

吸附 NH_3 的活性焦脱除 SO_2 的实验研究

吴 涛, 郭 治, 梁大明, 孙仲超, 李兰廷

(煤炭科学研究总院 北京煤化工分院, 北京 100013)

摘要: 对新鲜活性焦和吸附有 NH_3 的活性焦脱除不同气氛中的 SO_2 进行了实验研究。结果表明, 当烟气中不含有 H_2O 和 O_2 时, SO_2 在新鲜活性焦表面的脱除主要是物理吸附。活性焦吸附 NH_3 后, 增加了焦表面的碱性, 提高了活性焦对 SO_2 的吸附能力。当烟气中含有 H_2O 和 O_2 时, SO_2 在新鲜活性焦表面的脱除包括吸附和表面反应。 NH_3 吸附在焦表面, 不仅与硫酸反应, 而且焦表面碱性的增加对 SO_2 的脱除有很大的促进作用。对活性焦样品 X 射线光电子能谱分析发现, NH_3 吸附在焦表面产生了含 N 官能团, 此官能团增加了活性焦表面的碱性, 对 SO_2 的吸附及氧化具有促进作用。

关键词: 活性焦; 脱硫; 吸附 NH_3

中图分类号: TQ424.1

文献标识码: A

文章编号: 1006-6772(2010)03-0077-04

作为大气主要污染物的 SO_2 和 NO_x 排放呈增加趋势, 它们导致的酸雨危害巨大。大气污染所造成的损失每年约占中国 GDP 的 2% ~ 3% 之间。燃煤发电厂是大气中 SO_2 的主要来源, 降低电厂 SO_2 排放量, 对控制大气污染具有重要的意义。

活性焦具有发达的比表面积与孔结构、丰富的表面基团和可再生性, 是一种优良的脱硫吸附剂。在燃煤电厂中, 活性焦烟气净化已经得到广泛的研究和应用^[1]。

从 20 世纪 60 年代开始德国和日本就进行活性焦烟气脱硫技术的研究和开发, 90 年代开发出移动床活性焦脱硫脱硝设备, 用于 SO_2 和 NO_x 的联合脱除。中国 90 年代初开始根据国情开发活性焦烟气脱硫技术, 联合脱硫脱硝目前处于实验室研究阶段。活性焦联合脱硫脱硝工艺一般采用两段吸附

塔, 烟气先水平通过吸附塔的第 1 段, SO_2 在此被脱除, 然后进入第 2 段, NO_x 与喷入的氨反应被脱除。活性焦在立式吸附塔内靠重力从第 2 段下降至第 1 段, 活性焦先脱除 NO 后脱除 SO_2 。由此可见, 活性焦脱除 NO 的过程中, 会吸附部分 NH_3 , 继而移至脱硫吸附塔中进行 SO_2 脱除。主要进行吸附有 NH_3 的活性焦脱除 SO_2 的实验研究, 考察活性焦吸附 NH_3 后对 SO_2 脱除的影响。

1 实验部分

1.1 实验样品

实验所用活性焦样品由太西无烟煤制得, 其孔结构参数见表 1, 活性焦样品具有较发达的孔隙结构, 绝大多数是微孔结构, 微孔面积约占总孔面积的 95%。

表 1 活性焦样品孔结构参数

大孔孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	中孔孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	微孔孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	总孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	大孔面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	中孔面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	微孔面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	总面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
411.43	0.2451	0.0259	0.1416	0.4126	1.265	19.102	391.06

收稿日期: 2010-03-17

基金项目: 国家 973 课题: 煤基吸附剂脱除污染物的机理研究(2006CB200302); 国家 863 课题: 煤基吸附剂联合脱硫脱硝新工艺开发(2008AA05Z301)

作者简介: 吴涛(1983—), 女, 山西榆次人, 硕士研究生, 现在煤炭科学研究总院从事煤基炭材料研究工作。Tel: 010-84262967

1.2 实验装置及方法

实验装置如图1所示,实验系统由微型反应器、加热温控系统、模拟烟气配气系统和尾气检测系统组成。

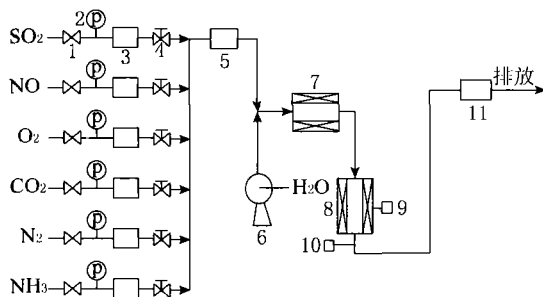


图1 微反装置示意

- 1—压力调节阀;2—压力表;3—质量流量计;
4—截止阀;5—气体混合器;6—微量泵;
7—汽化器;8—反应器;9—温控仪;
10—反应温度显示仪;11—质谱仪

