

# SO<sub>2</sub> 体积分数对 ZL50 活性炭吸附脱硫行为的影响和动力学分析

高继贤, 王铁峰, 王金福\*

(清华大学化学工程系, 绿色反应工程与工艺北京市重点实验室, 北京 100084)

**摘要:** 通过动态吸附烟气脱硫实验, 考察了烟气中不同 SO<sub>2</sub> 体积分数对 ZL50 脱硫脱硝活性炭脱硫行为的影响, 并进行了动力学分析. 随着烟气中 SO<sub>2</sub> 体积分数增大, 脱硫率和 ZL50 脱硫脱硝活性炭的活性度下降; SO<sub>2</sub> 吸附量和吸附速率增大. 模拟结果表明, Bangham 模型模拟效果最优, SO<sub>2</sub> 的催化氧化反应对化学吸附有重要影响; Lagergren 准一级吸附速率常数随 SO<sub>2</sub> 进口体积分数的增加而增大, 表明 SO<sub>2</sub> 的催化氧化反应在吸附前期可能为速控步骤. 推导和定义了 Lagergren 模型和 Bangham 模型的初始吸附速率; 推导了文献上的 Ho 模型和 Elovich 模型的初始速率式. 定义的 Bangham 初始吸附速率与初始吸附速率实验值吻合最好; 建立的 Bangham 吸附反应动力学模型能较好地描述 SO<sub>2</sub> 动态吸附速率. 结果表明, SO<sub>2</sub> 的初始反应速率分级数为 1 或接近 1, 而 O<sub>2</sub> 和水蒸气的初始速率分级数分别为 0.15~0.20 和 0.45~0.50 之间的常数.

**关键词:** 烟气脱硫; SO<sub>2</sub> 体积分数; 初始吸附速率; Bangham 吸附反应动力学模型; ZL50 活性炭

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)05-1152-08

## Effect of SO<sub>2</sub> Volume Fraction in Flue Gas on the Adsorption Behaviors Adsorbed by ZL50 Activated Carbon and Kinetic Analysis

GAO Ji-xian, WANG Tie-feng, WANG Jin-fu

(Beijing Key Laboratory of Green Chemical Reaction Engineering and Technology, Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract:** The influence of SO<sub>2</sub> dynamic adsorption behaviors using ZL50 activated carbon for flue gas desulphurization and denitrification under different SO<sub>2</sub> volume fraction was investigated experimentally, and the kinetic analysis was conducted by kinetic models. With the increase of SO<sub>2</sub> volume fraction in flue gas, the SO<sub>2</sub> removal ratio and the activity ratio of ZL50 activated carbon decreased, respectively, and SO<sub>2</sub> adsorption rate and capacity increased correspondingly. The calculated results indicate that Bangham model has the best prediction effect, the chemisorption processes of SO<sub>2</sub> was significantly affected by catalytic oxidative reaction. The adsorption rate constant of Lagergren's pseudo first order model increased with the increase of inlet SO<sub>2</sub> volume fraction, which indicated that catalytic oxidative reaction of SO<sub>2</sub> adsorbed by ZL50 activated carbon may be the rate controlling step in earlier adsorption stage. The Lagergren's and Bangham's initial adsorption rate were deduced and defined, respectively. The Ho's and Elovich's initial adsorption rate were also deduced in this paper. The Bangham's initial adsorption rate values were defined in good agreement with those of experiments. The defined Bangham's adsorptive reaction kinetic model can describe the SO<sub>2</sub> dynamic adsorption rate well. The studied results indicated that the SO<sub>2</sub> partial order of initial reaction rate was one or adjacent to one, while the O<sub>2</sub> and water vapor partial order of initial reaction rate were constants ranging from 0.15-0.20 and 0.45-0.50, respectively.

**Key words:** flue gas desulphurization; sulfur dioxide volume fraction; initial adsorption rate; Bangham's adsorptive reaction kinetic model; ZL50 activated carbon

移动床炭法变温吸附烟气净化与硫回收技术在国内外得到了研究和应用, 并有广阔的发展前景<sup>[1-6]</sup>. 我国所产的煤炭中高硫煤远多于西方国家, 烟气净化时的情况与国外不同. 当燃煤中含硫量增高时或金属冶炼原料含硫量增高时, 排放的烟气中的 SO<sub>2</sub> 体积分数增加, 导致烟气中 SO<sub>2</sub> 分压  $[p(\text{SO}_2) = p \cdot y_{\text{SO}_2}]$  增大, 影响了 SO<sub>2</sub> 在炭基脱硫吸附剂上的吸附行为, 从而对工业烟气净化产生多方面的影响. 一方面, 净化要求增高, 净化设备负荷增大, 穿透时间变短, 在移动床吸附反应器炭层体积不变

的情况下, 需要加快移动床中脱硫脱硝活性炭的移动速率, 炭磨损和机械磨损加快, 补充新炭量增加; 输送系统(密相气力输送或机械输送)负荷增大, 能耗增大; 脱附再生器内需要再生的活性炭增多, 在脱附再生器体积不变的情况下, 再生炭移动速度加快, 间接加热介质用量增大, 换热量增大, 能耗增多, 吹

收稿日期: 2009-06-20; 修订日期: 2009-09-28

作者简介: 高继贤(1978~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为移动床炭法烟气脱硫和气固多相计算流体力学, E-mail: gaojx04@mails.tsinghua.edu.cn

\* 通讯联系人, E-mail: wangjf@fluot.org.cn

扫介质用量增多. 另一方面,从硫资源回收的角度看,烟气中 SO<sub>2</sub> 体积分数越高,可以富集回收更多的硫资源. 工业应用的为 5 ~ 9 mm 直径的柱状脱硫活性焦(炭)<sup>[4]</sup>,内扩散严重;且工业空速 400 ~ 800 h<sup>-1</sup>时<sup>[1]</sup>颗粒外气(液)膜的外扩散有一定影响. 前人对烟气中不同 SO<sub>2</sub> 体积分数对炭法吸附脱硫的影响已作了一些研究<sup>[1,7,8]</sup>,但是对于在基本消除了内扩散和减弱外扩散影响的近似动力学条件下,烟气中不同 SO<sub>2</sub> 体积分数各物理量、应用价值、动态吸附的定量描述和动力学分析方面还需要进一步深入研究.

