

活性焦脱硫特性及检测方法研究

刘 静,傅月梅

(上海克硫环保科技股份有限公司,上海 201203)

摘 要:为评价活性焦脱硫特性,选取现有活性焦,在微分反应装置上考察烟气组分对吸附硫容的影响及SO₂浓度对吸附量、吸附速度的影响。试验结果表明:烟气组分中SO₂、氧、水蒸汽体积分数增加有利于提高活性焦吸附硫容,而随床层温度的升高,活性焦吸附硫容降低。活性焦吸附符合Bangham吸附速率模型,采用较高SO₂体积分数的模拟试验气体,吸附速度衰减很快,将商用大颗粒活性焦破碎至2~3 mm,在SO₂为10000×10⁻⁶的模拟试验气体工况的条件下吸附,吸附4 h后,其吸附硫容增量小于5%,可将其4 h吸附SO₂量作为活性焦的吸附硫容。

关键词:活性焦;吸附速度;吸附模型;吸附硫容;脱硫

中图分类号:X701.3

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2015)02-0113-04

Desulfurization characteristics and detection methods of activated coke

LIU Jing, FU Yuemei

(Shanghai Clear Environmental Protection Technology Co., Ltd., Shanghai 201203, China)

Abstract: In order to evaluate the desulfurization characteristics of activated coke, the effects of flue gas composition on adsorption capacity and the influence of SO₂ concentration on adsorption and adsorption rate were studied using differential reaction equipments. The results indicated that the adsorption capacity of activated coke increased with the rise of SO₂, O₂ water vapor volume fraction in flue dust, while bed temperature rise reduced the adsorption capacity. The adsorption of activated coke obeyed the model of Bangham adsorption rate. The adsorption velocity dropped very quickly when the volume rate of SO₂ was higher. So the commercial activated coke with large granular was crushed to 2 mm to 3 mm. The volume rate of SO₂ was set to 10000×10⁻⁶ in the simulation experiment, the increment of adsorption capacity was below 5% after 4 hours. A four-hour SO₂ adsorption could be considered as the adsorption capacity of activated coke.

Key words: activated coke; adsorption rate; adsorption model; adsorption capacity; desulfuration

0 引 言

活性焦脱硫技术^[1-3]是一种可资源化的烟气脱硫技术,用于烟气净化的突出优点是可同时去除SO_x(SO₂及SO₃)、NO_x、煤粉尘、汞及二噁英类等,已应用于烧结厂、火力发电厂、冶炼炉窑、化工生产装置等工业设施上。脱硫剂活性焦脱硫性能^[4-6]直接影响净化脱硫效率和运行成本,通常活性焦的消耗占烟气净化总成本50%以上,因此合理评价活性焦的脱硫性能具有重要的意义。通常评价脱硫剂好坏的主要指标有生产成本、脱硫性能和使用寿命。

活性焦主要以煤为原料生产,生产成本受原料价格、生产工艺和收率决定,降低成本是活性焦研究开发的重点。活性焦脱硫性能由制备原料、活性焦的微孔结构、表面性质以及生产工艺等因素决定^[7-9],通常采用脱硫值表示。笔者通过分析活性焦脱硫特性,给出了活性焦脱硫性能的检测方法,供活性焦生产和使用单位参考。

1 试验条件

1.1 试验样品

试验原料为采购某公司生产的活性焦,其物化

收稿日期:2014-12-15;责任编辑:孙淑君 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2015.02.026

基金项目:国家高技术研究发展计划(863计划)资助项目(2011AA060803)

作者简介:刘 静(1964—),男,四川乐至人,高级工程师,硕士,从事烟气净化技术及资源化利用技术的研究。E-mail:liuj34863@163.com

引用格式:刘 静,傅月梅.活性焦脱硫特性及检测方法研究[J].洁净煤技术,2015,21(2):113-116.

LIU Jing, FU Yuemei. Desulfurization characteristics and detection methods of activated coke[J]. Clean Coal Technology, 2015, 21(2): 113-116.

