

研究报告

消除及回收烟气中 SO_2 的糠醛渣活性炭研究*

蔡光宇 王作周 杨永和 罗静慎 王清遐 赵修松

(中国科学院大连化学物理研究所,大连 116023)

摘要 利用糠醛渣废料研制成一种新型改质炭(简称渣炭),采用温度程序脱附(TPD),色谱质谱连用(GC-MS),比表面测定(BET),静态与动态吸附以及二氧化硫氧化反应等方法,对渣炭的物化性质进行表征,并与几种商品炭进行比较;考察其反应条件,表明该渣炭无需添加任何活性组分便具有良好的脱硫性能,适用于烟气脱硫制酸过程。认为渣炭上某些羟基及羰基表面基团是脱硫活性中心,丰富的中孔有利于反应扩散。在烟气流速 $5000\text{Nm}^3/\text{h}$ 的中试装置上,于空速 500h^{-1} ,入口烟温 70°C 以及二氧化硫浓度 $1500\text{--}2500\text{ppm}$ 的条件下,对工业放大渣炭进行验证,连续累计操作 6000 多小时,二氧化硫消除率约 70% 及副产硫酸的浓度约 30%,并且,该渣炭的成本可以比碘炭降低 40% 左右。

关键词 糠醛渣活性炭,烟道气,二氧化硫,脱硫作用。

为消除工业烟气及硫酸尾气中二氧化硫对大气造成的严重污染,近 20 多年来世界各国竞相开展了各种烟气脱硫方法的研究,活性炭催化氧化法是其中重要治理方法之一^[1]。中科院大连化物所曾于 70 年代中期开展了以含碘活性炭催化剂消除并回收烟气中 SO_2 的研究^[2]。本研究以糠醛废渣为原料,经过特殊改性调变制成糠醛渣活性炭(简称渣炭,并以 ZH 炭表示)。该渣炭无需外加任何活性组分仍具有良好的脱除烟气中 SO_2 的性能,不仅在反应性能和吸附容量方面达到含碘炭的水平,而且生产成本也比含碘炭降低 40% 左右,为大规模的工业烟气脱硫提供了可行的途径。1989 年底在河南省新乡中原化工厂进行了渣炭生产的工业放大试验,试生产出 11 吨渣炭,并于 1990 年底在四川豆坝电厂顺利通过了 $5000\text{Nm}^3/\text{h}$ 烟气的中间放大试验,连续累计运行 6000 多小时。

1 试验方法

本试验所用原料为糠醛渣(系玉米芯制糠醛后的废渣),粉碎至 100 目,挤条成型(添加一定粘结剂),经干燥、炭化、水蒸气活化以及改性处理等步骤制成活性炭。将活性炭粉碎至 20—

35 目以备进行各种检测及反应评价试验。

活性炭脱除 SO_2 的反应评价,使用实验室小型反应装置(图1)。反应原料气体由纯 SO_2 、空气、水汽及氮气配制而成,反应管尺寸为 $\phi 35 \times 300\text{mm}$,内装活性炭 100ml,床高 105mm,模拟绝热反应条件操作。采用碘液吸收法测定原料气和尾气中的 SO_2 浓度,两者浓度之差值即为 SO_2 转化率。采用碱中和法测定洗出产品的总酸度,用硫代硫酸钠测定其中亚硫酸含量,两者之差值即为硫酸含量。但在本试验条件下亚硫酸含量极小。

活性炭的物化性能表征用美国产 2500 DS 数字吸附仪测定比表面积、孔容及孔分布;德国产 VRA-20X 荧光光谱仪测定金属组分;美国产 5988A GC/MS 色质谱联用仪测定炭表面热分解产物组分;美国产 2800CS 化学吸附仪测定氧吸附;日本产 D/MAS-RB X 光小角度散射仪测定平均孔半径;自制石英弹簧仪测 SO_2 吸附及自制 TPD 装置测热分解产物,并用自制流动态吸附装置测定流动状态下各种物料的吸附特性。

