

文章编号 : 0253-2409(2005)04-0465-05

流化床快速制不定形活性焦脱除烟气中 SO₂ 的研究

牛秀丽^{1,2}, 房倚天¹, 张永奇¹, 王 洋¹

(1. 中国科学院山西煤炭化学研究所, 山西 太原 030001; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要: 利用大型流化床制得了适用于脱除烟道气中二氧化硫的不定形活性焦 AC-A, 并对其进行了特性分析, 在固定床上考察了不同条件下脱除 SO₂ 的性能。与硫容相近的商业活性焦 AC-B 的脱硫性能对比, 发现其脱硫性能较好。实验结果表明, 在烟气中的二氧化硫的体积分数为 0.05% ~ 0.12%, 反应温度为 80 °C ~ 100 °C, 空速 (GHSV) 为 1 200 h⁻¹, O₂ 的体积分数为 6%, 水蒸气为 10% 的情况下, 活性焦 AC-A 保持 SO₂ 脱除率在 90% 以上达 5 h。再生循环脱硫实验表明, 活性焦 AC-A 具有良好的再生脱硫活性。

关键词: 活性焦; 脱硫; 再生; 流化床

中图分类号: X511 文献标识码: A

SO₂ 向大气的直接排放, 严重污染了环境, 给人类健康带来严重危害, 因此控制 SO₂ 排放已成为研究者广泛关注的问题^[1~4]。活性焦脱除二氧化硫是以物理-化学吸附原理为基础的干法脱硫工艺。该工艺具有吸附转化速率高、再生消耗低、过程省水、可以回收元素硫或其他产品等优点。传统的活性炭(焦)制备方法是原煤粉碎、干燥、浸泡烘干、炭化、与粘结剂混合、成型、再炭化、活化等, 工艺复杂而且制得的活性焦价格比较高。为了进一步简化工艺、降低成本, 张守玉等^[5]在小型流化床上制取了不定形活性焦, 并验证了其脱硫性能。本研究是在此基础上采用大型流化床反应器 (φ1 000 mm) 制取活性焦, 对其进行脱硫性能评价及再生实验。

1 实验

1.1 活性焦样品的制备 实验使用的活性焦样品是由 φ1 000 mm 大型流化床气化炉制得。先将粒径 0 ~ 30 mm 的彬县煤破碎、筛分至 0 ~ 6 mm 备用, 流化床气化炉进行烘炉升温, 待气化炉升至 900 °C ~ 950 °C, 开启空气/蒸气鼓风系统和进煤系统建立流化床层, 同时调节空气/蒸气量, 控制温度在 900 °C ~ 950 °C, 待物料在炉内停留约 30 min 后排出床料, 即得到不定形活性焦, 称为活性焦 AC-A。为了进行脱硫性能对比实验, 采用新华化工厂商业活性焦 AC-B 作为对比焦样, 两种活性焦样品的特性见表 1 和表 2。

表 1 活性焦工业分析和元素分析

Table 1 Properties analyses of active cokes

Sample	Proximate analysis <i>w_{ad}</i> / %			Ultimate analysis <i>w_{ad}</i> / %				
	M	A	V	S	C	H	N	O
AC-A	3.59	20.30	3.37	0.30	72.88	1.85	0.50	0.58
AC-B	3.00	13.70	3.76	0.89	78.18	1.15	0.76	2.32

表 2 活性焦的基本参数

Table 2 Basic parameters of the AC-A and AC-B

Sample	S _{BET}	S _{mic}	V _{mic}	S _{cap}	A _{ben}
	A/(m ² ·g ⁻¹)	A/(m ² ·g ⁻¹)	v/(cm ³ ·g ⁻¹)	w/10 ⁻³	m/(mmol·g ⁻¹)
AC-A	209	155	0.06	70	0.054
AC-B	324	222	0.09	66	0.032

S_{BET}—BET surface area; S_{mic}—micropore area;

V_{mic}—micropore volum; S_{cap}—saturated sulphur capacity;

A_{ben}—absorption value of benzoic acid.

