

活性炭吸附法脱硫实验研究和工业性应用

唐 强 曹子栋 王 盛 刘 义

(西安交通大学能源与动力工程学院, 陕西 西安 710049)

摘要:研究了周期性水洗涤脱附对活性炭脱硫性能的影响。经过 4 次吸附、脱附循环后,活性炭的动态吸附性能和脱附性能达到平衡。活性炭颗粒越小,床层穿透时间越长,脱硫效率越高。当进口 SO_2 质量分数为 3×10^{-3} 时,活性炭脱硫效率达到 96% 以上。工业性实验表明,采用水洗涤脱附,活性炭脱硫效率稳定。燃煤烟气工业性实验排放烟气的 SO_2 质量分数小于 9×10^{-5} ,脱硫效率达到 93%。

关键词:烟气脱硫;活性炭;吸附

中图分类号: X842

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2003)03-0037-04

Experimental study on removal of SO_2 over granular activated carbon and its industrial-scale application

TANG Qiang, CAO Zi-dong, WANG Sheng, LIU Yi

(School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: The water desorption effect on activated carbon desulfuration was studied. The adsorption and desorption performance of activated carbon will get balanced after repeatedly adsorbing and desorbing for 4 cycles. Penetration time of the activated carbon bed and sulfur dioxide removal efficiency increases as the diameter of granular activated carbon decreases. Desulfuration efficiency is more than 96% when the sulfur dioxide concentration at the bed inlet is 3×10^{-3} . Industrial-scale experiments demonstrate that the sulfur dioxide removal efficiency is stable by the water desorption. The sulfur dioxide concentration at the outlet of the activated carbon drops below 9×10^{-5} and the desulfuration efficiency is 93%. Cleaned flue gas measures up to the national criterion by activated carbon desulfuration. The flue gas desulfuration process with activated carbon is worth popularizing because it is simple and the sulfur dioxide removal efficiency is high.

Key words: flue gas desulfuration; activated carbon; adsorption

大量燃煤和其他经济活动一起导致我国二氧化硫污染及酸雨沉降污染愈发严重^[1-2]。对低浓度二氧化硫烟气脱硫是目前控制燃煤烟气二氧化硫排放最有效和应用最广泛的技术之一。在世界范围内,截至 1998 年,电厂已有 226 819 MW 采用烟气脱硫技术,其中回收法仅有 5 192 MW^[3]。利用活性炭填充床脱除二氧化硫制取硫酸的工艺被认为是一项有前景的脱硫技术。活性炭吸附法脱硫制取硫酸的工艺通常包括吸附、水洗涤脱附、湿活性炭干燥 3 个过程。笔者按照工业实践的需要设计了一套活性炭脱硫装置,只有吸附和水洗涤脱附 2 个过程,减少了湿活性炭干燥过程,利用烟气的显热和化学吸附热来

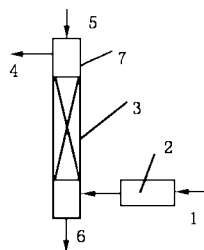
加热干燥湿润的活性炭床层,简化了活性炭脱硫工艺流程。脱硫设备的占地面积和空截面流速成反比。Silveston 等人^[4-9]的实验空截面速度在 0.02 ~ 0.1 m/s,脱硫设备占地面积和初投资必然增加,而笔者设计的设备空截面流速较高,约为 0.2 ~ 0.28 m/s。

1 实验

1.1 原料和设备

活性炭采用山西新华化工厂生产的煤基柱状活性炭,比表面积 850 ~ 900 m^2/g ,活性炭颗粒随机堆放,堆积密度 470 ~ 520 g/L ,床层直径 100 mm,吸附

柱外用石棉板覆盖保温。用纯度 99.5% 的二氧化硫和空气、水蒸气模拟烟气。实验系统如图 1 所示。二氧化硫、空气和 10% 的水蒸气的混合气体经加热器加热到 105 ~ 110 °C, 从下往上穿过厚度 400 mm 的活性炭层, 混合气流流量 4 m³/h, 空截面速度约 0.2 m/s, 活性炭床层穿透后, 关闭气流, 用 10 kg 清水从上往下洗涤活性炭床层, 得到硫酸溶液, 洗涤水循环使用。



1—SO₂、空气入口; 2—加热器; 3—活性炭; 4—气体出口;
5—入水口; 6—洗涤水出口; 7—吸附柱

图 1 实验系统

TH-08 烟气分析仪测量气体流速和温度、EU-2 热电偶测量床层温度、QCS-08B 远红外分析仪、德国 MSI 分析仪分别测量进口和出口二氧化硫浓度。

1.2 脱硫效率的定义

活性炭床层出口二氧化硫浓度不是恒定值, 它和时间有关。参照我国目前执行的二氧化硫排放标准的规定, 定义床层穿透时间 t_B 是指从二氧化硫气体进入床层开始, 床层出口二氧化硫浓度 c 达到 3×10^{-4} (摩尔分数) 所经历的时间, 即达到穿透点 $c/c_0 = 0.1$ 所用的时间。脱硫效率是指床层穿透时间内, 床层吸附的二氧化硫质量和进入吸附设备的二氧化硫总量之比。