* 国家“七五”科技攻关课题
1992 年 7 月 25 收到修改稿

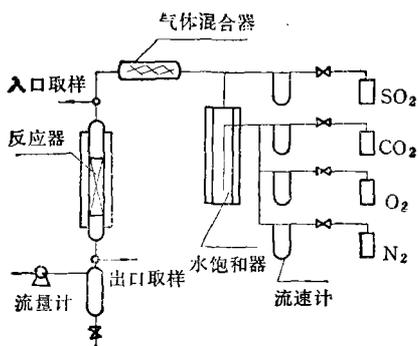


图1 实验室反应装置流程示意图

2 试验结果及讨论

2.1 糠醛渣炭的物化性能表征

通常认为,对于 SO_2 氧化为 SO_3 的反应,在活性炭上的某些含氧络合物是催化活性中心^[3,4]。因此,为了能对渣炭的物化性能有更深入的了解,采用 GC-MS、TPD 及静态与动态吸附等方法进行广泛考察,并且将渣炭与椰壳炭及无烟煤炭进行对比。

图2为3种活性炭的 TPD 法热脱附图。

图谱中的前两个脱附峰是炭外表面和内表面吸附水的脱附峰,最后的高温峰则表示炭表面含氧络合物基团的热分解峰,它们的峰温和峰面积则分别表示活性炭上含氧络合物构成和含量方面的差别,高温热脱附的主要产物是 CO 和 CO_2 ;试验结果表明,三种炭的前两个峰形和峰温很相近,显示出它们有类似的结构特征;而后面高温峰的峰形峰温及峰数目则不尽相同,表明这3种炭表面含氧络合物有显著的差异。文献指出,炭表面含氧络合物从化学性质上可区分为酸性和碱性氧化物,而从热分解方面又可分为 CO 络合物和 CO_2 络合物。一般认为,能热分解成 CO 的含氧络合物主要是酚羟基、醌型羰基等,而能分解成 CO_2 的则主要是羧基、内酯基等^[5,6]。

为验证热脱附产物成分,又作了 MS 检测,结果如图3(a)及图3(b)所示。该谱图又进一步证明活性炭表面脱附产物主要是 CO 和 CO_2 ;煤质炭高温峰形呈弥散且峰面积较小,表明该

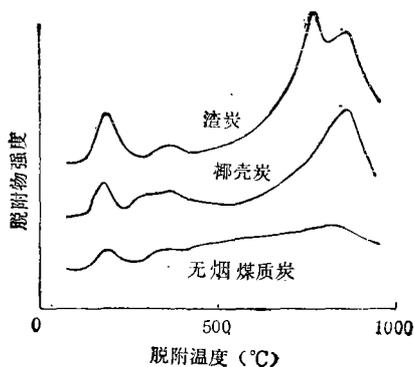
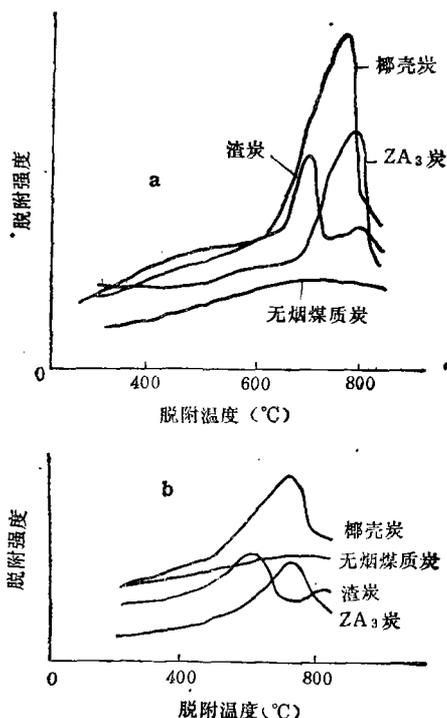


图2 3种炭的 TPD 热脱附谱

图3 各种炭的 $\text{CO}(\text{MI})$ 、 $\text{CO}_2(\text{MI})$ 谱
a. $\text{CO}(\text{MI})$ 谱 b. $\text{CO}_2(\text{MI})$ 谱

