

Pilot Scale Study for the Effect of Molar Heat on SO₂ Removal at High Concentrations by an Activated Carbon

Shaojun Liu, Xiang Gao, Yang Zhang, Zhongyang Luo, Kefa Cen
State Key Laboratory of Clean Energy Utilization, Zhejiang University, Hangzhou, China
xgao1@zju.edu.cn

Abstract: The pilot scale experimental installation for SO₂ removal by activated carbons has been built. The effect of molar heat on SO₂ removal at high concentrations has been investigated. The results showed that the adsorption of SO₂ was the main reason of the temperature rise in the carbon bed. Meanwhile the temperature rise of the hot spot was due to the oxidation of carbon. Thanks to the adoption of the moving bed, the circulation of activated carbon was an effective way to lower temperatures as well as temperature deviations. In more detail, this method had insignificant effects on the adsorption of SO₂ and the pressure drop of the bed. The heat transfer of the hot spot was effectively controlled by the cooling system. However, the ventilation would make situation worse.

Keywords: molar heat; activated carbon; SO₂ removal; pilot scale study

热效应对活性炭脱除高浓度 SO₂ 影响的中试研究

刘少俊, 高翔, 张杨, 骆仲泱, 岑可法
浙江大学 能源清洁利用国家重点实验室, 杭州, 中国, 310027
xgao1@zju.edu.cn

摘要: 本文设计了移动床活性炭脱硫中试装置, 针对热效应对高浓度 SO₂ 脱除的影响进行了研究。研究表明 SO₂ 的吸附是导致床层温升的主要原因, 而局部热点的温升主要是由于活性碳与氧气反应造成的。采用移动床, 增加活性碳循环能够有效降低床层温度, 改善温度的不均匀分布。同时对床层压降, SO₂ 吸附没有显著影响。强制冷却系统能够有效控制局部热点的热量传递。采用通风的方法只会带来参与反应的氧气, 短暂降低温度后, 热点温度会急剧升高。

关键词: 热效应; 活性碳; SO₂ 脱除; 中试试验

1 引言

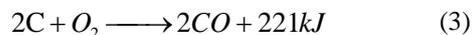
以活性炭(AC)为基础的烟气脱硫系统最早由日本的 Sumitomo Heavy Industry (SHI) 公司与德国的 Bergbau Forschung (BF) 公司开发, 并分别于 1986 年, 1987 年实现了商业化运行。目前在日德两地有约十几套活性炭移动床烟气脱硫系统正在运行^[1-4]。因此, 作为一种可以实现资源回收的处置方法, 活性炭脱硫具有广阔的应用前景。

然而由于活性炭本身是一种易燃物。脱硫过程中的热效应会引起床层温升, 继而导致床层出现局部热点(hot spot), 引燃活性炭, 威胁系统的安全稳定运行。脱硫过程中产生的热量可以分为两个部分, 即 SO₂ 吸附产生的热量和碳氧反应产生的热量。SO₂ 吸附的热

量包括 SO₂ 物理吸附热, 与 SO₂ 的气化潜热相当, 约为 25.62 kJ/mol^[5]。SO₂ 的催化氧化及 SO₃ 水合生成硫酸, 反应式如下:



碳与氧在低温时发生化学反应的产物主要为 CO, 反应式如下:



本文主要研究由这些反应产生的热效应对活性炭脱除高浓度 SO₂ 的影响。通过移动床中试试验, 揭示了不同情况下温升产生的主要原因以及相应措施对温升的影响。

2 试验方法

2.1 活性炭的分析

试验采用山西新华环保公司的 ZL50 圆柱形成型活性炭。活性炭的工业分析、元素分析以及性能参数如表 1, 表 2 所示。

Table 1. Elemental and proximate analyses of the AC and its precursor

表 1. 活性炭及其前驱炭化物的工业及元素分析

材料	元素分析(%wt)					工业分析(%wt)			
	C	H	O ^a	N	S	水分	灰分	挥发分	固定炭
炭化物	66.0	4.2	5.4	0.8	0.5	6.3	16.5	6.3	70.76
活性炭	69.0	1.6	3.2	0.4	0.5	9.2	15.9	3.7	71.08

