



Formation and characteristics of used activated coke from flue gas purification process by activated coke in moving bed

Fengqin YU¹, Yunjia LI², Zhouen LIU², Wensong LI¹, Weidong ZHANG³, Shiqiu GAO²,
Guangwen XU⁴, Jian YU^{2*}

1. School of Chemical Engineering, Xiangtan University, Xiangtan, Hunan 411105, China

2. State Key Laboratory of Multi-phase Complex Systems, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

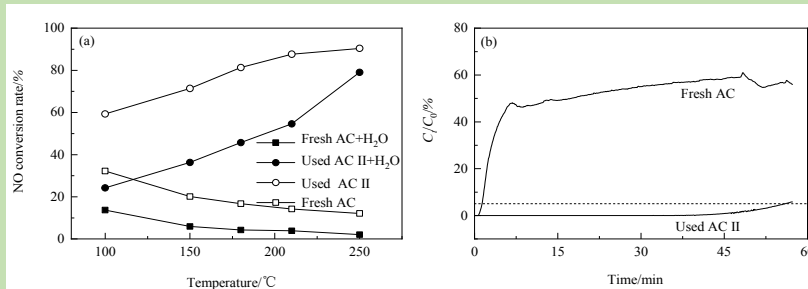
3. Jiangsu New Zhongjin Environmental Protection Technology Co., LTD., Yixing, Jiangsu 214200, China

4. Institute of Industrial Chemistry and Energy Technology, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang, Liaoning 110142, China

Abstract: The multi-pollutant removal using activated coke (AC) in moving bed under low temperature and dry state showed great prospect in desulfurization and denitrification process of flue gas from steel sintering process. The abrasion of AC in this process was the crucial factors which restricted the wide application of this technology. Being aimed at the used

AC which was produced in the process of SO_x and NO_x removal from Baogang sintering flue gas, the texture properties, including the specific surface area, pore volume structure, the content of heavy metals and alkali metals in ash, surface functional group characteristics and desulfurization and denitration performance of AC were investigated to obtain the formation and variation behavior of used AC. Compared to fresh AC, an obvious increase in the content of N, S and O elements and transition metal oxides were observed in the used AC powder in particle size at 0.2~5 mm, and its specific surface area also increased from 191.0 m^2/g to 499.0 m^2/g . As a result, the NO conversion rate increased greatly from 20% to 70% at 150 $^\circ\text{C}$, and the penetrating sulfur capacity was enhanced from 0.27 $\text{mg SO}_2/\text{g}$ to 11.08 $\text{mg SO}_2/\text{g}$ at 120 $^\circ\text{C}$. The used AC exhibited a good potentiality for reutilization.

Key words: used activated coke; desulfurization; denitration; moving bed; sintering flue gas



NO conversion rates (a) and penetrating sulfur capacity curves (b) of fresh AC and used AC

收稿: 2019-08-03, 修回: 2019-10-15, 网络发表: 2019-11-11, Received: 2019-08-03, Revised: 2019-10-15, Published online: 2019-11-11

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 21878310)

作者简介: 于凤芹(1994-), 女, 安徽省宿州市人, 硕士研究生, 化学工程与技术专业, E-mail: yufq316@163.com; 余剑, 通讯联系人, E-mail: yujian@ipe.ac.cn.

引用格式: 于凤芹, 李运甲, 刘周恩, 等. 移动床活性焦烟气净化工艺中废活性焦的形成与特征分析. 过程工程学报, 2020, 20(6): 695-702.

Yu F Q, Li Y J, Liu Z E, et al. Formation and characteristics of used activated coke from flue gas purification process by activated coke in moving bed (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2020, 20(6): 695-702, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.219268.

移动床活性焦烟气净化工艺中废活性焦的形成与特征分析

于凤芹¹, 李运甲², 刘周恩², 李文松¹, 张卫东³, 高士秋², 许光文⁴, 余剑^{2*}

1. 湘潭大学化工学院, 湖南 湘潭 411105

2. 中国科学院过程工程研究所多相复杂系统国家重点实验室, 北京 100190

3. 江苏新中金环保科技股份有限公司, 江苏 宜兴 214200

4. 沈阳化工大学能源与化工产业技术研究院, 辽宁 沈阳 110142

摘 要: 移动床活性焦低温干法烟气多污染物脱除技术在钢铁烧结烟气脱硫脱硝工艺中具有良好的适用性, 但烟气净化过程中活性焦的损耗成为制约该技术推广应用的关键因素之一。以宝钢烧结烟气脱硫脱硝工艺中所产生的废活性焦为研究对象, 通过考察其比表面积、孔容结构、灰分中重金属及碱金属含量、表面官能团特征及脱硫脱硝性能, 探究烟气净化过程中活性焦组成、结构及表面性质的变化。结果表明, 与新鲜活性焦相比, 废活性焦粒度集中分布在 0.2~5 mm, 其表面的氮、氧、硫元素及过渡金属氧化物含量显著增加, 比表面积由 191.0 m²/g 增加至 499.0 m²/g, 使废活性焦颗粒在 150 ℃ 下脱硝率由 20% 提升到 70%, 120 ℃ 下穿透硫容由 0.27 mg SO₂/g 提升至 11.08 mg SO₂/g, 显示了良好的再利用潜力。

关键词: 废活性焦; 脱硫; 脱硝; 移动床; 烧结烟气

中图分类号: TQ53

文献标志码: A

文章编号: 1009-606X(2020)06-0695-08

1 前 言

近年来随着我国燃煤电厂超低排放和节能改造工作的完成, 非电行业的烟气污染物成为大气污染的主要因素之一, 以钢铁、焦化、水泥等行业为代表的烟气污染成为当前大气污染治理的重点。钢铁行业的烟气污染物排放量仅次于燃煤电力, 其中烧结工序是排放烟尘、SO₂ 及 NO_x、二噁英等污染物的主要污染源, 同时随着生产工艺的变化, 烧结烟气温度变化范围在 120~180 ℃。在我国, 每年向大气中排放大量的 SO₂ 及 NO_x、二噁英和重金属, 对生态环境产生了极为恶劣的影响。因此, 烧结烟气污染物减排是大气环境治理的重要领域^[1-3]。