本研究主要考察烟气中不同 SO<sub>2</sub> 体积分数(分压)对 ZL50 脱硫脱硝活性炭吸附脱硫行为的影响规律,分析其原因和对工业操作的影响;用表观吸附动力学模型模拟烟气中不同 SO<sub>2</sub> 体积分数时的动态吸附,分析其适用性并揭示相关的物理化学吸附反应机制,以期为进一步的多尺度吸附反应动力学研究和移动床炭法变温吸附烟气净化与硫回收技术提供基础数据与技术支持.

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

吸附剂为山西新华环保公司活性炭厂生产的 ZL50 脱硫脱硝活性炭,破碎至 60 ~ 80 目. 在粒度 60 ~ 80 目条件下颗粒内扩散效应基本消除.

### 1.2 实验方法与条件

实验装置和流程如文献<sup>[9]</sup>所述,吸附反应器内径 14 mm,装填 60 ~ 80 目的 ZL50 脱硫脱硝活性炭 7.0 g,模拟烟气流量在标准状态下为 594.83 mL · min<sup>-1</sup>,SO<sub>2</sub> 体积分数采用 KANE940 烟气分析仪分析.

实验的模拟烟气为 SO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>,进气总量按湿基流量计,气体含量以体积分数计,吸附反应器入口湿基组成为 O<sub>2</sub> 体积分数 7%,CO<sub>2</sub> 体积分数 13.9%,入口水蒸气体积分数为 10.0%,SO<sub>2</sub> 体积分数分别为 500 × 10<sup>-6</sup>、1 000 × 10<sup>-6</sup>、2 000 × 10<sup>-6</sup>、3 000 × 10<sup>-6</sup>和 4 000 × 10<sup>-6</sup>,其余为 N<sub>2</sub>,实验温度为 140℃,表压为 (2.5 ~ 3.5) × 10<sup>4</sup> Pa,标态湿基空速为 3 000 h<sup>-1</sup>. 在空速 3 000 h<sup>-1</sup>时的颗粒外气膜扩散(外扩散)影响已比较微弱.

### 1.3 数据处理

本文中脱硫率、SO<sub>2</sub> 吸附速率、SO<sub>2</sub> 吸附量、SO<sub>2</sub> 平衡吸附量和活性炭活性度的数据处理方法同文献<sup>[9]</sup>;其中,活性炭的活性度定义为  $\phi = 1 - q_{t,SO_2}/$

$q_{e,SO_2}$ ,SO<sub>2</sub> 平衡吸附量  $q_e$  通过非线性拟合求得. 以  $dq_t/dt$  为纵坐标, $q_t$  为横坐标作图,当  $dq_t/dt = 0$  时对应的吸附量  $q_t$  为平衡吸附量  $q_e$ . 由于本实验空速较高,气体在床层的停留时间较短,所得的平衡吸附量  $q_e$  值作为初步估算值.

## 2 动力学模型

在一定条件下,SO<sub>2</sub> 在炭基吸附剂被催化氧化为 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,并生成水合硫酸 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(nH<sub>2</sub>O) 贮存在吸附剂微孔内,该吸附过程为化学吸附,已提出多种反应历程描述催化反应机制<sup>[7,10-16]</sup>. SO<sub>2</sub> 在炭基吸附剂上的吸附速率,可以通过多种类型的动力学模型描述<sup>[7,9,12,14-22]</sup>. 其中,表观吸附动力学<sup>[7,9,14,17,21-32]</sup>描述了动态吸附的全过程;采用幂函数或机制模型的催化氧化反应动力学也被用于描述某个吸附阶段(多为吸附前期)的动态吸附速率<sup>[7,12,15-16,18-20]</sup>. 将表观吸附动力学与催化氧化反应动力学耦合<sup>[7,12,15,18-20]</sup>,根据表观吸附动力学的初始速率结果,建立幂函数催化反应动力学或基于 L-H 或 E-R 机制的催化氧化反应动力学方程,描述初始吸附速率;吸附全过程的变化采用表观吸附动力学描述,这种模型既能反映吸附反应机制,又能将动态吸附全过程的变化采用一个统一的动力学模型描述,是具有良好前景的模型类型. Otake 等<sup>[18]</sup>、程振民等<sup>[12,19]</sup> 和李永祥等<sup>[15,20]</sup> 用 Ho 准二级模型<sup>[25,27,30-32]</sup>耦合了 SO<sub>2</sub> 催化氧化反应动力学模型;张永奇<sup>[7]</sup>采用 Lagergren 准一级模型<sup>[25-32]</sup>耦合幂函数反应动力学描述 SO<sub>2</sub> 在活性焦上的化学吸附;但是采用 Bangham 模型<sup>[9,14,21-23]</sup> 和 Elovich 模型<sup>[17,23-25,27]</sup> 耦合催化反应动力学模型描述 SO<sub>2</sub> 在炭基吸附剂上化学吸附方面尚未有文献报道. 本研究不仅考察表观吸附动力学的描述效果,同时也在定义初始吸附速率的基础上,将进一步对 Bangham 模型耦合幂函数反应动力学模型描述不同 SO<sub>2</sub> 体积分数时在 ZL50 脱硫脱硝活性炭上的动态吸附过程进行研究.

表观吸附动力学模型分为动力学控制型和扩散控制型 2 类. 其中,动力学控制型模型主要描述表面吸附或表面反应为速控步的动态吸附过程;Bangham 模型<sup>[9,14,21-23]</sup>、Elovich 模型<sup>[17,23-25,27]</sup>、Lagergren 模型<sup>[25-32]</sup> 和 Ho 模型<sup>[25,27,30-32]</sup> 均为动力学控制型吸附动力学模型. 其中,Lagergren 模型和 Ho 模型为基于吸附推动力的集总(lumped)吸附动力学模型,可以用来进行吸附过程是扩散还是表面

反应控制的速控步骤分析; Lagergren 模型既可描述表面反应控制的过程,也可描述膜扩散控制的过程;而 Ho 模型更多地应用于表面反应为速控步骤的化学吸附过程. Bangham 模型通过对 Lagergren 模型进行时间补偿,使得该模型在预测 SO<sub>2</sub> 在活性炭(焦)上的吸附得到了良好的应用;不同于前面的推动力和推动力耦合时间补偿的吸附动力学模型, Elovich 模型为吸附速率随吸附量指数变化的吸附模型,在预测动态化学吸附过程中得到了广泛的研究和应用.