^a差值

Table 2. Adsorption and textural characterization of AC

表 2. 活性炭的吸附性能和物理性能

材料	比表面积 (m ² /g)	孔容 (cm ³ /g)	平均孔径 (nm)	堆积重 (g/L)	粒径 (mm)	脱硫值 (mg/g)
活性炭	101.2	0.109	4.307	580	5	20

2.2 中试试验装置

图 1 所示为活性炭移动床脱硫装置的示意图。该装置包括三个部分：移动床脱硫部分，活性炭再生部分以及模拟烟气生成与处置部分。接下来将对这三部分逐一介绍：

移动床脱硫部分包括一个活性炭储罐和移动床反应器，大约 0.8t 的活性炭被装入移动床并连续的从顶部向底部移动。活性炭的移动速度通过给料器进行调节，调节范围 70-300 kg/h。从烟气发生部分过来的烟气错流通过移动床，其中的大部分 SO₂ 被脱除，脱除的 SO₂ 吸附在活性炭表面并以硫酸的形式储存在碳的微孔结构中。

活性炭再生部分对饱和的活性炭进行再生。再生过程中，吸附在碳表面的硫酸热分解为 SO₂，然后被排入废气处置部分进行无害化处理。再生后的活性炭重新进入脱硫部分循环使用。

模拟烟气生成与处置部分用于试验烟气的配置和废气的无害化处理。烟气配置过程中，液态 SO₂ 蒸发

后进入混气箱，其流量由质量流量计调节。烟气湿度由蒸汽发生器调节。模拟烟气采用油燃烧器加热，一旦烟气温度达到设定值，油燃烧器停止或启动。废气处置由一套喷淋系统构成，位于脱硫部分的下游。采用纯碱对富含 SO₂ 的废气进行吸收以避免环境污染。

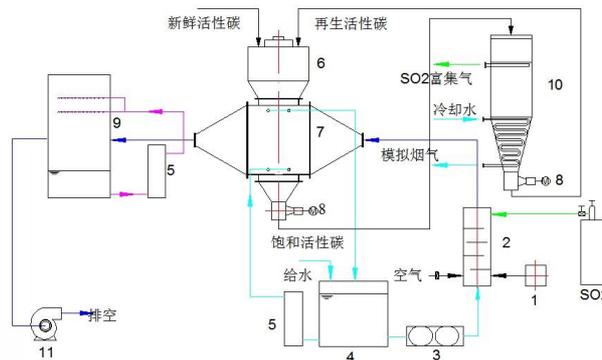


Figure 1. Schematic process flow diagram of DeSO_x process
1, oil burner; 2, gas mixer; 3, water vapour generator; 4, water tank; 5, pump; 6, AC bin; 7, moving bed reactor; 8, feeder; 9, absorber; 10, AC regenerator; 11, blower.

图 1. 移动床中试装置流程图

1.油燃烧器; 2.混气箱; 3.水蒸汽发生器; 4.水箱; 5.水泵; 6.活性炭储罐; 7.移动床反应器; 8.给料器; 9.喷淋吸收塔; 10.再生反应器; 11.引风机。

表 3 所示为不同试验工况所采用的烟气参数。在一个典型的试验过程中，首先通入加热后的空气，水蒸汽的混合气体，待床层温度稳定后，引入 SO₂ 气体，同时在反应器出口对 SO₂，CO 的浓度进行在线检测。

床层压降采用 U 型管差压计测量，流量采用涡街流量计测量，温度测量采用布置于装置上的 K 型热电偶。温度及流量数据采集采用和利时公司的模块化数据采集系统。

Table 3. Parameters of the feed gas

表 3. 烟气参数

工况	[SO ₂]	[O ₂]	[H ₂ O] ^a	烟温 (°C)	烟气	活性炭
	(ppm)	(%)	(%)		流量 (m ³ /h)	循环量 (kg/h)
低浓度 (LS)	1800-	18-21	12	100-	500-	0
	2600				700	
中浓度 (MS)	4500-	18-21	12	104-	600-	0
	5500				700	