活性焦(AC)具有丰富的孔隙结构与表面官能团, 在 SO₂ 氧化、NO 催化还原及污染物吸附等方面已有很多报道^[4], 在烟气、有机废气、废水治理中展现出广阔的应用前景。活性焦具有同时低温脱除 SO₂ 与 NO 的效果, 在钢铁烧结及焦化烟气治理中得到广泛应用^[5]。活性焦的大量消耗及含 SO_x 烟气环境中粉尘的影响均会导致 NO 催化还原性能逐渐降低, 因此活性焦烟气净化工艺需以高强度的成型活性焦作为吸附催化剂, 在双移动床中实现烟气中多污染物的脱除与趋于吸附饱和的活性焦再生处理。活性焦烟气净化工艺最早由德国 Bergbau-Forschung 公司开发, 我国通过技术引进及自主创新, 在国内形成了三种典型工艺, 分别为邯钢设计院

的 CSCR 逆流工艺、中冶长天的日本住友重工工艺、上海克硫工艺, 这些工艺的基本原理如图 1 所示^[6-8]。

该工艺包括吸附系统、再生系统、物料输送系统和副产品生产系统等。烟气由增压风机增压后进入吸附塔, 在吸附塔内依次经过脱硫段和脱硝段, 吸附饱和的活性焦从吸附塔底部排出, 输送到再生塔进行热解吸, 活性焦吸附的 SO₂ 被解吸出来送往制酸系统制成 98% 浓硫酸或根据当地条件和需要生产含硫化工产品^[9]。

活性焦烟气净化工艺中柱状活性焦在移动过程中容易被磨损, 产生的活性焦粉尘及细颗粒如不及时分离容易导致反应器床层压降增加、着火点降低及出口烟气粉尘浓度易超标等问题^[10]。因此, 经过再生塔后的活性焦需进行筛分脱除细粉焦后再进入脱硫脱硝系统。活性焦在移动过程中跌落、磨损所产生的活性焦粉尘颗粒(废活性焦)占投入量的 40%~70%。如果将废活性焦直接作为燃料使用, 吸附的物质释放有可能产生二次污染, 不仅造成活性焦资源浪费, 其消耗也成为烟气治理成本增加的关键因素。因此, 对产生的废活性焦进行回收与利用, 能有效增加活性焦的循环利用率, 降低环保运行成本。

本工作旨在对烧结烟气移动床活性焦脱硫脱硝工艺中所产生废活性焦的结构、组成及表面官能团进行考察, 研究烟气净化过程中活性焦的结构组成变化与反应历程, 为活性焦脱硫脱硝工业应用提供参考, 并为废活

性焦的再利用途径指明方向。

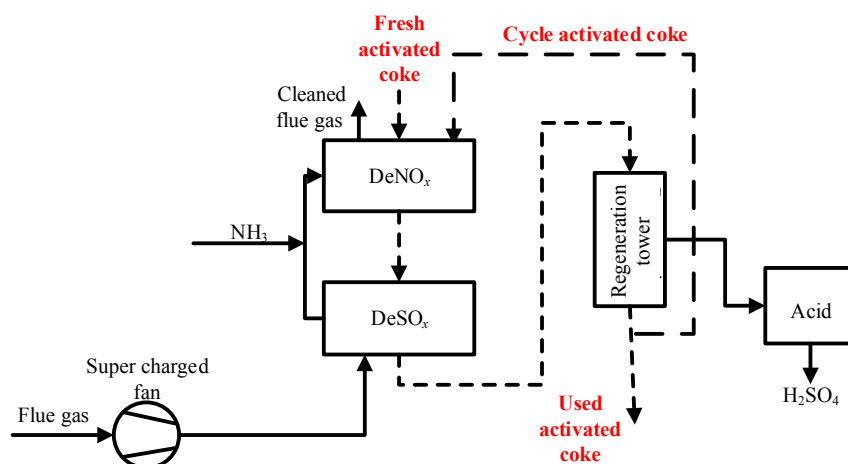


图1 移动床活性焦脱硫脱硝的工艺流程

Fig.1 Flow sheet of the moving bed system for simultaneous removal of NO_x and SO_x of AC

2 实验

2.1 实验原料与表征

实验用新鲜活性焦(未被使用的活性焦)与废活性焦均取自上海宝钢本部。

X 射线衍射分析: Empyrean 型 X 射线衍射仪(XRD, 荷兰 PANalytical 公司), 采用 Cu 靶 K_α 射线, 电压和电流分别为 40 kV 和 40 mA, 扫描范围 $5^\circ \sim 90^\circ$, 步长 $0.1^\circ/\text{步}$, 扫描时间 1 s。

X 射线荧光分析: AXIOS-MAX 型 X 射线荧光光谱仪(XRF, 荷兰 PANalytical 公司), 取约 1 g 粉末压片后, 样品在惰性气流下采用闪烁式顺序扫描。

热重分析: Labsys Evo 型高温热重分析仪(TG, 法国塞塔拉姆公司)配合 Dx 4000 型尾气在线气相红外检测仪(芬兰 Gasmeter 公司), 取约 20 mg 样品于氧化铝坩埚中, 在氮气气氛下, 以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率, 测量 $30 \sim 1000^\circ\text{C}$ 范围内样品的热失重信息, 样品分解过程产生的气体传输到气相红外检测仪进行检测。