由于烟气中不同 SO<sub>2</sub> 体积分数对净化过程和硫回收产生重要影响,为定量描述 SO<sub>2</sub> 在 ZL50 脱硫活性炭上的动态吸附过程,本工作主要采用适于描述化学吸附并包含膜扩散、孔扩散和表面反应等过程的动力学控制型的班厄姆(Bangham)模型<sup>[9,14,21-23]</sup>、Elovich 模型<sup>[17,23-25,27]</sup>、Ho 准二级吸附动力学模型<sup>[25,27,30-32]</sup>和 Lagergren 准一级吸附动力学模型<sup>[25-32]</sup>描述和分析烟气中不同 SO<sub>2</sub> 体积分数对活性炭吸附脱硫行为的影响,其积分线性化式分别如式(1)~(4)所示.

$$\lg\left\{\lg\left[\frac{q_e}{(q_e - q_t)}\right]\right\} = \lg\left(\frac{k}{2.303}\right) + n\lg t \quad (1)$$

$$q_t = \frac{2.303}{b}\lg\left(t + \frac{1}{\alpha\beta}\right) - \frac{2.303}{\beta}\lg\left(\frac{1}{\alpha\beta}\right) \quad (2)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \quad (3)$$

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (4)$$

式中,  $q_t$  和  $q_e$  分别为  $t$  时刻和平衡态时的吸附量,  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $\alpha$  为 Elovich 模型参数,表示初始速率,  $\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{min})^{-1}$ ,  $\beta$  也为 Elovich 模型参数,  $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$ ;  $k$  为 Bangham 速率常数,  $\text{min}^{-n}$ ;  $k_1$  为准一级吸附速率常数,  $\text{min}^{-1}$ ;  $k_2$  为准二级吸附速率常数,  $\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$ .

初始吸附速率是一个重要参数,可通过模型得到. Ho 模型和 Elovich 模型初始速率定义为  $h = k_2 q_e^2$  和  $r_0 = \alpha$ ;但是 Lagergren 模型和 Bangham 模型对应的初始吸附速率尚未定义. 由上面模型,通过变形得到吸附量  $q_t$  的表达式,并微分,可分别得 Bangham 模型、Elovich 模型、Ho 模型和 Lagergren 模型的吸附速率式如下:

$$\frac{dq_t}{dt} = k q_e n t^{(n-1)} \exp(-kt^n) \quad (5)$$

$$\frac{dq_t}{dt} = \frac{\alpha}{\alpha\beta t + 1} \quad (6)$$

$$\frac{dq_t}{dt} = \frac{k_2 q_e^2}{(1 + k_2 q_e t)^2} \quad (7)$$

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 q_e \exp(-k_1 t) \quad (8)$$

令  $t=0$ ,可得 Lagergren 模型的初始速率为  $r_0 = k q_e$ ,同时还可求得 Ho 模型和 Elovich 模型初始速率定义为  $h = k_2 q_e^2$  和  $r_0 = \alpha$ . 观察发现,当模型的吸附速率分别整理为  $dq_t/dt = k_1 q_e (1 - q_t/q_e) = k_1 q_e \phi = k_1 q_e \exp(-k_1 t) = k_1 q_e f(t)$  和  $dq_t/dt = k_2 q_e (1 - q_t/q_e)^2 = k_2 q_e \phi^2 = k_2 q_e^2 / (1 + k_2 q_e t)^2 = k_2 q_e^2 f(t)$  时,吸附推动力类型的 Lagergren 模型和 Ho 模型的初始速率分别为式中活性炭的活性度或不含函数  $f(t)$  项之外的乘积. 由于 Bangham 模型的吸附速率式(5)只能在  $t > 0$  的时候应用,在  $t=0$  时没有意义,得到一个无穷大的数值,需要另外定义 Bangham 模型的初始吸附速率. 笔者观察到:

$$\begin{aligned} dq_t/dt &= k q_e s (1 - q_t/q_e) / (st^{(1-n)}) = k q_e s t^{(n-1)} \phi / s \\ &= k q_e n s t^{(n-1)} \exp(-kt^n) / s = k q_e n s f(t), \end{aligned}$$

由此,定义 Bangham 模型的初始吸附速率为  $r_{0,B} = k q_e s$  或  $r_{0,B} = k q_e n s$ ,单位为  $\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$ ;式中,  $s$  为单位常量,定义为  $s = 1 \text{ min}^{(n-1)}$ .

### 3 结果与讨论

#### 3.1 烟气中不同 SO<sub>2</sub> 体积分数时的实验规律

图 1 列出了烟气中不同 SO<sub>2</sub> 体积分数时 SO<sub>2</sub> 在 ZL50 脱硫脱硝活性炭上的吸附行为,其中的数据均为活性炭床层平均值. 图 1 中,  $q_t$  和  $q_e$  分别为  $t$  时刻和平衡态时的吸附量,  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $X_{\text{SO}_2}$  为脱硫率;  $dq_t/dt$  为吸附速率,  $\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$ ;  $\phi$  为活性炭的活性度. 图 1 中 SO<sub>2</sub> 体积分数为  $2000 \times 10^{-6}$  时的各种吸附物理量曲线为基准线,此基准线引用文献[9]结果. 图 1(a) 中的 SO<sub>2</sub> 吸附曲线为实验原始数据;为更清楚地表示,将图 1(a) 中的原始数据进行一定的平滑处理,得到图 1(a) 中的脱硫率曲线、图 1(b) 中的 SO<sub>2</sub> 吸附量-时间曲线和 SO<sub>2</sub> 吸附速率-时间曲线. 图 1(c) 列出了 SO<sub>2</sub> 吸附速率-吸附量的拟合图,当  $dq_t/dt=0$  时得烟气中不同 SO<sub>2</sub> 体积分数时的 SO<sub>2</sub> 平衡吸附量  $q_e$ ,作为近似标准实验值. 根据图 1(b) 中的数据和图 1(c) 求出的  $q_e$  作出烟气中不同 SO<sub>2</sub> 体积分数时 ZL50 脱硫活性炭的活性度随时间的变化曲线,如图 1(d) 所示. 从图 1 可知,在吸附时间  $t=0$  时,各种工况下 SO<sub>2</sub> 的吸附量为  $0 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ,SO<sub>2</sub> 的吸附速率范围为  $7.280 \sim 58.24 \text{ mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$ ,SO<sub>2</sub> 的

脱硫率和 ZL50 脱硫活性炭的活性度均为 1;在吸附时间  $t=180$  min 时,各种工况下 SO<sub>2</sub> 的吸附量范围为 14.64 ~ 41.80 mg · g<sup>-1</sup>,SO<sub>2</sub> 的吸附速率范围为 3.682 ~ 6.725 mg · (g · h)<sup>-1</sup>,SO<sub>2</sub> 的脱硫率范围为 0.115 5 ~ 0.505 7,ZL50 脱硫活性炭的活性度范围为 0.526 5 ~ 0.610 7.

