

Mechanism and Application of Activated Carbon Desulfurization in Thermal Power Station

Yi Liu¹, Zidong Cao²

¹School of Energy and Power Engineering, Yangzhou University, Yangzhou, China

²School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an, China

Email: liuyi@yzu.edu.cn, caozidong@sina.com

Abstract: The mechanism of activated carbon desulfurization in thermal power station was studied by the method of adsorption reaction space. Demonstrative plant tests were done on the basis of these researches. Successful application to industry proved that the technology was worthy to spread.

Keywords: activated carbon; adsorption; desulfurization from flue gas; thermal power station

火电厂活性炭烟气脱硫技术机理和应用研究

刘义¹, 曹子栋²

¹扬州大学能源与动力工程学院, 扬州, 中国

²西安交通大学能源与动力工程学院, 西安, 中国

Email: liuyi@yzu.edu.cn, caozidong@sina.com

摘要: 采用吸附反应空间理论, 对火电厂活性炭烟气脱硫技术的机理进行了研究, 并将研究结论用于实际工程, 工程测试结果证明此技术具有广阔的应用前景。

关键词: 活性炭; 吸附; 烟气脱硫; 火电厂

1 引言

随着全世界范围内环境污染的日趋严峻和我国环保政策力度的逐渐加强, 对SO₂污染的控制已成为社会发展的当务之急。我国是全世界SO₂排放量最大的国家, 而其中火电厂排放的达到总排放量的50%以上。烟气脱硫是火电厂SO₂控制技术中一种最主要的手段, 而本文采用的固定床活性炭脱硫技术以其脱硫完全、无二次污染、投资少、运行费用低等优点, 因而具有广阔的应用前景。然而, 此项技术目前尚处在研究探索阶段, 工业应用也尚未普及。本文对固定床活性炭脱硫机理进行了全面系统的研究, 并与工程实际相结合, 为此项技术的推广应用奠定了基础。

2 活性炭脱硫技术的特点

在各种烟气治理方法中, 活性炭法是唯一一种能脱除烟气中每一种杂质的方法, 其中包括SO₂、氮氧化物、烟尘粒子、汞、二噁英、呋喃、重金属、挥发分有机物及其它微量元素^[1]。从经济性上来讲, 活性

炭法烟气脱硫的系统比较简单, 而且再生过程中的副反应很少, 因而操作方便, 初投资和运行费用都比较低。

目前, 我国大多数火电厂采用石灰石法进行烟气脱硫, 然而, 我国是一个天然石膏资源丰富的国家, 石灰石法只能生产出低品质的石膏, 二次回收价值很小, 而且由于我国人均土地资源有限, 用抛弃法处理二次产物也同样不符合我国的国情。而活性炭脱硫技术的二次回收产物为硫酸, 在硫磺资源缺乏的我国, 此项技术能够弥补硫酸工业生产量的不足, 因而更加适合我国国情^[2]。

近年来, 随着活性炭产量的不断增长和价格的明显下调, 进一步降低了此项技术的运行成本, 使这种技术的推广应用越来越具有重大的意义。

3 水洗脱附条件下活性炭脱硫的机理

当活性炭处在干态情况下, 脱硫机理仅为多孔介质物理吸附过程, 然而对于实际的活性炭脱硫技术, 绝大多数采用水洗脱附的工艺, 在湿态的情况下, 活性炭脱硫的机理将更加复杂。

基金项目: 江苏省高校自然科学基金面上项目(07KJD610252)

对湿态情况下活性炭脱硫具体反应过程的研究, 是一个直到近年内才开展起来的新课题, 截止到目前, 有关反应过程的假设众说纷纭, 至今还未得出定论, 主要问题集中在硫原子由+4价升至+6价的反应机理。Tamura^[3]、Lizzio等^{[4]~[5]}、和Rubio^[6]提出了关于氧化机理的各种学说, Zawadzki则认为, 在有水条件下, 活性炭表面的吡喃酮官能团和离域 π 电子均会与 H_2O 分子反应生成 H_2O_2 , H_2O_2 是一种强氧化剂, 可将 SO_2 溶于 H_2O 后形成的 H_2SO_3 氧化为 H_2SO_4 ^[7]。作者设计了固定床活性炭吸附 SO_2 实验, 对Zawadzki的理论进行了验证, 并对水在活性炭脱硫过程中的作用进行了实验研究和理论分析^[8]。