重金属成分分析: iCAP Qc 型电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, 美国 Thermo Scientific 公司), 将分析样品以水溶液的气溶胶形式引入氩气流中形成高温等离子体, 经质谱仪选择到达检测器的离子检测其强度, 从而分析计算样品中金属元素的强度。

红外分析: Tensor27 型红外光谱仪(FT-IR, 德国 Bruker 公司), 红外的波数范围 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$, 分辨率 1 cm^{-1} 。

表面积及孔结构分析: ASAP2020 Plus 型比表面全自动物理吸附仪(BET, 美国麦克公司), 粉末样品在

150°C 下脱气 10 h 后, 通过测量吸附和脱附气体的量, 用 BET 模型计算样品总比表面积; 用 t-plot 法计算得到微孔孔容和比表面积; 由 $P/P^0=0.995$ 时液氮吸附值换算成液氮体积计算样品总孔容。

2.2 活性测试

活性焦的评价装置由配气系统、反应系统和分析系统组成。

脱硝活性测试在模拟烟气($0.06 \text{ vol}\% \text{ NO}$, $0.06 \text{ vol}\% \text{ NH}_3$, $5 \text{ vol}\% \text{ O}_2$, $3 \text{ vol}\% \text{ H}_2\text{O}$, 平衡气 N_2 , 空速 4500 h^{-1})中进行: 筛选 12 g 样品置于内径 20 mm 的石英管内, 在 N_2 保护下升温至设定温度并稳定后, 切换成模拟烟气, 根据进出口 NO_x 浓度用式(1)计算稳定温度下样品的脱硝率:

$$\eta = \frac{C_0^{\text{NO}} - C_t^{\text{NO}}}{C_0^{\text{NO}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中, η 为 NO 转化率(%), C_0^{NO} 和 C_t^{NO} 分别为 NO 的入口浓度和 t 时刻的出口浓度($\text{vol}\%$)。

活性焦的脱硫活性实验在模拟烟气($0.1 \text{ vol}\% \text{ SO}_2$, $0.06 \text{ vol}\% \text{ NO}$, $5 \text{ vol}\% \text{ O}_2$, $10 \text{ vol}\% \text{ H}_2\text{O}$, 平衡气 N_2 , 空速 4500 h^{-1})中进行: 筛选 12 g 样品置于内径 20 mm 的石英管内, 在 N_2 保护下升温至 120°C 后, 切换成模拟烟气, 采用烟气分析仪在线检测出口烟气中 SO_2 浓度, 当 SO_2 出口浓度达到入口浓度的 5% 时(认为此时为穿透点), 停止实验, 根据式(2)计算活性焦穿透硫容:

$$\text{SC} = \int_0^t \frac{nQ(C_0 - C_t)}{22.4m} dt \quad (2)$$

式中, SC 为单位活性焦的 SO_2 的穿透容量, 即穿透硫容

($\text{mg SO}_2/\text{g}$), n 为 SO_2 的分子量(g/mol), Q 为实验气体的总流量(mL/min), C_0 为 SO_2 的入口浓度(vol\%), C_t 为穿透时 SO_2 的出口浓度(vol\%), t 为穿透时间(min), m 为活性焦的质量(g)。

3 结果与讨论

3.1 新鲜活性焦与废活性焦差异性分析

3.1.1 废活性焦的粒径分布

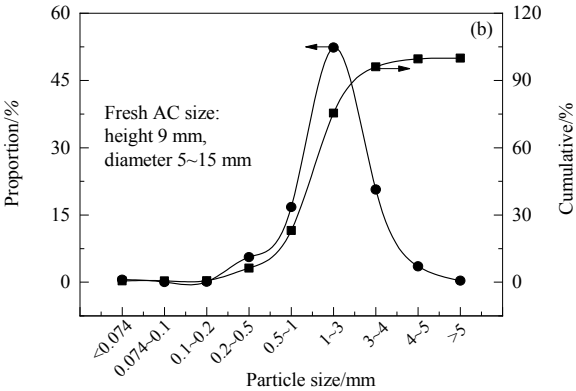
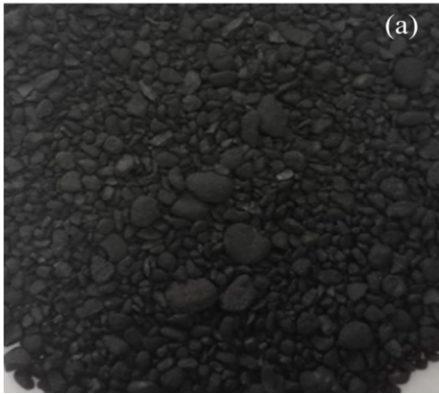


图 2 未筛分废活性焦照片(a)和筛分后废活性焦粒径分布(b)
Fig.2 The photo of raw used AC (a) and size distributions of screening used AC (b)

3.1.2 新鲜活性焦与废活性焦的结构特征分析

表 1 为新鲜活性焦和废活性焦的比表面积、孔容等结构参数。由表可知,与低比表面积、低孔容的新鲜活性焦(Fresh AC,下同)相比,废活性焦(Used AC,下同)的比表面积提高至 $499.0 \text{ m}^2/\text{g}$,孔容增加至 $0.2 \text{ cm}^3/\text{g}$,表明在多次反应再生过程中活性焦结构发生了变化^[12]。结合活性焦脱硫脱硝反应与再生原理, SO_2 在活性焦表面氧化(SO_3)吸附后富集于活性焦的孔隙中,在催化剂再生过程中,通过炭对 SO_3 的还原对活性焦进行造孔,使活性焦在反复使用后,表面积和孔容大幅度提升^[13,14]。