SO<sub>2</sub> 体积分数的变化反映了烟气中 SO<sub>2</sub> 分压 [ $p(\text{SO}_2) = p \cdot y_{\text{SO}_2}$ ] 的变化,并导致 SO<sub>2</sub> 在 ZL50 脱硫活性炭上的吸附行为发生变化.图 1(a)表明,随着烟气中 SO<sub>2</sub> 体积分数的增加,在相同吸附反应条件下,吸附反应器出口处的 SO<sub>2</sub> 体积分数更加接近进口处的 SO<sub>2</sub> 体积分数值;而脱硫率却随烟气中 SO<sub>2</sub> 体积分数的增加不断下降,并且随 SO<sub>2</sub> 体积分数的增加脱硫率值的下降先快后慢;随着吸附时间的推移,每种 SO<sub>2</sub> 体积分数工况下对应的吸附反应器出口的 SO<sub>2</sub> 体积分数不断增大,而脱硫率却在减小.图 1(b)表明,随着烟气中 SO<sub>2</sub> 体积分数增加,SO<sub>2</sub> 分压增大,SO<sub>2</sub> 在 ZL50 脱硫活性炭上的吸附量增大,并且随 SO<sub>2</sub> 体积分数的增大 SO<sub>2</sub> 吸附量增加幅度变缓;吸附速率在初期增大较快,在后期逐渐趋

于相同.图 1(c)用非线性拟合求得的模拟值与实验值吻合良好,并外推求得不同 SO<sub>2</sub> 体积分数时对应的 SO<sub>2</sub> 平衡吸附量.图 1(d)表明,随着烟气中 SO<sub>2</sub> 体积分数的增大,ZL50 脱硫活性炭的活性度逐渐减小,并且随吸附时间的推移也在不断减小.

烟气中 SO<sub>2</sub> 体积分数的影响与吸附反应机制和物理量变化的机制相关.在 H<sub>2</sub>O 和 O<sub>2</sub> 存在并处于适宜的体积分数和温度时,烟气中 SO<sub>2</sub> 在 ZL50 脱硫活性炭上发生催化氧化反应强化的化学吸附,生成产物 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 或 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(nH<sub>2</sub>O),并附着在活性炭的微孔内<sup>[1,5-7,10-13]</sup>;当加热到 350 ~ 450℃ 或者洗涤再生,活性炭的活性位才会得到充分的再生<sup>[1,5-7,10-11,13]</sup>;而在本实验条件下,活性位只是被不断占据,没有显著的再生发生.烟气中 SO<sub>2</sub> 体积分数增加时,烟气中 SO<sub>2</sub> 分压增大,气相中的吸附质和反应物增加,以一定的空速经过床炭层时,在一定的吸附反应条件下,发生催化氧化反应和化学吸附,生成更多的反应产物 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 或 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(nH<sub>2</sub>O),占据了活性炭更多的活性位,吸附推动力下降,导致图 1 中所示的现象发生.

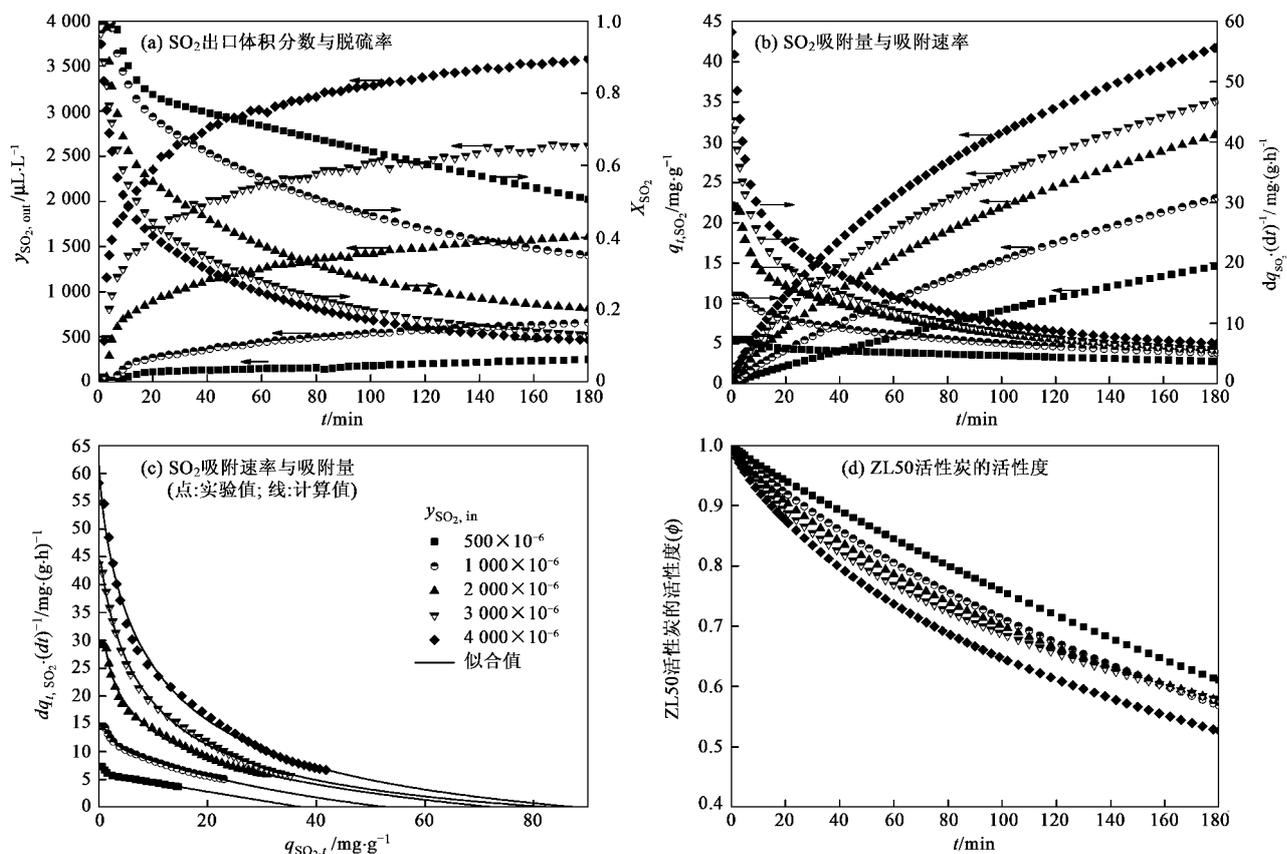


图 1 烟气中不同 SO<sub>2</sub> 体积分数时的 SO<sub>2</sub> 吸附行为

Fig. 1 SO<sub>2</sub> adsorption behavior under different SO<sub>2</sub> volume fraction of flue gas