1.2 实验方法 活性焦 AC-A 和 AC-B 脱硫性能评价实验在恒温固定床反应器上进行, 装置见文献 [6]。反应器内径 2.1 cm, 长 56 cm。模拟烟道气由各种气体配比组成, 由微量调节阀和转子流量计调节 SO₂、O₂ 和 N₂ 流量, 双柱塞微量泵连续注入产生定量的水蒸气。活性焦粒径为 60 目 ~ 80 目, 床层体积约为 16 mL, 活性焦重约为 10 g。出口气体中的 SO₂ 用英国 KANE 公司生产的燃气分析仪 KM9106 进行连续检测。

脱硫率按下式计算

脱硫率(φ) = (入口 SO₂ 体积分数 - 出口 SO₂ 的体积分数) / 入口 SO₂ 的体积分数

收稿日期: 2004-11-20; 修回日期: 2005-04-27。

基金项目: 国家自然科学基金(90210002)。

作者简介: 牛秀丽(1978-), 女, 山西阳泉人, 硕士研究生, 化学工程专业。E-mail: xiuli@vip.sina.com。

活性焦的再生循环脱硫在脱硫实验结束后进行。再生方法为加热法,将模拟烟气切换为1 L/min的高纯 N_2 作载气,由100℃程序升温至420℃,恒温保持60 min。

2 结果与讨论

2.1 影响活性焦 AC-A 脱硫性能的条件实验

2.1.1 温度对脱硫率的影响 脱硫结果见图1。由图1可以看出,在100℃以下,随着温度的升高,脱硫效率逐渐降低。100℃脱硫效率达到最大。在100℃以上脱硫效率依然是随着温度地升高而下降。这是因为100℃以下,反应温度和烟气的露点温度接近,烟气中的水蒸气在活性焦表面冷凝成水滴,阻碍了反应物分子的传质,所以脱硫效率下降^[7]。继续降低温度,形成水膜的机会就相对小了。当达到100℃时,部分水蒸发,破坏了包围在床层上的水膜,脱硫效率回升。温度继续升高时,活性焦层面上的水分蒸发过快,反而对反应不利。这与冯治宇等^[8]的研究结果是一致的。

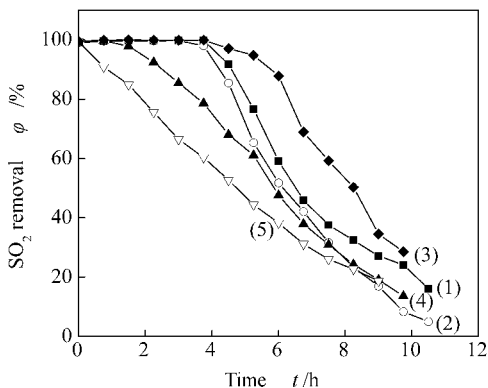


图1 温度对活性焦脱硫的影响

Figure 1 Effect of temperature on the desulfurization of AC-A

(1) 60℃ ; (2) 80℃ ; (3) 100℃ ;

(4) 120℃ ; (5) 140℃

GHSV : 1 200 h⁻¹ ; SO₂ : 0.118% ; O₂ : 6% ;

H₂O(g) : 10% ; other : N₂

2.1.2 空速的影响 空速对活性焦脱硫的影响如图2所示。由图2可知,空速对活性焦脱硫能力的影响较大。当活性焦床层体积不变时,随着空速的增加,烟气通过床层的流量也增加。流量的增加虽然减少了外扩散阻力,但也缩短了SO₂分子在床层内的停留时间,烟气中的SO₂未被活性焦吸附,就穿过床层,导致了脱硫效率的降低。

