

考虑粒径分布的活性炭吸附过程模拟*

李继辉, 舒逸聃

中山大学材料科学与工程学院, 广东 广州 510006

摘要: 基于粒数衡算模型建立了考虑粒径分布的吸附过程模型。研究了球形活性炭吸附剂的粒径分布对其吸附性能的影响, 通过对比采用粒径分布和平均粒径预测的结果, 证明颗粒的粒径分布的影响是显著的。使用平均粒径预测的吸附量在吸附前期低于考虑粒径分布的预测值, 而在接近平衡时会高于考虑粒径分布的预测值。忽略粒径分布的影响, 会低估达到预期吸附量所需时间。以所研究的案例为例, 达到 97% 平衡吸附量需要时间被低估了 13.9%。当要求精确预测吸附剂的性能时, 需要考虑粒径分布的影响。

关键词: 活性炭; 甲醛; 粒数衡算; 动力学模型; 粒径分布

中图分类号: TQ021.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 2097-0137(2022)05-0068-08

Simulation of activated carbon adsorption process considering particle size distribution

LI Jihui, SHU Yidan

School of Materials Sciences and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510006, China

Abstract: In this paper, we establish an adsorption process model considering particle size distribution based on the population balance model to analyze the effects of particle size distribution of spherical activated carbon adsorbent on its adsorption performance. By comparing the prediction results of using particle size distribution and average particle size, it is proved that the influence of particle size distribution is significant. The adsorption amount predicted based on average particle size is lower than that based on particle size distribution in the early stage of adsorption and gets higher when it is close to equilibrium. It shows that ignoring the influence of particle size distribution will cause underestimation of the required time to reach expected adsorption amount. In the studied case the time taken to reach 97% of the equilibrium amount is underestimated by 13.9%. When it is required to accurately predict the performance of adsorbent, the influence of particle size distribution needs to be considered.

Key words: activated carbon; formaldehyde; population balance; kinetic model; particle size distribution

常见的装修材料如人造板材、墙面涂料等都会散发出甲醛, 导致室内甲醛浓度超标。甲醛对人的肺部和肝脏甚至神经系统都会产生有害影响, 严重的还可能导致鼻癌^[1]。净化甲醛的方法有植物净化法、光催化氧化法、吸附法等, 其中吸附

法除甲醛具有简单高效、可持续、低成本等优点, 成为治理甲醛的发展趋势。吸附法主要是利用多孔材料的吸附性能将甲醛等有害气体进行去除^[2]。吸附过程的实验研究通常需要足够的时间和资金。如今, 随着计算机软件的快速发展, 数值模拟在

* 收稿日期: 2021-12-04

录用日期: 2022-01-04

网络首发日期: 2022-03-16

基金项目: 国家自然科学基金 (21706075)

作者简介: 李继辉 (1996年生), 男; 研究方向: 吸附过程模拟; E-mail: lijh296@mail2.sysu.edu.cn

通信作者: 舒逸聃 (1988年生), 男; 研究方向: 化工过程系统工程; E-mail: shuyd@mail.sysu.edu.cn

吸附分离研究中发挥着越来越重要的作用。吸附过程模型的建立主要是将吸附动力学模型和吸附平衡模型相结合来表达传质过程, 利用数学模型可以快速评估吸附过程^[3]。

描述吸附过程的数学模型的复杂性取决于气体种类、吸附速率方程和气相流动模式。当模型非常复杂且难以求解时, 需要提出一些假设来简化模型。一个常见的假设是将粒径分布简化为均匀粒径。因此, 粒径分布的影响容易被忽略。例如, Nouri等^[4]通过计算流体动力学对流化床反应器中的CO₂吸附进行了二维模拟, 得到了反应器内CO₂的流体特性和浓度分布, 优化了反应器的高度。Ben-Mansour等^[5]开发了一种新代码来模拟吸附过程。该程序可用于模拟不同压力下CO₂/N₂和CO₂/H₂O混合气体的二维吸附过程。为了简化数学模型, 在上述研究中采用了均匀粒径代替粒径分布。然而, 根据已发表的工作, 粒径分布可能会影响吸附剂的吸附性能。例如, Chen等^[6]利用变粒径模型研究了吸附剂粒径以及碳化和硫酸化之间的相互作用对CO₂捕集过程的影响。模拟结果表明, 颗粒越大, CaO总转化率越低。Bernd^[7]在研究中发现, 胆红素的吸附速率随着活性炭粒径的减小和中孔体积的增大而增大。因此, 在吸附模拟中忽略粒径分布可能会导致较大的误差。

目前, 关于颗粒粒径分布对吸附性能影响的模拟研究较少。例如, Carta等^[8]模拟了粒径分布对吸附过程的影响。该研究的局限性在于, 它只能模拟一定粒径分布下吸附剂的总吸附量, 而不能详细描述不同粒径颗粒的吸附行为。此外, 一些学者基于巨正则蒙特卡罗方法模拟了不同孔径分布下的吸附量: Abir等^[9]模拟了活性炭的等温吸附; Pang等^[10]结合巨正则蒙特卡罗方法和Ono-Kondo模型, 模拟了不同孔径分布下油母岩纳米孔中甲烷的绝对吸附量。然而, 他们的研究只能模拟平衡吸附量等热力学性质, 不能用来模拟动态吸附过程。