烟气中不同的  $\text{SO}_2$  体积分数对工业烟气净化有重要影响. 当烟气中  $\text{SO}_2$  体积分数增加时, 为了维持处理能力和保证脱硫率与出口  $\text{SO}_2$  体积分数控制在环保排放许可范围内, 在保持吸附反应器体积和炭基吸附剂装填量不变的情况下, 需降低空速或加大炭基吸附剂在径向(错流)移动床吸附反应器内的移动速度, 增大吸附剂输送能力, 增大脱附再生器容积或加快炭基吸附剂在脱附再生器内向下移动的速率, 增大与脱附再生器配套的换热器和热泵的换热能力.

### 3.2 动力学分析

#### 3.2.1 表观吸附动力学模拟结果与分析

对烟气中不同  $\text{SO}_2$  体积分数的吸附行为, 采用表观吸附动力学进行模拟计算, 除基准线外的部分结果如图 2 和表 1 所示, 而  $\text{SO}_2$  体积分数为  $2\,000 \times 10^{-6}$  的基准线工况的动力学模拟作者前期已研究. 表 1 中  $y_{\text{SO}_2, \text{in}}$  为  $\text{SO}_2$  微反进口体积分数.

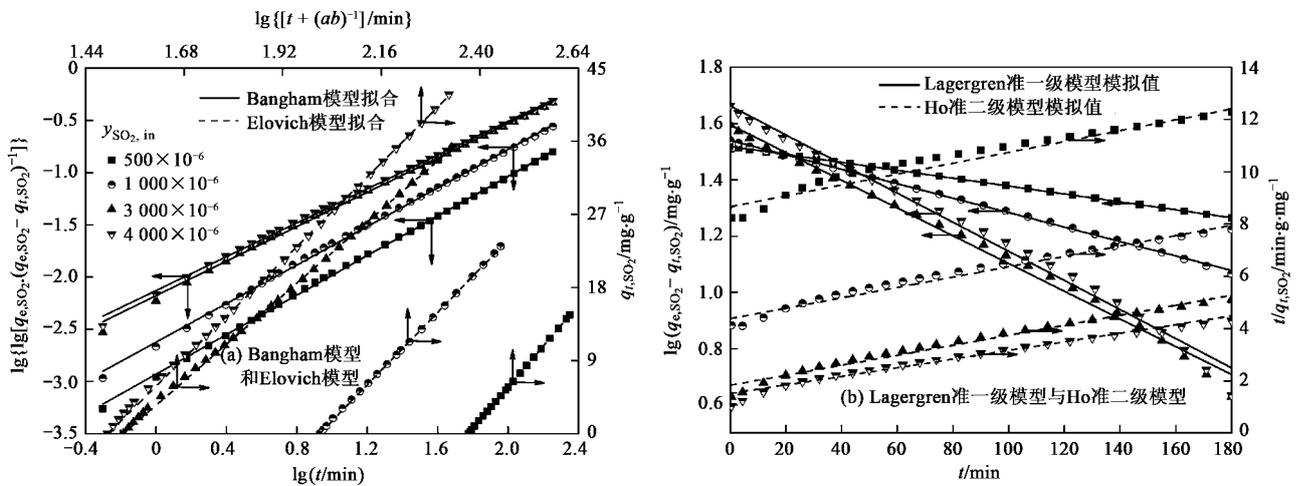


图 2 烟气中不同  $\text{SO}_2$  体积分数时表观吸附动力学的模拟结果

Fig. 2 Calculated results of apparent adsorptive kinetic models under different  $\text{SO}_2$  volume fraction in flue gas

图 2(b) 列出了 Lagergren 准一级吸附动力学模型和 Ho 准二级吸附动力学模型的模拟结果. Boyd 等<sup>[27,29]</sup> 研究发现, 如果准一级动力学线性化的斜率, 即 Lagergren 准一级吸附动力学速率常数  $k_1$  只与吸附质和温度有关, 而与吸附剂粒径和流体流速无关, 则吸附为化学因素的化学交换控制<sup>[27,29]</sup>; 而当速率常数  $k_1$  与颗粒尺寸、膜厚度和分配系数成反比时, 膜层扩散为速控步骤<sup>[27,29]</sup>. 笔者认为如果化学吸附的表面催化氧化反应为速控步骤时, 也符合同样的规律. 图 2(b) 表明, 随  $\text{SO}_2$  体积分数增加, Lagergren 准一级吸附动力学模型的拟合直线预测效果在吸附后期下降. 同时, 表 1 表明, 随  $\text{SO}_2$  体

图 2(a) 列出了 Bangham 模型和 Elovich 模型的模拟结果. 图 2(a) 表明, 以 Bangham 模型和 Elovich 模型线性化公式作图得到良好的直线关系, 且模拟值与实验值符合良好. 这说明在本实验条件下较宽的  $\text{SO}_2$  体积分数和吸附时间范围内, Bangham 模型和 Elovich 模型很好地预测了本研究条件下烟气中不同  $\text{SO}_2$  体积分数时  $\text{SO}_2$  在 ZL50 脱硫脱硝活性炭上的动态吸附行为. 表 2 中列出的 Bangham 模型和 Elovich 模型的参数拟合结果表明, 模拟的相关系数  $R^2$  在 0.998 以上, 相关参数的变化随  $\text{SO}_2$  体积分数的增大呈现出良好的规律性, 并且 Bangham 模型得到的各  $\text{SO}_2$  体积分数时的  $\text{SO}_2$  平衡吸附量与实验拟合得到的近似标准值接近, Elovich 模型的参数  $\alpha$  表示的  $\text{SO}_2$  初始速率值与实验值接近. Bangham 模型和 Elovich 模型从扩散反应角度, 进一步证明了其对  $\text{SO}_2$  化学吸附的良好预测效果.

