

研究简报

消除烟道气中二氧化硫的活性炭催化剂*

——SO₂ 在催化剂上动态吸附研究

赵修松 蔡光宇 王作周 杨永和

(中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023)

摘要 本文考察了流动态体系中, 烟气主要组分(O₂ 和水蒸汽)的含量对 SO₂ 在活性炭上吸附量的影响; 研究了 SO₂ 吸附动力学。结果表明, 在一定空速和吸附温度下, 烟气中 O₂ 和水蒸汽含量分别为 5% 和 8% (V%) 左右时, SO₂ 吸附量为最大。SO₂ 在活性炭上吸附动力学曲线很好地遵循 Elovich 方程; SO₂ 吸附活化能 E_a^* 为 $21.933 \times 10^3 \text{ J/mol}$ 以及 Elovich 参数, 进而得出吸附活化能 E_a 与吸附温度的关系。

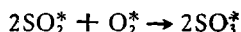
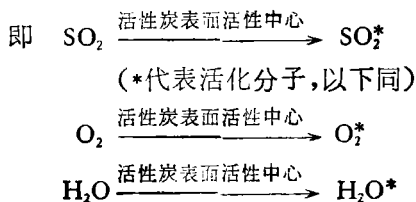
关键词 活性炭, SO₂, 烟气, 吸附活化能。

目前, 国内外已发展了多种烟气脱硫技术, 均因投资高或局限性多而不易在我国推广应用。中科院大连化物所在 1982 年前后成功地开发出含碘活性炭催化氧化法消除烟道气中 SO₂ 工艺^[1], 又于 1988 年研制出一种新型高效廉价活性炭催化剂-糠醛渣活性炭 (以下简称 CAC)^[2]。本文叙述的是 CAC 吸附性能及 SO₂ 吸附动力学, 以期为工业烟气脱硫提供数据。

一、实验原理

(一) SO₂ 在 CAC 上催化氧化的简单机理

通常认为, 活性炭表面某些含氧络合物基团是 SO₂ 吸附及催化氧化的活性中心, 而其发达的表面积和丰富的孔结构则有利于分子的扩散和传递。当烟气通过活性炭床层时, SO₂、O₂ 和水蒸汽首先被活性炭的活性中心活化吸附, 这些被活化的分子相互反应生成硫酸, 积蓄于活性炭的孔道中, 从而达到了催化氧化的目的。



(二) 吸附速度方程的表达

实验表明, SO₂ 在活性炭上的吸附可用下列 Elovich 方程描述。

$$\frac{Dq}{Dt} = ae^{-aq}$$

其中 q 代表 SO₂ 在活性炭上的吸附量, a 和 α 是有关常数。 a 仅与温度有关, 积分时视为常数, 代表当 $q \rightarrow 0$ 时的吸附速度, 即起始吸附速度。 $t = 0$ 时, $q = q_0$, 此时, Elovich 方程的积分形式为

$$q = \frac{1}{\alpha} \ln(t + t_0) - \frac{1}{\alpha} \ln t_0 + q_0$$

这里, $t_0 = \frac{1}{\alpha a}$ 亦为常数, 选择合适的 t_0 值,

以 q 对 $\ln(t + t_0)$ 作图, 以能否得到直线判断是否符合 Elovich 规律。同时, a 符合下列阿仑尼乌斯公式

$$a = Ae^{-E_a^*/RT}$$

以 $\ln a$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图, 从直线的斜率可求表

* 国家“七五”科技攻关环保项目, 王清遐和罗静慎参加了工作。

收稿日期: 1992 年 4 月 1 日

观吸附活化能 E_a^0 , 由 $E_a = E_a^0 + \alpha RT$ 可求得不同温度下的吸附活化能。

二、实验方法

(一) CAC 催化剂的制备

糠醛渣经筛选粉碎后, 加入一定量的粘结剂, 挤条成型, 然后经炭化和活化后即得糠醛渣活性炭 CAC; CAC 经一定的改质后即可制得 CAC 催化剂。

(二) 催化剂的表征

BET 法测定表面积和总孔容, 仪器为美产 2500DS 数字吸附仪; 平均孔径用日产 D/MAS-RB X 光小角度散射仪测定。以上结果均由联用计算机给出。

(三) 动态吸附实验

常压流动态吸附的简易装置如图 1 所示。 SO_2 配制成 3%(V%) 的混合气, 稀释气为 N_2 ; 一路 N_2 (用 N_2' 表示) 携带水蒸汽。为保证 100ml/min 的气体流速, 由另一路 N_2 (用 N_2 表示) 平衡。测定纯 SO_2 吸附时, 只有 $\text{SO}_2 + \text{N}_2$ 和 N_2 两路气体。吸附量的大小由吸附前后的重量差得到, 分析天平称量 (0.0001g)。样品粉碎至 20—25 目, 装量为 1ml。