高浓度 (HS)	5000-10000	18-21	12	104-105	650-750	0
低循环量 (LC)	8800-10200	18-21	12	103-105	630-730	60-70
高循环量 1 (HC1)	8000-15000	18-21	12	96-101	450-750	330-340
高循环量 2 (HC2)	6000-14000	18-21	12	101-102	450-750	330-340

^a按蒸汽发生器耗水量估计值

3 试验结果与分析

3.1 入口 SO₂ 浓度对吸附的影响

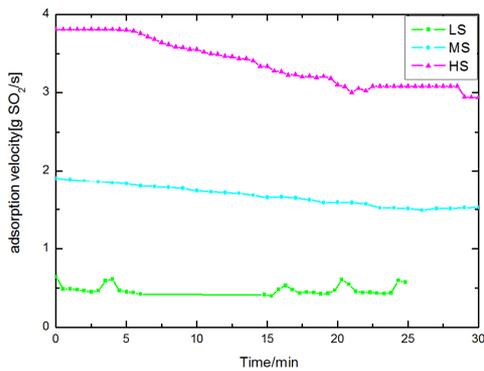


Figure 2. Effect of the SO₂ content
图 2. SO₂ 浓度的影响

选取试验开始至 30 分钟这段区间进行对比,如图 2 所示。从图中可以看到,当烟气中的 SO₂ 浓度逐渐升高时,活性炭对 SO₂ 的吸附速率显著提高。从上图还可以看到,低浓度下吸附速率保持不变,中浓度下降,而高浓度陡降,显示出高浓度条件下,活性炭更容易饱和的特性。

3.2 SO₂ 吸附与床层温升的关系

选取试验开始后 30 分钟的时刻,计算了单位质量活性炭吸附的 SO₂ 量和床层的平均温升,从图中可以看到,当烟气中的 SO₂ 浓度逐渐升高时,单位质量活性炭吸附的 SO₂ 量显著增加;随着下料速度的提高,单位质量活性炭吸附的 SO₂ 量逐渐下降;当烟气中的

SO₂ 浓度逐渐升高时,床层温度逐渐升高;随着下料速度的提高,床层温度逐渐降低。单位质量活性炭吸附 SO₂ 量与床层温度具有一致的变化规律。同时,反应器出口仅检测到微量的 CO。因此,床层温升主要是由于 SO₂ 的吸附造成的。

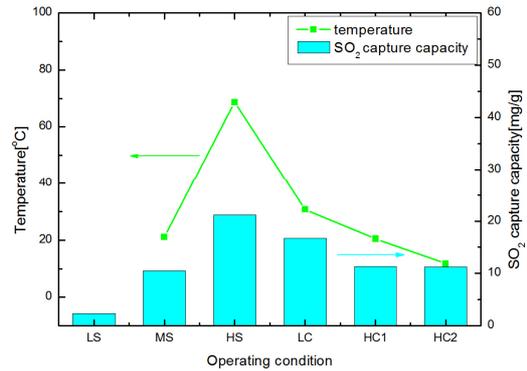


Figure 3. SO₂ capture capacity vs. temperature rise
图 3. 硫容与床层温升的关系

3.3 活性炭循环对吸附的影响

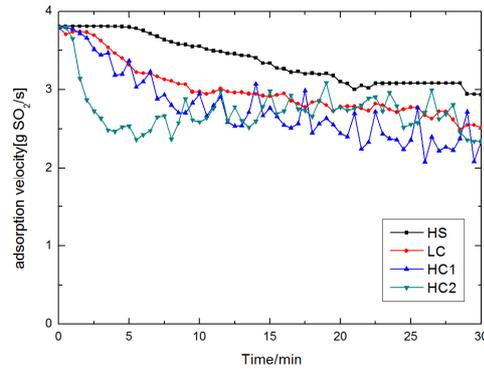


Figure 4. Effect of the circulating mass
图 4. 循环量的影响

图 4 为相同入口 SO₂ 浓度条件下,活性炭循环量对于 SO₂ 脱除的影响。对比不同的活性炭下料速度,吸附速率并没有显著提高;随着下料速度的提高,吸附速率出现较大的波动。