表 1 废活性焦和新鲜活性焦的比表面积及孔结构参数
Table 1 Specific surface area and pore structure parameters of fresh AC and used AC

| Sample | Specific surface area/ (m^2/g) | Micropore area/ (m^2/g) | Pore volume/ (cm^3/g) | Micropore volume/ (cm^3/g) |
|----------|---|--|--|---|
| Fresh AC | 191.0 | 173.0 | 0.1 | 0.1 |
| Used AC | 499.0 | 435.0 | 0.2 | 0.2 |

图 3 为新鲜活性焦和废活性焦的 XRD 谱。可以看出,新鲜活性焦中主要物相为碳、 SiO_2 和 CaCO_3 ;而废活性焦中的物相主要有碳、 SiO_2 及 CaSO_4 和 FeTiO_3 。废活性焦中碳酸钙的消失和硫酸钙的产生表明在反复

宝钢烧结烟气脱硫脱硝过程产生的废活性焦照片如图 2(a)所示。活性焦经过再生塔后,采用 5 mm 筛分机对其进行分离,筛上物继续循环使用,筛下物为工艺中所产生的废活性焦,其粒径分布如图 2(b)所示,表明该废活性焦颗粒粒径主要集中在 $0.2\sim 5 \text{ mm}$ 之间(占比 98.95%),而细微粉尘较少,表明活性焦在移动过程中受压较大,活性焦的破坏形式主要表现为压裂,表面逐步磨损所导致的细粉相对较少^[11]。

使用过程中,新鲜活性焦中的碳酸钙逐步硫化为硫酸钙,且废活性焦中 FeTiO_3 (烧结矿原料)的衍射强度增加,表明移动床活性焦脱硫脱硝过程中活性焦对烧结过程产生的细微矿粉起到了一定的捕集脱除作用,有效降低了烟气中粉尘含量。

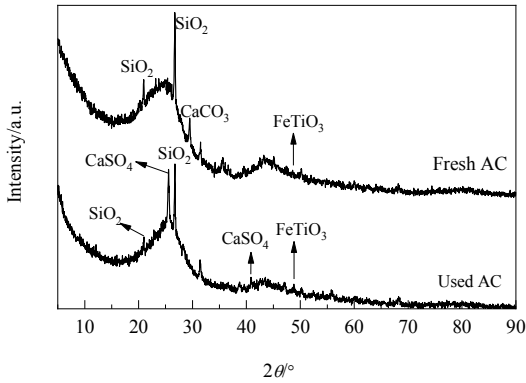


图 3 新鲜活性焦与废活性焦的 XRD 谱
Fig.3 XRD patterns of fresh AC and used AC

3.1.3 新鲜活性焦与废活性焦的热分解特性

图 4 为新鲜活性焦和废活性焦的热失重分析结果。由图 4(a)可知,新鲜活性焦经高温处理后总失重率为 8% , 150°C 之前的失重主要为物理吸附水的脱除;

150~500 °C 之间的 TG 曲线趋于平缓, 几乎无失重; 温度高于 500 °C 时, 失重过程中伴随 CO 和 CO₂ 气体的释放, 该阶段主要是新鲜活性焦表面羧基、羰基等官能团的裂解反应^[15]。由图 4(b)可知, 废活性焦的总失重率达 20%, 热解过程大致可分为 3 个阶段: 1) 物理吸附水的脱除(<150 °C); 2) 样品表面硫酸盐, 含氧官能团、含氮

官能团的热分解失重(400~650 °C), 结合气相产物红外分析, 发现废活性焦中 SO₂ 是由硫酸盐的热分解产生, 内酯及酸酐热分解释放 CO 和 CO₂^[16]; 3) 废活性焦表面的羰基、酮基和吡喃酮类基团的分解产生大量 CO 与 CO₂ 所导致失重(650~1000 °C)^[17,18]。由此可知, 废活性焦表面的官能团比新鲜活性焦更丰富。

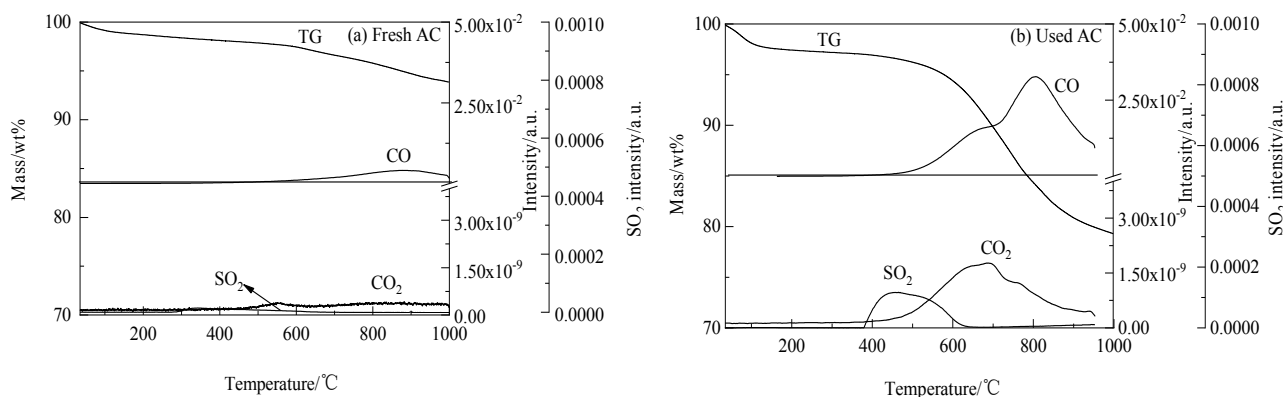


图4 新鲜活性焦与废活性焦的 TG-FT-IR 分析结果
Fig.4 TG-FT-IR analysis results of fresh AC and used AC

