

活性炭材料的孔径结构对 SO_2 吸附性能的影响

张彬, 宋磊

(华侨大学 化工学院, 福建 厦门 361021)

摘要: 为了研究在常温下活性炭材料孔径结构及材料形态对 SO_2 吸附性能的影响,以 5 种不同孔径结构的沥青基活性炭纤维及活性炭颗粒为材料,通过吸附动力学模型的拟合,考查了活性炭孔径结构及材料形态与 SO_2 吸附速率的关系.结果表明:较小的微孔径结构更有利于 SO_2 的吸附;不同孔径结构的活性炭材料对 SO_2 的吸附均符合 Bangham 动力学过程,活性炭纤维的吸附速率随孔径的增大而增大;活性炭颗粒因其形态结构的差异,吸附速度较活性炭纤维慢,吸附效果相对较差.

关键词: 活性炭; 孔径结构; SO_2 吸附; 吸附动力学

中图分类号: X 511

文献标志码: A

活性炭材料基于较大的比表面积和较好的物理吸附性能而被广泛应用于 SO_2 的净化,其对 SO_2 吸附性能的影响主要是活性炭物理结构和表面化学性质^[1-3]. 活性炭物理结构是影响其物理吸附的主要因素,一般认为活性炭的物理吸附量主要受其比表面积和微孔容量的影响.然而,在吸附质浓度较低时,活性炭的微孔径对 SO_2 的吸附性能影响显得更为重要^[4-7].在吸附过程中,微孔中的吸附质分子按吸附势大小依次实现孔容积的逐步充填,尺寸最小的微孔势能最高,在比压极小时便开始吸附充填,然后陆续扩展到尺寸较大的微孔,直至微孔容积全部充满,即微孔吸附容积充填理论^[8].但是在吸附过程中,只有吸附质能进入和充填的孔隙才是有效孔隙^[9].当吸附剂表面孔径大小接近吸附质分子临界尺寸时,吸附效率最高,吸附质最易被吸附,而吸附剂孔径尺寸过大或过小,吸附作用迅速减弱.当吸附剂的孔径为吸附质分子直径的 1.7~3.0 倍时,其利用率最高^[10].Raymundo-Pinero 等^[11]提出,活性炭微孔径为 0.7 nm 时,活性炭的 SO_2 吸附量明显较高.然而,关于活性炭孔径结构与 SO_2 吸附速率的关系却少有报道.活性炭纤维(ACF)相比于活性炭颗粒(GAC),其孔径分布集中、微孔体积百分数高,对 SO_2 的吸附能力较一般的活性炭颗粒高.本文通过比较不同微孔径的 ACF,以及孔径结构相近的 ACF 与 GAC 在常温常压下对 SO_2 的吸附性能,确定活性炭材料的孔径结构及形态的影响;通过吸附动力学方程的拟合,确定其微孔结构与吸附速率的关系.

1 材料和方法

1.1 主要材料

颗粒活性炭(AR,上海国药集团化学试剂有限公司);不同孔径结构的沥青基活性炭纤维(ACF,AD 'ALL Co 公司),依次编号为 A1,A2,A3,A4,A5.

1.2 活性炭材料的结构表征

将活性炭材料在 105 $^{\circ}\text{C}$ 下烘干 12 h,并在氮气保护下于 200 $^{\circ}\text{C}$ 进一步脱气 6 h 后,将其放置于 QUANTSORN 表面分析仪中,在 77 K 下测定氮气吸附等温线.运用 BET 公式计算出各材料的 BET 比表面积,由 $\alpha\text{s-Plot}$ 法^[12-13],计算材料的微孔容量和平均微孔径.

收稿日期: 2013-05-14

通信作者: 宋磊(1973-),男,副教授,主要从事环境材料的研究. E-mail: songlei@hqu.edu.cn.