粒数衡算方程可用于对那些由连续或离散的实体及其环境组成的系统进行建模, 实体可以是由向量描述的状态系统的集合。这些向量可以表示实体的自身属性的内坐标和描述实体的空间位置的外坐标^[11]。在过去的几十年里, 研究人员一直在使用粒数衡算模型来模拟造粒、结晶等过程, Maruf等^[12]建立基于时间的粒数衡算模型以预测磨机产品粒度分布随进料和操作条件的变化。Ma等^[13]提出了基于晶体形貌的粒数衡算方程

(MPBE, morphological population balance equation) 以实现晶体形貌的完全重构, 从而预测晶体形状分布在结晶过程中的变化行为。在此基础上, Shu等^[14]结合多组分传质方程提出了多组分传质MPB模型(M³PBE)以描述包括含杂质结晶过程在内的多组分结晶过程晶体组成和形状分布的变化行为。Ramkrishna等^[11]综述了PB模型的研究现状, 并对其在新领域(沉淀过程、基因调控模拟、干细胞生长和分化建模等)的应用进行展望。已有的研究为粒数衡算方程应用于活性炭吸附的研究提供了思路, 虽然粒数衡算模型在各种领域的应用越来越广泛, 但是鲜见将其应用于吸附过程的研究。

本研究通过建立考虑粒径分布的活性炭吸附过程粒数衡算模型, 将粒数衡算模型用于研究活性炭吸附甲醛的过程模拟。分析了活性炭的粒径大小和分布对甲醛的吸附性能的影响; 比较了基于正态分布粒径和平均粒径模拟吸附过程的结果差异, 以及大小颗粒所占质量分数不同的影响, 为提高活性炭在吸附室内甲醛领域的应用提供支持。值得一提的是, 虽然本文所提出的方法主要用于活性炭吸附过程模拟, 针对不同的吸附剂-吸附质系统引入相应的吸附热力学、动力学参数从而实现对其他考虑吸附剂粒径分布的吸附过程模拟也是可行的。

1 理论模型

1.1 粒数衡算模型

粒数衡算模型可用于描述系统中颗粒群体某些性质分布变化的过程。仅考虑等温吸附过程的粒数衡算模型的数学表达式如下

$$\frac{\partial \varphi(R, \bar{q}, t)}{\partial t} + \frac{\partial (F(R, \bar{q}) \varphi(R, \bar{q}, t))}{\partial \bar{q}} + \frac{\partial (G(R, \bar{q}) \varphi(R, \bar{q}, t))}{\partial R} = 0, \quad (1)$$

其中 R 表示颗粒半径(m), \bar{q} 表示体积平均吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), $\varphi(R, \bar{q}, t)$ 为质量分数密度函数($\text{m}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{g}$), 表示某 t 时刻吸附剂粒子的质量分数在粒径和体积平均吸附量维度上的分布密度, $F(R, \bar{q})$ 为吸附速率函数($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)。吸附过程中吸附剂颗粒存在粒径变化时, 用 $G(R, \bar{q})$ 描述粒径变化速率($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)。在吸附过程中, 通常认为粒径不发生变化, 因此方程(1)可以简化为

$$\frac{\partial \varphi(R, \bar{q}, t)}{\partial t} + \frac{\partial (F(R, \bar{q}) \varphi(R, \bar{q}, t))}{\partial \bar{q}} = 0. \quad (2)$$

1.2 平衡吸附量与吸附速率模型

通过方程(2)可实现同时考虑吸附过程中不同粒径吸附剂上吸附量实时变化的联合分布的模拟,但还需要吸附体系的平衡吸附量及吸附速率模型以建立方程中的吸附速率函数 $F(R, \bar{q})$ 。针对活性炭吸附甲醛体系本工作选择如下模型进行建模。

假设将球形活性炭颗粒放置在充满吸附质的系统中,当 $t > 0$ 时,吸附质开始在活性炭颗粒内扩散,可用如下的均匀固相扩散模型来描述这一扩散行为

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial q}{\partial r} \right), \quad (3)$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} = 0, \quad r = 0, \quad (4)$$

$$q = q_e, \quad r = R, \quad (5)$$

$$q = 0, \quad t = 0, \quad (6)$$

其中 D 为有效扩散系数($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), t 为时间(s), r 为球形颗粒沿径向的坐标(m), q 为 t 时刻 r 处的吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), q_e 为平衡吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)。吸附质在活性炭中的平衡吸附量 q_e 可通过 Freundlich 方程来计算^[15]。常用的 Freundlich 吸附等温模型为

$$q_e = kC_e^{1/n}, \quad (7)$$

其中 k 为 Freundlich 平衡常数($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})^{1/n}$), $1/n$ 为 Freundlich 常数, C_e 为吸附平衡时系统中吸附质的质量浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)。Crank^[16]用 $r=0, q=0$ 代替边界条件(4),导出了固相扩散方程的分析解表达式

$$q(t, r) = q_e + \frac{2Rq_e}{\pi r} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{(-1)^i}{i} \sin\left(\frac{i\pi r}{R}\right) \exp\left[-(i\pi)^2 \frac{Dt}{R^2}\right]. \quad (8)$$