3.2 废活性焦与新鲜活性焦表面官能团与组成特征

3.2.1 废活性焦表面官能团分析

图 5 为新鲜活性焦和废活性焦细颗粒(Used AC I <0.147 mm, 下同)、废活性焦粗颗粒(Used AC II ≥0.147 mm, 下同)的红外光谱。可以看出, 波数 1572 和 1630 cm⁻¹ 处归属于不同官能团中的 C=O 伸缩振动峰, 结合图 4 中新鲜活性焦与废活性焦的热分解产物分析结果, 可证明新鲜活性焦和废活性焦表面均存在羧基-碳酸盐结构或酸酐、内酯等基团^[19]。与新鲜活性焦相比, 废活性焦在 1100 cm⁻¹ 附近出现宽范围吸收峰, 特别是废活性焦细颗粒在该位置吸收峰较强, 该处主要表现为羧基、酯基及 S-O 等官能团振动^[20], 表明反复使用后活性焦表面吸附了一定量的硫酸根, 并形成新的碳氧官能团, 与 TG-FT-IR 分析结果一致。这些表面官能团对废活性焦催化性能将产生积极的效果^[21,22]。

3.2.2 新鲜活性焦与废活性焦的组成及微量重金属分布

新鲜活性焦、废活性焦细颗粒、废活性焦粗颗粒的工业分析和元素分析列于表 2。由表可知废活性焦中灰分含量明显高于新鲜活性焦, 特别是废活性焦细颗粒中的灰分含量较新鲜活性焦增加了 41%, 表明活性焦在烟气净化过程中对烟气中的细微粉尘起到了捕集作用^[23]。废活性焦的挥发分含量也明显高于新鲜活性焦, 结合二者的热分解失重产物分析和硫氮元素含量分析, 证明废

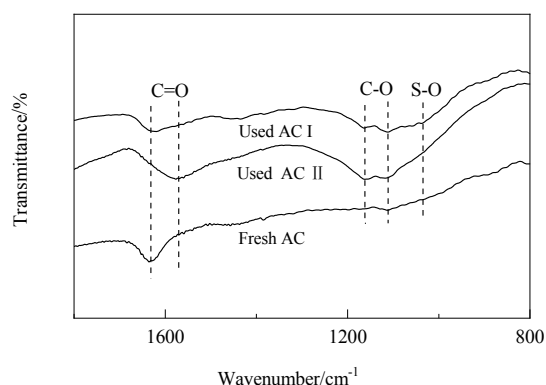


图5 新鲜活性焦与废活性焦的红外光谱
Fig.5 FT-IR spectra of fresh AC and used AC

活性焦中存在一定量的硫酸铵盐类物质。同时根据元素分析, 发现废活性焦中氧含量明显增加且氧硫比例超过了对应硫酸盐(铵)的摩尔比, 表明废活性焦中还存在其他含氧物质(可能为碳氧化合物或金属氧化物), 对废活性焦起到一定的改性作用^[24]。

针对新鲜活性焦与废活性焦中具体的金属氧化物组成分析, 对二者灰分中无机物采用 XRF 分析, 结果见表 3。可以看出, 废活性焦样品中, 特别是细颗粒中的 K 金属氧化物含量显著增加, 可能是活性焦颗粒在移动过程中依靠其外表面起到一定的除尘效果, 而含大量 K 的烧结烟气粉尘随表面磨损的活性焦粉尘和颗粒一

同被收集的原因。 Na_2O 含量的降低可能与废活性焦中灰分中含大量钢铁烧结过程所产生的细微粉尘。灰分增加有关,而其他金属氧化物含量的增加,则表明

表 2 新鲜活性焦和废活性焦的工业分析和元素分析
Table 2 Proximate and elemental analysis of fresh AC and used AC

| Sample | Proximate analysis/wt% | | | | Elemental analysis/wt% | | | | |
|------------|------------------------|-----------------|-----------------|-------------------------|------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | A_{ad} | V_{ad} | M_{ad} | FC_{ad} | N_{ad} | C_{ad} | H_{ad} | S_{ad} | O_{ad} |
| Fresh AC | 13.3 | 5.6 | 1.7 | 79.4 | 0.9 | 78.5 | 1.3 | 1.0 | 3.3 |
| Used AC I | 18.8 | 18.1 | 5.7 | 57.4 | 2.5 | 57.5 | 1.7 | 2.1 | 11.7 |
| Used AC II | 14.1 | 15.2 | 4.1 | 66.6 | 2.8 | 65.4 | 1.1 | 2.2 | 10.3 |

Note: ad, air dry, $A_{\text{ad}}+M_{\text{ad}}+N_{\text{ad}}+C_{\text{ad}}+H_{\text{ad}}+S_{\text{ad}}+O_{\text{ad}}=100\%$

表 3 废活性焦和新鲜活性焦灰分主要组成
Table 3 The main composition of ash in fresh AC and used AC

| Sample | Main composition/wt% | | | | | | | |
|------------|----------------------|-----------------------|----------------------|-------------------------|---------------|--------------|----------------|--------------|
| | SiO_2 | Na_2O | K_2O | Al_2O_3 | SO_3 | CaO | TiO_2 | MgO |
| Fresh AC | 41.7 | 1.4 | 0.5 | 19.7 | 13.9 | 13.0 | 1.4 | 1.4 |
| Used AC I | 33.6 | 0.9 | 1.7 | 16.7 | 16.7 | 11.4 | 1.0 | 1.3 |
| Used AC II | 35.3 | 0.8 | 0.6 | 18.9 | 20.8 | 13.9 | 1.2 | 1.0 |