以直径1 cm 高20 cm 的石英玻璃管作为反应器,模拟烟气由SO₂、O₂、CO₂等瓶气通过质量流量计准确定量,进入混合器中混合均匀,再与由微量注射泵计量的通入汽化器汽化的水蒸气混合进入反应器。反应温度由温控仪自动控制。气体中的SO₂、O₂、CO₂、H₂O 等成分的浓度用德国 IPI 公司的GMA200 型质谱仪连续取样检测。

实验将体积分数为1000 × 10⁻⁶ NH₃,平衡气为N₂的气体通入新鲜活性焦,当尾气中NH₃浓度达到稳定后停止,此时活性焦吸附有NH₃。

将不同组分和配比的气体见表2,通入新鲜活性焦或吸附有NH₃的活性焦。考察气氛中无H₂O和O₂时,新鲜活性焦和吸附有NH₃的活性焦脱除SO₂的实验,以及气氛中同时存在H₂O和O₂时,新鲜活性焦和吸附有NH₃的活性焦脱除SO₂的实验。

表2 烟气组分及含量

实验	SO ₂ 体积 分数(×10 ⁻⁶)/%	O ₂ 体积 分数/%	CO ₂ 体积 分数/%	H ₂ O 体积 分数/%	N ₂ 体积 分数/%	NH ₃ 体积 分数(×10 ⁻⁶)/%
1	1000	—	—	—	平衡	—
2	1000	—	—	—	平衡	1000
3	1000	—	—	—	平衡	1000
4	1000	6	8	10	平衡	—
5	1000	6	8	10	平衡	1000

实验条件:反应温度控制在150℃,装填活性焦为0.905 g,烟气总流量为150 mL/min。

1.3 数据处理方法

(1) 脱除率

SO₂的脱除率表示为X计算方法如下:

$$X = (1 - C_i/C_o) \times 100$$

X——SO₂的脱除率,%;

C_o——原料混合气中SO₂的体积分数,10⁻⁶;

C_i——第i采样时间对应的尾气中SO₂的体积分数,10⁻⁶;

(2) 吸附量

活性焦吸附SO₂和NH₃的能力用吸附量来表示,分别表示为Q_{SO₂}、Q_{NH₃}。计算方法如下:

$$Q = [C_o \times V \times \sum_{i=1}^n T_i - \sum_{i=1}^n C_i \times V \times T_i] \times 10^6 / 22.4 / m$$

Q——SO₂或NH₃在活性焦上的吸附量,mmol/g;

C_o——原料混合气中SO₂或NH₃的体积浓度,10⁻⁶;

C_i——第i采样时间对应的尾气中SO₂或NH₃的体积浓度,10⁻⁶;

T_i——第i采样时间,min;

V——混合气体标态下的体积流量,mL/min;

n——吸附达到饱和时或规定时间内的采样次数。

m——活性焦装填量,g。

2 结果与讨论

当烟气中不含有O₂和H₂O时,用新鲜活性焦和吸附NH₃的活性焦脱除SO₂的对比曲线如图2所示。

由图2可得,在SO₂的脱除初期,吸附NH₃的活性焦脱除效率较新鲜活性焦脱除效率要高,在40 min以后,2条脱除曲线趋于重合。新鲜的活性

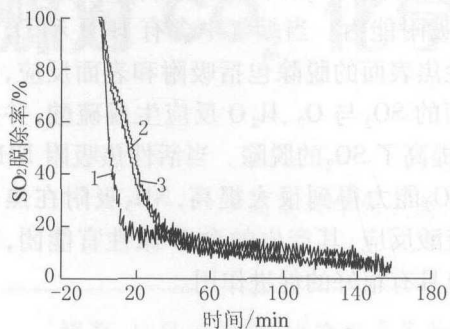


图2 新鲜活性焦和吸附 NH_3 的活性焦在无 H_2O 和 O_2 的气氛下脱除 SO_2 的曲线

1—新鲜活性焦;2—吸附 0.553 mmol/g NH_3 的活性焦;
3—吸附 1.242 mmol/g NH_3 的活性焦

焦吸附 SO_2 主要发生的是物理吸附,穿透较快, SO_2 的脱除率降至 20% 的时间为 18 min。用吸附 NH_3 的活性焦吸附 SO_2 时, SO_2 的吸附率降至 20% 的时间为 40 min,明显比新鲜活性焦要长。活性焦吸附 NH_3 后,提高了对 SO_2 的吸附能力。随着活性位被占据,40 min 后吸附 NH_3 的焦与未吸附 NH_3 的焦脱除 SO_2 曲线表现出相同的趋势,此时 SO_2 在活性焦表面的吸附主要属于物理吸附。由于烟气中不存在 H_2O 和 O_2 ,吸附在焦表面的 SO_2 未能形成硫酸并空出活性位,因而 SO_2 的吸附量不大。