半径为 R 的球形活性炭颗粒的体积平均吸附量 \bar{q} ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)定义如下

$$\bar{q} = \frac{3}{R^3} \int_0^R q(t, r) r^2 dr. \quad (9)$$

将方程(8)代入方程(9)可得

$$\bar{q} = q_e - 6q_e \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{(i\pi)^2} \exp\left[-(i\pi)^2 \frac{Dt}{R^2}\right]. \quad (10)$$

采用 Vermeulen^[17]提出的近似式对方程(10)进行简化计算

$$\frac{\bar{q}}{q_e} = \left[1 - \exp\left(-\frac{D\pi^2 t}{R^2}\right) \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (11)$$

方程(11)线性化后可得

$$-\ln\left[1 - \left(\frac{\bar{q}}{q_e}\right)^2 \right] = \frac{D\pi^2}{R^2} t. \quad (12)$$

方程(12)两端对 t 求偏导,可得吸附速率关于

\bar{q} 和 R 的函数表达式

$$F(R, \bar{q}) = \frac{\pi^2 D}{R^2} \frac{q_e^2 - \bar{q}^2}{2\bar{q}}. \quad (13)$$

将 \bar{q} 和 R 代入公式(13)就可得到相应颗粒的吸附速率, \bar{q} 的取值范围为 $0 \sim q_e$ 。 $\bar{q} = 0$ 时,按公式(13)计算的吸附速率为无穷大,可将 $\bar{q} = 0$ 时的吸附速率按照 $\bar{q} = q_e/1000$ 计算^[18]。这样既可以避免在数值模拟中吸附速率为无穷大,又不会对整个模型的精度产生太大影响。

1.3 模型求解

本研究中的粒数衡算方程是一维齐次偏微分方程,确定吸附速率方程之后,可通过 Gunawan 等^[19]提出的高分辨率算法数值求解。这种有限体积法可以提高计算精确度并防止数值分散,具有二阶精度,具体形式如下

$$\begin{aligned} \varphi_i^{t+\xi} = & \varphi_i^t - \frac{\xi}{h} (F_n \varphi_i^t - F_{n-1} \varphi_{i-1}^t) \\ & - \frac{\xi F_n}{2h} \left(1 - \frac{\xi F_n}{h} \right) (\varphi_{i+1}^t - \varphi_i^t) \Phi_i \\ & + \frac{\xi F_{n-1}}{2h} \left(1 - \frac{\xi F_{n-1}}{h} \right) (\varphi_i^t - \varphi_{i-1}^t) \Phi_{i-1}, \end{aligned} \quad (14)$$

其中 ξ 为时间步长(s), h 为吸附量步长($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)。通量限幅函数 $\Phi_i = \Phi(\theta_i)$ 主要取决于分布的光滑度 θ_i , θ_i 可通过2个连续梯度的比值来量化

$$\theta_i = \frac{\varphi_i^t - \varphi_{i-1}^t + \gamma}{\varphi_{i+1}^t - \varphi_i^t + \gamma}, \quad (15)$$

其中 γ 是一个很小的数,本研究中取值为 10^{-73} ,目的是防止计算时光滑度为0。目前研究者已经提出了多种通量限幅函数,例如 minmod 限幅函数、superbee 限幅函数、MC 限幅函数(monotonized centred limiter)以及 Van Leer 限幅函数,每一种通量限幅函数都对应着不同的高分辨算法^[20]。为了防止数值分散,本研究使用的是 Van Leer 通量限幅函数^[21]

$$\Phi(\theta_i) = \frac{\theta_i + |\theta_i|}{1 + |\theta_i|}. \quad (16)$$

数值模拟在 MATLAB R2020b^[22]上进行。

2 模型验证

为验证模型的有效性,模拟了亚甲基蓝在活性炭上的吸附过程,与文献[23]中的实验结果进行对比。模拟条件与实验条件相同,其中吸附剂的粒径分布如图1所示,图中 w 为颗粒的质量分数。由于缺少作图数据,本文基于图1估计了粒径分布并用于模拟。

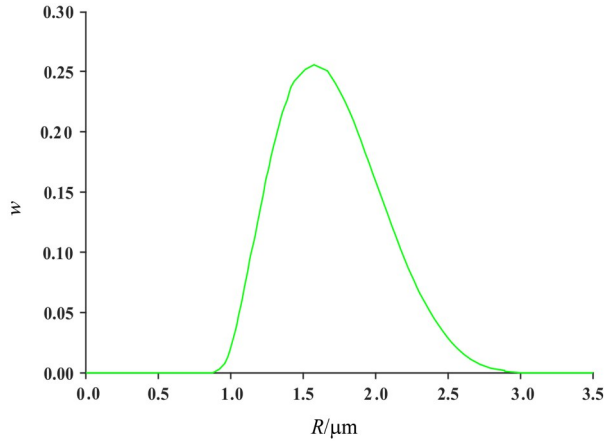


图 1 活性炭粒径分布图^[23]

Fig. 1 Particle size distribution of activated carbon^[23]