炭表面含氧络合物种类不集中,数量也较少;椰壳炭有一个鲜明的高温峰、峰面积也较大,表明有发达的表面含氧物种且构形较集中;而糠醛渣炭高温峰则有两个,一个在 650°C 左右,另一个在 800°C 左右,两峰界限分明,峰温差近 150°C ,表明显然存在两种不同类型的含氧络合物基团。

在对渣炭进行各种改性处理时,发现渣炭上的表面氧化物种,能够因不同处理条件而增

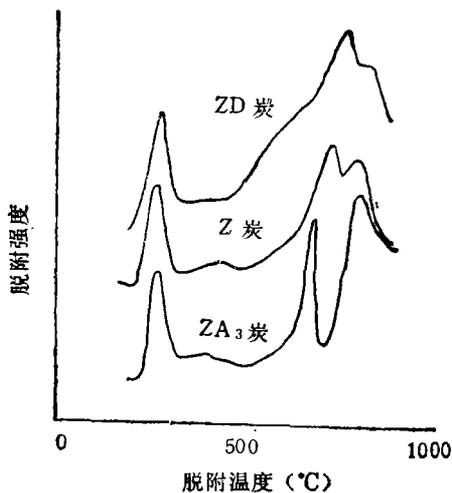


图 4 3种改质炭的 TPD 谱

减及能互相转换。图 4 为改质炭的 TPD 脱附变化情况。Z 炭为原渣炭, ZD 和 ZA₃ 均为改质渣炭。

此外, 活性炭作为吸附剂或催化剂用时, 除了表面化学性质外, 其表面结构也有着重要的影响。一般认为炭吸附量与表面积有关, 而炭孔的大小与分布则要影响吸附速度或反应速度。3 种炭的比表面积与孔的大小分布列于表 1 及图 5。可见 3 种炭的比表面积都比较发达, 都有较大的孔容和近似的孔分布, 但是糠醛渣炭在 500 Å 左右和几千埃范围内的中孔则有着较大的孔容。

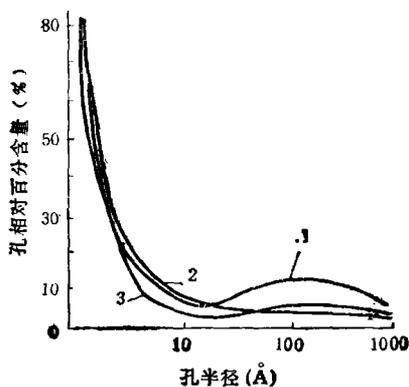


图 5 活性炭的孔分布

1. 渣炭 2. 椰炭 3. 无烟煤质炭

表 1 活性炭的孔结构

活性炭种类	比表面 (m ² /g)	总孔容 (ml/g)	平均孔直径 (Å)
椰壳炭	1300	0.71	5.8
无烟煤质炭	820	0.68	6.1
渣炭	670	0.70	10.0

为了进一步考察 3 种不同炭对 SO₂ 氧化的作用, 又作静态 O₂ 和 SO₂ 的吸附和混合气体的动态吸附。试验结果如表 2 及图 6 所示, 表明不论是静态下吸附 O₂ 和 SO₂ 量及混合气体的动态吸附量, 还是如图 3 中所示不同类型的活性炭热脱附峰, 它们都有着明显的一致性。即对于 SO₂ 吸附量大小的顺序 (椰壳炭 > 渣炭 > 无烟煤炭) 是和它们表面上的含氧络合物含量多少有着相同的顺序。

此外, 在糠醛渣活性炭表面上存在的某些含氧基团的作用下, 吸附态 SO₂ 很容易与气相扩散至炭表面的 O₂ 分子转化为吸附态的 SO₃, 随即与在炭孔道内存在的 H₂O 分子生成

表 2 几种炭对 SO₂ 和 O₂ 的吸附量

吸附质	无烟煤质炭	椰壳炭	渣炭 (ZH)	ZA ₃ 炭
SO ₂ (%)	21.1	34.6	31.7	33.6
O ₂ (ml/g)	0.66	0.94	0.85	0.87