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资助项目,华侨大学基本科研业务费专项基金资助(JB-ZR1150);中央高校基本科研业务费专项资助项目,华侨大学高层次人才科研启动项目(11BS215)

1.3 SO₂ 吸附装置

活性炭材料常温常压下吸附 SO₂ 实验装置流程,如图 1 所示.调节气体流量计,控制 N₂ 和 SO₂ 的气体流量,在气体混合器中 SO₂ 混合成体积浓度为 0.5 mL · L⁻¹ 的实验气体,并保持气流速度为 1 L · min⁻¹.由阀门三通控制气流方向,一路直接通入尾气吸收液,用以调整气体流量;另一路将调整好的实验气体通入 SO₂ 吸收液,用以测定气体进口体积浓度;第 3 路将稳定的气体通过直径为 2 cm,高为 15 cm,并在填装有大 约 1.5 g 活性炭材料的圆柱形吸附柱进行反应,再流向 SO₂ 吸收液用以测定反应后的出口体积浓度.实验中,SO₂ 的进出口体积浓度均由碘量法确定,即每隔 5 min 由碘液滴定测定吸收液中 SO₂ 的浓度,体积浓度的差值即为该 5 min 内活性炭的 SO₂ 吸附量,逐一相加则可计算出活性炭的 SO₂ 累积吸附量.

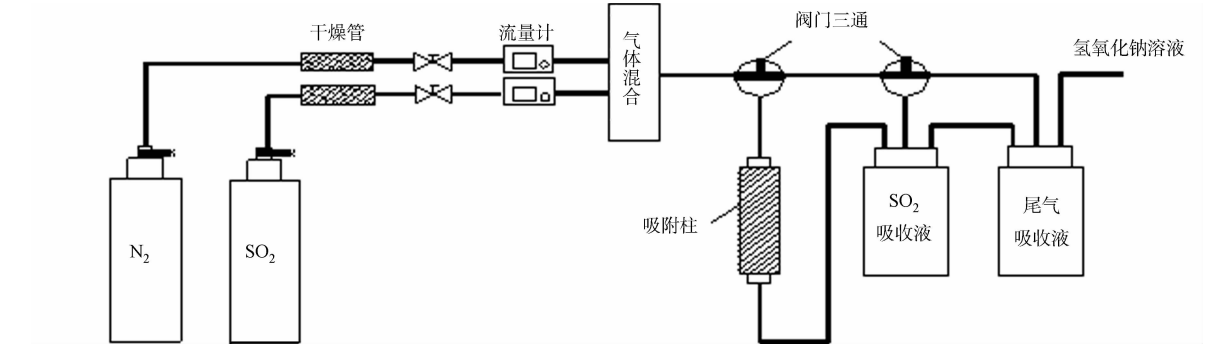


图 1 活性炭材料 SO₂ 吸附二氧化硫装置图
Fig. 1 Experimental device for SO₂ adsorption by activated carbon materials

2 结果与分析

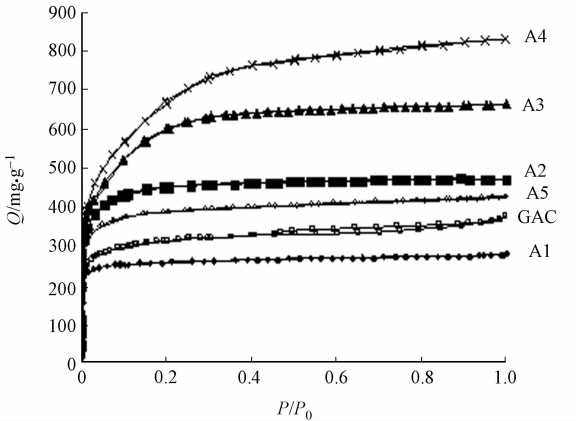
2.1 活性炭材料的结构表征

不同孔径结构的 ACF(A1,A2,A3,A4,A5)以及 GAC 的氮气吸附等温线,如图 2 所示.由图 2 可知:6 个材料的氮气吸附等温线均呈现 IUPAC 中的 I 型等温线,在低压区,吸附曲线就迅速上升,发生微孔内吸附,表明几种材料的孔结构微孔占主导地位^[14].