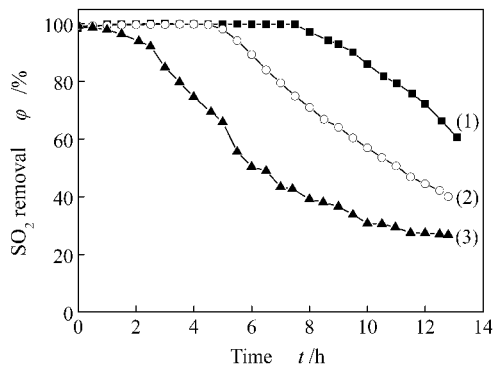


图2 空速对活性焦脱硫的影响

Figure 2 Effect of space velocity on the desulfurization of AC-A at 100℃

(1) 600 h⁻¹ ; (2) 1 000 h⁻¹ ; (3) 2 000 h⁻¹

SO₂ : 0.118% ; O₂ : 6% ; H₂O(g) : 10% ; other : N₂

2.1.3 SO₂ 体积分数的影响 图3为SO₂体积分数对活性焦脱硫率的影响。

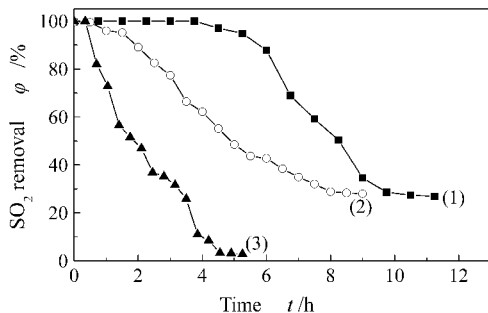


图3 二氧化硫的体积分数对脱硫的影响

Figure 3 Effect of SO₂ concentration on the desulfurization of AC-A at 100℃

(1) 0.118% ; (2) 0.25% ; (3) 0.35%

GHSV : 1 200 h⁻¹ ; O₂ : 6% ; H₂O(g) : 10% ; other : N₂

由图3可见,脱硫率随着二氧化硫体积分数的增加而降低。这是由于烟气中SO₂的体积分数增高,使得一部分SO₂未等扩散到活性焦内部的吸附位就通过了床层,导致了脱硫率下降。同时,由于活性焦的饱和吸附量是一定的,当SO₂的体积分数较高时,活性焦上SO₂的吸附量增加的较快,活性焦对SO₂的吸附推动力随着吸附时间的延长降低得较快,其脱硫率也下降得较快。

2.1.4 O₂ 体积分数的影响 烟气中的O₂体积分数在2%~12%^[9],因此本实验取O₂体积分数分别为2.4%~12%,结果见图4。由图4可见,O₂的体积分数为6%时SO₂的脱硫率较高,氧气过高或过低会导致活性焦脱硫率的下降。

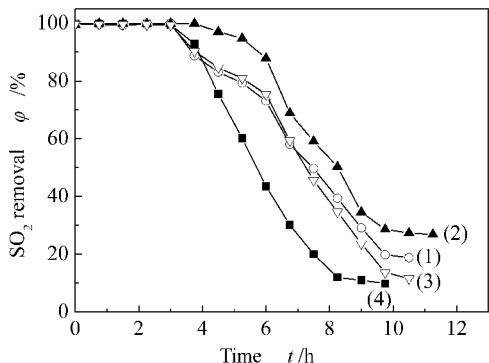


图 4 氧气体积分数对活性焦脱硫的影响

Figure 4 Effect of O₂ concentration on the desuphurization of AC-A at 100 °C

(1) 2.4% ; (2) 6% ; (3) 9% ; (4) 12%
 GHSV : 1 200 h⁻¹ ; SO₂ : 0.118% ;
 H₂O (g) : 10% ; other : N₂

2.1.5 水蒸气体积分数的影响 烟气中的水蒸气体积分数在 4% ~ 13%^[9], 据此确定实验中水蒸气的体积分数, 结果见图 5。由图 5 可以看出, 当烟气中的水蒸气体积分数 10% 时, 脱硫效率最高。当水蒸气体积分数太高时, 容易在活性焦孔内表面上形成水膜, 故脱硫率下降。当水蒸气体积分数太低时, 被氧化生成的 SO₃ 不易生成硫酸, 脱硫率也下降。