表 4 废活性焦中重金属浓度分析
Table 4 Heavy metal concentration analysis of used AC

| Sample | Cr | Mn | Fe | Cu | Zn | As | Se | Cd | Pb |
|-----------------------|------|-------|---------|-------|-------|------|------|------|-------|
| Used AC I/(mg/kg) | 41.2 | 217.0 | 21420.0 | 494.9 | 458.3 | 6.6 | 68.6 | 1.3 | 112.9 |
| Used AC II/(mg/kg) | 4.7 | 191.0 | 16583.0 | 2.5 | 106.3 | 1.9 | 74.4 | 0.7 | 103.8 |
| (Used AC I/total)/wt% | 89.8 | 53.2 | 56.4 | 99.5 | 81.2 | 77.8 | 48.0 | 65.3 | 52.1 |

分别对细颗粒和粗颗粒的废活性焦样品进行微量重金属溶出 ICP-MS 分析,结果见表 4。废活性焦细颗粒中的 Fe, Zn, Cu, Cr, Pb 等重金属含量高于废活性焦粗颗粒,其中 Cr, Pb, As 等重金属含量均超过危险废弃物的标准值,属于典型的危险废弃物,而废活性焦粗颗粒中除 Mn, Fe, Se, Pb(可能源于矿原料)之外,其余元素均大幅度降低,潜在危险性得到削弱^[25,26]。由此表明重金属等危险物绝大部分富集在废活性焦细颗粒中。因此,在对废活性焦进行二次利用过程中要先对其进行筛分,分离出细颗粒后对粗颗粒进行再次成型应用到实际生产中,以减少新鲜活性焦的使用量,节约经济成本。对于废活性焦细颗粒,由于其中含较多灰分与重金属,建议直接添加至钢铁厂转体炉中与其他废弃物进行焚烧后提取有价金属元素;或是在喷吹工段作为燃料进行添加,而不能作为环保材料直接使用。

3.3 新鲜活性焦与废活性焦脱硫脱硝性能测试

在相同烟气条件下对废活性焦粗颗粒与新鲜活性焦进行脱硝性能测试,结果如图 6(a)所示。150℃时,脱硝率由新鲜活性焦的 20%(Fresh AC)提升到废活性焦(Used AC II)的 70%,表明废活性焦脱硝活性得到大幅度提升。但由于水蒸气的存在,150℃时废活性焦的脱

硝率由 70%下降到 36%,新鲜活性焦的脱硝活性由 20%下降到 6%,表明水蒸气的存在会抑制活性焦的脱硝性能。废活性焦颗粒的脱硝活性随温度增加而增加,这与废活性焦孔隙中残留的硫酸根、表面丰富的官能团及组成特征相关^[27]。废活性焦中所含的 S-O, C=O, COOH 等含氧官能团能有效促进其对 NH_3 的吸附,吸附态的 NH_3 与 NO 反应,进而提高了脱硝性能。而新鲜活性焦的脱硝活性随温度增加而降低,这是因为新鲜活性焦仅由于吸附作用的存在使脱硝活性在低温条件下较高^[28]。

对新鲜活性焦与废活性焦颗粒进行 SO_2 吸附穿透实验,结果如图 6(b)所示。在该测试条件下,用新鲜活性焦进行脱硫时,初期 SO_2 出口浓度迅速上升,1.4 min 时就已经达穿透点,此时穿透硫容为 0.27 mg SO_2/g ; 7 min 时, SO_2 的出口浓度上升至入口浓度的 48%,而后缓慢增长。用废活性焦脱硫时,前 45 min 内 SO_2 的出口浓度一直为 0, 56 min 时达到穿透点,穿透硫容高达 11.08 mg SO_2/g 。表明活性焦经过反复使用后,硫容得到大幅度提升,可能与活性焦在再生过程中形成与 SO_2 吸附相匹配的孔隙结构及表面官能团对 SO_2 的氧化作用增强有关^[29]。同时,废活性焦中也含少量过渡金属氧化物,如铁矿类金属(Fe 和 Ti)等,可以改变脱硫过程中

的氧化态,对脱硫性能(形成硫酸盐)具有显著的协同作用^[30,31]。由于实际工业过程为确保脱硝效率,采用低空速(400~500 h⁻¹)运行,为对比效果差异,本实验过程中采用微小型固定床反应器,在空速4500 h⁻¹下进行测试。新鲜活性焦与废活性焦脱硫脱硝活性的显著差异表明

在活性焦烟气净化过程中,随活性焦使用次数增加,其脱硫脱硝活性得到了有效提升;而筛分后的废活性焦具有良好的再利用潜在价值,可作为小规模移动床、流化床烟气脱硫脱硝催化剂或二次成型过程中制备柱状活性焦的优良原料。

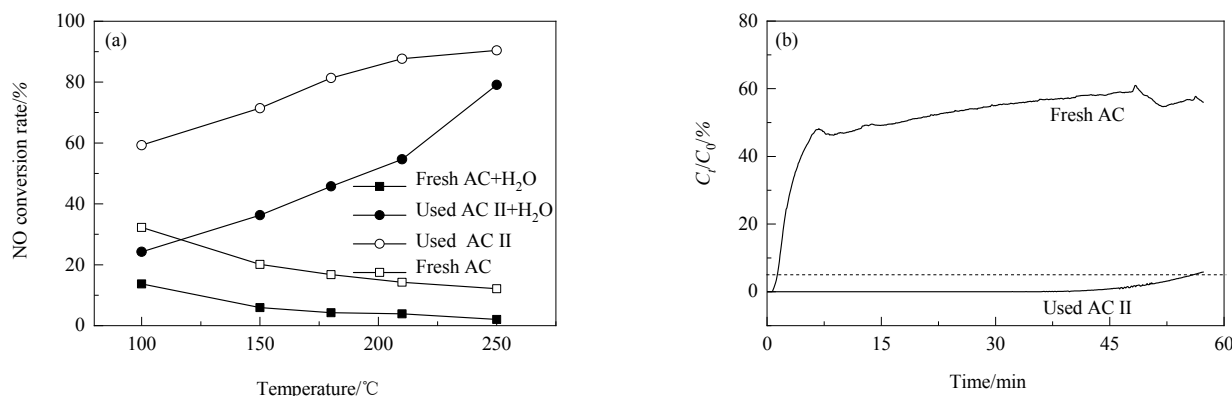


图6 新鲜活性焦与废活性焦脱硝率(a)与穿透硫容曲线(b)
Fig.6 NO conversion rates (a) and penetrating sulfur capacity curves (b) of fresh AC and used AC