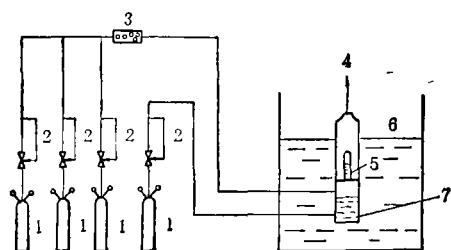


图 1 动态吸附装置

1. 高压钢瓶 2. 流速计 3. 气体混合器 4. 放空
5. 活性炭吸附管 6. 恒温水浴 7. 纯水

三、实验结果和讨论

(一) 催化剂的表征结果

表 1 为 CAC 催化剂的物理性质表征结果。可以看出, CAC 催化剂的比表面积较大, 较分子筛和活性氧化铝的表面积大 1—2 倍, 这样就使其具有丰富的表面基团吸附气体。另外, 其

表 1 催化剂的物理性质

形状 (mm)	表面积 (m^2/g)	孔容积 (ml/g)	平均孔径 Å	苯吸附 (Wt%)	碘值 (mg/g)
柱 $\phi 5$	675	0.70	10.0	28.0	840

中孔较为发达, 孔容较大, 故有利于分子的扩散和传质。

(二) SO_2 在 CAC 催化剂上的吸附动力学

图 2 为 SO_2 在 CAC 催化剂上的常压吸附动力学曲线。可以看出, CAC 催化剂对 SO_2

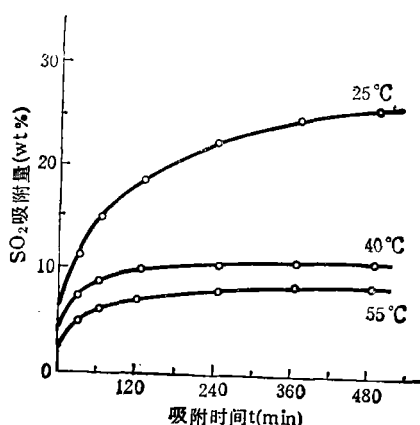


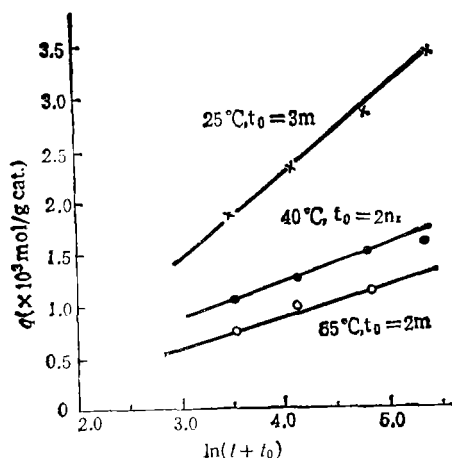
图 2 SO_2 在 CAC 催化剂上常压吸附动力学曲线

有较大的吸附量, 特别是在温度低于 40°C 时, 吸附量急剧增大。在每一温度下, 吸附都有两种速度类型, 一种是最初瞬间的快速吸附; 另一种是速度较缓慢的吸附, 后者用 Elovich 方程积分式

$$q = \frac{1}{\alpha} \ln(t + t_0) - \frac{1}{\alpha} \ln t_0 + q_0$$

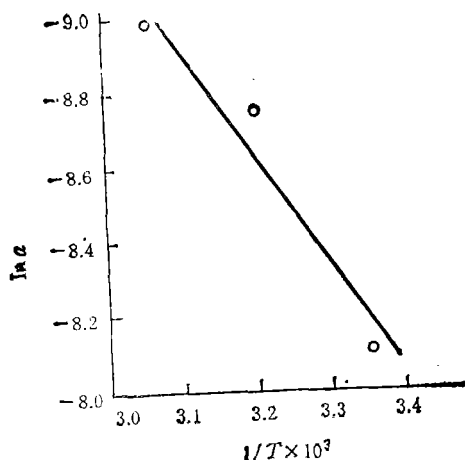
进行处理。以 q 对 $\ln(t + t_0)$ 作图(图 3), 为很好的直线, 说明 SO_2 在 CAC 催化剂上的吸附很好地符合 Elovich 规律。从直线的斜率和截距可求出 α 和 q_0 , 进而可求得 a 值。这些 Elovich 参量示于表 2。参量随温度变化说明吸附特性。