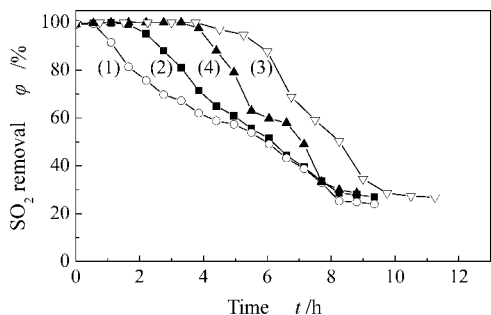


图 5 水蒸气体积分数对活性焦脱硫的影响

Figure 5 Effect of H₂O (g) concentration on the desuphurization of AC-A at 100 °C

(1) 4% ; (2) 7% ; (3) 10% ; (4) 13%
 GHSV : 1 200 h⁻¹ ; SO₂ : 0.118% ;
 O₂ : 6% ; other : N₂

实验结果表明, 烟气中的二氧化硫体积分数为 0.05% ~ 0.12%, 80 °C ~ 100 °C, 1 200 h⁻¹, O₂ 为 6%, 水蒸气为 10% 的情况下, 活性焦 AC-A 保持 SO₂ 的脱硫率在 90% 以上达 5 h。

由此可知, 对于使用含硫量较高的煤 (> 2%,

以空气过剩系数 1.15 计算, 标况下 SO₂ 的体积分数约为 0.2%) AC-A 脱硫效果较差, 即其不适合于 SO₂ 高体积分数烟气脱硫; 当烟气排放温度较高时, 活性焦脱硫性能下降, 通过炭载金属氧化物可以提高其使用温度, 水蒸气体积分数过高和过低时, 脱硫效果下降, 可通过湿度调节达到理想的脱硫效率。

2.2 AC-A 和 AC-B 脱硫性能对比 新鲜的 AC-A 和 AC-B 的脱硫性能如图 6 所示。

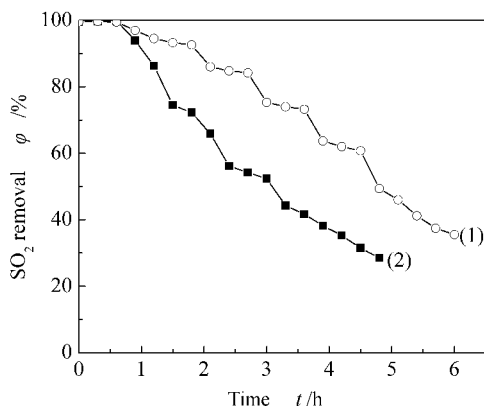


图 6 新鲜的 AC-A 与 AC-B 的脱硫性能对比

Figure 6 Desulfurization of AC-A and AC-B at 100 °C

(1) AC-A ; (2) AC-B

GHSV : 1 200 h⁻¹ ; SO₂ : 0.12% ; O₂ : 6% ;
 H₂O (g) : 10% ; other : N₂

由图 6 可知, 在前 50 min 内, 两种焦都具有较高的脱硫率。但随着反应的继续进行, 活性焦 AC-B 的脱硫率明显下降, 在同一吸附时间, AC-B 的脱硫率比 AC-A 的低 20% ~ 30%。可见从大型流化床反应器中制得的活性焦 AC-A 具有较好的脱硫性能。

新鲜和经过 4 次再生后的活性焦 AC-A 的脱硫性能见图 7。由图 7 可知, 活性焦经过首次再生后的脱硫性能与新鲜的活性焦相比, 没有什么变化, 随着再生次数的增加, 脱硫性能逐渐下降, 4 次再生后活性焦 AC-A 的脱硫率维持 80% 以上约 3 h, 而新鲜活性焦则能维持 6.3 h, 脱硫性能下降 52%。

新鲜和经过 4 次再生后的活性焦 AC-B 的脱硫性能见图 8。由图 8 可知, 活性焦经过首次再生后的脱硫性能与新鲜的活性焦相比, 脱硫性能明显降低。若以脱硫效率大于 90% 和 80% 为基准, 则脱硫性能分别下降 34% 和 38%。随着再生次数的增加, 活性焦 AC-B 脱硫性能下降较快, 经过 4 次再生后脱硫率大于 80% 约维持 0.7 h, 而新鲜活性焦则能维持 1.95 h, 脱硫性能下降 64%。