4 结 论

以废活性焦为研究对象,通过结构表征和脱硫脱硝性能测试,研究废活性焦结构与脱硫脱硝性能的关系,得到以下结论:

(1) 对宝钢烧结烟气移动床脱硫脱硝过程所产生的废活性焦进行考察,发现其粒度集中分布在0.2~5 mm之间,占比达到98.95%,从形状判断与活性焦在反应器内的受压破碎直接相关。

(2) 与新鲜活性焦相比,由于活性焦在再生过程中进行二次活化,使废活性焦的比表面积增加至499.0 m²/g,微孔体积增加到0.2 m³/g。由于活性焦床层在移动过程中有捕集粉尘颗粒的作用,后期筛分的时候粉尘颗粒和废活性焦一起被收集,导致废活性焦颗粒中的灰分较新鲜活性焦含量增加。

(3) 废活性焦表面的硫酸盐类物质、C-O官能团、烧结烟气中自带的矿粉原料等含量增加;重金属危险物如Cr、Pb、As等绝大部分富集在废活性焦细颗粒中。

(4) 与新鲜活性焦相比,废活性焦的脱硝活性大幅度提升,150℃时脱硝率由20%提升到70%,穿透硫容由0.27 mg SO₂/g提升至11.08 mg SO₂/g,具备优异的潜在脱硫脱硝性能。

参考文献

[1] 高继贤,刘静,曾艳,等. 活性焦(炭)干法烧结烟气净化技术在

钢铁行业的应用与分析(I)—工艺与技术经济分析 [J]. 烧结球团, 2012, 37(1): 65-69.

Gao J X, Liu J, Zeng Y, et al. Application and analysis of dry activated coke (carbon) sintering flue gas purification technology in iron and steel industry—process and technical and economical analysis [J]. Sintering and Pelletizing, 2012, 37(1): 65-69.

[2] 高继贤,刘静,曾艳,等. 活性焦(炭)干法烧结烟气净化技术在钢铁行业的应用与分析(II)—工程应用 [J]. 烧结球团, 2012, 37(2): 61-66.

Gao J X, Liu J, Zeng Y, et al. Application and analysis of dry activated coke (carbon) process of sintering flue gas purification technology in iron and steel industry (II) [J]. Sintering and Pelletizing, 2012, 37(2): 61-66.

[3] 王代军. 烧结球团烟气综合治理技术的应用与分析 [C]//2015京津冀钢铁行业清洁生产、环境保护交流会. 2015: 6.

Wang D J. Application and analysis of integrated treatment technology of sintering and pelletizing flue gas [C]//2015 Beijing-Tianjin-Hebei Iron and Steel Industry Cleaner Production Environmental Protection Exchange. 2015: 6.

[4] 张永奇,房倚天,黄戒介,等. 活性焦孔结构及表面性质对脱除烟气中SO₂的影响 [J]. 燃烧科学与技术, 2004, 10(2): 160-164. Zhang Y Q, Fang Y T, Huang J J, et al. Effects of micropore structure and surface properties on the SO₂ removal in flue gas by active coke [J]. Journal of Combustion Science and Technology, 2004, 10(2): 160-164.

[5] 高继贤,王金福,王铁峰,等. 移动床炭法变温吸附烟气净化与硫回收技术应用进展 [J]. 化工进展, 2009, 28(2): 325-333.

Gao J X, Wang J F, Wang T F, et al. Progress of flue gas purification and sulfur recovery using TSA technology by carbonaceous methods in moving beds [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2009, 28(2): 325-333.