又根据 $a = Ae^{-E_a^0/RT}$, 以 $\ln a$ 对 $1/T$ 作图得到的直线如图 4 所示。从直线的斜率可求得表观吸附活化能 $E_a^0 = 21.933 \times 10^3 \text{ J/mol}$ 。

图3 q 与 $\ln(t + t_0)$ 的关系表2 SO_2 在 CAC 催化剂上吸附的 Elovich 参量

温度 ($^{\circ}\text{C}$)	$\alpha \times 10^{-3}$ (mol/g · min)	$a \times 10^4$ (g/mol)	$q_0 \times 10^4$ (mol/g)	t_0 (min)
25	1.176	2.830	5.500	3
40	3.704	1.351	5.000	2
55	4.000	1.248	3.200	2

从关系式 $E_a = E_a^0 + \alpha RT$ 可求不同吸附量时的吸附活化能。

图4 $\ln \alpha$ 与 $1/T$ 的关系

(三) O_2 和水蒸汽对 SO_2 吸附量的影响

在实际应用中,发生的是多种气体的共吸附,如烟气的吸附.烟气的主要成分为 N_2 、 O_2 、 SO_2 、水蒸汽以及少量 CO_2 等,为此,我们比较

了前4种组分在CAC催化剂上的吸附情况,如图5所示.在忽略催化剂对 N_2 吸附(吸附量小于1%)的情况下,CAC催化剂对 O_2 的吸附量很小,仅为3—4%左右,吸附水蒸汽在10%左右,对 SO_2 吸附量也不过10%.然而,对 SO_2 和 O_2 或 SO_2 、 O_2 和水蒸汽的混合气体吸附量则急速增大,说明 O_2 和水蒸汽的存在对 SO_2 吸附有着强烈的影响,二者的存在使 SO_2 发生吸附的同时还发生化学反应.为此,又考察了 O_2 和水蒸汽含量对 SO_2 吸附量的影响,如图6所示.可以清楚地看出,在一定条件下,当 O_2 和水蒸汽含量分别为5%和8%左

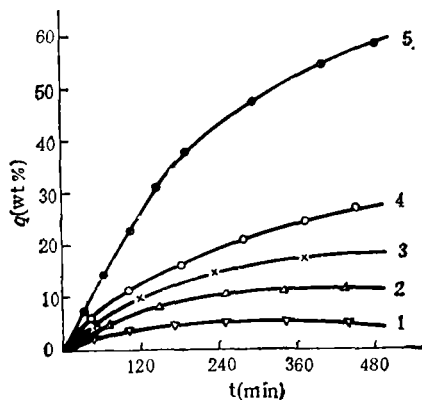


图5 烟气中主要组分在活性炭上吸附曲线
(吸附温度 40°C , 空速 100ml/min , SO_2 浓度 3000ppm)
1. 5% O_2 + 95% N_2 2. 0.3% SO_2 + 99.7% N_2
3. 8% H_2O + 92% N_2 4. 0.3% SO_2 + 5% O_2 + 94.5% N_2 5. 0.3% SO_2 + 5% O_2 + 8% H_2O + 86.7% N_2

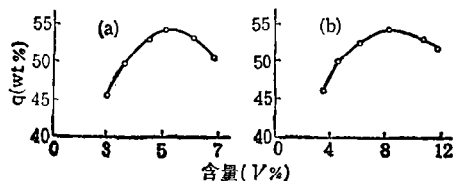


图6 烟气中 O_2 和水蒸汽含量对 SO_2 吸附量的影响
(a) O_2 含量 (b) 水蒸汽含量
(吸附温度 40°C , 空速 100ml/min , SO_2 浓度 3000ppm)

右时, SO_2 吸附可以达到最大量. 烟气中 O_2 含量一般在3—10%范围内,水蒸汽含量在4—13%范围内,可以采用调节两者含量的办法使活性炭催化剂具有高的脱硫效率.