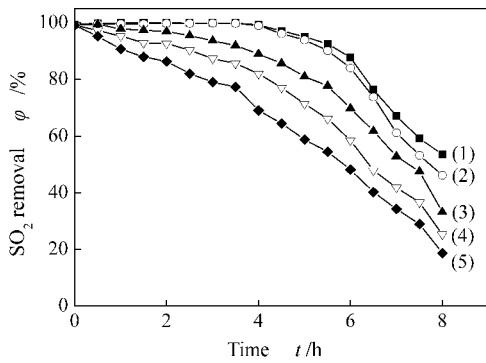


图7 新鲜和再生活性焦 AC-A 的脱硫性能

Figure 7 Desulfurization of fresh and regenerated AC-A at 100 °C

(1) fresh ; (2) 1st ; (3) 2nd ; (4) 3rd ; (5) 4th
 GHSV : 960 h⁻¹ ; SO₂ : 0.12% ; O₂ : 6% ;
 H₂O (g) : 10% ; other : N₂

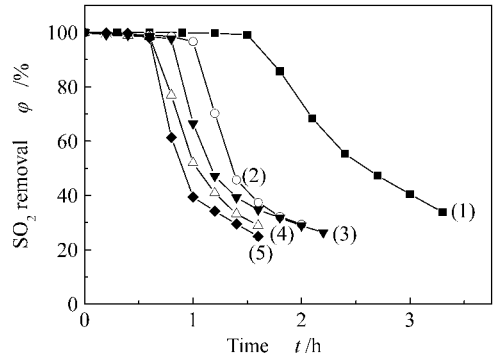


图8 新鲜和再生活性焦 AC-B 的脱硫性能

Figure 8 Desulfurization of fresh and regenerated AC-B at 100 °C

(1) fresh ; (2) 1st ; (3) 2nd ; (4) 3rd ; (5) 4th
 GHSV : 960 h⁻¹ ; SO₂ : 0.12% ; O₂ : 6% ;
 H₂O (g) : 10% ; other : N₂

参考文献:

- [1] MA J , LIU Z , LIU S , ZHU Z. A regenerable Fe/AC desulfurizer for SO₂ adsorption at low temperatures[J]. Appl Catal B , 2003 , 45(4) : 301-309.
- [2] TSUJI K , SHIRAIISHI I. Combined desulfurization , denitrification and reduction of air toxics using activated coke : 1 Activity of activated coke [J]. Fuel , 1997 , 76(6) : 549-553.
- [3] 刘清雅 , 刘振宇. 蜂窝状堇青石基 CuO/Al₂O₃ 催化剂用于烟气同时脱硫脱硝的研究 [J]. 燃料化学学报 , 2004 , 32(3) : 257-262. (LIU Qing-ya , LIU Zhen-yu. Honeycomb cordierite-based CuO/Al₂O₃ catalyst for simultaneous SO₂ and NO removal from flue gas[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology , 2004 , 32(3) : 257-262.)
- [4] 马建蓉 , 刘振宇 , 郭士杰. 同时脱除烟气中硫和硝的 V₂O₅/AC 催化剂研究 [J]. 燃料化学学报 , 2005 , 33(1) : 6-11. (MA Jian-rong , LIU Zhen-yu , GUO Shi-jie. Simultaneous removal of SO₂ and NO by V₂O₅/AC catalys[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology , 2005 , 33(1) : 6-11.)
- [5] 张守玉 , 房倚天 , 黄戒介 , 颜振明 , 张建民 , 王洋. 活性焦吸附氧化法脱除烟道气中二氧化硫 [J]. 燃料化学学报 , 1999 , 27(6) : 522-528. (ZHANG Shou-yu , FANG Yi-tian , HUANG Jie-jie , YAN Zhen-ming , ZHANG Jian-min , WANG Yang. Eliminating sulfur dioxide from flue gas by adsorption and oxidation on active coke[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology , 1999 , 27(6) : 522-528.)
- [6] ZHANG Yong-qi , FANG Yi-tian , HUANG Jie-jie , WANG Yang. Effects of carbonization temperature on the properties of formed active coke from fly char and coal[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology , 2004 , 32(1) : 1-6 ,
- [7] 李永祥 , 程振民 , 蒋正兴 , 袁渭康. 滴流床反应器中 SO₂ 的脱除 [J]. 华东理工大学学报 , 1998 , 24(3) : 255-261. (LI Yong-xiang , CHENG Zhen-min , JIANG Zheng-xing , YUAN Wei-kang. SO₂ Removal from waste gases in a trickle-bed reactor[J]. Journal of East China University of Science and Technology , 1998 , 24(3) : 255-261.)
- [8] 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) : 37-40. (FENG Zhi-Yu , JIN Ying-pei. Test study of SO₂ removal from flue gas by activated carbon absorption method[J]. Environmental Protection Science , 1994 , 20(4) : 37-40.)
- [9] 程振民 , 蒋正兴 , 袁渭康. 活性炭表面 SO₂ 的催化氧化三相反应动力学 [J]. 华东理工大学学报 , 1997 , 23(1) : 7-13. (CHENG Zhen-min , JIANG Zheng-xing , YUAN Wei-kang. Three phase reaction kinetics of SO₂ catalytic oxidation over activated carbon surface[J]. Journal of East China University of Science and Technology , 1997 , 23(1) : 7-13.)