当烟气中同时含有 O_2 、 H_2O 和 SO_2 时,用新鲜活性焦和吸附 NH_3 的活性焦脱除 SO_2 的曲线如图 3 所示。

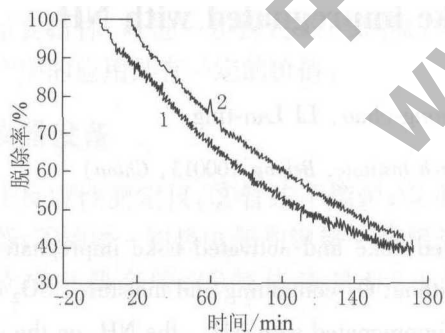


图3 新鲜活性焦和吸附 NH_3 的活性焦在有 O_2 和 H_2O 的气氛下脱除 SO_2 的曲线

1—新鲜活性焦;2—吸附 NH_3 的活性焦

当活性焦吸附 NH_3 后,其百分之百脱除 SO_2 的时间明显长于新鲜活性焦,提高了 SO_2 的脱除量。一些学者^[2-4]用 NH_3 活化活性炭纤维对活化后的炭表面化学性质进行分析,认为炭表面官能团与 NH_3 结合,引入了含 N 碱性官能团,形成具有相当大离

吸附 NH_3 的活性焦脱除 SO_2 的实验研究

子交换能力的碱性炭表面,增加了 SO_2 的脱除能力。此外,烟气中有 H_2O 和 O_2 存在的条件下, SO_2 吸附在焦表面形成硫酸并与吸附态的 NH_3 反应生成铵盐,也促进了 SO_2 的脱除。

将图 2 与图 3 中 5 种不同条件下, SO_2 吸附量进行对比见图 4。

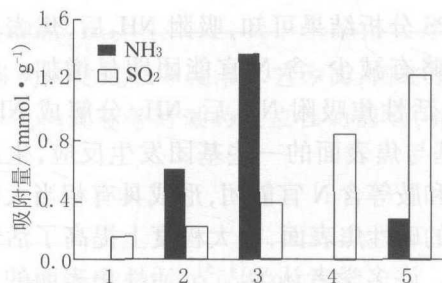


图4 不同条件下活性焦吸附 NH_3 和 SO_2 量

1—新鲜活性焦/烟气无 H_2O 和 O_2 ;
2,3—吸附 NH_3 活性焦/烟气无 H_2O 和 O_2 ;
4—新鲜活性焦/烟气有 H_2O 和 O_2 ;
5—吸附 NH_3 活性焦/烟气有 H_2O 和 O_2 。

烟气无 H_2O 和 O_2 时, SO_2 在新鲜活性焦表面上主要进行物理吸附,吸附量小。当活性焦吸附 NH_3 后对 SO_2 的吸附具有促进作用,但随着活性焦吸附 NH_3 的增加, SO_2 的吸附量不同程度增加。当烟气中有 H_2O 和 O_2 时, SO_2 在活性焦表面发生吸附与表面反应,烟气中的 O_2 和 H_2O 与 SO_2 反应生成硫酸进而空出活性位,使得 SO_2 在焦表面继续吸附,吸附量较大。当活性焦吸附 NH_3 后,显著促进了 SO_2 的脱除,此时 SO_2 吸附量最大。

烟气中无 H_2O 和 O_2 时,活性焦吸附 NH_3 的量明显高于 SO_2 ,并且随着 NH_3 吸附量的增加,活性焦吸附 SO_2 并未同等程度增加。这是因为, NH_3 吸附到活性焦表面,只有部分 NH_3 与焦表面的官能团结合,增加焦表面碱性,促进对 SO_2 的吸附能力。

烟气中有 H_2O 和 O_2 时,相对于新鲜活性焦,其对 SO_2 的吸附量有较大的提高。由此可见,烟气中有 O_2 和 H_2O 时, SO_2 不仅与吸附在活性焦表面的 NH_3 发生反应被脱除,更主要的是,吸附在焦表面的 NH_3 促进了 SO_2 与 O_2 和 H_2O 发生反应,从而大大提高了 SO_2 的脱除量。