性质为:比表面积 $265.6\text{ m}^2/\text{g}$,微孔体积 $0.1014\text{ cm}^3/\text{g}$,总孔体积 $0.1337\text{ cm}^3/\text{g}$,平均孔径 2.01 nm 。

1.2 试验仪器及装置

试验装置流程如图 1 所示,试验气体采用配制模拟烟气组分,水蒸汽含量通过调节水浴温度来控制,装置出口 SO_2 体积分数用红外在线分析仪进行测定,反应器温度用热电偶测量,进行实时监控。

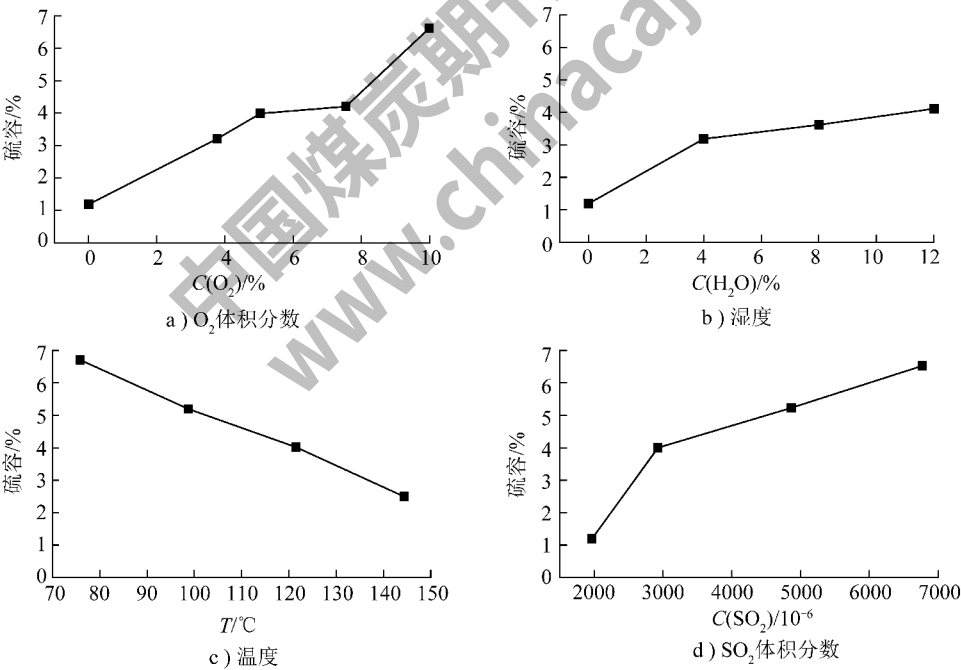
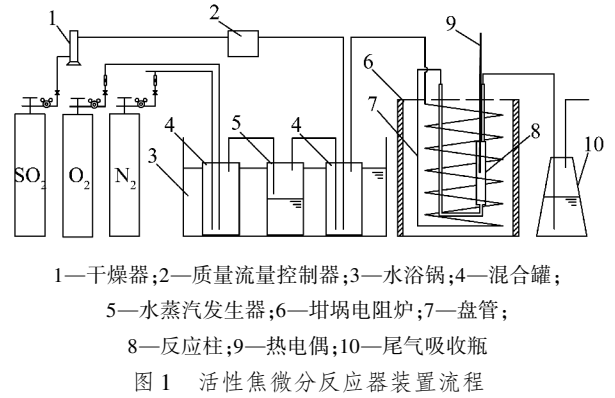


图 2 烟气特性对活性焦硫容的影响

从图 3 可以看出,活性焦的平衡吸附量与试验气体的 SO_2 体积分数呈正相关, SO_2 体积分数越大,平衡吸附量越大。烟气流量流速对活性焦平衡吸附硫容的影响则相反,速度越高,平衡吸附量越小,可以认为活性焦吸附时,活性焦内部微孔都能发挥作用,流速高时部分被吸附气体不能有效到达内部微孔,使平衡吸附量减少,活性焦脱硫吸

2 试验结果与分析

2.1 烟气组分对活性焦吸附硫容的影响

将活性焦破碎至 $0.2\sim0.3\text{ mm}$,反应器规格为 $\phi 18\text{ mm}\times 450\text{ mm}$,通过模拟配制试验气体,在相同的气体流速条件下,进行 2 h 的吸附试验,结果如图 2 所示。由图 2 可知,在相同的气体流速下,气体中的 SO_2 、 O_2 、 H_2O 体积分数的增加有利于提高活性焦的吸附硫容,而随着吸附床层温度的增加活性焦吸附硫容减少。

