

文章编号:1671-6833(2008)02-0099-04

活性半焦动力学条件下脱除烟气 SO_2 过程的研究

任红星, 张香兰, 寇志胜, 刘 琼, 田向勤

(中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 北京 100083)

摘 要: 在 $\text{SO}_2\text{-O}_2\text{-N}_2\text{-H}_2\text{O(g)}$ 体系及动力学控制条件下, 考察了自制活性半焦在 $\text{H}_2\text{O(g)}$ 存在下脱除 SO_2 的过程. 实验结果表明: 水蒸气浓度的变化左右吸附速率和脱硫速率的大小; 水蒸气的存在促进活性位上吸附态的硫酸的溶解; 吸附转化过程的速率控制步骤可能为 $\text{H}_2\text{O} + * \rightarrow \text{H}_2\text{O}^*$.

关键词: 活性半焦; 烟气脱硫; 吸附

中图分类号: TQ 530 **文献标识码:** A

0 引言

碳法烟气脱硫技术已经在国外得到商业化的应用, 能够 100% 脱除烟气中的 SO_2 ^[1]. 虽然国内、外在炭法烟气脱硫的工艺研究和机理探讨方面都作了大量的工作^[2-8], 但迄今尚未取得一致意见. 关于水蒸气存在下活性焦脱除 SO_2 的反应机理还不够清楚, 一种观点^[4,9-13]认为有水蒸气存在下的脱硫机理等同于无水体系, 即吸附态的 SO_2 与由气相中扩散至焦表面的氧分子结合转化为吸附态的 SO_3 , 再与微孔内的水结合生成 H_2SO_4 ; 另一种观点^[14-17]认为吸附态的 SO_2 只能与由气相扩散至焦表面的氧分子的解离产物——氧自由基结合而转化为吸附态的 SO_3 , 然后吸附态的 H_2O 与 SO_3 结合生成硫酸, 并在水的作用下得以稀释, 从而使活性焦表面上的活性位被解放出来并继续吸附、转化烟气中的 SO_2 .

然而由于活性炭质烟气脱硫是一个相当复杂的过程, 其过程涉及气、液、固三相, 材料表面性质差异也较大, 参与脱硫过程组分多, 至今对其确切的反应机理尚没有清晰的认识. 因此, 笔者利用自制的活性半焦, 在 $\text{SO}_2\text{-O}_2\text{-N}_2\text{-H}_2\text{O(g)}$ 体系下对其在不同条件下的 SO_2 吸附行为进行了测定, 并分析测定结果, 在前人分析的脱硫机理基础上, 推测其吸附转化过程, 希望为深入的研究活性炭材料的反应机理分析和反应器的开发放大提供基础理

论数据.

1 实验部分

实验使用自制的固定床反应器, 实验装置如图 1 所示. 反应器为内径为 1 cm、长 30 cm 的石英玻璃管; 反应器恒温 110 $^{\circ}\text{C}$, 反应器出口 SO_2 的浓度由烟气分析仪进行测定. 模拟烟气组成及实验条件如表 1 所示.

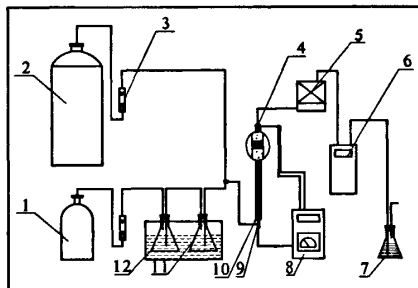


图 1 活性半焦脱硫装置图

Fig.1 Schematic diagram of the activated semi-coke desulphurization process

1. 氮气瓶; 2. 模拟烟气储罐; 3. 转子流量计;
4. 固定床反应器; 5. 冷凝器; 6. 烟气分析仪;
7. 尾气处理瓶; 8. 温度控制仪; 9. 热电偶;
10. 加热带; 11. 水蒸气发生瓶; 12. 恒温水浴槽

自制样品的比表面积为 139.4 m^2/g , 孔容为 0.125 mL/g , 分析仪器为 Quantachrome Instrument 公司生产的 Autosorb-1 吸附分析仪.