活性焦脱除 SO_2 的能力不仅取决于其物理特性,同时也取决于它的表面化学特性,尤其是表面的含氧及含氮等碱性官能团。对新鲜活性焦与吸附 NH_3 的焦进行了 X 射线光电能谱分析(XPS)见

表3。

表3 XPS 表面元素分析结果

样品	表面元素组成/%				
	C	O	N	O/C	N/C
新鲜活性焦	79.43	19.76	0.81	25	1
吸附 NH ₃ 的焦	80.35	18.28	1.37	23	2

由 XPS 分析结果可知,吸附 NH₃ 后,焦表面含氧官能团略有减少,含 N 官能团明显增加。文献[1]表明,活性焦吸附 NH₃ 后,NH₃ 分解成 NH₂ 或 NH 自由基与焦表面的一些基团发生反应,生成氨基化合物和胺等含 N 官能团,形成具有相当大离子交换能力的碱性焦表面,很大程度上提高了活性焦脱硫性能。许多学者认为^[4-5],活性焦表面的含 N 官能团对活性焦脱硫具有很好的促进作用,是活性焦脱硫过程的活性位。

由此可以推断,活性焦吸附 NH₃ 后,增加了焦表面的脱硫活性位,促进了 SO₂ 的吸附。在有 O₂ 和 H₂O 的存在下,活性焦表面的 NH₃ 不仅仅与 SO₂ 反应,而且其产生的含 N 官能团促进了 SO₂ 在活性焦表面的吸附及氧化,并转化成硫酸。

3 结 论

由以上分析可得,当烟气中不含有 H₂O 和 O₂ 时,SO₂ 在活性焦脱表面的脱除主要是物理吸附。

当活性焦吸附 NH₃ 后,增加了焦表面碱性,提高了对 SO₂ 的吸附能力。当烟气中含有 H₂O 和 O₂ 时,SO₂ 在活性焦表面的脱除包括吸附和表面反应,吸附在焦表面的 SO₂ 与 O₂、H₂O 反应生成硫酸,并空出活性位,提高了 SO₂ 的脱除。当活性焦吸附 NH₃ 后,其脱除 SO₂ 能力得到很大提高,NH₃ 吸附在焦表面不仅与硫酸反应,其产生的含 N 碱性官能团,对活性焦脱硫具有很好的促进作用。

参考文献:

- [1] 张方炜. 烟气活性焦干法脱硫工艺及其在电厂中的应用[J]. 电力勘探设计, 2009,3(6):34-41
- [2] Mangun CL, Debar JA, Economy J. Adsorption of sulfur dioxide on ammonia-treated activated carbon fibers[J]. Carbon, 2001,39:1689-1696.
- [3] Vinke P, Van Der Ejik M, Verbree E, ect. Modification of the surfaces of a gas-activated carbon and a chemically activated carbon with nitric acid, hypochlorite, and ammonia[J]. Carbon, 1994,32(4):675-686.
- [4] Li KX, Ling LC, Lu CX, ect. Catalytic removal of SO₂ over ammonia-actibated carbon libers[J]. Carbon, 2001,39:1803-1808.
- [5] LusiXu, JiaGuo, FengJin, ect. Removal of SO₂ from O₂-containing flue gas by activated carbon fiber (ACF) impregnated with NH₃[J]. Chemosphere, 2006,62:823-826.

Study of removal of SO₂ by activated coke impregnated with NH₃

WU Tao, GUO Zhi, LIANG Da-ming, SUN Zhong-chao, LI Lan-ting

(Beijing Research Institute of Coal Chemistry, China Coal Research Institute, Beijing 100013, China)

Abstract: Adsorption of SO₂ from different containing gas by activated coke and activated coke impregnated with NH₃ was studied. Experimental results show that when the flue gas without O₂-containing and moisture, SO₂ removal in the activated coke is physical adsorption. The activated coke is impregnated with NH₃, the NH₃ on the surface of coke react with SO₂, and improve the removal of SO₂. When the flue gas with O₂-containing and moisture, the activated coke removal of SO₂ is the physical and reaction. The activated coke is impregnated with NH₃ can promote the removal of SO₂ significantly. Through X-ray photoelectron spectrometer find that the nitrogen-containing functional groups increase on the surface of activated coke impregnated with NH₃. These functional groups advance the adsorption and oxidation of SO₂.

Key words: activated coke; desulfurization; adsorb NH₃