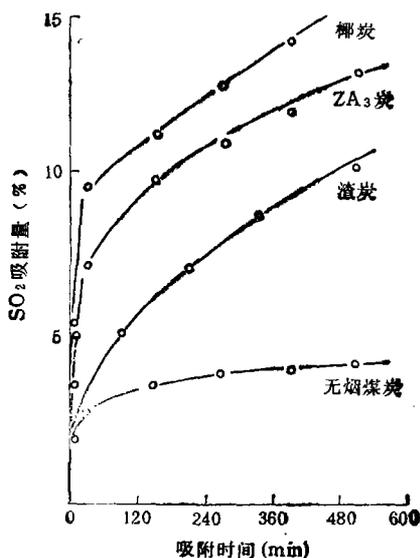


图 6 几种炭吸附性能比较

H_2SO_4 ^[7,2]。由此可见,经改质处理的糠醛渣活性炭之所以有良好的催化氧化性能,是因其具有独特的表面物理化学特性。

2.2 糠醛渣炭的脱硫性能

2.2.1 反应工艺条件的考察

在一般情况下,锅炉烟气的主要组成为, SO_2 0.1%—0.5%, O_2 3%—10%, H_2O 4%—13%, CO_2 约为 13%, 其余为 N_2 。烟气温度 50—80℃。本试验采取模拟实际烟气组成和工艺条件的办法,在一定范围内考察工艺参数变化对二氧化硫氧化反应的影响。反应工艺流程参见图 1。

2.2.1.1 烟气空速与 SO_2 浓度对反应结果的影响

在固定烟温 70℃,含水 11%,含氧 5% 及其它反应条件相同的情况下,分别考察改变空速和 SO_2 浓度对反应的影响,结果列于表 3 和图 7。空速的变化与反应效率呈近似线性关系, SO_2 浓度变化对反应效率的影响也直接有关;并且空速与浓度互为影响。一般情况下,在实际操作中两个参数之间可相互调节。

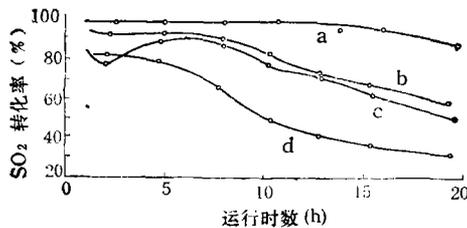


图 7 烟气空速对 SO_2 消除率的影响

a. $363h^{-1}$ b. $447h^{-1}$ c. $542h^{-1}$ d. $469h^{-1}$

表 3 SO_2 浓度对反应结果的影响

SO_2 浓度 (ppm)	总反应时间 (h)	转化率 > 90% 时数 (h)	平均转化率 (%)
1800	20	15	92.7
3000	16	10	85.6
4500	16	6	76.5

2.2.1.2 活性炭床层温度与烟气温度对反应结果的影响

在其它反应条件相同的情况下,分别改变炭床温度与烟气温度,考察它们对反应的影响,

结果列于表 4、表 5。由表 4 可知,在烟气含湿恒定条件下,床温 57℃ 时反应结果为最佳,而当床温降至 50℃ 或升至 70℃ 时反应效率均有所降低。在反应温度恒定条件下,以含湿量 8% 时的反应结果为佳,含湿量的增加或减少对结果均有不利影响。床温和烟气含湿对反应的影响,是由于活性炭脱硫过程采用间断水洗再生方式,故在反应初始时,活性炭孔内充满水,为使活性炭微孔中的含水在反应过程中能不断的被脱除,以利于反应物的传质,并且储存于炭孔中的反应产物又须用一定量的水来传递,所以烟气含湿需要有一个适宜的平衡点。当 SO_2 在活性炭催化剂上进行氧化反应时,反应温度降低利于 SO_2 及 O_2 的吸附,但反应速度要受到不利影响,而反应温度升高时的情况则相反,因此活性炭床温与烟气湿度均需进行适当的调节和匹配,才能取得理想的脱硫反应效果。

表 4 床层温度对反应结果的影响

温度 (°C)	总反应时间 (h)	转化率 > 90% 时数 (h)	平均转化率 (%)
50	10	0	76.5
57	16	11	89.4
70	16	10	85.6