2.2 活性焦吸附脱硫试验

由图 2 可知,烟气中的氧、水对活性焦的吸附量有影响,但其在烟气中含量变化较小。在烟气温度 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $10\%\text{ H}_2\text{O}$ 、 $10\%\text{ O}_2$ 和相同填装量的情况下,考察在不同 SO_2 体积分数和烟气流量条件下,活性焦的吸附硫容及吸附速度此处反应器规格为 $\phi 54\text{ mm}\times 450\text{ mm}$ 。不同烟气流速和体积分数情况下,活性焦的吸附硫容和吸附速度如图 3 所示。

附是内扩散控制过程。活性焦吸附速度则是一个衰减的过程, SO_2 体积分数越高,衰减越快,但逐步趋向一致,这是由于活性焦有效吸附空间被逐步占据,体积分数越高,有效吸附空间占据速度、吸附速度衰减越快,这与 Bangham 吸附速率模型符合较好,可以推算活性焦的平衡吸附量,即饱和硫容。

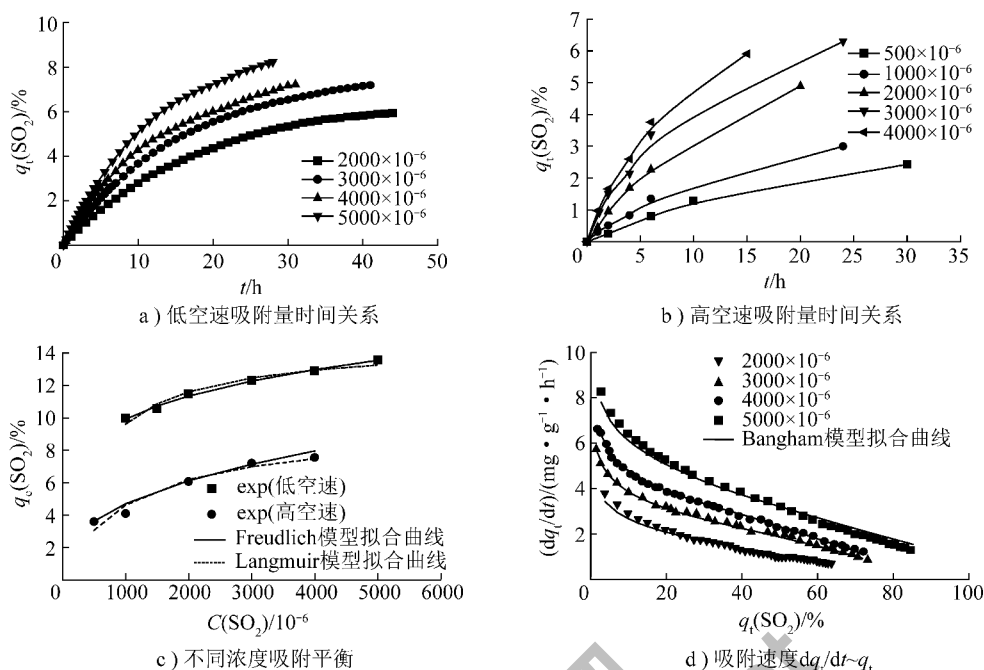


图3 不同烟气流速、体积分数的活性焦吸附硫容和吸附速度

2.3 活性焦吸附模型

活性焦吸附量的影响因素很多,通常所测量的活性焦的吸附硫容^[10-12]是活性焦的穿透硫容。根据试验中活性焦吸附量的变化,通过吸附模型^[13]求平衡吸附量的方法判断活性焦平衡吸附量与操作条件的关系。

在吸附脱硫过程中,活性焦吸附量随时间而变化,活性焦吸附量 q_t 定义为

$$q_t(\text{SO}_2) = \frac{\Delta n(\text{SO}_2) M(\text{SO}_2)}{m_{\text{AC}}} = \frac{M(\text{SO}_2)}{m_{\text{AC}}} \frac{PV_{\text{total}}}{RT}$$

$$\frac{64}{22.4} [y_{\text{in}}(\text{SO}_2)t - \int_0^t y_{\text{out}}(\text{SO}_2)dt] \quad (1)$$