分数增大, Lagergren 模型的速率常数增大, 相关系数降低; 这表明随  $\text{SO}_2$  体积分数增大, Lagergren 准一级吸附动力学模型的预测效果降低,  $\text{SO}_2$  在  $\text{O}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  存在的条件下在活性炭微孔表面上发生的催化氧化反应对化学吸附速率有重要影响, 并在吸附前期可能为速控步骤; 而气膜扩散不是速控步骤, 至少不在全部吸附条件和时间范围内为速控步骤. 由于 Lagergren 模型所求得的  $\text{SO}_2$  平衡吸附量与初步估算值和 Bangham 模型值偏离较大, 表明 Lagergren 模型预测平衡吸附量  $q_e$  的求解结果偏小, 有待继续研究.

图 2(b) 和表 1 还表明, 在本研究的所有条件和

表 1 不同 SO<sub>2</sub> 体积分数表观吸附动力学模拟结果

Table 1 Modeling results of apparent adsorption kinetics under different SO<sub>2</sub> volume fraction of flue gas

动力学模型	模型参数	SO <sub>2</sub> 体积分数			
		0.000 5	0.001	0.003	0.004
Bangham 模型	$q_{e,theo,SO_2}/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	48.07	49.00	53.68	61.77
	$k/\text{min}^{-n}$	0.002 7	0.005 48	0.015 29	0.017 08
	$n$	0.947 5	0.922 9	0.824 1	0.810 6
	$R^2$	0.999 6	0.999 1	0.998 5	0.999 0
Elovich 模型	$\alpha/\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{min})^{-1}$	0.109 4	0.220 9	0.559 8	0.696 7
	$\beta/\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$	0.038 8	0.044 23	0.052 45	0.046
	$R^2$	0.999 9	0.999 9	0.999 7	0.999 7
Ho 准二级模型	$q_{e,theo,SO_2}/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	48.04	50.36	52.27	60.62
	$k_2/\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$	0.000 05	0.000 09	0.000 2	0.000 18
	$R^2$	0.952 3	0.980 5	0.980 5	0.979 4
Lagergren 准一级模型	$q_{e,theo,SO_2}/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	33.03	34.74	39.47	46.11
	$k_1/\text{min}^{-1}$	0.003 24	0.005 92	0.011 36	0.011 92
	$R^2$	0.999 9	0.999 3	0.993 6	0.991 9

吸附时间范围内, Ho 准二级吸附动力学模型线性化良好, 预测效果良好; 但是在 SO<sub>2</sub> 体积分数为  $500 \times 10^{-6}$  时有较小的偏离. 同时, 表 1 中 Ho 准二级吸附动力学模型得到的 SO<sub>2</sub> 平衡吸附量与 Bangham 模型所得的 SO<sub>2</sub> 平衡吸附量相近, 这说明包含扩散与反应步骤在内的准二级吸附动力学模型在较宽的 SO<sub>2</sub> 体积分数范围内和所有吸附时间内能良好地预测 SO<sub>2</sub> 的吸附量随时间的变化, 并且与 SO<sub>2</sub> 在 O<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 存在下在活性炭的微孔内发生的催化氧化反应对吸附过程有重要影响的物理化学机制符合.

### 3.2.2 吸附初始速率与 Bangham 吸附反应耦合动力学模型分析

图 3 列出了不同烟气 SO<sub>2</sub> 体积分数时表观吸附

动力学的初始吸附速率. 图 3 表明, 随着 SO<sub>2</sub> 体积分数增大, 初始吸附速率增大; 定义的 Bangham 初始吸附速率与初始吸附速率实验值吻合最好, Elovich 模型和 Ho 模型次之, Lagergren 模型再次.

$$r_{t,SO_2} = \frac{dq_t}{dt} = kq_e s \frac{(1 - q_t/q_e)}{st^{1-n}} = kq_e n s \frac{t^{(n-1)} \exp(-kt^n)}{s} = r_0 f(t) \quad (9)$$

令:

$$r_0 = k_i p_{SO_2}^\alpha p_{O_2}^\beta p_{H_2O}^\gamma \quad (10)$$

本研究中:

$$r_0 = k_i p_{SO_2}^\alpha p_{O_2}^\beta p_{H_2O}^\gamma = 60kq_e s$$

或:

$$r_0 = k_i p_{SO_2}^\alpha p_{O_2}^\beta p_{H_2O}^\gamma = 60nkq_e s$$

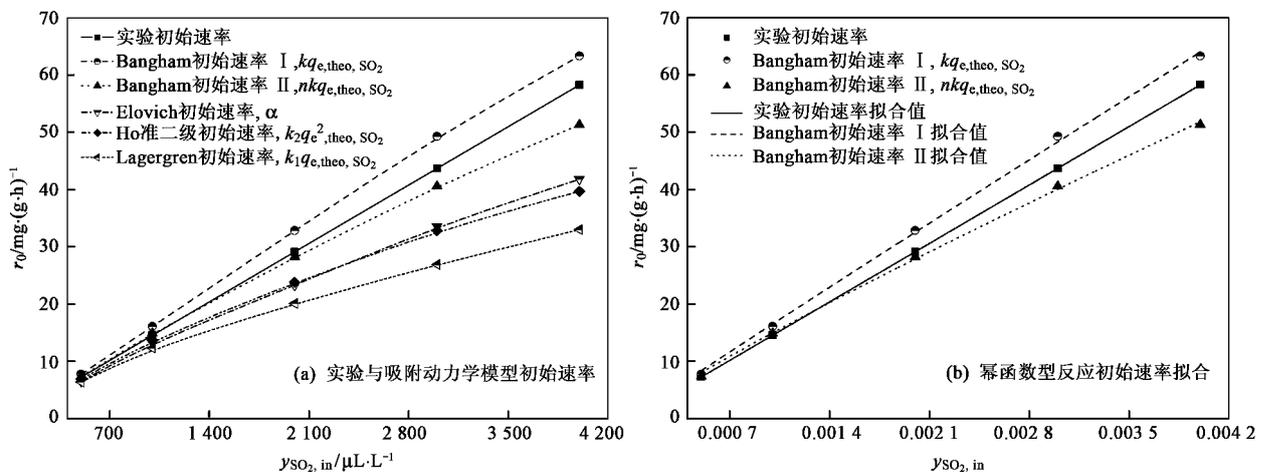


图 3 不同 SO<sub>2</sub> 体积分数时表观吸附动力学的初始吸附反应速率

Fig. 3 Initial adsorption rate of apparent adsorption kinetics under different SO<sub>2</sub> volume fraction of flue gas

$$s = 1 \min^{(n-1)}$$

当 Bangham 模型的初始吸附速率定义为  $r_{0,B} = kq_e s$  时,有:

$$\begin{aligned} r_{t,SO_2,I} &= \frac{dq_t}{dt} = k_t p_{SO_2}^\alpha p_{O_2}^\beta p_{H_2O}^\gamma \frac{(1 - q_t/q_e)}{st^{1-n}} \\ &= k_t p_{SO_2}^\alpha p_{O_2}^\beta p_{H_2O}^\gamma \frac{nt^{(n-1)} \exp(-kt^n)}{s} \quad (11) \end{aligned}$$