通过对亚甲基蓝初始质量浓度为 $150 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的实验数据进行拟合得到本模型吸附速率方程中的有效扩散系数 $D=2.74\times 10^{-17} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ 。由于获得的扩散系数数量级较小, 本文通过文献[23]中的扩散速率常数 k_d 及等式(17)对扩散系数 D 进行检查^[24]

$$k_d = \left(\frac{3q_e}{d_p} \right) \sqrt{\frac{D}{\pi}}, \quad (17)$$

其中 k_d 为粒内扩散速率常数 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1/2}$), d_p 为颗粒直径 (m)。由等式(17)估计的扩散系数 D 的数量级为 $10^{-17}\sim 10^{-18} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$, 说明在该体系中扩散系数数量级确实较小。之后, 利用所得参数 D 验证初始质量浓度为 50、100、200 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的实验数据, 结果如图 2 所示。模拟得到的吸附曲线与实验数据十分接近, 模型预测准确性的定量分析可通过残差平方和 (SSE) 进行, 如式(18)所示

$$\text{SSE} = \sum \left[\frac{(q_{t,\text{exp}} - q_{t,\text{cal}})^2}{q_{t,\text{exp}}^2} \right]. \quad (18)$$

SSE 越接近于 0, 说明模拟和实验值之间越接近。

与文献[23]关联 t/q_t 与 t 的动力学模型预测结果及实验数据对比如图 3 所示。可见该吸附动力学曲线的模拟结果也与文献模型及实验数据十分相近。表 1 给出了分析模型准确性的参数。初始质量浓度 50、100、150 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 下的 SSE 值都较小, 但初始质量浓度 200 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 SSE 较大。这可能是由于粒径分布估计的误差所致。实验平衡吸附量 $q_{e,\text{exp}}$ 和模型计算的平衡吸附量 $q_{e,\text{cal}}$ 相近且吸附动力学曲线的判定系数 R^2 也接近 1。因此, 本文所提出的模型是可靠和准确的。

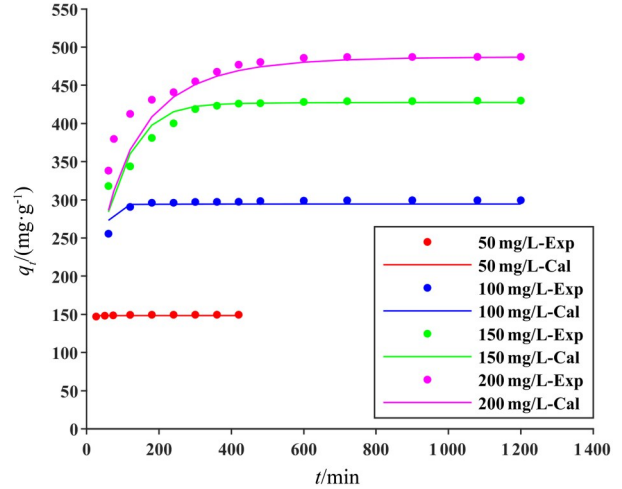


图 2 活性炭吸附亚甲基蓝的实验和计算吸附量对比

Fig. 2 Comparison of experimental and calculated adsorption capacity

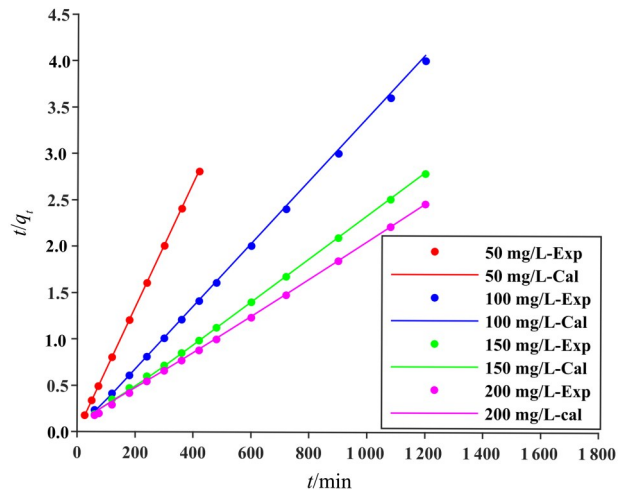


图 3 吸附动力学曲线

Fig. 3 Adsorption kinetics curve

3 案例分析

假设活性炭颗粒处于体积为 10 m^3 的系统中, 甲醛初始质量浓度为 $0.4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。采用如图 4 所示的 4 种粒径分布进行了数值模拟, 这 4 种分布具有相同的体积平均粒径 (0.2 mm) 和总质量。相应的模型参数及数值根据文献[25]计算得到, Freundlich 吸附等温模型中的吸附平衡常数 k 为 $104.41 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1} (\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})^{1/n}$, $1/n$ 为 0.412 , 颗粒的表观密度为 $0.76 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 扩散系数 D 为 $2\times 10^{-12} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ 。图 4a 为粒径均匀的分布, 图 4b 是正态分布粒径, 标准差为 0.06 mm 。图 4c 和 4d 是不对称的粒径分布。其中, 图 4c 主要以大颗粒为主, 另有少量小颗粒。图 4d 主要以小颗粒为主, 另有少量大颗粒。例如如图 4b 为

