 2010-05-11 修改稿日期: 2011-04-12

基金项目: 江苏省高校自然科学基金资助项目(07KJD610252)

作者简介: 刘义(1974-), 男, 工学博士, 讲师, 主要从事活性炭法烟气脱硫技术的研究.

发生单分子层吸附, 由于解吸过程的表层效应, 导致深层活性中心失效. 但由于化学不可逆吸附过程的存在, 吸附等温线中吸附量在低压段并未达到一个平衡点^[3-4].

2 活性炭吸附 SO₂ 的表面分形维度测量和渗透率的计算

本文采用 Pfeifer 提出的分形维度计算方法^[5], 当 P 较小时, 分形表面上的气体吸附可用 (1) 式来描述:

$$\ln \frac{q}{q_m} = \text{const} + \frac{D_f - 3}{3} \ln \left(\ln \frac{P_0}{P} \right) \tag{1}$$

式中: q 为平衡压力为 P 时的气体吸附量; q_m 为气体饱和吸附量; D_f 为表面分形维数; P_0 为气体饱和蒸气压.

由于采用湿态 SO₂ 的吸附数据作为计算的依据, 因而 D_f 的设定并非单纯代表表面的几何粗糙程度, 而是考虑到 SO₂ 分子表面活性促进作用和氧化反应的异质性特征, 从而使研究内容具有针对性.

由于 q_m 为恒量, 对 (1) 式进行变换, 得到:

$$\ln q = \ln q_m + \text{const} + \frac{D_f - 3}{3} \ln \left(\ln \frac{P_0}{P} \right) = \text{const} + \frac{D_f - 3}{3} \ln \left(\ln \frac{P_0}{P} \right) \tag{2}$$

以 $\ln q$ 对 $\ln \left(\ln \frac{P_0}{P} \right)$ 作图, 见图 2.

由图 2 可知, $\ln q$ 与 $\ln \left(\ln \frac{P_0}{P} \right)$ 在低压段具有良好的线性关系, 对图 2 进行线性拟合, 得出三种活性炭的 D_f , 见表 1.

从表 1 可以看出, HNO₃ 和 H₂O₂ 改性活性炭表面分形维数比水蒸气活化但未化学改性的活性炭均有所提高, 说明此两种改性方法均可使活性炭表面粗糙度增加. 但 HNO₃ 改性使活性炭比表面积和平均孔径减小, 而 H₂O₂ 改性使活性炭比表面积和平均孔径增大, 说明分形维数与孔结构参数似乎并无明显关联.

用扫描电镜观察三种活性炭的微观形貌, 见图 3. 从图 3 中可看出, 未化学改性活性炭表面比较平整, 孔分布大小不等, 且比较均匀; HNO₃ 改性活性炭中部分小孔合并, 形成狭缝状孔; H₂O₂ 改性活性炭也存在部分小孔合并, 但表面呈网状, 孔壁比较粗糙. 由于形貌特征的改变, 孔结构参数随之发生改变, 但分形维数增大的原因不仅取决于孔结构参数, 而且和化学吸附过程中水的介入相关^[6].

对于 HNO₃ 氧化改性的情况, 由于 HNO₃ 中的 N 元素部分转化为固化于六元环结构上的含氮官能团, 促进对 SO₃²⁻ 的氧化. 而对于 H₂O₂ 改性的情况, 由于活性炭表面的吡喃酮官能团和离域 π 电子均会与 H₂O 分子反应生成 H₂O₂, 而吸附位中存在的 H₂O₂ 分子使平衡右移, 加快了 SO₂ 的氧化速率. 另一方面, 改性后活性炭中增加的一 C=O 是一种对极性分子亲和力很强的官能团, SO₂ 分子是一种极性分子, 因此能更有效地进入活性炭吸附位, 亦会对其物理吸附性能起到促进作用. 因此, 在水洗脱附的条件下, 表面分形维数并非仅由孔结构特性决定, 由于活性位中其他物质的存在, 相当于改变了孔隙的形貌, 因而, 分形维数的概念可以更准确地反映化学吸附过程中能被有效利用的吸附场所.

郁伯铭采用双弥散多孔介质分形模型, 将分形流量代入修正的 Hagen-Poiseulle 方程, 得出渗透率

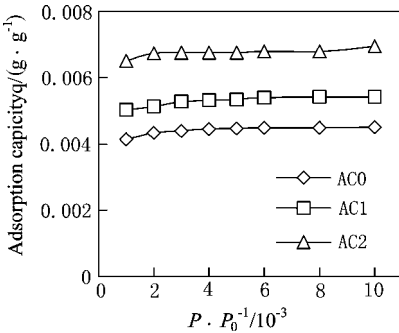


图 1 3 种活性炭对 SO₂ 的低压段吸附等温线
Fig. 1 SO₂ adsorption isotherms of 3 kinds of activated carbon in low-pressure stage

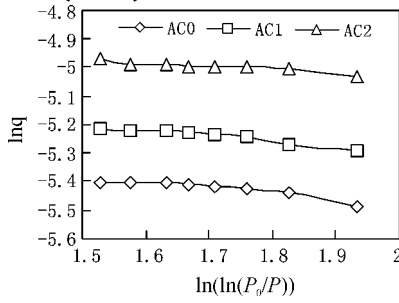


图 2 3 种活性炭 $\ln q$ 与 $\ln \left(\ln \frac{P_0}{P} \right)$ 的关系
Fig. 2 Relationship between $\ln q$ and $\ln \left(\ln \frac{P_0}{P} \right)$ in 3 kinds of activated carbon

表 1 三种活性炭的结构特性和表面分形维数
Tab. 1 Structural characteristics and surface fractal dimensions of 3 kinds of activated carbon

	AC ₀	AC ₁	AC ₂
$a_s / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	853	750	987
d_p / nm	4.53	4.23	5.07
D_f	2.379	2.451	2.532

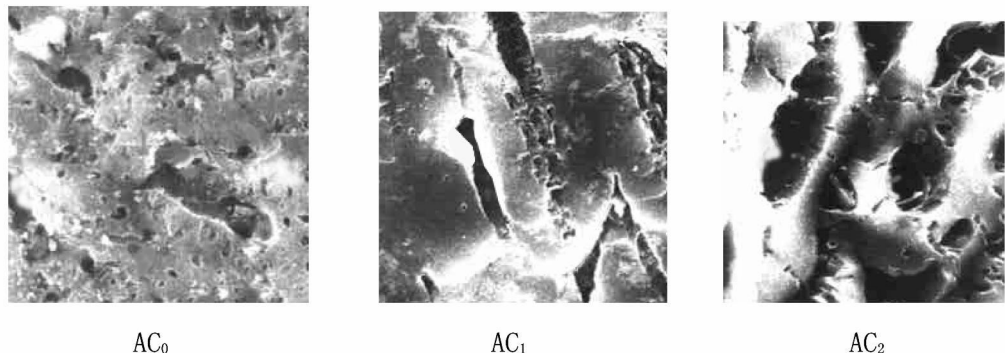


图 3 3 种活性炭的表面形貌

Fig. 3 Surface morphology of 3 kinds of activated carbon

的分形计算式^[7-9]：

$$K=\frac{\pi}{128}\frac{L^{1-D_T}}{A}\frac{D_f}{3+D_T-D_f}\lambda_{\max}^{3+D_T} \tag{3}$$

式中： A 为粒子单元横截面积； L 为粒子链直线长度； D_T 为弯曲度分形维数； λ_{\max} 为粒子链最大直径。

活性炭的结构由排列成六角形的碳原子平面层组成，层间距略大于理想石墨的层间距 0.335 nm，碳原子间距为 0.142 nm，3~4 个相互平行的平面层组成活性炭的石墨微晶。这种基本微晶以“螺旋状结构”或交联六角形空间晶格的方式而堆积，微晶尺寸小于 5 nm。活性炭粒子链为多个基本微晶彼此连接形成，本文根据活性炭构型特征，将流动通道近似为 DT 为 1 的直通道，选取不同 A 和 λ_{\max} ，对渗透率进行了计算。计算结果见表 2。

表 2 三种活性炭在不同 A 和 λ_{\max} 下的渗透率

Tab. 2 Permeability of 3 kinds of activated carbon under different A and λ_{\max}

A/nm^2	λ_{\max}/nm	$K_{\text{AC0}}/\mu\text{m}^2$	$K_{\text{AC1}}/\mu\text{m}^2$	$K_{\text{AC2}}/\mu\text{m}^2$
10.0	20	5.76×10^{-4}	6.21×10^{-4}	6.77×10^{-4}
10.0	50	2.25×10^{-2}	2.43×10^{-2}	2.64×10^{-2}
10.0	100	0.360	0.391	0.423
20.0	20	2.88×10^{-4}	3.11×10^{-4}	3.38×10^{-4}
20.0	50	1.12×10^{-2}	1.21×10^{-2}	1.32×10^{-2}
20.0	100	0.180	0.195	0.212

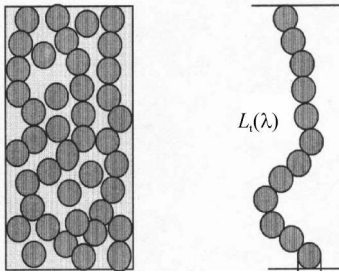


图 4 双弥散多孔介质粒子链模型

Fig. 4 Particle chain model of double dispersion porous medium

从表 2 可以看出，较大表面分形维数的活性炭具有较高的渗透率，而当表面分形维数相同时，粒子单元横截面积和粒子链最大直径对渗透率产生很大影响。由于层间孔不能作为有效的吸附场所，微晶尺寸较大时，有效吸附位必然变少，所以渗透率下降。而当表面分形维数相同时， λ_{\max} 较大的粒子链的出现，必然导致非接触颗粒的减少，使颗粒间空隙大为增加，而颗粒间的空隙尺寸大于反应构型的临界尺寸，且存在大量宽度在 1.0~2.0 nm 的可以作为吸附反应空间的孔隙结构，能与反应构型形成分子筛效应，所以渗透率显著增加。