3.4 活性炭循环对床层压降的影响

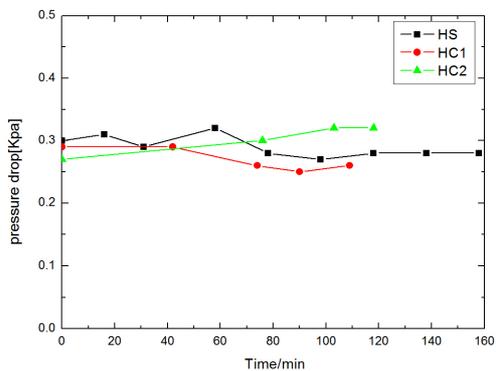


Figure 5. Pressure drops vs. reaction time
图 5. 床层压降的变化

从图 5 可以看到，对于 HS 工况，试验过程中吸附床的压降在 300Pa 左右，随着试验的进行逐渐趋于平稳。采用移动床 (HC1,HC2 工况) 后，床层压降没有明显的变化。

3.5 活性炭循环对床层温升的影响

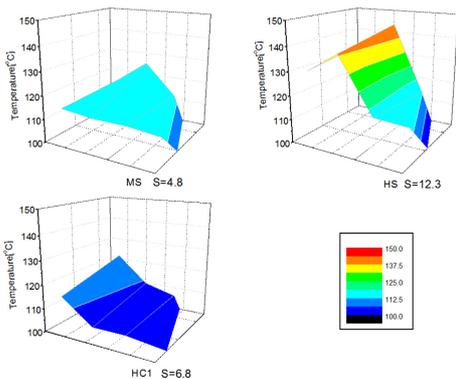


Figure 6. Effect of circulation on temperature rise
图 6. 活性炭循环对床层温升的影响

图 6 为活性炭循环对床层温升的影响。从图中可以看出，随着入口 SO₂ 浓度的增加，一方面床层温度升高，另一方面，床层温度分布更加不均匀，极易造成局部热点使得温度失控，影响运行安全。采用活性炭循环后，整体温度有所下降，同时床层温度分布不均匀的情况得到很大的改善。定义温度偏差：

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n}} \quad (4)$$

其中 \bar{x} 为床层温度的平均值。计算表明，同等浓度条件下，采用活性炭循环，床层温度分布的不均匀性下降了 45%。

3.6 强制冷却对局部热点的影响

由于对高浓度 SO₂ 的吸附热量不能及时散去，同时床层温度分布的不均匀性，极易造成局部热点(hot spot)，并向四周传递热量，导致吸附床层温度整体升高，形成新的热点，引起事故。图 7 为测点分布示意图，我们以 T_x(x=1-8)表示该测点的温度变化。

初始时刻，温度测点 T5 探测到热点温度为 214 摄氏度，从此时刻起开始检测，并采取措施抑制温升。

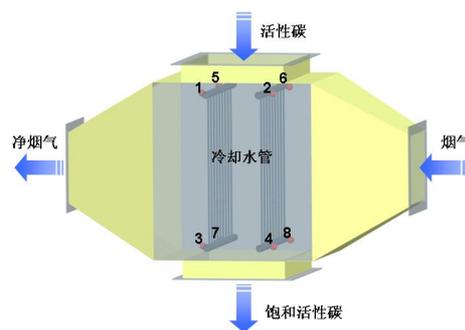


Figure 7. Schematic diagram of temperature sensors
图 7. 温度测点示意图

图 8 为采用强制冷却措施后床层温度的变化情况。T5 起始温度为 214℃，发现后采取冷却措施，开水泵，开风机，结果在快速下降后迅速上升，冲到了新的高度；此后，关风机，保持水泵开启，结果温度缓慢下降，短时开风机，温度能够显著下降；当下降到一低点后再次试验开风机，水泵，结果温度迅速升高到 639.5℃。此后，关风机，保持水泵开启，温度缓慢下降。由 T5 的强制冷却曲线可以看到在高温段，散热系统能够有效降低温度，但是在低温段，效果逐渐减弱。