正态分布且初始无吸附, 则模型中的初始质量分数密度函数可通过等式(19)描述

$$\varphi(R, \bar{q}, 0) = \begin{cases} \frac{1}{(2\pi)^{\frac{1}{2}}\sigma} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{R-\mu}{\sigma}\right)^2}, & \bar{q} = 0, \\ 0, & \bar{q} > 0, \end{cases} \quad (19)$$

其中 $\varphi(R, \bar{q}, 0)$ 为初始的质量分数密度分布函数, μ 为颗粒半径平均值, σ 为标准差。

表 1 模型准确性分析

Table 1 Model accuracy analysis

初始质量浓度 $\rho_0/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	平衡吸附量 $q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$		q_t 的 SSE		t/q_t 的 R^2
	本模型	文献[22]	本模型	文献[22]	本模型
50	148.8	149.5	0.0004	0.0040	0.9998
100	294.3	299.0	0.0067	0.0035	0.9992
150	427.6	444.1	0.0172	0.0116	0.9997
200	487.3	487.3	0.0726	0.0048	0.9992

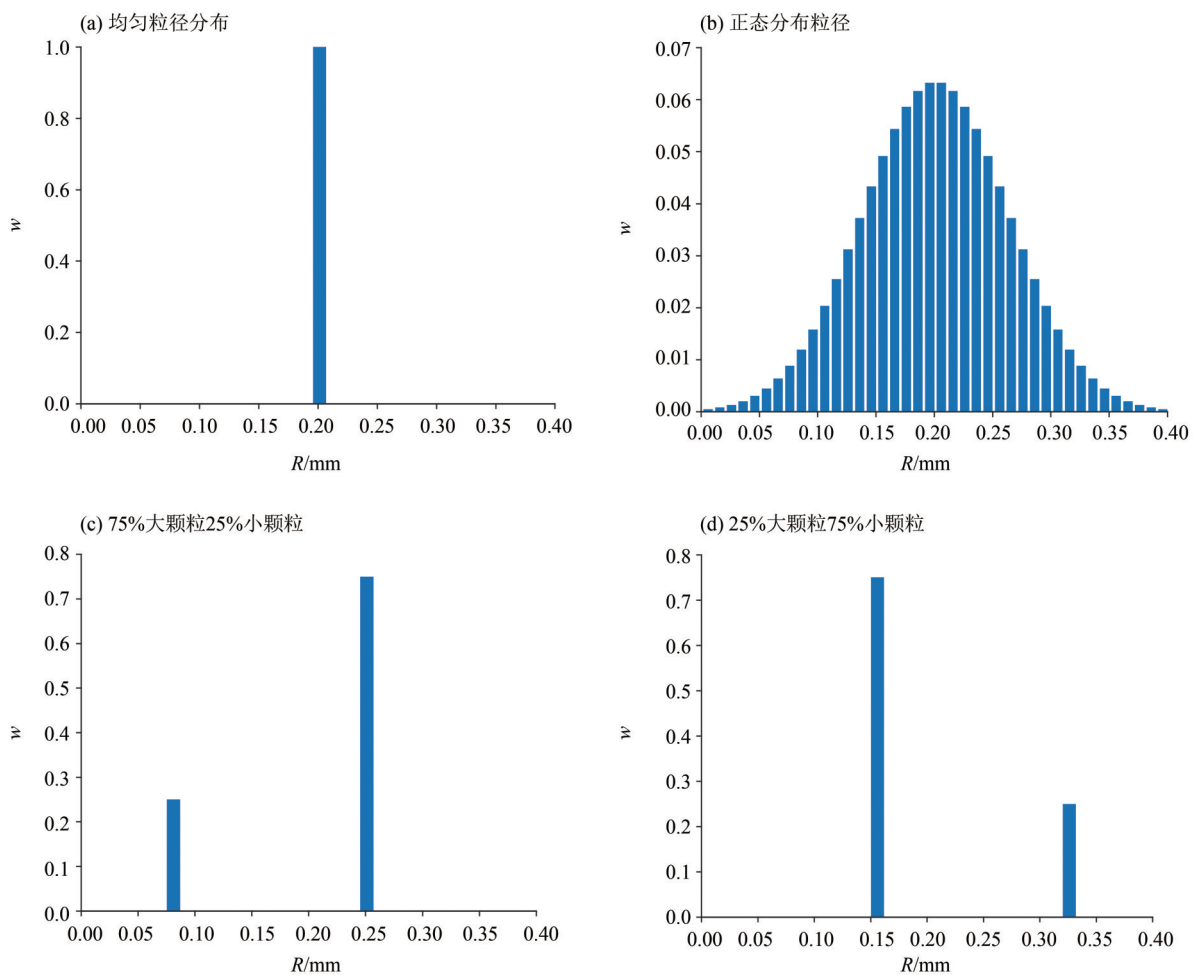


图 4 吸附剂粒径分布示意图

Fig. 4 Particle-size distribution of adsorbent

4 模拟结果及分析

4.1 质量分数密度随时间的变化

通过求解吸附过程的粒数衡算模型, 可以得到各时刻质量分数密度函数关于粒径和吸附量的分布。图 5a~d 显示了不同粒径分布的活性炭吸附过程相应的模拟结果, 给出了质量分数密度函数在 0、1 800 和 20 000 s 时的形状分布。例如, 图 5b 中粒径分布为正态分布, 且初始时刻无吸附, 所以其初始分布为 $R-\phi$ 面上的正态分布曲线。在吸附过程中, 甲醛进入活性炭颗粒内, 因此分布变为曲面。各种粒径的活性炭颗粒上的吸附量逐渐逼近平衡吸附量, 且粒径越小, 逼近平衡的速度越快。