表 5 烟气含湿量对反应结果的影响

含水量 (%)	总反应时间 (h)	转化率 > 90% 时数 (h)	平均转化率 (%)
6	9	4	81.5
8	16	13	86.0
11	16	10	85.6
14	16	0	48.7

2.2.1.3 烟气中氧含量与二氧化碳含量对反应结果影响

在其它工艺参数恒定情况下,改变氧含量考察对反应的影响。由于氧是二氧化硫氧化反应的反应物,因此,氧分压对反应有着明显的影响,烟气中氧含量高有利于反应效率的提高。试验结果表明,当烟气中氧含量为 3% 时,反应效率较低,而氧含量为 5% 以上时,反应速率则明显提高。在烟气脱硫中,因烟气中含氧量一般都在 5% 以上,所以能够满足脱硫工艺条件的

表 6 渣炭与各炭反应结果比较

炭 样	空 速 (h ⁻¹)	烟 温 (°C)	含水量 (%)	含氧量 (%)	SO ₂ (ppm)	总反应时数 (h)	SO ₂ 转化率 >99%时数 (h)	SO ₂ 平均转 化率(%)	吸附容量 (g/100g炭)
褐煤炭	500	60	10	5	3000	11	0	47.3	15.5
椰壳炭	500	70	11	5	3000	12	10	88.4	
无烟煤炭	500	60	10	5	3000	5	0	55.2	
碘炭	500	70	11	5	3000	16	6	85.0	
渣炭	500	70	11	5	3000	16	9	86.2	

要求。

试验还表明烟气中二氧化碳对反应无影响。

2.2.2 渣炭的脱硫效能考察

在实验室按照标准的工艺条件,对工业放大的改质处理糠醛渣活性炭样品进行了反应性能评价,并同其它几种典型的工业活性炭种进行对比,结果列于表6中。所列结果表明,在相同反应条件下,几种不同品种的炭,其脱硫反应性能相差极为悬殊,由无烟煤或褐煤为原料生产的炭,脱硫性能均很差,无法满足对烟气脱硫的要求;而经过改性处理生产的糠醛渣炭则性能良好,其性能达到或超过脱硫专用含碘活性炭的水平,并且接近高级椰壳炭的脱硫效能,然而后两种炭的售价却比渣炭高得多。此外,工业放大的渣炭又在四川省宜宾市豆坝发电厂进行了处理烟气规模为5000Nm³/h的中间放大试验。中试流程如图8。渣炭分别装入4个反应塔中,采用三塔运行一塔水洗再生的方式,进行轮换运行操作,净化后的烟气排入大气,再生洗涤下来的硫酸收集为产品。中间试验的烟气组成和工艺参数为:SO₂浓度1000—3500ppm,含湿量3%—6%,氧含量>5%,含尘量<100mg/Nm³,烟气温度60°C左右。中试结果:渣炭脱硫效率70%以上,副产硫酸浓度30%,连续累计已运行6000多h,性能稳定,目前仍在运行中。

3 结束语

(1) 糠醛渣活性炭在消除烟气中SO₂污染

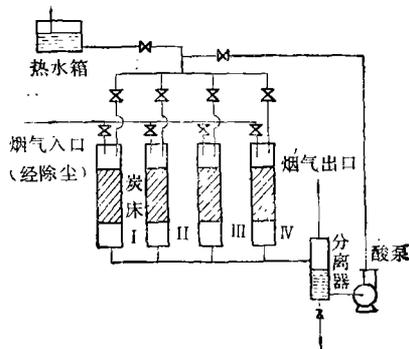


图 8 烟气脱硫中试流程示意图

的同时还可副产浓度约30%的硫酸,渣炭催化剂的生产成本比含碘炭催化剂降低40%左右。且该渣炭具有较宽范围的操作适应性和优良的操作稳定性。

(2) 工艺条件试验表明,当烟气中SO₂浓度3000ppm,氧含量≥5%(V),水汽含量8%—11%(V),含尘量<100mg/Nm³,以及烟气入口温度55—70°C的工况条件下,当烟气进料空速控制在≤500h⁻¹时,烟气中SO₂转化率平均≥70%。