活性炭材料的结构特征参数,如表 1 所示.由表 1 可知:5 个 ACF 材料中 A1 的平均微孔径(d_m)、微孔容量(V_m)和比表面积(S_A)最小,A5 次之,而 A4 均最大;GAC 的平均微孔径、微孔容量和比表面积均较小,其中平均微孔径与 A5 的几乎相等,而比表面积和微孔容量则与 A1 接近.

表 1 活性炭材料的主要结构特征
Tab.1 Main structural features of activated carbon materials

ACF	$S_A/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_m/\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	d_m/nm
A1	809	0.32	0.70
A2	1 354	0.78	0.83
A3	1 509	0.56	1.09
A4	1 831	0.89	1.20
A5	1 188	0.47	0.74
GAC	946	0.37	0.73



2.2 ACF 的孔径结构对 SO₂ 吸附性能的影响

为确定 ACF 对 SO₂ 的吸附机理,实验通过对已吸附饱和的 ACF 进行解析后,测定其孔径结构.由于物理吸附是一个可逆的过程,因此通过热处理能够把弱吸附的 SO₂ 从活性炭表面解析出来,而化学吸附作用则较强,一般为不可逆吸附,很难将其解析出来^[15].吸附 SO₂ 后,再解析处理的 ACF 在 77 K

图 2 活性炭材料在 77 K 下的氮气吸附等温线
Fig. 2 Nitrogen adsorption isotherms of activated carbon materials at 77 K

下的氮气吸附等温线,如图 3 所示.由图 3 可知:A1(后),A4(后)分别为饱和吸附的 A1,A4 在 300 ℃下解析后的材料.原始材料及解析后的材料的氮气吸附等温线几乎重合,可见 ACF 对 SO₂ 的吸附作用较弱,为物理吸附.因此,接下来考察 ACF 的结构对二氧化硫的吸附性能的影响.

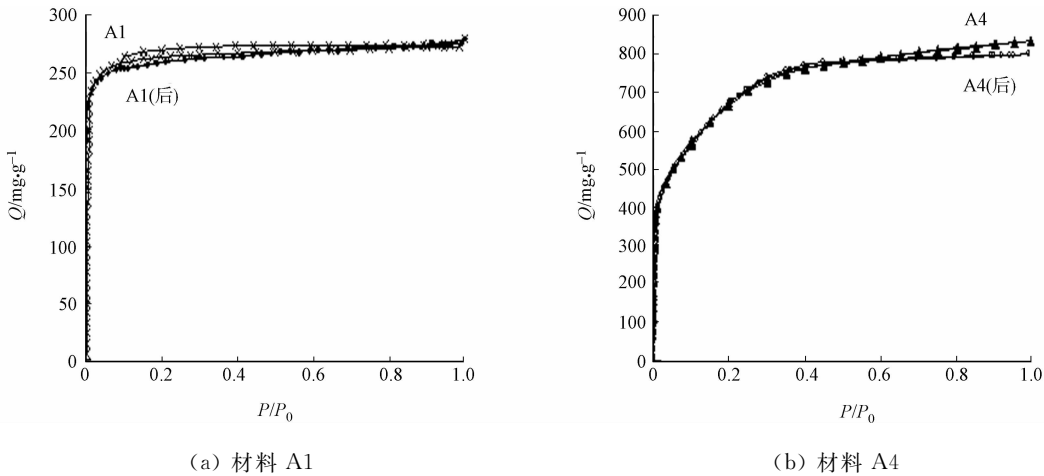


图 3 氮气吸附等温线

Fig. 3 Nitrogen adsorption isotherms of SO₂

不同孔径结构 ACF 的 SO₂ 吸附性能曲线,如图 4(a)所示.由图 4(a)可以看出:活性炭纤维 A1 和 A5 的吸附性能曲线相近,且达饱和吸附的时间最长;而 A4 吸附 10 min 左右就已达饱和,其吸附时间最短.尽管 A1,A5 的比表面积和微孔容量较小,但对 SO₂ 的饱和吸附量却最高,分别达到 20.37,18.15 mg · g⁻¹.材料 A4 的比表面积和微孔容量最大,而饱和吸附量却最小,仅达 7.47 mg · g⁻¹.一般而言,当吸附剂的孔径略大于吸附质分子直径时,吸附的效果最好,SO₂ 的分子直径为 0.3 nm,本实验所使用的 ACF 平均微孔径为 0.7 ~ 1.2 nm,比表面积相应的由 809 m² · g⁻¹增加至 1 831 m² · g⁻¹.通过表 1 的数据对比可以发现:ACF 的 SO₂ 吸附量随着孔径减小而增大.可见较大的比表面积并未提高 ACF 的 SO₂ 吸附性能,这也进一步验证了孔径结构对 SO₂ 的吸附性能,在一定程度起了决定性作用.