式中, $q_t(\text{SO}_2)$ 为单位质量活性焦吸附 SO₂ 量, g/g; $\Delta n(\text{SO}_2)$ 为吸附 SO₂ 摩尔量, mol; $M(\text{SO}_2)$ 为 SO₂ 分子质量, g/mol; m_{AC} 为活性焦样品质量, kg; P 为吸附压力, Pa; V_{total} 为累积体积流量, m³; R 为比例常数, 8.314 J/(mol · K); T 为反应温度, K; $y_{\text{in}}(\text{SO}_2)$ 为进口 SO₂ 体积分数, 10⁻⁶; $y_{\text{out}}(\text{SO}_2)$ 为出口 SO₂ 体积分数, 10⁻⁶; t 为吸附时间, h; 64 为 SO₂ 摩尔分子质量; 22.4 为单位体积 SO₂ 的摩尔量。

SO₂ 平衡吸附量有 2 种求法: 第 1 种是将吸附速度 dq_t/dt 与 q_t 作图并进行非线性拟合, 取 $dq_t/dt=0$ 对应的 q_t 作为平衡吸附量; 第 2 种方法为用含平衡吸附量 q_e 的表观吸附速率模型的积分式拟合试验结果以确定 q_e 。

表观吸附速率模型^[14]在描述吸附过程中广泛应用, 常用的模型包括 Bangham 模型、Elovich 模型、准一级速率模型和准二级模型, 其中 Bangham 模型在描述 SO₂ 在活性焦上的吸附过程取得了良好的效果并得以应用, 因此本文采用该模型描述吸附过程。Bangham 吸附速率公式为

$$q_t(\text{SO}_2) = q_e(\text{SO}_2)(1 - e^{-kt^n}) \quad (2)$$

式中, $q_e(\text{SO}_2)$ 为活性焦平衡吸附量, g/g; k 为 Bangham 模型常数; n 为 Bangham 参数。

3 活性焦硫容检测的探讨

活性焦脱硫性能评价采用测量吸附硫容, 通常是测量穿透硫容^[15], 而不是饱和硫容, 穿透点, 试验装填活性焦量、烟气条件和操作气速选取的不同直接导致测量结果不同。在脱硫装置设计与运行过程^[16]中, 活性焦硫容应该在满足净化指标要求的情况下, 吸附脱硫塔排出的活性焦的含硫量(即硫容)应尽量大, 同时吸附速度尽量快, 传质区小, 才能够充分利用床层, 因此活性焦脱硫性能的测量应该是在一定操作条件下活性焦吸附一定时间的硫容。

如果直接对大颗粒活性焦采用穿透曲线法测定硫容, 由于吸附脱硫是由内扩散控制, 需要很长时间才能接近活性焦的硫容; 同时由于吸附波的关系, 试验吸附床应有一定的深度, 导致接触活性焦的气体组分不同, 出现装填量影响吸附硫容的情况^[6]。因

此采用破碎到一定程度的大颗粒活性焦消除内扩散的影响;采用较高的 SO₂ 体积分数模拟烟气,用微分反应器进行试验测试,将直径 9 mm 的大颗粒活性焦,破碎为 2~3 mm,SO₂ 体积分数为 10000×10⁻⁶,气体流速为 3 m/s,测定结果见表 1。

表 1 活性焦吸附硫容

吸附时间/h	吸附硫容/%	吸附增量/%
1	5.02	—
2	8.07	60.76
3	9.98	23.67
4	11.05	10.72
5	11.52	4.25

由表 1 可知,采用破碎颗粒在较高的气速和体积分数条件下,活性焦的吸附硫容能够实现快速饱和,4 h 后吸附增量快速降低,单位时间吸附增量不到 5%,对工程应用价值不大。

4 结 论

1)性焦的吸附硫容受多种条件影响,气体中的 SO₂、O₂、H₂O 体积分数的增加有利于提高活性焦的吸附硫容,而随着吸附床层的温度增加,活性焦吸附硫容减少。

2)活性焦吸附速度是一个衰减的过程,吸附速度与 Bangham 吸附速率模型拟合较好,可以推算活性焦的平衡吸附量。

3)活性焦吸附过程受内扩散控制,通常很难达到饱和,评价活性焦的吸附硫容,可以采用将大颗粒活性焦破碎 2~3 mm,在较高气速和 SO₂ 体积分数高的条件下进行 4 h 的吸附试验,将其 4 h 吸附 SO₂ 量作为活性焦的吸附硫容。此检测方法可快速评价活性焦的脱硫性能。

参考文献:

[1] 步学朋,徐振刚,李文华,等.中国活性焦烟气净化研究分析[J].洁净煤技术,2010,16(2):67-71.