设 c_0 为入口浓度, q_0 为与 c_0 呈平衡的吸附量,

(上接第 36 页)

附剂表面的壳聚糖薄膜出现裂痕和脱落造成的。

3 结论

菌丝体包覆吸附剂, 采用废弃的菌丝体作载体, 表面包覆壳聚糖薄膜作活性吸附层, 吸附容量与菌丝体相比有较大提高, 而制备成本与壳聚糖相比却要低的多。因此从资源综合利用与环境可持续发展来看具有十分重要的意义。

菌丝体包覆吸附剂采用菌丝体作核心材料, 三聚磷酸钠作固化剂, 吸附剂均匀, 在酸中的稳定性增强, 在应用时几乎不受 pH 值的影响。

u 为气体空塔速度, 颗粒直径 d , 床层高度 Z , 吸附带长度 Z_a , 穿透时间 t_B 按式(1)计算:

$$t_B = dq_0(Z - Z_a/2)/uc_0 \quad (1)$$

Z_a 可按式(2)计算:

$$Z_a/Z = (t_E - t_B)/[t_E - 0.5(t_E - t_B)] \quad (2)$$

其中 t_E 是达到进出口浓度 $c/c_0 = 0.9$ 的时间。

活性炭动态吸附容量 $f(c)$ 与进口二氧化硫浓度 c_0 对应的平衡吸附量 q_0 、吸附带长度 Z_a 、床层高度 Z 有关, $f(c)$ 可按式(3)计算:

$$f(c) = q_0(2Z - Z_a)/(2Z - 2Z_a) \quad (3)$$

在穿透时间 t_B 内, 活性炭的脱硫效率 η 可按式(4)计算:

$$\eta = f(c)/c_0 t_B \quad (4)$$

实验测定平衡吸附量 q_0 和吸附带长度 Z_a , 计算出脱硫效率 η 。

2 结果与讨论

2.1 结果

实验使用的 4 种活性炭为 ZL10、ZL30、ZL40 和 ZL60, 进口二氧化硫摩尔分数为 3×10^{-3} 。按照我国相关的二氧化硫排放标准, 认为床层出口二氧化硫摩尔分数超过 3×10^{-4} , 达到穿透点 $c/c_0 = 0.1$, 床层失效, 活性炭需再生。在穿透时间 t_B 内, 床层穿透时间和脱硫效率如表 1 所示。

表 1 床层穿透时间和脱硫效率

活性炭种类	d/mm	堆积密度/ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	t_B/min				$\eta/\%$
			第 1 次	第 2 次	第 3 次	第 4~9 次	
ZL10	1	511	90	40	11	10	97.5
ZL30	3	522	60	28	10	6.5	97.2
ZL40	4	498	14	4.5	3.5	3	97.1
ZL60	6	473	7.5	1.5	1.4	1.4	96.0

菌丝体包覆吸附剂采用 0.1 mol/L HCl 作解吸附剂, 0.2 mol/L NaOH 作再生剂, 可多次重复使用达 10 次以上, 吸附容量没有明显降低。

参考文献

- [1] 汪玉庭, 程格, 朱海. [J]. 环境污染与防治, 1998, 20(1): 1-3.
- [2] 黄金明, 金鑫荣. [J]. 高等学校化学学报, 1992, 13(4): 535-536.
- [3] Findon A, Mckay G. [J]. Environ Sci Health, 1993, 28(1): 173-185.
- [4] Puranik P R, Paknikar K M. [J]. Biotechnol, 1997, 55(2): 113-124.
- [5] Fourest F, Roux J C. [J]. Appl Microbiol Biotechnol, 1992, 37: 399-403.
- [6] 陈鹏, 谭天伟. [J]. 工业水处理, 2000, 20(6): 16-19.
- [7] 国家环保局. 丁二酮肟分光光度法: 水和废水检测分析方法[S]. 北京: 中国环境出版社, 1989. ■

由表1可见,活性炭进行第1次吸附时,由于活性炭具有非常发达的微孔结构,吸附二氧化硫的能力很强,床层穿透时间很长。用水洗涤脱附后,进行第2次吸附,由于吸附的二氧化硫没有完全脱附,床层的穿透时间缩短。进行第3次吸附,床层的穿透时间进一步缩短。第4次吸附,床层的穿透时间和第3次相比,基本相同。重复进行洗涤脱附、吸附实验,活性炭的穿透时间和脱硫效率不再有明显变化,保持稳定,ZL10的脱硫效率最高,ZL60的脱硫效率最低。