收稿日期: 2008-02-29; 修订日期: 2008-03-11

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50204011)

作者简介: 任红星(1979-), 男, 河南洛阳人, 中国矿业大学(北京)硕士研究生. 通讯联系人: 张香兰(1968-), 女, 山西阳泉人, 副教授, 博士, 从事多孔炭材料和洁净煤利用等方面的研究, e-mail: zxl311@sohu.com.

表1 实验条件

Tab.1 Experimental conditions

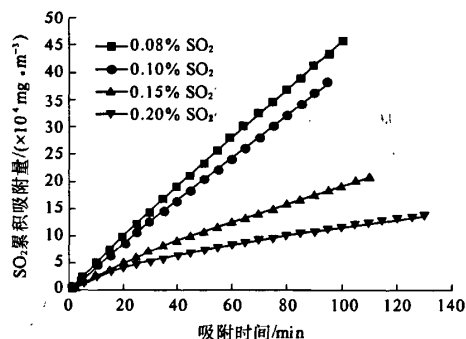
活性半焦	炭床高	气体流速	模拟烟气组成 $w_B/\%$				温度/K
质量/g	度/cm	$/(m \cdot s^{-1})$	SO ₂	O ₂	H ₂ O(g)		
0.50	1.30	0.80	0.08~0.20	4~10	6~14	368~398	

2 实验结果与讨论

笔者所用活性半焦颗粒粒度为 0.15 ~ 0.2 mm, 进气流速为 0.8 m/s, 该条件下已经消除了内、外扩散的影响^[18]. 因此, 笔者是在动力学条件下考察 SO₂ 的吸附转化行为和脱除过程.

2.1 SO₂ 浓度对活性半焦吸附性能的影响

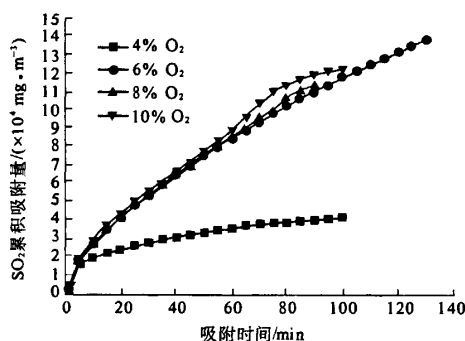
固定 O₂ 浓度 6%, H₂O(g) 浓度 10% 不变, 改变 SO₂ 的浓度, 在反应温度为 110 ℃ 时的活性半焦的吸附情况如图 2 所示. 可以看出, 在相同的条件下, 活性半焦的吸附量随着 SO₂ 浓度的增加而降低, 说明烟道气中的 SO₂ 浓度越大, 其被活性半焦吸附转化得越不彻底, 其对活性半焦的吸附推动力的贡献就较小, 从而使活性半焦的吸附量和吸附速率减小; 同时也表明 SO₂ 在活性半焦的吸附转化过程中并不占主要的控制地位.

图2 SO₂ 对活性半焦吸附性能的影响Fig.2 The effect of SO₂ on the adsorption property of activated semi-coke

2.2 O₂ 浓度对活性半焦吸附性能的影响

固定 SO₂ 浓度 0.2%, H₂O(g) 浓度 10% 不变, 改变 O₂ 的浓度, 在反应温度为 110 ℃ 时的活性半焦的吸附情况如图 3 所示, 图中曲线的斜率反映了吸附速率的大小. 由图 3 可知, 当烟气中氧的浓度较低时, 活性半焦的吸附量和吸附速率都较低, 原因可能是由于当 O₂ 浓度较低时, 氧在活性半焦表面上的吸附推动力低, 吸附在活性半焦表面上的氧少, 从而限制了 SO₂ 的催化转化; 而随着 O₂ 浓度的增加, 活性半焦的吸附量和吸附速率都相应增加, 但当 O₂ 浓度在 6% ~ 10% 范围内变

化时, O₂ 浓度的增加对活性半焦的吸附量的增加贡献并不大, 吸附量只是有小幅度的增加, 这就表明: O₂ 浓度的增加对活性半焦吸附量的增加影响有限, 当 O₂ 浓度远远大于 SO₂ 浓度时, O₂ 浓度的改变不会再影响活性半焦对 SO₂ 的催化氧化, O₂ 在活性半焦的吸附转化过程中也不占据主要的控制地位.