四、结 论

SO₂ 在 CAC 催化剂上吸附时很好地遵循 Elovich 方程,从而可求得表观吸附活化能 $E_a = 21.939 \times 10^3 \text{ J/mol}$ 以及一些 Elovich 参数,并得出吸附活化能随温度的变化关系。烟气中影响 SO₂ 吸附的主要因素是 O₂ 和水蒸

汽,当二者含量分别为 5% 和 8% 左右时,SO₂ 吸附量达最大值。在实际应用中,调节它们的含量可达到高脱硫效率。

参 考 文 献

- 1 802 组. 催化学报. 1982,3(3): 198
- 2 蔡光宇等. 第一届全国煤化工学术会议论文集. 山东: 济宁出版社,1991: 321

新型分离富集剂对重金属离子吸附能力的研究

朱果逸 周延秀 汪炳武

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022)

摘要 本文从静态和动态两个方面探讨了各种实验条件对新型分离富集剂吸附能力的影响。结果表明: 在静态条件下, Cd²⁺ 和 Zn²⁺ 的吸附平衡时间为 1h, Pb²⁺ 和 Cu²⁺ 为 1.5h; 富集剂对上述几种离子的吸附速度的顺序是: Pb²⁺ > Cu²⁺ > Zn²⁺ > Cd²⁺; 当 [Mg²⁺] < 200mg/L, [Ca²⁺] < 400mg/L, [K⁺] < 350mg/L 时, 此三种金属离子不会干扰对 Cu²⁺ 的吸附。对于动态吸附, 当吸附剂用量为 0.1g(对 Hg²⁺), 或 0.15g(对 Cu²⁺), pH 为 0.3—8(对 Hg²⁺), 3~8(对 Cu²⁺) 及流速 > 7mL/min(对 Hg²⁺), 或 ≤ 10mL/min(对 Cu²⁺) 时, 本富集剂可完全吸附上述两种物质。另外, 此富集剂的饱和吸附量为氨基棉的 3—20 倍, 具有很高的吸附能力和很好的稳定性。

关键词 吸附, 重金属离子, 分离富集剂。

螯合离子交换技术是微量元素分析中十分重要的富集分离手段。已研制出多种类型的商品树脂, 但有关巯基型富集剂的研究与应用报道不多。巯基化合物在分析上早有应用, 但因多数巯基化合物味臭, 不稳定, 因而在富集分离上使用不够方便。我们通过化学反应, 把巯基接在活性碳上从而制得了新型分离富集剂^[1]。它不仅对重金属离子能进行定量吸附, 还克服了上述的缺点。

为扩大新型富集剂的应用范围, 并探讨其吸附规律和机理, 我们研究了溶液 pH、温度、时间、Ca²⁺、Na⁺ 等干扰离子、以及重金属离子浓度等对吸附能力的影响。实验证明: 这种新型分离富集剂具有很强的吸附能力, 其饱和吸附量为氨基棉的 3—20 倍, 具有很大的应用价值。

一、实 验

1. 新型分离富集剂(下简称富集剂)的制备 见参考文献[1]。

2. 实验内容与分析方法

(1) 静态方法 本实验采用 0.03mol/L

NaNO₃ 作为离子强度调节剂。根据实验要求称取一定量的富集剂, 放入一系列事先用酸浸泡过的聚乙烯塑料瓶中, 加入配好的已知浓度及 pH 值的待试液, 振荡 1 小时, 恒温静止至各自所需平衡时间。测定待试液和残留液中重金属离子浓度, 并计算结果。

(2) 动态方法 将一定量的富集剂和玻璃砂以 1:4 的比例混合均匀后, 装入内径为 0.5mm 的吸附柱中, 以一定流速通入预先配好的已知浓度的金属离子溶液, 用一定量的洗脱液洗脱吸附柱, 测定洗脱液及残留液中金属离子的浓度并计算结果。

(3) 分析仪器及方法 Pb²⁺、Cu²⁺、Zn²⁺、Cd²⁺ 等离子, 用 P-403 型原子吸收分光光度计测定; Hg²⁺ 采用 CG-1 型测汞仪测定; pH 值用 PHS-29 型数字酸度计测定。

二、结果和讨论

(一) 影响富集剂静态吸附的主要因素

收稿日期: 1992 年 3 月 30 日

Abstracts

Chinese Journal of Environmental Science

Environmental Engineering East China University of Chemical Technology, Shanghai 200237): *Chin. J. Environ. Sci.*, 1992, 13(5), pp. 50—52

This paper describes the study on the effects of sulfate ion on the anaerobic biological treatment of wastewater under controlled or uncontrolled sulfide concentrations. A continuously operated upflow anaerobic sludge bed (UASB) experimental reactor was used. It was found that sulfate ion itself is non toxic to anaerobic biological process. However, sulfate could be reduced to hydrogen sulfide which is toxic to the bacteria. When ferrous ion was used to control the concentration of hydrogen sulfide, sulfate did not exert any harmful effect on the removal efficiency of organic matter from the waste water and the gas producing rate, but it caused the gradual decrease of CH_4 content in the produced gas and methane yield and the increase of the yield of carbon dioxide as increasing the concentration of sulfate ion.

Key words: sulfate, anaerobic biological treatment, methane, wastewater.