参 考 文 献

- 1 姜沼考夫,另册化学工业(日),1979,23(5):81
- 2 大连化物所802组,催化学报,1982,3(3):198
- 3 陈仁辉,活性炭,1986,2:21
- 4 Boehm HP. *Advances in Catalysis*, 1971, 16(4), 479
- 5 陈仁辉,活性炭,1986,1:10
- 6 Boehm HP. *Carbon*, 1970, 8(2):227
- 7 Давмян О К. *Журнал Физической Химии*, 1961, 35(5):992

Study of Furfural Residue Carbon for Eliminating and Recovering Sulphur Dioxide from Flue Gases. Cai Guangyu et al. (Dalian Institute of Chemical Physics, Academia Sinica, Dalian 116023): *Chin J. Environ. Sci.*, 14(2), 1993, pp. 2—6

A new type of modified active carbon, furfural residue carbon was manufactured with residues in the production of furfural. Its physical and chemical properties were characterized with TPDE, GC-MS, BET, steady and flowstate adsorption, oxidation of SO₂, and compared with those of other commercial active carbons. It was found that the furfural residue carbon possesses a better desulphurization property without the need of adding any active components, and is applicable to the process of desulphurization from flue gas to prepare sulphuric acid. It was supposed that the surface groups composed of hydroxyl and carbonyl are the active centers of SO₂ uptake, and the abundant middle pores are favourable to the diffusion of reactants. The furfural residue carbon made on an industrial scale was examined successfully on a pilot plant capable of treating 5000 Nm³/h flue gas from a coal-combustion power plant, at an inlet temperature of about 70°C and 1500—2500 ppm of SO₂ concentration of flue gas and with a space velocity of 500 h. Stability test was carried out for more than 6000 hours, and it was found that the conversion of SO₂ reached about 70%, the concentration of by-product H₂SO₄ was about 30%wt and no apparent deactivation of the furfural residue carbon was observed. In addition, production cost of the furfural residue carbon is about 40% lower than the commercial active carbon containing iodine component.

Key words: active carbon, flue gas, sulphur dioxide, desulphurization.

Studies on the "Yichang" Synthetic Sorbent for Sulfur Dioxide removal in Fluidized Bed Combustion of Coal. Li Zhijiang et al. (Thermal Engineering Department Tsinghua University, Beijing 100084):

Chin. J. Environ. Sci., 14(2), 1993, pp.

7—10

As an alternative to natural limestone for sulfur dioxide removal in fluidized bed combustion of coal, an advanced synthetic sorbent was developed in Tsinghua University and a pilot manufacture with output of 5000 tons per year has been set up in Yichang city, Hubei province, China. Plant tests were conducted on 3 fluidized bed boilers with steam capacities of 6, 10 and 10t/h under 7 operating conditions. The technique for the production of "Yichang" sorbent is described; the characteristics of "Yichang" sorbent, such as composition, pore size distribution, microstructure, strength, water-tolerance and sulfur capture capacity are demonstrated; and results of plant tests are presented and discussed. Finally, the technology is economically analyzed and compared with other sulfur removal methods.

Key words: sulfur dioxide, limestone, desulfurization, fluidized bed combustion.

Study on Entrapping Agents for Immobilizing Microbial Cell. Jiang Yuhong, Huang Xia and Yu Yuxin (Dept. of Environmental Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084): *Chin. J. Environ. Sci.*, 14(2), 1993, pp. 11—15

Entrapping methods with agar, gelatine, calcium alginate, polyvinyl alcohol and acrylamide gels as entrapping agents for immobilizing microbial cell were studied. By comparing their characteristics, calcium alginate and polyvinyl alcohol gels were found to be the most suitable entrapping agents for their high mechanical stability, good mass diffusivity, less toxicity and easiness in entrapping operation.

Key words: immobilized microbial cell, entrapping agent, calcium alginate, polyvinyl alcohol.

Prediction of One-Dimension Distribution of Traffic Noise among Road-Side Buildings with Grey System Model. Zhang Bangjun, Pan Zhonglin et al. (Dept. of Physics, Hangzhou University, Hangzhou 310028):