图3 O₂ 对活性半焦吸附性能的影响Fig.3 The effect of O₂ on the adsorption property of activated semi-coke

2.3 H₂O(g) 浓度对活性半焦吸附性能的影响

固定 SO₂ 浓度 0.2%, O₂ 浓度 6% 不变, 改变 H₂O(g) 的浓度, 在反应温度为 110 ℃ 时的活性半焦的吸附情况如图 4 所示, 图中曲线的斜率反映了吸附速率的大小. 由图 4 可知, 当 H₂O(g) 浓度在 6% ~ 14% 范围内变化时, H₂O(g) 的浓度对活性半焦的吸附量和吸附速率的影响比较大; 随着 H₂O(g) 浓度的增大, 活性半焦的吸附量先增加后降低, 而且浓度越高活性半焦的吸附量下降得越明显, 说明过高的 H₂O(g) 浓度会制约 SO₂ 在活性半焦表面的催化转化. 原因是 H₂O(g) 浓度较低时, 一方面活性半焦表面形成的水膜速度慢且量少, 处于活性位的水分子的量少, 从而不利于 SO₂ 的溶解; 另一方面生成的硫酸得不到水的稀释而仍占据着活性中心, 使得活性半焦的吸附速度和吸附量降低. 但当 H₂O(g) 浓度过高时, 会在活性半焦表面形成过量的水膜, 阻塞活性半焦的内部孔道, 增大了传质阻力, 从而限制了气体组分向活性半焦表面的传递, 造成处于活性位的水分子减少, 因此吸附速率和吸附量下降.

2.4 活性半焦脱除 SO₂ 的吸附氧化过程

一般认为, 在有水蒸气存在的条件下, 吸附态的 SO₂ 与气相扩散至炭表面的 O₂ 分子结合而转化为吸附态的 SO₃, 再与活性炭孔内的 H₂O 结合

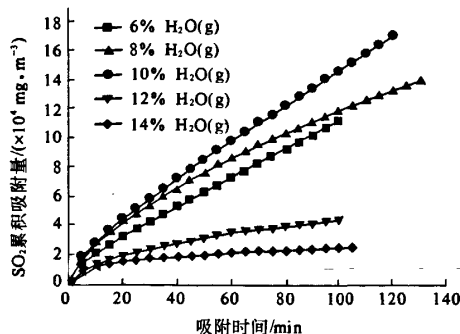


图4 H₂O(g)对活性半焦吸附性能的影响
Fig.4 The effect of H₂O(g) on the adsorption property of activated semi-coke

生成硫酸。其过程一般认为是在有氧气存在的情况下,使活性炭催化氧化 SO₂,生成 SO₃,再与系统中的水蒸气水合生成硫酸,其总反应可表示为: $\text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$ 。当 SO₂ 和 O₂ 扩散进入活性炭的微孔中时,SO₂ 和 O₂ 分别占据不同种类的活性位,H₂O 与 SO₂ 竞争同一类活性中心,但 H₂O 与活性位的结合能比 SO₂ 弱得多,活性位上吸附的主要是 SO₂,而 H₂O 则主要凝聚在微孔内;随后吸附态的 O₂ 将吸附态的 SO₂ 氧化为 SO₃,与 SO₂ 竞争同一活性位的 H₂O 随后与氧化反应生成的 SO₃ 作用生成 H₂SO₄。因此,吸附速率与 SO₂、O₂、H₂O 的浓度都有关。

从本实验现象来看,当 H₂O(g) 浓度在 6% ~ 10% 的范围内变化时,H₂O(g) 浓度对过程的速率影响很大,较高的 H₂O(g) 浓度可以加速吸附转化的速率;而当 H₂O(g) 浓度过高时,即大于 10%,浓度越高又会起到阻碍作用使吸附转化的速率降低。因此,H₂O(g) 浓度的变化左右了整个吸附过程的速率。