A Study on the Strategy of the Utilization of Coal Fly-Ash Resources in Nanjing Area. Zuo Wensheng (Communication Planning and Designing Office of Zhenjiang, Nanjing 210003). Ye Liansheng (Department of civil Engineering, South-East University, Nanjing): *Chin. J. Environ. Sci.*, 1992, 13(5), pp.53—57

This paper analyses the strategy, restrictive factors and policies of the utilization of coal fly-ash resources in Nanjing area by using systems engineering and decision-analysis method of operation research. A series of measures was put forward. This may lay a scientific foundation for the municipality of Nanjing to formulate the policy in the management of coal fly-ash in this area.

Key words: coal fly-ash strategy, hierarchical analysis.

Changes of Ecological Environment in the Shiyanghe River Basin and Measures Proposed for Rational Utilization of Water Resources. Hou Yinwei, Li Shengcai, Wang Changming, Zheng Yi (Changchun college of Geology Science): *Chin. J. Environ. Sci.*, 13(5) 1992, pp. 58—66

The authors present a new viewpoint that deterioration of ecological environment in the arid region the Shiyanghe River basin of northwest China, has originated from three causes: (1) people put undue emphasis on surface water controlling, and neglected the regulative function of natural ground water reservoir; (2) water for farmland use was stressed but water for oasis use was neglected; (3) the backward way of irrigation leads so far to serious waste of water resources. In order to solve the problem, a proposed multi-goal decision-making model has been built for managing rational use of water resources in the Shiyanghe River basin. In this model, as the basin is divided into 16 sub-districts, the quantity of water for both oasis-farmland ecosystem and vegetation ecosystem necessities is considered as a main variable, and integrates with economic development, the investment of water

resource development, amelioration of ecological environment etc 9 goals to be regarded. The result of the model operation shows that deterioration of ecological environment in the basin will be in effective control.

Key Words: the Shiyanghe River basin, management of water resources, arid area, decision-making model

Sulfur Dioxide Removal from Flue Gas by Means of Active Carbon Catalysis—Dynamic Adsorption of SO_2 on Catalyst. Zhao Xiusong et al.(Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023): *Chin. J. Environ. Sci.*, 1992, 13(5), pp. 67—70

Influence of the main component (O_2 and water steam) in flue gas on the amount of adsorption and the dynamics of adsorption of SO_2 on active carbon catalysts were studied by flow method. It was found that when the content of O_2 is about 5% (V%) and the content of water steam is about 8%, adsorption amount of SO_2 on the catalyst reached the maximum value. Adsorption dynamics of SO_2 almost exactly fit the law of Elovich. The apparent adsorption activation energy (E_a), Elovich parameters and the relation between adsorption activation energy and temperature were hence obtained.

Key words: active carbon, flue gas, SO_2 adsorption activation energy.

A Study on the Adsorbability of a New Separation Adsorbent for Heavy Metallic Ions. Zhu Guoyi, Zhou Yanxiu, Wang Bingwu(Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun, 130022): *Chin. J. Environ. Sci.*, 1992, 13(5), pp. 70—73

The adsorbability of a new separation adsorbent containing sulfhydryl-activated carbon compounds for heavy metallic ions was studied. Experimental results indicate that in static state the equilibrium time for the adsorption is 1 hour for Cd^{2+} and Zn^{2+} and 1.5 hours for Pb^{2+} and Cu^{2+} . The sequence of adsorption velocity is $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$. When $[\text{Mg}^{2+}] < 200\text{mg/L}$, $[\text{Ca}^{2+}] < 400\text{mg/L}$ and $[\text{K}^+] < 350\text{mg/L}$, the three kinds of ions do not interfere with the adsorption of Cu^{2+} . In dynamic state, the adsorbent could adsorb Hg^{2+} and Cu^{2+} ions completely under the following conditions: the amount of the adsorbent was 0.1g for Hg^{2+} or 0.15g for Cu^{2+} , pH was 0.3—8 for Hg^{2+} or 3—8 for Cu^{2+} and the velocity of flow $< 7\text{mL/min}$ for Hg^{2+} or $< 10\text{mL/min}$ for Cu^{2+} . In addition the saturated capacity of adsorption of the new separation adsorbent is about 3—20 times higher than that of sulfhydryl cotton fiber. The adsorbent has high adsorbability and good stability.

Key words: adsorption, heavy metallic ions, new separation adsorbent.

Clean-up of Soil Sample by GEL Permeation Chromatography. Sun Sien, Liu Xiufen (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Academia Sinica, Beijing 100085): *Chin. J. Environ. Sci.*, 1992, 13(5), pp. 74—78