2.3 活性炭材料的形态对 SO₂ 吸附性能的影响

孔径结构相似的活性炭纤维 A1 与颗粒活性炭的 SO₂ 吸附性能曲线,如图 4(b)所示.由图 4(b)可知:颗粒活性炭的 SO₂ 吸附性能曲线与纤维活性炭相差显著,其饱和吸附量仅为 13.74 mg · g⁻¹.结合表 1 分析可以发现:尽管材料的孔径结构相似,且 A1 的比表面较 GAC 的小,但其对 SO₂ 的饱和吸附量却是 GAC 的近 1.5 倍,这主要是由于材料的形态不同.图 5 为 ACF 及 GAC 的孔径结构,ACF 绝大多数的微孔直接开孔于外表面^[16],有利于 SO₂ 的连续吸附,吸附时间较短,饱和吸附量较大;而 GAC 的微孔主要开孔于活性炭内表面,吸附质在其表面的扩散作用受到一定的限制,因而吸附时间相对较长,饱和吸附量较小.

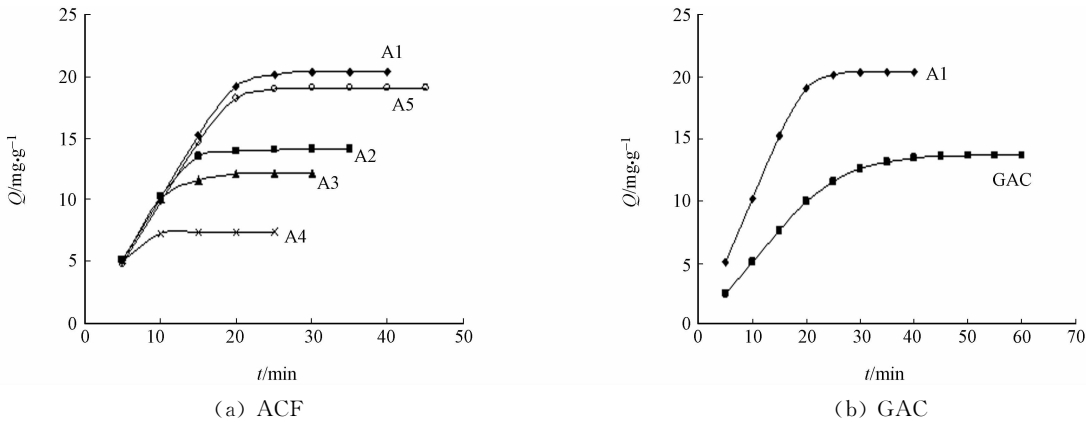


图 4 常温常压下不同活性炭材料的 SO₂ 吸附性能曲线

Fig. 4 SO₂ adsorption ability curve of different activated carbon materials at normal temperature and pressure

2.4 吸附动力学研究

吸附质分子通过扩散进入吸附剂表面及孔结构中,这过程主要控制吸附过程的速率^[17]. 吸附过程的动力学研究主要是描述吸附剂吸附溶质的速率快慢,通过动力学模型对数据进行拟合,从而探讨孔结构对吸附过程的控制机理. 常用的模型包括 Lagergren 准一级速率模型、准二级速率模型(Pseudo-second)、Elovich 速率模型,以及 Bangham 模型,4 个模型均为动力学控制型的表观吸附动力学模型,主要描述表面吸附或表面反应为速率控制步骤的动态吸附过程.