多数研究者^[14-17]认为水有助于 SO₃ 从活性炭表面活性位上的解离,使活性位释放出来而使吸附得以继续;但水的作用并不止于此,活性半焦的大部分表面是非极性的,由于含氧官能团的存在使这些部位的表面呈现出极性,从而形成对极性分子的吸附。而对 SO₂ 和 H₂O 这 2 个极性气体来说,H₂O 的极性弱于 SO₂,与活性半焦表面含氧官能团的亲和作用远远大于 SO₂^[19],它可以通过氢键首先吸附到活性半焦的表面,而这些首先吸附在含氧官能团上的水分子又构成了第二吸附中心,继续以氢键的形式吸附水分子,这样,在炭表面上就形成了水分子膜;W. H^[20] Lee 研究活性炭对水蒸气的吸附时,通过 XPS 对活性炭表面官能

团的分析更确切的证明:随着羰基(C=O)官能团和醚基(C—O)官能团浓度的增高,水蒸气的吸附量也增加。因此表明,由于水分子膜的形成,改变了 SO₂ 在活性半焦上的吸附行为和转化 SO₂ 过程的进程,正是由于这一特殊的过程使它有别于一般的非均相催化反应动力学过程。

基于大多学者的研究成果^[9,10,16,17,19-22],结合本实验的研究对象和实验现象,推测其可能的吸附氧化过程的步骤如下,即

- ① $\text{SO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{SO}_2(\text{aq})$;
- ② $\text{SO}_2(\text{aq}) + \cdot \rightarrow \text{SO}_2\cdot$;
- ③ $\text{H}_2\text{O} + \cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O}\cdot$;
- ④ $\text{O}_2 + \cdot \rightarrow 2\text{O}\cdot$;
- ⑤ $\text{SO}_2\cdot + \text{O}\cdot \rightarrow \text{SO}_3\cdot + \cdot$;
- ⑥ $\text{H}_2\text{O}\cdot + \text{SO}_3\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4\cdot + \cdot$;
- ⑦ $\text{H}_2\text{O}\cdot + \text{SO}_2\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3\cdot + \cdot$;
- ⑧ $\text{O}\cdot + \text{H}_2\text{SO}_3\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4\cdot + \cdot$;
- ⑨ $\text{H}_2\text{SO}_4\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$

根据以上推测的步骤,在水蒸气的存在下,SO₂ 分子首先扩散至水膜并溶解于水膜,吸附先经过物理吸附,再由物理吸附的 SO₂ 转变为化学吸附的 SO₂,而活性半焦表面水膜的形成促进了 SO₂ 的物理吸附,这种吸附对反应物起到增高浓度的作用,从而加速了物理吸附 SO₂ 向化学吸附 SO₂ 转变的速率;另外也使反应生成的硫酸从活性位上得以解放而使反应继续进行。因此,水在整个吸附转化过程中决定了吸附量和吸附速率的大小,步骤③ $\text{H}_2\text{O} + \cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O}\cdot$ 也就成为整个过程的速率控制步骤。

3 结论

(1) 吸附速率和吸附量对 H₂O(g) 的浓度最敏感,H₂O(g) 浓度的变化左右吸附速率和吸附量大小。

(2) 水蒸气的存在使活性半焦表面形成水膜,加速 SO₂ 的吸附转化,加快吸附速度;同时也促进活性位上吸附态硫酸的溶解,加速脱硫速度。

(3) H₂O(g) 在活性半焦的吸附转化过程中占据主导地位,吸附转化过程中的步骤③ $\text{H}_2\text{O} + \cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O}\cdot$ 是整个脱除过程的速率控制步骤。

参考文献:

- [1] DEBARR J A, LIZZIO A A. Adsorption of SO₂ on bituminous coal char and activated carbon fiber[J]. En-