2.2 平衡吸附量的影响

上述实验表明,用水洗涤脱附活性炭吸附的二氧化硫,由于活性炭的微孔结构发达,孔直径分布是无规律的,在进行第一次充分的吸附之后,吸附剂大孔、过渡孔和微孔中都充满了 SO_2 分子。一些微孔中的 SO_2 分子远离吸附剂的表面层。对于加热脱附,吸附质分子是通过分子动能的提高而脱离吸附位,在温度较高的条件下,可以完成对活性炭的深度活化。而水洗脱附则是依靠浓度差导致的扩散力,脱附必然首先发生在吸附剂表层。而距离吸附剂表层较远的微孔中的吸附质分子必须依次经过过渡孔和大孔,才可以到达吸附剂表层,较长的扩散路径导致了较大的扩散阻力,很难被这种只依靠浓度差形成的扩散动力所克服,因而在一般情况下,对于水洗脱附,深度活化非常困难的,造成了 q_0 和 $f(c)$ 减小。

另一方面,活性炭微孔构造也是杂乱无章的,因而必然存在一定数量的孔口直径小于孔内宽度的孔形态。根据Zsigmندی的毛细凝结吸附理论,对于这种类型的微孔,存在严重的吸附滞后现象,使解吸速度明显低于吸附速度,进一步制约了吸附质的脱附。所以在第一次吸附后,只有距离吸附剂表层较近的 SO_2 分子得以顺利地脱附,而大部分 SO_2 分子仍然占据着吸附剂的活性中心,从而使第二次吸附中的 q_0 和 $f(c)$ 明显降低,造成了不完全脱附现象。而在后面的循环过程中,又有一部分微孔被继续占用,因而吸附容量也继续降低,只是由于这部分微孔中的 SO_2 分子扩散阻力并未能大到绝对无法克服的地步,因而吸附能力降低的程度已不如第一次明显。经过多次吸附脱附后,活性炭的吸附量和脱附量达到平衡,活性炭的吸附能力稳定, q_0 和 $f(c)$ 不再下降,动态吸附曲线基本相同。

2.3 颗粒直径的影响

活性炭床层高度相同,活性炭颗粒直径越小,活性炭比表面积越大。ZL10颗粒直径小,水洗涤脱附

时,活性炭颗粒和洗涤水的接触面积,吸附质容易扩散到洗涤液中,吸附质脱附效率高,因此ZL10的 q_0 和 $f(c)$ 大, t_B 较长,活性炭脱硫效率高。

2.4 吸附带长度的影响

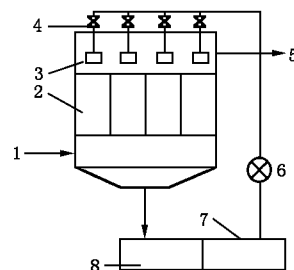
活性炭的吸附平衡关系曲线对浓度坐标是凸型曲线,床层穿透后,出口二氧化硫浓度上升很快。活性炭从气体中吸附二氧化硫的速度主要受颗粒周围的气体界膜内二氧化硫的迁移速度控制。颗粒直径越小,床层的空隙率越小,床层内气体的实际流速快,气体界膜内的扰动强烈,二氧化硫的扩散速度高,吸附带长度小,穿透时间长, $f(c)$ 较大,活性炭脱硫效率越高。

水洗涤脱附再生工艺和洗涤脱附-加热干燥工艺相比,洗涤脱附的优点是活性炭再生温度低,不需要加热干燥,工艺流程简单,对材料的防腐蚀性要求低,系统投资小,缺点是活性炭不完全再生,湿活性炭的吸附性能不如干燥的活性炭。洗涤-加热干燥再生的优点是活性炭可以深度再生,缺点是活性炭需要加热到较高温度,壳体材料腐蚀速度快,活性炭再生消耗的能量很大,工艺流程复杂,系统投资大。因此水洗涤脱附再生具有一定的优势,可以应用到工业实践中。

3 工业性实验

3.1 工艺流程

活性炭固定床脱硫设备安装在某单位的一台2 t/h燃煤锅炉尾部烟道。脱硫装置结构如图2所示。脱硫塔装填ZL30活性炭。烟气从下向上穿过活性炭层,净化后的烟气通过丝网除沫器后进入引风机。洗涤水从顶部喷入,向下穿过床层。由于二氧化硫浓度较低,烟气量小,硫酸产量小,因此不回收硫酸,洗涤水用该单位碱性废水直接中和,澄清后流入清水池循环使用。