[6] 蔡亮. 活性焦脱硫脱硝技术在烧结烟气中的应用 [J]. 低碳地

- 产, 2016, 2(5): 113–114.
- Cai L. Application of activated coke desulfurization and denitrification technology in sintered flue gas [J]. Low Carbon Estate, 2016, 2(5): 113–114.
- [7] 高继贤, 王铁峰, 王金福. 炭法吸附烟气净化硫回收工程开发进展及前景 [J]. 现代化工, 2007, 27(2): 22–26.
- Gao J X, Wang T F, Wang J F. Progress and prospect of engineering development of adsorptive flue gas desulphurization and recovery by carbonaceous adsorbent [J]. Modern Chemical Industry, 2007, 27(2): 22–26.
- [8] Olson D G, Tsuji K, Shiraiishi I. The reduction of gas phase air toxics from combustion and incineration sources using the MET-Mitsui-BF activated coke process [J]. Fuel Processing Technology, 2000, 65/66: 393–405.
- [9] 李晓芸, 邹炎. 活性炭/焦干法烟气净化技术的应用与发展 [J]. 电力建设, 2009, 30(5): 47–51.
- Li X Y, Zou Y. Application and development of flue gas purification technology by activated carbon (coke) dry method [J]. Electric Power Construction, 2009, 30(5): 47–51.
- [10] 于宏超, 解琼. 关于降低干法脱硫脱硝工艺活性焦磨损量的探讨 [J]. 矿业工程, 2018, 16(2): 37–39.
- Yu H C, Xie Q. Discussion on reducing the amount of activated coke wear in desulfurization and denitrification process by dry method [J]. Mining Engineering, 2018, 16(2): 37–39.
- [11] 孟春强, 柴晓琴, 程文煜, 等. 降低活性焦烟道气净化工艺中焦炭的途径 [J]. 煤炭加工与综合利用, 2018, 231(10): 66–69.
- Meng C Q, Chai X Q, Cheng W Y, et al. Ways to reduce the coke consumption in the gas purification process of activated coke pyrotechnic [J]. Coal Processing & Comprehensive Utilization, 2018, 231(10): 66–69.
- [12] 皮信信. 再生过程对活性焦理化结构及脱硫性能的影响 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2016: 34–37.
- Pi X X. Effect of regeneration process on physical and chemical structure and desulfurization performance of activated coke [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2016: 34–37.
- [13] 彭剑飞, 蒋文举. 炭法烟气脱硫中的脱硫剂研究进展 [J]. 四川化工, 2011, 14(6): 20–23.
- Peng J F, Jiang W J. Research progress on desulfurizing agent in flue gas desulphurization by carbon [J]. Sichuan Chemical Industry, 2011, 14(6): 20–23.
- [14] 曾艳, 张鹏, 刘静. 节水型可资源化活性焦烟气脱硫技术 [J]. 电力设备, 2007, 8(8): 10–13.
- Zeng Y, Zhang P, Liu J. The desulphurization technology of water-saving activated coke flue gas [J]. Electrical Equipment, 2007, 8(8): 10–13.
- [15] Guo Q Q. Promoting role of sulfur groups in selective catalytic reduction of NO with NH_3 over H_2SO_4 modified activated carbons [J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2015, 32(11): 2257–2263.
- [16] Figueiredo J L, Pereira M F R, Freitas M M A, et al. Modification of the surface chemistry of activated carbon [J]. Carbon, 1999, 37(9): 1379–1389.
- [17] 郭倩倩. 酸改性活性炭基团性质影响低温脱硝性能的研究 [D]. 北京: 中国科学院大学, 2015: 48–53.
- Guo Q Q. Nature of groups for NH_3 -SCR of NO over acid modified activated carbons at low temperatures [D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2015: 48–53.
- [18] 上官炬. 改性半焦烟气脱硫剂的物理结构和表面化学特性变化机理 [D]. 太原: 太原理工大学, 2006: 183–184.
- Shangguan J. Change mechanism of physical structure and surface functional groups of activated semi-cokes used in SO_2 removal from flue gas [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2006: 183–184.
- [19] 吴涛. 活性焦联合脱除烟气中 SO_2 和 NO 机理研究 [D]. 北京: 煤炭科学研究总院, 2010: 34–35.
- Wu T. Study on the mechanism of SO_2 and NO in activated coke combined with flue gas removal [D]. Beijing: Coal Research Institute, 2010: 34–35.
- [20] Cui X X, Yi H H, Tang X H, et al. Study on the properties of adsorption of SO_4^{2-} thermal regeneration cycle of activated coke modified by oxidation [J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2018, 93(3): 720–729.
- [21] Huang Z G, Hou Y Q, Zhu Z P, et al. Study on the NO reduction by NH_3 on a SO_4^{2-} /AC catalyst at low temperature [J]. Catalysis Communications, 2014, 50: 83–86.
- [22] Huang Z G, Zhu Z P, Liu Z Y, et al. Formation and reaction of ammonium sulfate salts on V_2O_5 /AC catalyst during selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia at low temperatures [J]. Journal of Catalysis, 2003, 214(2): 213–219.
- [23] Davini P. Adsorption and desorption of sulphur dioxide from simulated flue gas on active carbon: the effect of the ash content [J]. Carbon, 1993, 31(1): 47–51.
- [24] Boyano A, Gálvez M E, Moliner R, et al. Carbon-based catalytic briquettes for the reduction of NO: effect of H_2SO_4 and HNO_3 carbon support treatment [J]. Fuel, 2008, 87(10/11): 2058–2068.
- [25] Fan L, Chen J, Guo J X, et al. Influence of manganese, iron and pyrolusite blending on the physicochemical properties and desulfurization activities of activated carbons from walnut shell [J]. Journal of Analytical & Applied Pyrolysis, 2013, 104(11): 353–360.
- [26] Guo J X, Fan L, Peng J F, et al. Desulfurization activity of metal oxides blended into walnut shell based activated carbons [J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2014, 89(10): 1565–1575.
- [27] Ahmed S N, Baldwin R, Derbyshire F, et al. Catalytic reduction of nitric oxide over activated carbons [J]. Fuel, 1993, 72(3): 287–292.
- [28] Lin C C, Teng H, Tu Y T, et al. Reduction of NO with NH_3 over carbon catalysts: the effects of treating carbon with H_2SO_4 and HNO_3 [J]. Carbon, 2001, 39(4): 575–582.
- [29] 张守玉, 向银花, 赵建涛, 等. 活性炭质材料脱硫机理探讨 [J]. 煤炭转化, 2002, 25(2): 29–34.
- Zhang S Y, Xiang Y H, Zhao J T, et al. Discussion on desulphurization mechanism of activated carbon materials [J]. Coal Conversion, 2002, 25(2): 29–34.
- [30] Yang L, Jiang X, Jiang W J, et al. Cyclic regeneration of pyrolusite-modified activated coke by blending method for flue gas desulfurization [J]. Energy & Fuels, 2017, 31(4): 4556–4564.
- [31] Fan L, Jiang X, Jiang W J, et al. Physicochemical properties and desulfurization activities of metal oxide/biomass-based activated carbons prepared by blending method [J]. Adsorption, 2014, 20(5/6): 747–756.