T3, T7 具有与 T5 一致的变化趋势，传热影响显著。温度 T1 受热点影响，但不显著，一开始下降后受传热和冷却的双重影响缓慢上升。温度 T1, T3, T7 与温度 T5 在垂直与烟气流向的同一平面内，从中可以看到，在这个平面上，纵向热阻远小于横向热阻。

温度 T2, T6 变化不显著, 受传热影响略有升高, 从传热距离来讲温度 T6 离温度 T5 较近, 因此温度 T6 略高于温度 T2。温度 T4, T8 基本没有什么变化。温度 T2, T4, T6, T8 在垂直与烟气流向的同一平面上, 与吸附床上的两部散热器平行。温度 T4, T8 相较温度 T2, T6 离温度 T5 更远, 因此传热影响很小。由试验结果可知, 散热系统能够有效降低热量沿烟气流向的传递。

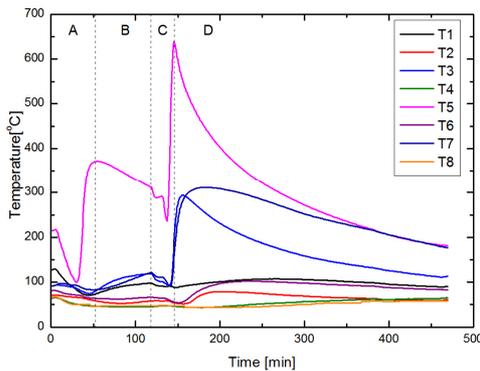


Figure 8. Bed temperatures vs. time

A, starting pump and blower; B, stopping blower; C, starting blower; D, stopping blower.

图 8. 床层温度随时间的变化曲线

A. 开水泵, 开引风机; B. 关引风机; C. 开引风机; D. 关引风机。

检测出口 CO 的浓度可以发现, 当不开风机时, 有一定的 CO 气体逸出, 当开风机后, 有大量的 CO 逸出, 当试验结束再进行检测, 已经很难检测到 CO 的气氛了。由此可以推断, 床层出现局部热点出现后

的温升是由于活性炭与氧气反应放热而造成的。

4 结论

1) 提高入口 SO₂ 浓度后, 活性炭床层的吸附速率会有所提高。由于 SO₂ 的吸附是导致床层温升的主要原因, 因此, 活性炭床层温度升高, 温度分布更加不均匀。

2) 采用移动床, 增加活性炭循环, 能够降低床层温度, 改善温度的不均匀分布。同时对床层降压, SO₂ 的吸附没有显著的影响。

3) 强制冷却系统能够有效降低局部热点热量的传递。由于局部热点形成后的温升主要是由于活性炭与氧气反应放热造成的, 因此局部热点的散热只能依靠冷却系统, 风机开启只会带来参与反应的氧气, 短暂降低温度后, 热点温度会急剧升高。

References (参考文献)

- [1] Knoblauch K, Richter E, Juntgen H. Application of active coke in processes of SO₂-removal and NO_x-removal from flue-gases. Fuel. 1981; 60(9):832-8.
- [2] Olson DG, Tsuji K, Shiraishi I. The reduction of gas phase air toxics from combustion and incineration sources using the MET-Mitsui-BF activated coke process. Fuel Processing Technology. 2000; 65-66:393-405.
- [3] Tsuji K, Shiraishi I. Combined desulfurization, denitrification and reduction of air toxics using activated coke: 1. Activity of activated coke. Fuel. 1997; 76(6):549-53.
- [4] Tsuji K, Shiraishi I. Combined desulfurization, denitrification and reduction of air toxics using activated coke: 2. Process applications and performance of activated coke. Fuel. 1997; 76(6):555-60.
- [5] Davini P. Molar heat of adsorption on active carbons in close relation to their surface characteristics. Carbon. 1994; 32(2):349-51.