当 Bangham 模型的初始吸附速率定义为  $r_{0,B} = kq_e ns$  时,有:

$$\begin{aligned} r_{t,SO_2,II} &= \frac{dq_t}{dt} = k_t p_{SO_2}^\alpha p_{O_2}^\beta p_{H_2O}^\gamma \frac{(1 - q_t/q_e)}{snt^{1-n}} \\ &= k_t p_{SO_2}^\alpha p_{O_2}^\beta p_{H_2O}^\gamma \frac{t^{(n-1)} \exp(-kt^n)}{s} \quad (12) \end{aligned}$$

吸附系统的总压(绝压)  $p_{total} = 131\ 325\ Pa$ , 得出各组分分压,代入初始吸附反应速率式(10),进行非线性拟合,可求得反应动力学方程中的参数,结果如表 2 和图 3(b) 所示.

研究结果表明,耦合了 Bangham 吸附模型和幂

表 2 初始速率反应动力学参数

Table 2 Parameters of Initial rate reaction kinetics

初始吸附速率/ $mg \cdot (g \cdot h)^{-1}$	$k_t \cdot p^{(\alpha+\beta+\gamma)}/Pa \cdot mg \cdot (g \cdot h)^{-1}$	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$R^2$
$r_0$ , 初始速率实验值	0.000 27	1	0.178 9	0.461 5	1
$kq_e s$ , Bangham 初始速率 I 值	0.000 29	0.976 6	0.187 8	0.469 9	0.999 1
$nkq_e s$ , Bangham 初始速率 II 值	0.000 33	0.894 7	0.198 9	0.48036	0.999 1

函数反应动力学的吸附反应动力学能较好地描述  $SO_2$  吸附速率,  $SO_2$  的初始反应速率分级数为 1 或接近 1, 而  $O_2$  和  $H_2O$  的初始速率分级数分别为 0.15 ~ 0.20 和 0.45 ~ 0.50 之间的常数.

### 3.2.3 模型验证与适用性分析

不同吸附动力学模型模拟效果可通过 sum of square errors (SSE) 标准进行模拟结果的误差分析. SSE 表达式如式(13)所示, SSE 分析结果列于表 3. SSE 越小,表示模拟值与实验值越接近,两者的误差越小,此吸附动力学模型的预测能力和预测准确性越高.

$$SSE = \sum \left[ \frac{(q_{t,exp} - q_{t,theo})^2}{q_{t,exp}^2} \right] \quad (13)$$

表 3 模拟结果误差分析

Table 3 Error analysis of modeling results

动力学模型	函数	0.000 5	0.001	0.003	0.004
Bangham 模型	SSE	0.054 63	0.138 7	0.159 2	0.095 79
Elovich 模型	SSE	0.219 9	0.203 8	0.569 7	0.683 9
Lagergren 准一级模型	SSE	0.310 9	0.531 0	1.969	2.182
Ho 准二级模型	SSE	0.149 3	0.165 5	0.743 9	0.946 0

由表 3 并结合前面分析表明,按照模型预测性能从优到次总体顺序为: Bangham 模型 > Elovich 模型 > Ho 准二级吸附动力学模型 > Lagergren 准一级吸附动力学模型. 在本实验条件下, Bangham 模型、Elovich 模型和 Ho 准二级吸附动力学模型 SSE 值均在 1 以下; 这种模型的 SSE 和相关系数随  $SO_2$  体积分数增加而增大,说明预测能力略有下降,可能是表面反应阻力在扩散反应总阻力中的比重数值随  $SO_2$

体积分数增大而降低所致. 而 Lagergren 准一级吸附动力学模型 SSE 数值随  $SO_2$  体积分数增大而增加较快,结合线性化图可看出预测能力有所下降.

## 4 结论

(1) 在吸附温度  $140^\circ C$ 、空速  $3\ 000\ h^{-1}$ 、水蒸气体积分数 10.0% 和  $O_2$  体积分数 7.0% 的条件下,随着烟气中  $SO_2$  体积分数增大,  $SO_2$  吸附速率和吸附量增大,但是脱硫率和活性炭的活性度下降. 在吸附时间  $t = 180\ min$  时,各种工况下  $SO_2$  的吸附量范围为  $14.64 \sim 41.80\ mg \cdot g^{-1}$ ,  $SO_2$  的吸附速率范围为  $3.682 \sim 6.725\ mg \cdot (g \cdot h)^{-1}$ , ZL50 脱硫活性炭的活性度范围为  $0.5265 \sim 0.6107$ .

(2) 在本实验条件下,表观吸附动力学模型整体的预测性能依次为: Bangham 模型 > Elovich 模型 > Ho 准二级动力学模型 > Lagergren 准一级动力学模型; Bangham 模型的模拟效果最优.

(3) Bangham 模型、Elovich 模型和 Ho 准二级动力学模型在不同的  $SO_2$  体积分数时和全部吸附时间内对  $SO_2$  动态吸附预测性能良好; 但随  $SO_2$  体积分数增大预测能力略有下降,源于克服表面反应活化能的阻力在扩散反应总阻力中的比重数值随  $SO_2$  体积分数增大而下降. Lagergren 准一级吸附动力学模型随  $SO_2$  体积分数增大预测性能下降,准一级吸附速率常数随  $SO_2$  进口体积分数增加而增大,表明  $SO_2$  的催化氧化反应行为在吸附前期可能为速控步骤.