在实验研究的基础上, 本文指出, 只有具备一定的反应空间, 使这个空间中的反应物分子之间能够满足合适的距离和空间构型, 才能使 SO_2 发生氧化反应并转化为 H_2SO_4 , 从而使 SO_2 能够顺利脱除。吸附反应空间不能形成于层间孔, 而只能形成于孔宽在0.5nm~50nm之间的中孔和一部分较大的粒间孔。在可以形成吸附反应空间的孔隙结构中, 孔壁上的反应部位主要集中在两个位置, 一是碳六元环平面锯齿形边缘的吡喃酮官能团, 二是在整个平面层中自由运动的离域 π 电子。

根据上述脱硫机理, 采用反应构型临界尺寸的概念对有水存在条件下活性炭脱硫过程中的吸附反应空间进行了分析, 根据产生 H_2O_2 和 H_2SO_4 的反应中的分子迁移和化学键变化过程, 对反应所需要的最小反应空间进行了估算, 指出在有水存在条件下, 孔宽在0.7nm以下的孔隙不能作为有效的吸附反应空间。由氢键引起的分子缔合效应将会使反应构型临界尺寸有所增大。

因此可以得出结论, 过去所普遍采用的微孔型活性炭并非是一种脱硫性能优良的吸附材料, 而较大的外表面积和合理的孔径分布是提高活性炭对 SO_2 吸附性能的重要因素, 峰值孔径分布在1.0~2.0nm之间的中孔型活性炭具有最为合理的孔径分布, 是一种在水洗脱附条件下性能优良的活性炭。

4 活性炭改性提高脱硫性能

为进一步提高活性炭对二氧化硫的吸附性能, 本文采用水蒸气活化法对活性炭孔径分布进行了调整, 并采用负载 Zn^{2+} 和 HNO_3 氧化两种改性方法对MHY30中孔型活性炭进行改性, 改性后对活性炭的动态吸附性能进行了实验测试, 测试结果如下图所示。

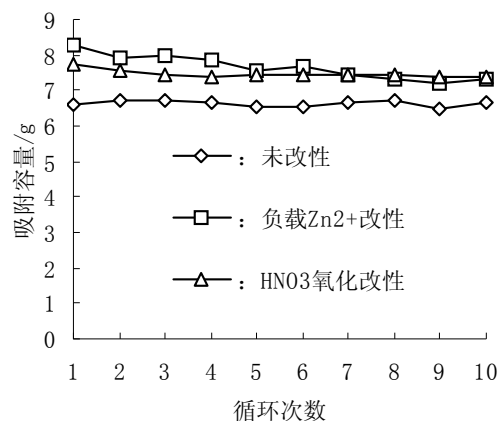


Figure 1. Adsorption capacity of MHY30 activated carbon reactivated at 700°C

图 1. 700°C下活化 MHY30 型活性炭动态吸附容量

从图 1 可以看出, 负载 Zn^{2+} 改性后活性炭单次吸附容量提高 22~27%, HNO_3 氧化改性后活性炭单次吸附容量提高 15~17%。但是水洗脱附时活性炭改性必须考虑动态吸附容量的变化, 负载 Zn^{2+} 改性活性炭的动态吸附性能随着循环次数而逐渐下降, 而 HNO_3 氧化改性活性炭的动态吸附性能少许下降后会趋向稳定。因此, 在实际工程中必须采用可持续吸附性能好的吸附材料。根据 Thiele、Zeldowitsch 等人通过求解催化剂颗粒内部的反应动力学方程^{[8]、[9]}, 建立了脱硫用活性炭对 SO_2 动态传质过程的数学模型, 并对不同类型活性炭的 Thiele 模数和内表面利用率进行了计算, 计算结果表明, 粒内扩散阻力是活性炭的活性位大量失效的原因, 微孔型活性炭的 SO_2 粒内扩散系数小于中孔型活性炭, 在水洗脱附条件下, 活性炭的 SO_2 粒内扩散系数降低至无水情况时的 34%~47%。