- ergy & Fuel, 1997, 11: 267 - 271.
- [2] 凌爱莲, 王志忠, 王树森. 排烟脱硫新方法的研究[J]. 北京工业大学学报, 1992, 18(2): 74 - 78.
- [3] HARTMAN M, COUGHLIN R W. Oxidation of SO₂ in a trickle-bed reactor packed with carbon[J]. Chem Eng Sci, 1972, 27: 867 - 880.
- [4] 蔡光宇, 王作周, 杨永和, 等. 消除及回收烟气中 SO₂ 的糠醛渣活性炭研究[J]. 环境科学, 1993, 14(2): 2 - 6.
- [5] 罗德明, 刘中正, 申亚权, 等. 活性炭纤维吸附 SO₂ 的动力学及性能研究[J]. 成都科技大学学报, 1993, (4): 127.
- [6] 申亚权, 刘中正, 罗德明, 等. 活性炭纤维对 SO₂ 物理吸附、传质机理和扩散的探讨[J]. 四川环境, 1993, 12(3): 9 - 13.
- [7] 刘中正, 申亚权, 罗德明, 等. 改性 PAN 基活性炭纤维的 SO₂ 吸附性能[J]. 环境科学, 1994, 15(5): 1 - 5.
- [8] LING L, LI K, LIU L, et al. Removal of SO₂ over ethylene tar pitch and cellulose based activated carbon fibers[J]. Carbon, 1999, 37(3): 499 - 504.
- [9] LIZZIO A A, DEBARR J A. Effect of surface area and chemisorbed oxygen on the SO₂ adsorption capacity of activated char[J]. Fuel, 1996, 75(13): 1515 - 1522.
- [10] LIZZIO A A, DEBARR J A. Mechanism of SO₂ removal by carbon[J]. Energy & Fuels, 1997, 11: 284 - 291.
- [11] LIZZIO A A. The mechanism of SO₂ removal by carbon. Prep. of ACS, Divi [J]. Fuel Chem., 1996, 41(1): 201 - 205.
- [12] 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.
- [13] 大连化物所 802 组. 活性炭催化剂用于消除和回收烟气中低浓度 SO₂[J]. 催化学报, 1982, 3(3): 198 - 204.
- [14] RUBIO B, IZQUIERDO M T. Low cost adsorbents for low temperature cleaning of fuel gases[J]. Fuel, 1998, 77(6): 631 - 637.
- [15] RICHTER E. Carbon catalysts for pollution control[J]. Catalysis Today, 1990, 7: 93 - 112.
- [16] LISOVSKII A, EMIAT R, AHORANI C. Adsorption of sulfur dioxide by activated carbon treated by nitric acid: I. Effect of the treatment on adsorption of SO₂ and extractability of the acid formed[J]. Carbon, 1997, 35(10/11): 1639 - 1643.
- [17] Zhao X S, Cai G Y, Wang Z Z. Influences of surface functional groups on catalytic activity over activated carbon catalysts for sulfur dioxide removal from flue gases[J]. Appl. Catal. B: Envir., 1994, 3(4): 229 - 238.
- [18] 张香兰, 任红星, 李科, 等. 活性半焦脱硫烟气中 SO₂ 的动力学研究[J]. 中国矿业大学学报, 2007, 36(2): 210 - 214.
- [19] TAMON H, OKAZAKI M. Influence of acidic surface oxides of activated carbon on gas adsorption characteristics[J]. Carbon, 1999, 37(6): 741 - 746.
- [20] LEE W H, REUCROFT P J. Vapor adsorption on coal-and wood-based chemically activated carbon. (I): Surface oxidation states and adsorption of H₂O[J]. Carbon, 1999, 37(1): 7 - 14.
- [21] 程振民, 蒋正兴, 袁渭康. 活性炭脱硫研究(I) SO₂-N₂-O₂ 体系 SO₂ 中的氧化反应动力学[J]. 环境科学学报, 1997, 3(17): 268 - 272.
- [22] 程振民, 蒋正兴, 袁渭康. 活性炭脱硫研究(II) 水蒸汽存在下 SO₂ 的氧化反应动力学[J]. 环境科学学报, 1997, 3(17): 273 - 277.

Study of Removal Process of SO₂ in Flue Gas Desulphurization by Activated Semi-coke under Kinetic Conditions

REN Hong-xing, ZHANG Xiang-lan, KOU Zhi-sheng, LIU Qiong, TIAN Xiang-qin

(School of Chemistry and Environment Engineering, China University of Mining and Technology, Beijing 100083, China)

Abstract: Under the kinetic conditions, the removal process of SO₂ in the flue gas desulphurization by activated semi-coke in the system of SO₂-O₂-N₂-H₂O (g) was investigated. The experimental results show that the rates of the adsorption and the desulphurization are restricted by the vapor concentration; the dissolution of the sulfuric acid in the active sites is accelerated by the vapor; and the control step of the adsorption and transformation process rates may be H₂O + * → H₂O*.

Key words: activated semi-coke; flue gas desulphurization; adsorption