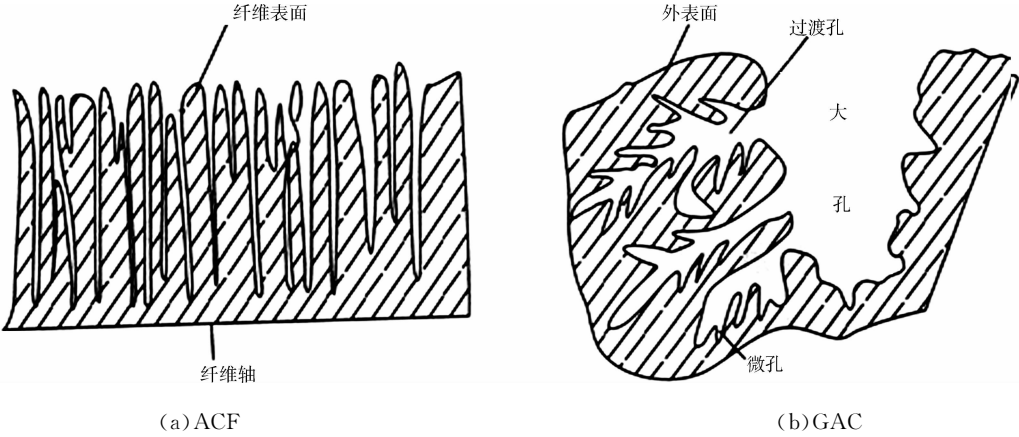


图 5 ACF 及 GAC 的孔径结构示意图

Fig. 5 Schematic illustration of pore structure of ACF and GAC

Lagergren 准一级速率模型^[18],其吸附速率表达为

$$dQ_t/dt = k_1(Q_e - Q_t).$$

积分并整理,利用边界条件: $t=0$ 时, $Q_t=0$; $t=t$ 时, $Q_t=Q_t$,可得到

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - k_1 t/2.303.$$

上式中: Q 和 Q_e 分别为 t 时刻和平衡时的吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); k_1 为准一级吸附常数(min^{-1}).

准二级吸附模型^[19],对其吸附速率方程进行积分并整理,可以得到

$$Q = \frac{k_2 Q_e^2 t}{1 + k_2 Q_e t}.$$

上式中: Q 为吸附容量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); Q_e 为平衡吸附量; k_2 为准二级吸附速率常数($\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$).

Elovich 动力学方程式^[20],其简化的数学表达式为

$$Q_t = \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln(\alpha\beta) + \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln t.$$

上式中: α 为初始吸附速率常数($\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{min})^{-1}$); β 为脱附速率常数($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$).

Bangham 吸附速率方程^[21],班厄姆公式为

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{k(Q_e - Q)}{t^z}.$$

积分并整理后得

$$Q = Q_e - \frac{Q_e}{\exp(kt^z)}.$$

上式中: t 为时间(h); z 为常数; k 为常数(min^{-z}).

不同活性炭材料吸附 SO_2 的 4 种动力学模型的结果,如表 2 所示. 从表 2 可以看出:Lagergren 准一级速率模型和 Bangham 吸附速率模型拟合效果较好,6 个材料的 R^2 均大于 0.900,其中 Bangham 模型拟合的 R^2 均大于 0.989,且由方程得到的 Q_e 与实验数据得到的也较接近; 相比而言,准二级方程和 Elovich 方程的拟合效果较差,尤其是纤维材料 A4,其 R^2 均低于 0.9. 因此,Bangham 方程能更好地描述不同孔径结构的活性炭材料对 SO_2 的吸附动力学过程.

由拟合数据可以确定 SO_2 的 Bangham 吸附速率方程. 通过吸附速率常数可以观察到:A4 的速率常数最大,A3 其次,而 A1 的速率常数最小. 结合表 1 分析:尽管 A1 的平均微孔径小,吸附势高,但是由

于吸附质分子需要通过扩散作用才能进入微孔吸附位, 因而其吸附速率值随孔径结构的增大而增大, 即较大的孔径结构有利于分子扩散从而提高其吸附速率.

相比于 ACF, GAC 的吸附速率明显较小, 这主要是活性炭材料不同形态影响 SO₂ 在其表面扩散和吸附的结果. 因为 ACF 的微孔直接开孔于外表面, 而 GAC 的微孔主要开孔于活性炭内表面, 吸附质在 GAC 表面需通过中孔或大孔扩散才能进入微孔进行吸附, 因而吸附速度慢, 吸附时间相对较长. 此外, Lagergren 准一级速率模型能够有效地描述膜扩散控制的过程^[22], 对于 GAC 的拟合效果相对较好, 这也进一步证明了活性炭材料的形态不同, 影响吸附质在其表面的扩散过程, 进而造成吸附效果的差异.

表 2 不同活性炭材料常温常压下吸附 SO₂ 的动力学方程拟合参数

Tab. 2 SO ₂ adsorption kinetic parameters of different activated carbon materials at normal temperature and pressure							
样品	Bangham				Lagergren		
	k/min^{-z}	z	$Q_e/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	R^2	Q_e	k_1/min^{-1}	R^2
A1	8.27	1.43	22.67	0.990	22.92	0.06	0.909
A2	25.30	1.63	14.28	0.992	18.04	0.04	0.984
A3	36.60	1.68	12.12	0.999	14.09	0.11	0.931
A4	106.70	1.81	7.46	1.000	7.69	0.24	0.925
A5	9.39	1.46	20.86	0.989	31.20	0.04	0.974
GAC	5.39	1.37	14.32	0.998	25.15	0.02	0.994

样品	Pseudo-second			Elovich		
	$k_2/\text{mg} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$	$Q_e/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	R^2	$\alpha/\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{min})^{-1}$	$\beta/\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$	R^2
A1	0.354	60.48	0.975	0.032	0.101	0.978
A2	3.420	22.80	0.905	0.094	0.171	0.917
A3	4.260	20.13	0.905	0.118	0.195	0.918
A4	33.400	9.05	0.819	3.045	0.590	0.722
A5	0.465	52.52	0.970	0.035	0.108	0.978
GAC	0.896	28.27	0.980	0.050	0.175	0.982

3 结论

1) 在一定条件下, ACF 的孔径结构相比于比表面积和微孔容量对 SO₂ 的吸附性能影响更大. ACF 的平均微孔径为 0.7 nm 左右时对 SO₂ 的吸附性能最好, 达到 20.37 mg · g⁻¹.

2) GAC 相比于 ACF, 微孔主要开孔于活性炭内表面, 因而 SO₂ 吸附性能较 ACF 差, 吸附速率相对较慢, 吸附效果较差.

3) 经动力学拟合发现: Bangham 方程能更好地描述不同孔径结构的活性炭材料的 SO₂ 吸附动力学过程. 通过吸附速率常数的比较得到, ACF 对 SO₂ 的吸附速率随其孔径结构的增大而增大, 说明较大的孔径结构有利于吸附质分子的扩散进入. GAC 由于受到形态结构的影响, 使 SO₂ 的扩散和吸附作用受到一定的限制, 因而吸附速率较小.

参考文献:

[1] 张守玉, 向银花, 赵建涛, 等. 活性炭质材料脱硫机理探讨[J]. 煤炭转化, 2002, 25(2): 29-34.

[2] BAGREEV A, BASHKOVA S, BANDOSZ T J. Adsorption of SO₂ on activated carbons: The effect of nitrogen functionality and pore sizes[J]. Langmuir, 2002, 18(4): 1257-1264.

[3] MANGUN C L, DEBARR J A, ECONOMY J. Adsorption of sulfur dioxide on ammonia-treated activated carbon fibers[J]. Carbon, 2001, 39(11): 1689-1696.

[4] CENTENO T A, MARBÁN G, FUERTES A B. Importance of micropore size distribution on adsorption at low adsorbate concentrations[J]. Carbon, 2003, 41(4): 843-846.

[5] LU Q, SORIAL G A. The role of adsorbent pore size distribution in multicomponent adsorption on activated carbon [J]. Carbon, 2004, 42(15): 3133-3142.

[6] PELEKANI C, SNOEYINK V L. A kinetic and equilibrium study of competitive adsorption between atrazine and

Congo red dye on activated carbon the importance of pore size distribution[J]. Carbon,2001,39(1):25-37.

[7] ZHU Yu-wen,GAO Ji-hui,LI Yang,et al. Preparation of activated carbons for SO₂ adsorption by CO₂ and steam activation[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers,2012,43(1):112-119.

[8] 高德霖,孙小玉. 活性炭纤维和微孔吸附的容积充填理论[J]. 精细化工原料及中间体,2003(10):2-6.

[9] 蒋文举,江霞,朱晓帆,等. 微波处理对活性炭孔隙结构的影响[J]. 林产化学与工业,2004,24(1):21-24.

[10] 方平,岑超平,唐志雄,等. 污泥含炭吸附剂对甲苯的吸附性能研究[J]. 高校化学工程学报,2010,24(5):887-892.

[11] RAYMUNDO-PINERO E,de LECEA C,LINARES-SOLANO A,et al. Factors controlling the SO₂ removal by porous carbons relevance of the SO₂ oxidation step[J]. Carbon,2000,38(3):335-344.

[12] KANEKO K,ISHII C. Superhigh surface area determination of microporous solids[J]. Colloids Surf,1992,67:203-212.

[13] SONG L,JUN-ICHI M,HIROFUMI K,et al. Enhancement of the methylene blue adsorption rate for ultramicro-porous carbon fiber by addition of mesopores[J]. Carbon,2006,44(10):1884-1890.

[14] 田莹莹,刘恩辉,沈海杰,等. 茶籽壳质活性炭的制备及其化学性能[J]. 功能材料,2012,43(6):752-755.

[15] ATANES E, NIETO-MáRQUEZ A,CAMBRA A,et al. Adsorption of SO₂ onto waste cork powder-derived activated carbons[J]. Chemical Engineering Journal,2012,211/212(15):60-67.

[16] MOCHIDA I,KORAI Y,SHIRAHAMA M,et al. Removal of SO_x and NO_x over activated carbon fibers[J]. Carbon,2000,38(2):227-239.

[17] 高继贤,王铁峰,王光润,等. 不同烟气水蒸气体积分数时 ZL50 活性炭吸附 SO₂ 的动力学[J]. 清华大学学报:自然科学版,2010,50(3):434-437.

[18] AKSU Z. Biosorption of reactive dyes by dried activated sludge: Equilibrium and kinetic modeling[J]. Biochemical Engineering Journal,2001,7(1):79-84

[19] HO Y S,MCKAY G. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat[J]. Water Research,2000,34(3):735-742.

[20] THINALARAM N,PANNEERSELVAM P,BASKARALINGAM P,et al. Equilibrium and kinetic studies on the removal of Acid Red 114 from aqueous solutions using activated carbons prepared from seed shells[J]. J Hazard Mater,2008,158(1):142-150.

[21] WANG Li,CAO Bin,WANG Shu-dong,et al. H₂S catalytic oxidation on impregnated activated carbon: Experiment and modeling[J]. Chemical Engineering Journal,2006,118(3):133-139.

[22] 高继贤,王铁峰,王金福. SO₂ 体积分数对 ZL50 活性炭吸附脱硫行为的影响和动力学分析[J]. 环境科学,2010,31(5):1152-1159.

Effect of Pore Structure of Activated Carbon on Adsorption Properties of SO₂

ZHANG Bin, SONG Lei

(College of Chemical Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China)

Abstract: Five pitch-based activated carbon fibers with different pore structure and activated carbon particles were used for SO₂ adsorption at room temperature. The effects of activated carbon pore structure and material morphology were investigated, and their impacts on the rate of adsorption were studied by adsorption kinetics as well. The results showed that, the smaller micropore structure is more conducive to its adsorption. The SO₂ adsorption process of the activated carbon material can be described by Bangham kinetic equation, and the adsorption rate of activated carbon fibers increases with specific surface area and pore size. The adsorption rates of GAC are slower than ACF, and the SO₂ adsorption properties of GAC are worse than ACF due to the different morphology.

Keywords: activated carbon; pore structure; SO₂ adsorption; adsorption kinetic