5 固定床活性炭脱硫的工程应用

以上述的结论为基础, 本文以某火电厂的活性炭脱硫技术改造项目为依托, 对活性炭法脱硫技术进行了工程应用方面的研究。经过两年多的稳定运行, 证实本脱硫系统具有工艺设备简单, 施工方便, 占地面积小, 吸附材料可以重复使用等优点。设计系统的耐酸性能良好, 足可以使吸附塔的使用寿命达到 20 年以上。除了水电之外, 基本没有其他材料的损耗, 根据中试和第一期工程预算, 工程的单位脱硫成本 331.6 元/吨 SO_2 , 明显低于其他的脱硫方案。

为验证此系统的脱硫性能, 本文对工程系统进行了测试, 示意图见图 2。

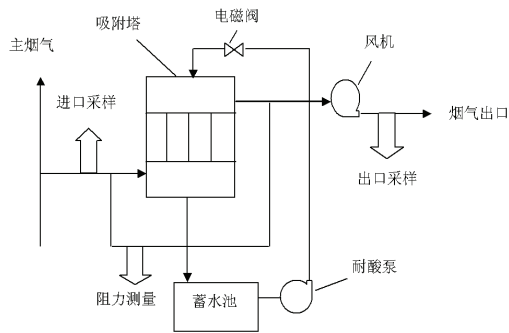


Figure 2. Fixed bed activated carbon desulfurization experiment system

图 2 固定床活性炭脱硫测试系统

测试中采用具有不同孔径分布的活性炭材料，对其吸附性能测试结果进行对比，测试过程中充分考虑到实际工艺中可能存在的腐蚀、寿命、堵塞、积灰、二次产物处理等各方面的问题，在深入研究的基础上提出了解决方案，并对其运行情况进行了中间测试和工业测试。测试结果表明：采用活性炭法烟气脱硫技术处理火电厂烟气中的 SO_2 ，具有投资小、设备简单、脱硫彻底、无二次污染等特点，在进口烟气中 SO_2 体积分数为 $2.0 \times 10^{-3} \sim 4.0 \times 10^{-3}$ 的时候，净化后排放出的 SO_2 体积分数完全达到国家一、二类地区排放标准。采用 MHY30 型活性炭，平均脱硫效率达到 93.5%。

6 结语

采用吸附反应空间理论对火电厂活性炭脱硫的机理进行了阐述，并用反应构型临界尺寸的概念对有水存在条件下活性炭脱硫过程中的吸附反应空间进行了分析，指出峰值孔径分布在 1.0~2.0nm 之间的中孔型

活性炭具有最为合理的孔径分布，并采用不同改性方法，对活性炭动态吸附性能和传质特性进行了实验测试和计算分析，对上述结论进行了验证。

在此基础上，对此项技术进行了工程应用研究，对实际工程的测试结果充分证明了此项技术具有广阔的工业推广价值，从而为我国的 SO_2 治理工作提供了一条行之有效的方法。

References (参考文献)

- [1] DeBarr J A, Lizzio A A. Adsorption of SO_2 on Bituminous Coal and Activated Carbon Fiber[J]. Energy & Fuel, 1997(11): 267-271.
- [2] Liu Y, Zhang Z, Tang Q. Applying ACF to Desulfurization Process from Flue Gas[J]. Plasma Science and Technology, 2004, Vol6(4): 2419-2422.
- [3] Mochida I, Korai Y, Shirahama M et al. Removal of SO_x and NO_x over Activated Carbon Fibres[J]. