

水涤脱附条件下活性炭脱除 SO₂ 和 NO 中 吸附反应空间的研究

刘 义, 刘光远

(扬州大学能源与动力工程学院, 江苏 扬州 225127)

摘 要:以不同吸附材料吸附性能测试实验的结果为依据, 对水涤脱附条件下活性炭同时脱硫脱硝过程的机理进行了研究, 并对参与吸附过程的反应空间进行了分析. 研究表明, 活性炭的孔径分布是决定吸附材料对 SO₂ 和 NO 吸附性能的关键因素, 活性炭同时吸附 SO₂ 和 NO 时, 反应构型临界尺寸比单纯脱硫过程中的尺寸增大, 直径为 1.1~1.5 nm 的孔隙成为主要的吸附场所, 平均孔径为 6.27 nm、微分孔径分布峰值为 1.0~3.5 nm 的活性炭 AC₆ 成为一种具有最佳吸附性能的活性炭.

关键词:活性炭; 吸附位; 反应空间; 脱硫; 脱硝

中图分类号: TQ 424.1

文献标志码: A

文章编号: 1006-7930(2012)02-0253-05

近年来, 国家对气体工业污染物的控制重点由二氧化硫逐渐过渡到氮氧化物, 脱硫脱硝一体化技术的研究开发已成为“十二五”规划中的战略目标, 其中活性炭吸附技术以其净化效率高、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而被广泛关注. 活性炭吸附法一般采用水洗脱附方式, 水的存在使物理和化学两种吸附过程同时发生, 而 NO 的存在必然会对 SO₂ 的吸附作用产生影响, 从而使其中的吸附机理更为复杂. Rubel、Tang、Nilgün、Sumathi、Zawadzki 等人曾对此过程的机理进行了研究^[1-5], 但对吸附机理、吸附性能与微观孔结构的关联方面的研究尚未见诸文献. 在本文中, 从微观孔结构的角, 对具有不同孔径分布的活性炭的脱硫脱硝性能进行了实验研究, 采用吸附反应空间的概念用以描述活性炭孔隙内部 SO₂ 和 NO 发生化学反应的过程, 力图从活性炭微观孔结构和孔径分布的角度对 SO₂ 和 NO 的吸附性能进行研究.

表 1 6 种活性炭的孔结构特性和吸附性能

Tab. 1 Pore structural characteristics and adsorption performances of 6 kinds of activated carbon

1 实验方法和实验系统

为考察 NO 对 SO₂ 吸附过程的影响, 配制以下两种模拟烟气进行吸附试验: 一种为无 NO 的烟气; 一种为有 NO 的烟气, NO 体积分数为 2.0×10^{-3} . 两种烟气中其他条件完全相同, SO₂ 体积分数均为 3.0×10^{-3} , 水蒸气体积分数为 10%, 温度

	AC ₁	AC ₂	AC ₃	AC ₄	AC ₅	AC ₆
$a_s / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	975	1149	781	853	980	1354
d_a / nm	2.89	3.55	4.20	4.53	4.87	6.27
$d_{\text{peak}} / \text{nm}$	0.7~1.0	0.8~1.0	1.0~2.0	1.0~2.5	1.0~2.8	1.0~3.5
Γ_1 / g	3.52	5.93	9.56	10.19	9.89	9.33
Γ_2 / g	3.27	5.62	9.73	10.58	10.67	10.81
Γ_3 / g	0.23	0.30	0.97	1.02	1.09	1.16

80℃, 烟气流速为 1.1 m/s, 脱附蒸馏水用量为 6 000 mL, 采用喷淋方法进行水洗脱附, 脱附时间为 3 min. 活性炭材料采用 6 种具有不同孔径分布的 H₂O₂ 改性活性炭^[6], 使用量均为 1.5 kg, 样品分别记为 AC₁、AC₂、AC₃、AC₄、AC₅ 和 AC₆, 采用 F-sorb3400 型比表面积与孔径测定仪测得其比表面积(a_s)、平均孔径(d_0)和微分孔径分布的峰值(d_{peak})见表 1.

实验在内径 10 cm 的 1Cr18Ni9Ti 合金吸附柱中进行, 支撑网喷涂聚四氟乙烯涂层以防止材料腐

收稿日期: 2011-09-01 修改稿日期: 2012-03-29

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, 河北邢台人, 工学博士, 主要从事活性炭法烟气脱硫脱硝一体化技术的研究.

蚀,吸附柱上方设置喷淋装置.配气系统采用转子空气流量计、水蒸气流量计和 D07-7A/ZM 型质量流量控制器对 SO_2 和 NO 体积分数进行调节和测量.吸附柱进口采用 QGS-08 型红外线烟气分析仪,出口采用 MSI 烟气分析仪,根据进出口吸附质体积分数和穿透时间计算每种活性炭对 SO_2 和 NO 的吸附量.其中无 NO 烟气的 SO_2 吸附量记为 Γ_1 ; 有 NO 烟气的 SO_2 吸附量记为 Γ_2 , NO 吸附量记为 Γ_3 .

实验系统示意图见图 1.

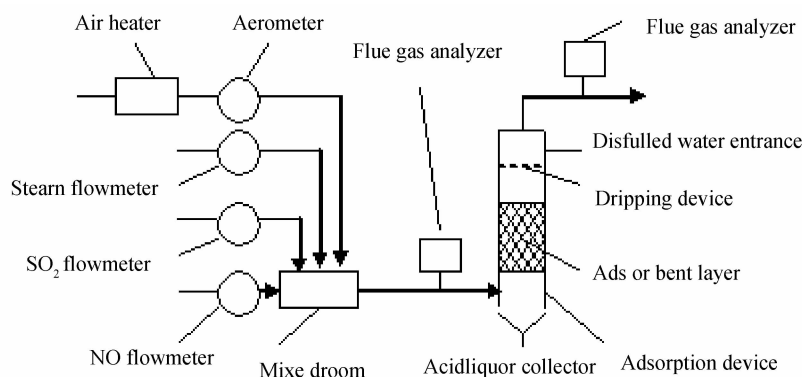


图 1 实验系统示意图

Fig. 1 Schematic diagram of experiment system

2 实验结果

实验结果见表 1.

从表 1 的数据可以看出,活性炭材料对 SO_2 和 NO 的吸附性能与材料的孔径分布密切相关. AC_1 和 AC_2 是两种微孔型活性炭,即使经过高温活化和 H_2O_2 改性之后,吸附性能仍然较低.这是由于在水涤脱附的条件下,微孔型活性炭虽然具有较高的比表面积和丰富的微孔结构,但由于吸附过程中反应构型的临界尺寸大于多数微孔直径,难以进入吸附反应空间,因而导致大量吸附位的失效^[7].

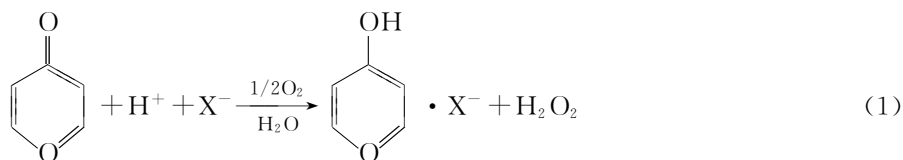
AC_3 、 AC_4 、 AC_5 和 AC_6 四种活性炭均为中孔型活性炭,在有水存在的条件下,对 SO_2 和 NO 的吸附性能均优于微孔型活性炭,但对于 NO 是否存在的两种情况,吸附性能仍体现出一定的差异.当烟气中不含 NO 时,根据对吸附反应空间的估算, d_0 为 4.53 nm、 d_{peak} 为 1.0~2.5 nm 的 AC_4 具有最为适当的孔径分布,因而得到最佳的 SO_2 吸附性能^[8].而当 NO 同时存在时, AC_4 的 SO_2 和 NO 吸附性能有所降低,与此同时, d_0 为 6.27 nm、 d_{peak} 为 1.0~3.5 nm 的 AC_6 却表现出更强的吸附能力.

从吸附反应空间理论的角度可以认为, NO 的介入使孔隙结构中化学反应的过程发生变化,为选择最适合此技术的活性炭材料,有必要对 SO_2 和 NO 同时存在时的吸附反应空间进行进一步地分析.

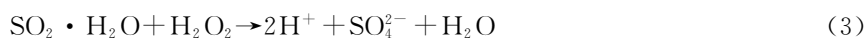
3 有水存在时活性炭同时脱硫脱硝过程

在活性炭吸附脱除 SO_2 和 NO 的过程中,在水涤脱附的条件下,由于吸附产物必须以 H_2SO_4 和 HNO_3 的形式离开吸附位,S 和 N 元素的氧化升价过程成为吸附过程可持续进行的必要条件.

在有水存在的条件下,在对吸附质的各种氧化机理的探讨中,Zawadzki 提出的 H_2O_2 氧化理论已被验证^[7].Zawadzki 认为,活性炭表面的吡喃酮官能团和离域 π 电子均会与 H_2O 分子反应生成 H_2O_2 ^[9-10],



H_2O_2 是一种重要的中间产物,具有强氧化性,当烟气中仅有 SO_2 或仅有 NO 存在时, H_2O_2 将与其发生氧化反应,化学反应式为:



而当活性炭对 SO_2 和 NO 两种气体同时进行吸附时, NO/O_2 的存在导致大量 SO_2 物理吸附位的闭塞,使活性炭对 SO_2 的物理吸附量降低.但同时,Mochida 提出,由于 SO_2 的化学吸附阻碍了亚

硝酸盐的螯合作用,碳表面的含氮官能团与SO₂分子发生反应,NO₂充当了SO₂/NO/O₂体系的氧化剂,使SO₂氧化为SO₃,从而使活性炭对SO₂的化学吸附量有所提高^[11]. Tang提出,在吸附力的作用下,两种吸附态分子按照反应式(5)结合^[2]:



而H₂O₂的存在使吸附态的中间产物[(NO₂)(SO₃)]^{*}进一步被氧化,从而生成H₂SO₄和HNO₃:



根据碳六元环微晶的结构可知,反应式(1)必须发生在碳六元环微晶层的边缘,而反应式(2)则必须发生在层面上,因此H₂O₂分子只能产生于孔隙的壁面上.另一方面,SO₂和NO必须由吸附材料外表面通过扩散方式进入孔隙,只有可以容纳这些反应物分子的孔隙,才有可能发生氧化反应,而且只有与H₂O₂分子发生接触的SO₂·H₂O和NO分子才能被氧化,因而反应式(3)~(6)只能发生在孔隙壁面附近的位置.而且,这些反应物分子之间必须满足反应所需的构型.因此,孔隙结构中只有存在这样的吸附反应空间,才能够作为活性炭脱硫脱硝过程中有效的吸附位.

4 活性炭脱硫脱硝过程吸附反应空间的分析

化学反应中各个反应物分子的总构型需要占有一定的临界空间尺寸(即包括电子云在内的分子外边界当量直径),反应分子构型系统临界尺寸的计算需要针对反应过程的每一个分子的迁移和化学键变化情况进行具体分析.在只有SO₂存在的条件下,已对能够容纳反应分子构型系统临界尺寸的吸附反应空间进行了分析^[8],但当NO同时存在时,情况必将更加复杂.本文采用3Dmax绘图计算软件进行分子构型建模和计算,对各种情况下的吸附反应空间进行分析.

4.1 H₂O₂氧化NO所需要的反应空间

NO键长为0.115 nm, H₂O₂分子为111.5°的二面角结构, O-H键长0.097 nm, O-O键长0.149 nm, 两个O-O-H夹角为94.8°. 由于NO不溶于水, 不会发生水合反应, 当NO分子附近存在H₂O₂分子时, 首先会拆散H₂O₂分子中的O-H键, 形成H-O-O-NO, 进而拆散O-O键, 形成NO₂, 而解离出来的羟基和H离子结合生成H₂O. NO₂中两个N-O键长均为0.120 nm, 键角134.3°, 将被H₂O₂继续氧化, 拆散O-O键, 形成H-O-NO₂, 即硝酸分子.

HNO₃为平面共价结构, 中心N原子sp²杂化, 未参与杂化的一个空轨道与周围三个氧原子形成四中心六电子的离域π键, 两个N-O键长分别为0.120 nm和0.121 nm, N-OH键长0.141 nm.

对H₂O₂氧化NO形成HNO₃的过程进行3D建模, 见图2, 其中H、O、N的原子共价半径分别为0.053 nm, 0.056 nm和0.048 nm.

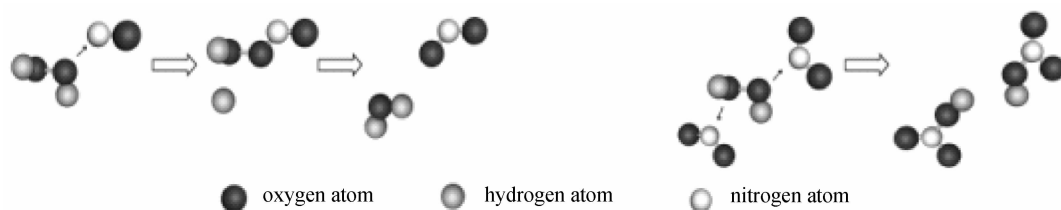


图2 H₂O₂氧化NO的过程

Fig. 2 Oxidation process of NO with H₂O₂

对图1中的模型进行分析可知, 只有两个NO₂分子分别从不同角度接近H₂O₂分子, 才能完成上述反应, 这使得该反应空间至少必须容纳以上三个分子, 根据软件的计算, 得出此反应空间至少应为0.88 nm.

4.2 SO₂和NO同时氧化所需要的反应空间

SO₃²⁻的结构为三角锥形, 含有3条S-Oσ键和3条p-dπ反馈键, 而且有一对孤对电子. S-Oσ键长0.143 nm, 键的夹角为119.5°. 当SO₃²⁻附近存在H₂O₂分子时, H₂O₂电离形成的HO₂⁻产生一个空2p轨道, 与SO₃²⁻中的孤对电子形成配位, 形成H-O-O-SO₃, 然后O-O键断裂形成SO₄²⁻, 而羟基和H

离子结合生成 $\text{H}_2\text{O}^{[7]}$. SO_4^{2-} 的结构为正四面体, 含有 4 条 $\text{S-O}\sigma$ 键和 4 条 $\text{p-d}\pi$ 键, 没有孤对电子. $\text{S-O}\sigma$ 键增加为 0.149 nm, 键的夹角减小为 109.3° .

SO_2 和 NO 同时存在时, 少量 NO 首先被氧化为 NO_2 , 由于 NO_2 对 SO_3^{2-} 氧化过程具有促进作用, SO_2 吸附能力的增大依赖于吸附态中间产物 $[(\text{NO}_2)(\text{SO}_3)]^*$ 的形成, 而此中间产物对活性位的占据使反应构型临界尺寸进一步增大. 此过程的 3D 模型见图 3, 其中 S 原子共价半径为 0.088 nm.

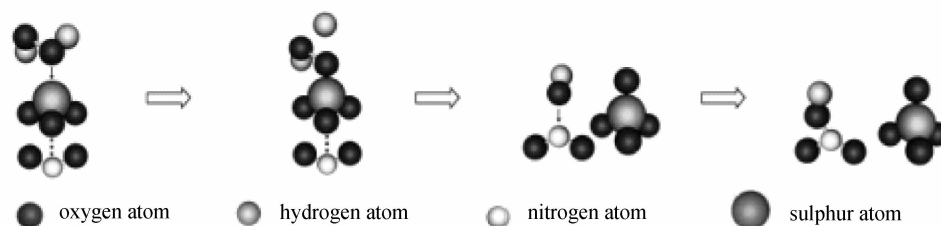


图3 SO_2 和 NO 同时氧化过程

Fig. 3 Simultaneously oxidation process of SO_2 and NO

对图 3 中的模型进行分析可知, HNO_3 形成过程中所需的羟基即可来源于 H_2O_2 , 亦可来自 H_2SO_4 形成过程, 其中后者的这种协同作用将缩小反应构型临界尺寸. 利用软件对后者的情况进行分析, 得出此反应空间至少应为 0.94 nm. 若属于前者情况, 则反应空间中需要包括与 NO_2 反应的 H_2O_2 分子以及另一个 NO_2 分子, 反应空间将与各分子的方位角度有很大关系, 经估算, 大约在 1.1~1.3 nm 范围内.

4.3 分子缔合效应对反应空间的影响

由于 H_2O 分子和 H_2O_2 分子之间除了 van der Waals 力之外, 还有较强的氢键作用, 因此会发生缔合作用而形成包含有一定数量分子的分子团. 一般情况下, 缔合程度会随温度升高而降低, 常温下水分子团 $(\text{H}_2\text{O})_x$ 中的 x 取值在 2~3 之间, 氢键键长 0.197 nm. 而 H_2O_2 分子亦会和 H_2O 分子发生缔合, 见图 4. 缔合分子团的存在使氧化反应所需要的反应空间进一步增大. 本文经计算得出, $[(\text{H}_2\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})]$ 使 SO_2 和 NO 同时氧化过程的反应空间增至 1.27 nm, $[(\text{H}_2\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_2]$ 使反应空间增至 1.47 nm.

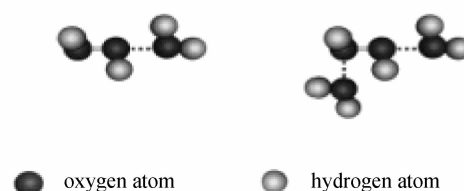


图4 H_2O_2 分子和 H_2O 分子的缔合作用

Fig. 4 Association effect between H_2O_2 and H_2O

5 吸附反应空间与活性炭吸附性能的关系

5.1 形成吸附反应空间的孔隙利用情况

由上文分析可知, 尺寸小于吸附反应空间的孔隙必然不能作为有效的化学吸附场所, 占据活性炭总孔隙数量 99% 以上的微孔和亚微孔对化学吸附过程完全无效. 但另一方面, 并非所有尺寸大于吸附反应空间尺寸的孔隙均可作为有效的吸附场所. 在大孔和孔径较大的中孔中, 由于吸附势能场的减弱, 大部分孔隙空间不能得到充分利用^[7]. 另外, 分子构型离散效应和孔瓶颈效应会导致孔隙利用系数会更小^[12]. 因此, 必须结合实验数据对实际的吸附情况加以说明.

5.2 吸附容量与活性炭孔径分布的关系

对于 AC_1 和 AC_2 两种微孔型活性炭, 吸附过程以物理吸附为主, 从表 1 可以看出, 当 NO 存在时, 化学反应构型的增大对其吸附性能几乎无影响, 活性位竞争效应导致 SO_2 吸附性能减小. 而对于 AC_3 、 AC_4 、 AC_5 和 AC_6 四种中孔型活性炭, 吸附过程以化学吸附为主, 当 NO 存在时, 吸附性能均有所增大, 而吸附反应空间的增大使平均孔径较大的活性炭在吸附性能上体现出更多的优势.

5.3 适合活性炭同时脱硫脱硝过程的最佳孔隙结构

从表 1 可以看出, 在活性炭同时脱硫脱硝过程中, 具有最强的吸附能力的 AC_6 的 d_0 为 6.27 nm、

d_{peak} 为 1.0~3.5 nm. 与活性炭脱硫过程相比较,最佳的孔径分布曲线向大孔方向移动,从上文的分析可知,NO 的存在使反应构型临界尺寸进一步增大,尺寸为 0.9 nm 左右的孔隙已基本不能利用,而 1.1~1.5 nm 的孔隙成为主要的吸附场所. 具有 AC₆ 的孔径分布时,活性炭内部存在最多可以成为有效吸附位的孔隙,因而具有最大的吸附容量.

6 结 论

(1)在水涤脱附的条件下,活性炭的孔径分布是决定吸附材料对 SO₂ 和 NO 吸附性能的关键因素. H₂O₂ 氧化 NO 所需要的反应空间至少应为 0.88 nm. 当 HNO₃ 形成过程中所需的羟基来自 H₂SO₄ 形成过程时,SO₂ 和 NO 同时氧化所需要的反应空间至少应为 0.94 nm;当羟基来自 H₂O₂ 时,SO₂ 和 NO 同时氧化所需要的反应空间大约在 1.1~1.3 nm 范围以内. H₂O 分子和 H₂O₂ 分子的缔合作用使氧化反应所需要的反应空间进一步增大,[(H₂O₂)(H₂O)]使 SO₂ 和 NO 同时氧化过程的反应空间增至 1.27 nm,[(H₂O₂)(H₂O)₂]使反应空间增至 1.47 nm.

(2)活性炭同时吸附 SO₂ 和 NO 时,反应构型临界尺寸比单纯脱硫过程中的尺寸增大,直径为 1.1~1.5 nm 的孔隙成为主要的吸附场所,平均孔径为 6.27 nm、微分孔径分布峰值为 1.0~3.5 nm 的活性炭 AC₆ 成为一种具有最佳吸附性能的活性炭.