Study on SO₂ removal from flue gas by active coke prepared from fluidized bed reactor

NIU Xiu-li^{1,2}, FANG Yi-Tian¹, ZHANG Yong-qi¹, WANG Yang¹

(1. Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China;

2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: A kind of active coke (AC-A) for SO₂ removal from flue gas was directly produced from a large scale fluidized bed gasifier. The desulphurization behavior and characteristics of the active coke (AC-A) were investigated under different conditions and compared with a commercial active coke (AC-B) with approximate saturated sulphur capacity. It is found that adsorption temperature has a complicated effect on the adsorption behavior of AC-A produced. AC-A has a maximum sulfur removal ability at 100 °C. It is not surprising to see a short adsorption period of AC-A with the increase of gas hourly space velocity (GHSV) or SO₂ concentration. There are suitable values of oxygen concentration (about 6%) and steam concentration (about 10%) for AC-A to obtain high sulfur removal ability. AC-A prepared shows higher desulfurization ability than commercial AC-B at the same adsorption conditions. Meanwhile, the desulphurization ability of regenerated active coke AC-A is also better than that of regenerated AC-B after every regeneration course. This kind of active coke can be potentially used in the flue gas desulfurization, though efforts are needed to modify it.

Key words: active coke; removal of SO₂; regeneration; fluidized bed

Foundation item: National Natural Science Foundation of China (90210002).

Author introduction: NIU Xiu-li (1978-), female, Graduate student, chemical engineering speciality.

E-mail: xiuli@vip.sina.com.



英国 Hiden Analytical Ltd.

小型在线气体分析质谱仪

IGA 智能重量法吸附仪

催化剂表征系统
(催化微反应器-质谱仪)



- 反应过程监测
- 在线气体分析
- 污染物研究
- CVD/MOCVD
- 环境气体分析
- 催化剂研究/反应动力学
- 方便与热分析、GC 等仪器连接
- 定量数据输出 ppm, ppb, %
- 反应速度快: 120 ms ~ 500 ms

- 重量法直接测量样品的吸附量
- 多种气体和蒸气吸附
- 动态、静态多组分吸附
- 物理吸附、化学吸附
- 利用探头尺寸表征孔径
- 金属分散性测定
- 吸附平衡及动力学
- 比表面积、孔径分布
- 储氢研究

- TPD, TPO, TPR, TPRx
- 金属表面区域
- 动力学和热力学的测量
- 活性表面区域
- 反应动力学
- 催化剂筛选
- 表面反应机理研究
- 吸附/共吸附热
- 在线连续的产物分析

其他仪器: 各种四极杆质谱仪、等离子体表征分析仪、多路采样阀

E-mail: info@hiden.cn Tel: 010-51661720 68728590 http://www.hiden.cn

地址: 北京市海淀区厂洼路5号 东点写字楼B座 8415-8416 室, 英国海德公司北京办事处 邮编: 100089