1—烟 气 进口;2—活性炭床层;3—洗涤喷头;4—电磁阀;
5—烟 气 出口;6—水泵;7—清水池;8—中和池

图2 工业实验系统

活性炭床层用隔板分为 4 个面积相同的小区,通过时间继电器控制电磁阀的启闭,依次洗涤 4 个小区。对于一个小区,它经历了 4 个阶段:吸附饱和的干燥活性炭洗涤脱附、完全湿润的活性炭被烟气加热干燥、部分湿润的活性炭吸附 SO_2 和继续干燥、干燥的活性炭吸附 SO_2 。化学吸附热和部分烟气显热用于活性炭孔内液体的蒸发,系统基本保持等温,化学吸附反应同时发生在干燥和湿润的活性炭孔内,并耦合部分液相的蒸发。因此部分湿润的活性炭的吸附反应速度是干区和湿区对化学反应的贡献之和;孔内反应物总的扩散通量是干区和湿区的扩散通量之和。

3.2 设计参数

脱硫塔装填 ZL30 活性炭,床层厚度 600 mm,横截面 $2\text{ m} \times 2\text{ m}$ 。进口烟气温度 180°C ,烟气流量 $3\ 000\text{ m}^3/\text{h}$,空截面速度 0.28 m/s ,床层流动阻力 $2\ 600\text{ Pa}$ 。活性炭床层用隔板分为 4 个面积相同 ($2\text{ m} \times 0.5\text{ m}$) 的小区,每一个区域的活性炭吸附 15 min,水洗涤 5 min。水泵扬程 15 m,洗涤水流量 2 t/h 。洗涤水流入中和池,用该单位碱性废水直接中和,澄清后流入清水池循环使用。由于烟气温度较高,一部分水被烟气加热蒸发。烟气蒸发携带水约 5 kg/h ,水的消耗量很小,节约了大量的水资源。

3.3 结果

实际运行表明,省去了活性炭的干燥再生过程,活性炭的脱硫效果稳定。进口烟气 SO_2 的摩尔分数为 1.28×10^{-3} ,床层出口烟气中 SO_2 浓度呈周期性变化,最低出口二氧化硫摩尔分数为 6×10^{-5} ,脱硫效率为 95.3%,最高出口二氧化硫摩尔分数为 9×10^{-5} ,脱硫效率为 93%。排放烟气二氧化硫质量浓度达到了国家标准规定的 900 mg/m^3 (即摩尔分数约 3×10^{-4}),脱硫效率达到 93% 以上。运行 1 个

月后再次测试,并未发现活性炭的脱硫效率有明显降低,无活性炭烧损现象。实践证明活性炭脱硫工艺省去湿活性炭的干燥再生过程是可行的,脱硫设备制造简单,脱硫效率高,水的消耗量小。

4 结论

活性炭吸附法脱硫,采用间歇式水洗涤脱附再生,经过多次吸附、脱附循环后,活性炭的动态吸附性能和脱附性能达到平衡。高度相同的活性炭床层,活性炭颗粒直径越小,穿透时间越长,平衡吸附容量和动态吸附容量越大,脱硫效率越高。当进口二氧化硫摩尔分数为 3×10^{-3} 时,脱硫效率达到 95% 以上。

工业性实验表明,活性炭脱硫效果稳定,床层出口烟气二氧化硫摩尔分数低于 1×10^{-4} ,脱硫效率达到 93%,是一种值得推广的烟气脱硫技术。

参考文献

- [1] Hao Jiming, Wang Shuxiao, Liu Bingjiang, *et al.* [J]. *Journal of Environmental Science and Health*, 2000, 35(10): 1901 - 1914.
- [2] Streets D G, Waldhoff S T. [J]. *Atmospheric Environment*, 2000, 34: 363 - 374.
- [3] Ravi K S, Wojciech J, Carl S. [J]. *Environmental Progress*, 2001, 20(4): 219 - 227.
- [4] Julien A, Smith J M. [J]. *AIChE J*, 1981, 27(5): 840 - 842.
- [5] Haure P M, Hudgins R R, Silveston P L. [J]. *AIChE J*, 1989, 35(9): 1437 - 1444.
- [6] Haure P M, Hudgins R R, Silveston P L. [J]. *Can J Chem Eng*, 1992, 70(3): 600 - 603.
- [7] Metzinger J, Hasokowati W, Hudgins R R, *et al.* [J]. *Chem Eng Sci*, 1992, 47(13/14): 3723 - 3727.
- [8] Lee J K, Hudgins R R, Silveston P L. [J]. *Chem Eng Sci*, 1995, 50(16): 2523 - 2530.
- [9] 李永祥,程振民,袁渭康. [J]. *化工学报*, 2000, 51(4): 485 - 489. ■

《现代化工》在 2001 年《EI》光盘数据库中的收录情况

据《中国科技期刊研究》2002 年第 5 期报道,2001 年美国《工程索引(EI)》光盘数据库收录中国科技期刊共有 113 种,论文数为 9 346 篇,其中《现代化工》排在第 7 位,收录论文数为 211 篇。