参考文献 References

- [1] RUBEL A M, STENCEL J M. The effect of the low-concentration of SO_x on the adsorption of NO from gas over activated carbon[J]. Fuel, 1997, 76: 521-526.
- [2] TANG Qiang, ZHANG Zhi-gang, ZHU Wen-bei, et al. SO₂ and NO selective adsorption properties of coal-based activated carbons[J]. Fuel, 2005, 84(4): 461-465.
- [3] NILGUN K, ILKUN O, REHA Y, et al. Sulfur dioxide adsorption by activated carbons having different textural and chemical properties[J]. Fuel, 2008, 26: 1-9.
- [4] SUMATHI S, BHATIA S, LEE K T, et al. Selection of best impregnated palm shell activated carbon(PSAC) for simultaneous removal of SO₂ and NO_x[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 176: 1093-1096.
- [5] ZAWADZKI J, Wisniewski M. An infrared study of the behavior of SO₂ and NO_x over carbon and carbon-supported catalysts[J]. Catalysis Today, 2007, 119: 213-218.
- [6] 刘义, 陈星. 过氧化氢改性活性炭动态脱硫性能研究[J]. 西安建筑科技大学学报: 自然科学版, 2010, 42(6): 861-865.
LIU Yi, CHEN Xing. Dynamic desulfurization performance of hydrogen peroxide modified activated carbon[J]. J. Xi'an Univ. of Arch. & Tech.: Nation Science Edition, 2010, 42(6): 861-865.
- [7] 刘义, 曹子栋, 唐强, 等. 水涤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.
- [8] LIU Yi. Reaction configuration critical effect in activated carbon desulfurization process on the condition of desorbing by water[J]. International Journal of Computer and Electrical Engineering, 2011, 4(1): 66-71.
- [9] ZAWADZKI J. Infrared Studies of SO₂ on Carbon- I. Interaction of SO₂ with carbon films[J]. Carbon, 1987, 25(3): 431-436.
- [10] ZAWADZKI J. Infrared Studies of SO₂ on Carbon- II. The SO₂ Species adsorbed on carbon films[J]. Carbon, 1987, 25(4): 495-502.
- [11] MOCHIDA I, KORAI Y, SHIRAHAMA M, et al. Removal of SO_x and NO_x over activated carbon fibres[J]. Carbon, 2000, 38: 227-239.
- [12] LIU Yi. Dynamic Mass Transfer Process of Activated Carbon Desulfurization on Fixed Bed[C]//Proc. of Asia-Pacific Power and Energy Engineering, 2011.

Adsorption reaction space in activated carbon desulfurization and denitrification under the condition of water desorption

LIU Yi, LIU Guang-yuan

(School of Energy and Power Engineering, Yangzhou University, Yangzhou 225127, China)

Abstract: The mechanism of the activated carbon desulfurization and denitrification is researched according to the results of the adsorbing performance experiments using different adsorbents. The reaction space of the adsorption process under the condition of water desorption is analyzed. Studies show that the aperture distribution of the activated carbon is a crucial factor in the adsorption process. When SO_2 and NO are adsorbed simultaneously by activated carbon, pores whose aperture is 1.1~1.5 nm become primary adsorption sites. Critical sizes of the reaction configurations are larger than those of the simple desulfurization process. A type of good adsorbent AC₆, whose average aperture is 6.27 nm and peak value of differential aperture is 1.0~3.5 nm is brought forward.

Key words: activated carbon; adsorption site; reaction space; desulfurization; denitrification

Biography: LIU Yi, Lecturer, Ph. D., Yangzhou 225127, P. R. China, Tel: 0086-13815836626, E-mail: liuyi@yzu.edu.cn

(上接第247页)

[9] 张静晓,李慧,胡建东,等. 建设项目建设投资控制管理信息系统框架[J]. 西安建筑科技大学学报:自然科学版, 2011,43(6):882-886.

ZHANG Jing-xiao, LI Hui, HU Jian-dong, et al. Analysis on A Schema for Multi-project Investment Management Information System in Chinese Construction Industry[J]. J. Xi'an University of Architecture & Technology: Natural Science Edition, 2011, 43(6): 882-886.

Application and software development for the system customization of multi-project investment management information system

LI Hui¹, ZHANG Jing-xiao¹, HU Jian-dong², WU Xiao-yang², ZHOU Tian-hua¹

(1. School of Civil Engineering, Chang'an University, Xi'an 710064, China;

2. Shanghai Yunshi Consultancy Co., Ltd., Shanghai 200082, China)

Abstract: The customization of multi-project investment management system (MPIMS) is specific to the major construction developer and the corresponding government's whole operation management. Based on the MPIMS's 3-tier system, and by the customer's customization of MPIMS, the paper confirms that the customization of MPIMS can satisfy the information query and supervision channel of multi-project management for management level by project query platform to guarantee the Actual Effect of project data query. The software development of MPIMS customization makes use of IBM Lotus Notes development platform to pursue the stability of the system, and realize a great diversity of system operations by the B/S and C/S.

Key words: multi-project management; construction investment; program script-let; system customization

Biography: LI hui, Lecturer, Ph. D., Xi'an 710064, P. R. China, Tel: 0086-15929739877, E-mail: zhangjingxiao964@126.com