从以上分析可以看出，微孔数量与吸附性能基本无关联，而借助分形研究方法，可以更准确地对复杂表面活性位的吸附特性进行研究。

3 结 论

(1)分形理论可用于研究活性炭脱硫过程，较之传统的孔结构参数，采用表面分形维数能够更准确地描述活性炭吸附特性。在水洗脱附的条件下，分形维数并非仅由孔结构特性决定，而是更多地取决于反应中间过程中能被有效利用的吸附场所。

(2)700℃活化的活性炭，在未化学改性、HNO₃ 改性和 H₂O₂ 改性三种情况下，表面分形维数 D_f 分别为 2.379、2.451 和 2.532，其中 H₂O₂ 改性对吸附性能的提高较为明显。

(3)表面分形维数 D_f 相同时,粒子单元横截面积和粒子链最大直径对渗透率产生较大影响,而微孔数量与吸附性能基本无关联。

参考文献 References

- [1] 李小川, 施明恒. 多孔介质热导率的数值计算[J]. 工程热物理学报, 2008, 29(2): 291-293.
LI Xiao-chuan, Shi ming-heng. Numerical study on effective thermal conductivity of porous media[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2008, 29(2): 291-293.
- [2] NILG Ü K, ILK Ü N Ö, REHA Y, et al. Sulfur dioxide adsorption by activated carbons having different textural and chemical properties[J]. Fuel, 2008, 26(6): 1-9.
- [3] VIVEKANAND G, RITESH A, NISHITH V. Removal of SO_2 by activated carbon fibers in the presence of O_2 and H_2O [J]. Carbon, 2006, 44(1): 46-60.
- [4] GRZYB B, ALBINIAK A, BRONIEK E, et al. SO_2 adsorptive properties of activated carbons prepared from polyacrylonitrile and its blends with coal-tar pitch[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2009, 118(1): 163-168.
- [5] PFEIFER P, LIU K. Multilayer adsorption as a tool to investigate the fractal nature of porous adsorbents[J]. Studies in surface science and catalysis, 1997, 104(4): 625-627.
- [6] 刘义, 曹子栋, 唐强, 等. 水洗脱附条件下活性炭脱硫中吸附反应空间的研究[J]. 西安交通大学学报, 2004, 38(1): 73-80.
LIU Yi, CAO Zi-dong, TANG Qiang, et al. Adsorption reaction space in activated carbon desulfurization on the condition of desorbing by water[J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2004, 38(1): 73-80.
- [7] 郁伯铭. 分形介质的传热与传质分析[J]. 工程热物理学报, 2003, 24(3): 481-483.
YU Bo-ming. Analysis of heat and mass transfer in fractal media[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2003, 24(3): 481-483.
- [8] YU B M, CHENG P. Fractal models for the effective thermal conductivity of bi-dispersed porous media[J]. Thermophysics and heat transfer, 2002, 16(1): 22-29.
- [9] 卜龙利, 王晓昌, 陆露. 活性炭的微波净化与再生及其吸附性能研究[J]. 西安建筑科技大学学报: 自然科学版, 2008, 40(3): 413-417.
BO Long-li, WANG Xiao-chang, LU Lu. Study on the purification and regeneration of activated carbon by microwave and its adsorption capacity for Acid Orange 7[J]. J. of Xi'an Univ. of Arch. & Tech.: Nation Science Edition, 2008, 40(3): 413-417.

Fractal mass transfer performance of modified activated carbon desulfurization on condition of desorbing by water

LIU Yi¹, CHEN Xing²

(1. School of Energy and Power Engineering, Yangzhou University, Yangzhou 225127, China;

(2. School of Civil Science and Engineering, Yangzhou University, Yangzhou 225127, China)

Abstract: Surface fractal dimensions of M HY30 activated carbon reactivated with steam and modified by HNO_3 and H_2O_2 have been investigated under the condition of desorbing by water. Influence factor of activated carbon's permeability is analyzed. Results show that the surface fractal dimension of activated carbon is closely related to the effective adsorption sites in the reaction process. Fractal dimension and adsorption performance of activated carbon can be improved by H_2O_2 modification. The cross-section area of particle unit and the maximum diameter of particle chain may have great influences on activated carbon's permeability when surface fractal dimension is identical.

Key words: modified activated carbon; flue gas desulfurization; water desorption; fractal