(4) 推导和定义了 Lagergren 初始吸附速率  $r_0 = kq_e$ , Bangham 模型的初始吸附速率为  $r_{0,B} = kq_e s$  或

$r_{0,B} = kq_e n_s$ ; 推导了文献上的 Ho 模型和 Elovich 模型的初始速率式; 定义的 Bangham 初始吸附速率与初始吸附速率实验值吻合最好; 耦合了 Bangham 吸附模型和幂函数反应动力学的吸附反应动力学能良好地描述 SO<sub>2</sub> 吸附速率, SO<sub>2</sub> 的初始反应速率分级数为 1 或接近 1, 而 O<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 的初始速率分级数分别为 0.15 ~ 0.20 和 0.45 ~ 0.50 之间的常数.

#### 参考文献:

- [1] 高继贤,王金福,王铁峰,等. 移动床炭法变温吸附烟气净化与硫回收技术应用进展[J]. 化工进展, 2009, **28**(2): 325-333.
- [2] 清华大学. 一种烟气净化与硫回收系统及工艺[P]. 中国专利, CN101274193A, 2008-10-01.
- [3] Olson D G, Tsuji K, Shiraiishi I. The reduction of gas phase air toxics from combustion and incineration sources using the MET-Mitsui-BF activated coke process [J]. Fuel Process Technol, 2000, **65/66**: 393-405.
- [4] 赵恩婵. 600MW 机组活性焦烟气脱硫方案及经济分析[J]. 热力发电, 2008, **37**(9): 14, 9.
- [5] 张方炜. 烟气活性焦干法脱硫工艺及其在电厂中的应用[J]. 电力勘测设计, 2009, (3): 34-41.
- [6] 翟尚鹏,刘静,辛昌霞,等. 移动床活性焦烟气脱硫与除尘中试研究[J]. 环境科学, 2006, **27**(5): 850-854.
- [7] 张永奇. 煤制烟气中脱硫活性焦的研究[D]. 太原: 中国科学院山西煤炭化学研究所, 2004.
- [8] 任红星,张香兰,寇志胜,等. 活性半焦动力学条件下脱除烟气 SO<sub>2</sub> 过程的研究 [J]. 郑州大学学报(工学版), 2008, **29**(2): 99-102.
- [9] 高继贤,王铁峰,王光润,等. 烟气水蒸气含量对变温吸附烟气脱硫过程的影响[J]. 过程工程学报, 2009, **9**(1): 18-22.
- [10] Lizzio A A, DeBarr J A. Mechanism of SO<sub>2</sub> removal by carbon [J]. Energ Fuel, 1997, **11**: 284-291.
- [11] Mochida I, Korai Y, Shirahama M, et al. Removal of SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> over activated carbon fibers [J]. Carbon, 2000, **38**(2): 227-239.
- [12] 程振民,蒋正兴,袁渭康. 活性炭脱硫研究(II)水蒸气存在下 SO<sub>2</sub> 的氧化反应机理[J]. 环境科学学报, 1997, **17**(3): 273-277.
- [13] 李月丽,尹华强,黄盼,等. 炭法烟气脱硫机理的研究现状[J]. 四川环境, 2009, **28**(2): 112-115, 126.
- [14] 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.
- [15] 李永祥. 部分润湿催化反应工程的研究: SO<sub>2</sub> 在活性炭表面的催化氧化[D]. 上海: 华东理工大学, 1998.
- [16] Gaur V, Asthana R, Verma N. Removal of SO<sub>2</sub> by activated carbon fibres in the presence of O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O [J]. Carbon, 2006, **44**(1): 46-60.
- [17] 赵修松,蔡光宇,王作周,等. 消除烟道气中二氧化硫的活性炭催化剂-SO<sub>2</sub> 在催化剂上动态吸附研究[J]. 环境科学, 1992, **13**(5): 67-70.
- [18] Otake T, Tone S, Yokota Y, et al. Kinetics of sulfur dioxide oxidation over activated carbon [J]. J Chem Eng Jpn, 1971, **4**(2): 155-159.
- [19] 程振民,蒋正兴,袁渭康. 活性炭脱硫研究(I) SO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> 体系中 SO<sub>2</sub> 的氧化反应动力学[J]. 环境科学学报, 1997, **17**(3): 268-272.
- [20] Li Y X, Cheng Z M, Liu L H, et al. Catalytic oxidation of dilute SO<sub>2</sub> over activated carbon coupled with partial liquid phase vaporization [J]. Chem Eng Sci, 1999, **54**(10): 1571-1576.
- [21] Bangham D H, Sever W. An Experimental investigation of the dynamical equation of the process of gas-sorption [J]. Phil Mag, 1925, **49**(6): 935-944.
- [22] 郝吉明,王书肖,陆永琪. 燃煤二氧化硫污染控制技术手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2001. 224.
- [23] Low M J D. Kinetics of chemisorption of gases on solids [J]. Chem Rev, 1960, **60**(3): 267-312.
- [24] Zhang J S, Stanforth R. Slow adsorption reaction between arsenic species and Goethite ( $\alpha$ -FeOOH): diffusion or heterogeneous surface reaction control [J]. Langmuir, 2005, **21**(7): 2895-2901.
- [25] Ho Y S, Ng J C, McKay G. Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review [J]. Sep Purif Methods, 2000, **29**(2): 189-232.
- [26] Rudzinski W, Plazinski W. Studies of the kinetics of solute adsorption at solid/solution interfaces: on the possibility of distinguishing between the diffusional and the surface reaction kinetic models by studying the pseudo-first-order kinetics [J]. J Phys Chem C, 2007, **111**: 15100-15110.
- [27] Ho Y S, Mckay G. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents [J]. Trans IChemE (Part B), 1998, **76**: 332-340.
- [28] Lagergren S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe [J]. K Sven Vetenskapskad Handl, 1898, **24**(4): 1-39.
- [29] Boyd G E, Adamson A W, Myers L S. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites II: Kinetics [J]. J Am Chem Soc, 1947, **69**(11): 2836-2848.
- [30] Ho Y S, Mckay G. Pseudo-second order model for sorption processes [J]. Process Biochem, 1999, **34**(5): 451-465.
- [31] 李颖,岳钦艳,高宝玉,等. 活性炭纤维对活性染料的吸附动力学研究[J]. 环境科学, 2007, **28**(11): 2637-2641.
- [32] Acharya J, Sahu J N, Mohanty C R, et al. Removal of lead (II) from wastewater by activated carbon developed from tamarind wood by zinc chloride activation [J]. Chem Eng J, 2009, **149**(1-3): 249-262.