从图 5a 和图 5b 可知, 与采用体积平均粒径预测的模拟结果相比, 考虑粒径分布的预测结果中, 粒径较小的颗粒前期吸附速率极快, 在 1 800 s 就已经有少部分细小颗粒达到了吸附平衡状态。在 20 000 s 时, 采用平均粒径预测的结果和考虑粒径分布的预测结果都已达到吸附平衡。然而, 细小颗粒的极快吸附速率会导致吸附前期整体吸附剂的吸附速率较快。这意味着在实际的吸附过程中, 直接使用体积平均粒径进行计算, 忽略粒径分布的影响, 会导致吸附速率被高估, 达到吸附平衡所需时间更短。

图 5c 和图 5d 显示了使用图 4c (75% 大颗粒

25% 小颗粒) 和图 4d (25% 大颗粒 75% 小颗粒) 中粒径分布计算的质量分数密度函数随时间的变化。当吸附剂大部分为粒径较大的颗粒时, 如图 5c 所示, 在 1 800 s 时, 小颗粒就已经达到吸附平衡, 所需时间很短。而在 20 000 s 时, 所有的活性炭颗粒才达到吸附平衡状态, 达到平衡所需时间相差较大。由于在 1 800 s 时小颗粒就达到吸附平衡, 故图 5c 中 1 800 s 时的小颗粒质量分数密度峰值和 20 000 s 时的质量分数密度峰值出现了重合。与图 5c 相比, 图 5d 的预测结果在 1 800 s 时粒径较小颗粒与粒径较大颗粒所含有的体积平均吸附量相差较大, 为 $25 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

4.2 吸附量随时间的变化

图 6 显示了使用不同粒径分布计算的吸附曲线。在吸附初始阶段活性炭吸附甲醛十分迅速, 吸附量呈现出接近垂直的增长趋势, 且 90% 以上的甲醛吸附发生在吸附开始后的 5 000 s 内, 约为达到平衡所需总时间的 1/4。当吸附接近平衡时, 3 条曲线之间出现了较大的差异。吸附量达到 $60 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 后, 吸附速度明显减慢, 最终缓慢达到平衡。出现这一现象的原因是在吸附初期, 球状活性炭表面上拥有大量的可吸附位点, 导致甲醛吸附量快速增加, 吸附速度非常快。随着吸附的进行, 可用的活性吸附位点不断被甲醛分子占据, 吸附速率迅速下降, 最终到达吸附平衡, 且越接

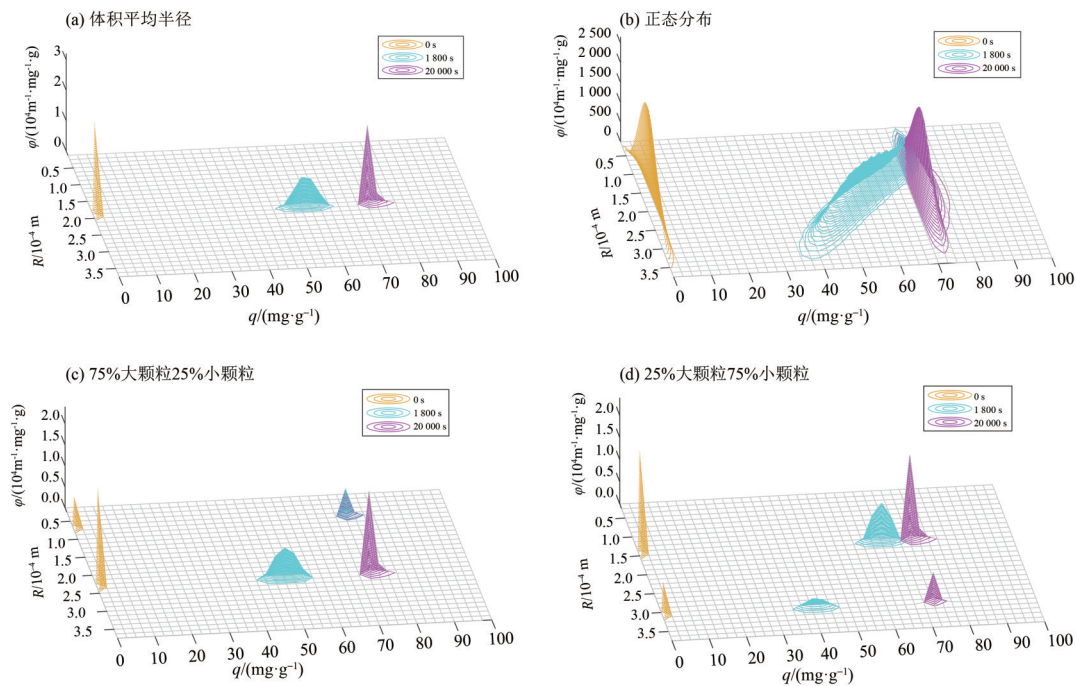


图 5 不同粒径分布的质量分数密度随时间的变化

Fig. 5 Evolution of mass fraction density of different particle-size distributions

近吸附平衡, 速率下降越慢。

从图 6a 可以看到在吸附开始时, 使用平均粒径预测的吸附曲线在吸附前期低于根据粒径分布预测的吸附曲线, 而在接近平衡时会高于根据粒径分布预测的吸附曲线。这说明采用平均粒径计算时, 开始时吸附速率较慢, 在接近平衡时, 吸附速率会快于采用正态分布粒径的预测结果。将 97% 的平衡量(q_e)作为吸附期的终点, 根据模拟结果, 从无吸附量到该终点所需的时间为: 体积平均粒径为 5 461 s, 正态分布粒径为 6 339 s。因此, 如果将具有正态粒径分布的吸附剂(图 4b)视为具有相同体积平均半径的颗粒(图 4a), 则吸附期的持续时间将被低估 13. 9%。

图 6b 中绿色曲线对应图 4c (75% 大颗粒 25%

小颗粒) 的粒径分布, 即当吸附剂样品中大部分为大颗粒时, 其吸附曲线低于根据正态分布粒径预测的曲线, 这是因为图 4c 样本中大颗粒数量较多, 导致整体吸附速率较慢。青蓝色曲线对应图 4d (25% 大颗粒 75% 小颗粒) 的情况, 即当吸附剂样品中大部分为小颗粒时。在这种情况下, 在吸附前期, 其吸附量高于根据正态分布粒径(图 4b)预测的结果。当接近吸附平衡时, 吸附速率显著减慢, 吸附量低于根据正态分布粒径(图 4b)预测的结果。因为在吸附前期, 小颗粒具有较快的吸附速度, 导致前期吸附量较高。但小颗粒体积小, 更快达到吸附平衡。当粒径较小的颗粒达到吸附平衡状态时, 便不会再对整体吸附速率产生影响, 故出现接近平衡时吸附速率显著降低的现象。

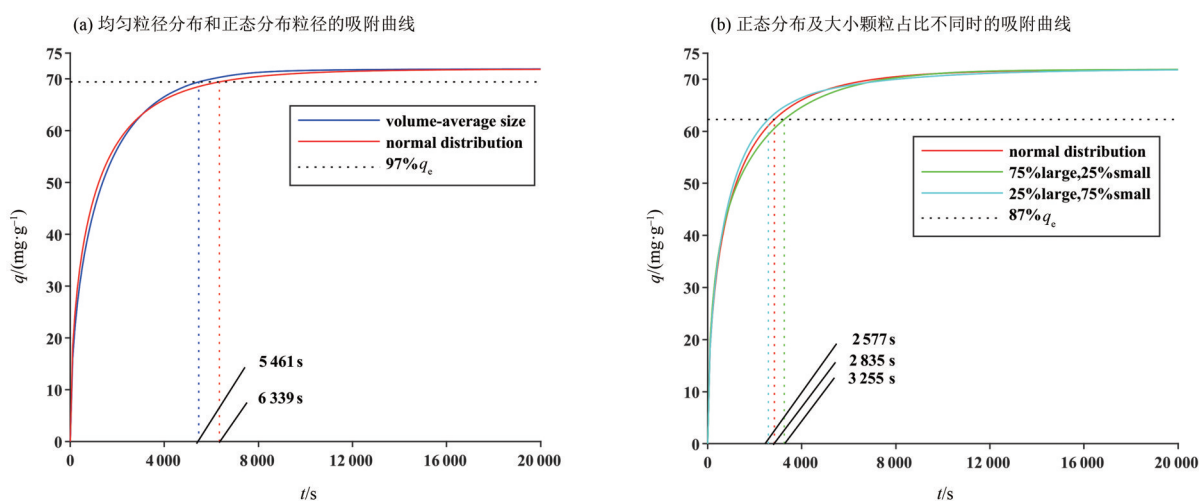


图 6 吸附量随时间的变化

Fig. 6 Change of adsorption amount with time

5 结论

本文基于粒数衡算模型, 建立了考虑粒径分布的吸附过程模型。在本模型的框架下, 对于不同的吸附质和吸附剂组合可以选择合适的吸附动力学模型, 以建立准确的粒数衡算方程中的吸附速率函数。利用粒数衡算方程可以同时考虑不同尺寸吸附剂颗粒上的吸附量变化。通过活性炭吸附甲醛的案例分析, 研究了活性炭的粒径分布对其吸附性能的影响, 通过对比采用粒径分布和体积平均粒径预测的结果, 得到以下结论:

1) 吸附剂粒径分布的影响显著, 基于体积平均粒径预测的吸附量在吸附前期低于考虑粒径分布预测的吸附量, 而在接近平衡时会高于考虑粒

径分布预测的吸附量。

2) 在活性吸附甲醛的案例分析中, 基于体积平均半径预测的吸附剂颗粒达到 97% 平衡吸附量时所需的时间比基于正态分布粒径预测的吸附剂颗粒所需时间低了 13. 9%。

3) 在实际吸附过程的设计中, 忽略吸附剂颗粒的粒径分布, 均匀粒径的假设可能导致吸附阶段持续时间被低估。本文所提出的模型准确性良好, 在提高具有一定粒径分布的吸附剂吸附行为的预测精度方面显示出了良好的潜力。本文出于简化考虑假设吸附过程等温, 同时忽略了湿度等环境条件的影响, 这些未考虑的因素将在未来研究中引入粒数衡算模型加以考虑以进一步提高模型实用性。

参考文献:

- [1] XIA Y T, WANG J L, GU C Q, et al. MnO₂/Al foil decorated air cleaner with self-driven property for the abatement of indoor formaldehyde [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 382: 112872.
- [2] 王文超. 改性活性炭吸附甲醛的研究 [D]. 济南: 山东科技大学, 2006.
- [3] HWANG K S, JUN J H, LEE W K. Fixed-bed adsorption for bulk component system. Non-equilibrium, non-isothermal and non-adiabatic model [J]. *Chemical Engineering Science*, 1995, 50(5): 813-825.
- [4] NOURI M, RAHPAIMA G, NEJAD M M, et al. Computational simulation of CO₂ capture process in a fluidized-bed reactor [J]. *Computers & Chemical Engineering*, 2018, 108: 1-10.
- [5] BEN-MANSOUR R, BASHA M, QASEM N A A. Multicomponent and multi-dimensional modeling and simulation of adsorption-based carbon dioxide separation [J]. *Computers & Chemical Engineering*, 2017, 99: 255-270.
- [6] CHEN S, QIN C, DENG T, et al. Particle-scale modeling of the simultaneous carbonation and sulfation in calcium looping for CO₂ capture [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 252: 117439.
- [7] BERND R M. Effect of particle size and surface area on the adsorption of albumin-bonded bilirubin on activated carbon [J]. *Carbon*, 2010, 48(12): 3607-3615.
- [8] CARTA G, UBIERA A. Particle-size distribution effects in batch adsorption [J]. *Aiche Journal*, 2003, 49(12): 3066-3073.
- [9] ABIR H, SHEINTUCH M. Atomistic calculation of adsorption in activated carbon with pore-size distribution [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, 342(2): 445-454.
- [10] PANG W Y, JIN Z H. Methane absolute adsorption in kerogen nanoporous media with realistic continuous pore size distributions [J]. *Energy & Fuels*, 2020, 34(10): 12158-12172.
- [11] RAMKRISHNA D, SINGH M R. Population balance modeling: Current status and future prospects [J]. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, 2014, 5(1): 123-146.
- [12] MARUF H, SAM P, MARKO H, et al. Simulating product size distribution of an industrial scale VertiMill® using a time-based population balance model [J]. *Minerals Engineering*, 2018, 127: 312-317.
- [13] MA C Y, WANG X Z, ROBERTS K J. Morphological population balance for modeling crystal growth in face directions [J]. *Aiche Journal*, 2008, 54(1): 209-222.
- [14] SHU Y D, LIU J J, ZHANG Y, et al. A multi-stage multi-component transfer rate morphological population balance model for crystallization processes [J]. *Cryst Eng Comm*, 2019, 21(28): 4212-4220.
- [15] AL-GHOUTI M A, DA'ANA D A. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 393: 112383.
- [16] CRANK J. *The mathematics of diffusion* [M]. Oxford: Clarendon Press, 1956.
- [17] VERMEULEN T. Theory for irreversible and constant-pattern solid diffusion [J]. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1953, 45(8): 1664-1670.
- [18] 王海鸿, 刘应书, 李子宜, 等. 活性炭脱除 SO₂ 吸附动力学模型及数值模拟 [J]. *煤炭学报*, 2015, 40(1): 203-211.
- [19] GUNAWAN R, FUSMAN I, BRAATZ R D. High resolution algorithms for multidimensional population balance equations [J]. *Aiche Journal*, 2004, 50(11): 2738-2749.
- [20] QAMAR S, ELSNER M P, ANGELOV I A, et al. A comparative study of high resolution schemes for solving population balances in crystallization [J]. *Computers & Chemical Engineering*, 2006, 30(6/7): 1119-1131.
- [21] van LEER B. Towards the ultimate conservative difference scheme. II. Monotonicity and conservation combined in a second-order scheme [J]. *Journal of Computational Physics*, 1974, 14(4): 361-370.
- [22] Mathworks. MATLAB. R2020b (9.9.0.1467703) [CP/OL]. (2020-08-26) [2021-09-12]. <https://www.mathworks.com>.
- [23] NASRULLAH A, KHAN A S, BHAT A H, et al. Effect of short time ball milling on physicochemical and adsorption performance of activated carbon prepared from mangosteen peel waste [J]. *Renewable Energy*, 2021, 168: 723-733.
- [24] SÁENZ-ALANÍS C A, GARCÍA-REYES R B, SOTO-REGALADO E, et al. Phenol and methylene blue adsorption on heat-treated activated carbon: Characterization, kinetics, and equilibrium studies [J]. *Adsorption Science & Technology*, 2017, 35(9/10): 789-805.
- [25] SHIN S, SONG J. Modeling and simulations of the removal of formaldehyde using silver nano-particles attached to granular activated carbon [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 194: 385-392.