[2] 尹正明,李紫龙,史旭.活性焦脱硫技术应用现状与技术经济性分析[J].中国资源综合利用,2011,29(8):31-34.

[3] 翟尚鹏,刘静,杨三可,等.活性焦烟气净化技术及其在我国的应用前景[J].化工环保,2006,26(3):204-208.

[4] 王岭,张文辉,梁大明.对活性炭测量标准“饱和硫容量的测定”改进的探讨[J].炭素,2000(2):29-31.

[5] 张文辉,孙仲超,王玲,等.烟气脱硫用活性焦性能分析研究[C]//第20届炭石墨材料学术会论文集.哈尔滨:中国电工技术学会,2006:329-332.

[6] 张香兰,徐德平.活性焦半焦的制备:性能与烟气脱硫机理[M].北京:化学工业出版社,2012:50-55.

[7] 张月,袁斌,阎维平,等.活性炭烟气脱硫效率影响因素的实验研究[J].锅炉制造,2006(1):28-32.

[8] 高继贤,刘静,翟尚鹏,等.活性焦(炭)干法烟气净化技术的应用进展[J].化工进展,2011,30(5):1097-1105.

[9] 孙仲超,张文辉,李雪飞,等.活性焦在烟气脱硫中的应用[C]//中国环境科学学术年会论文集.苏州:中国环境科学学会,2006:2578-2581.

[10] 张文辉,刘静.干法烟气脱硫技术:活性焦烟气脱硫技术[C]//第三届全国脱硫工程技术研讨会论文集.北京:中国环境保护产业协会,2004:218-223.

[11] Tsuji K,Shiraishi I. Combined desulfurization,denitrification and reduction of air toxics using activated coke;2 process applications and performance of activated coke[J].Fuel,1997,76(6):555-560.

[12] 刘静,翟尚鹏,岑祖望,等.活性焦吸附法硫酸尾气脱硫装置的设计与运行[J].硫酸工业,2010(3):28-31.

[13] 冯治宇,金应培.活性炭吸附法脱除烟气中 SO₂ 的实验研究[J].环境保护科学,1994,20(4):37-39.

[14] 高继贤,王铁峰,王光羽,等.烟气水蒸汽含量对变温吸附烟气脱硫过程的影响[J].过程工程学报,2009(1):18-22.

[15] 解炜,梁大明,孙仲超,等.活性焦联合脱硫脱硝技术及其在我国的适用性分析[J].煤炭加工与综合利用,2010(3):34-38.

[16] 杨波.活性炭在太钢 450 烧结烟气脱硫脱硝工程中的应用及展望[J].科学之友,2011(15):10-11.

(上接第 112 页)

含硫组分释放规律的实验研究[J].中国电机工程学报,2011(14):24-31.

[10] 崔馨,于钟丹,崔红,等.浅谈石灰石-石膏湿法 FGD 技术的吸收系统[J].科技与企业,2014(1):274.

[11] 蒋毅,王娟芸,陈君和,等.可循环利用的固体氧化剂两相氧化偶联合成 2'-氨基-2'-羟基-1,1'-联苯的研究[J].化学学报,2007(17):1925-1928.

[12] 张虎,俘会玲,王晋元,等.用 KMnO₄ 调质钙基吸收剂从燃煤烟气同时脱硫脱硝[J].化工学报,2007,58(7):1810-1815.

[13] Gao Xiang,Luo hongyang,Liu Mi. Desulfurization characteristic of calcium-based sorbent during activation process[J].Journal of Chemical Engineering of Japan,2001,34(11):1114-1119.

[14] 何宏舟.CFB 锅炉洁净燃烧福建无烟煤的理论试验研究[D].杭州:浙江大学,2005.

[15] Zhao Yi,Xu Peiyao,Wang Lidong. Simultaneous removal of SO₂ and NO by highly reactiveabsorbent containing calcium hypochlorite[J].Environmental Progress,2008(27):460-468.

[16] 韩斌杰.复合钙基吸收剂脱除硫硝汞烟气污染物试验研究[D].杭州:浙江大学,2012.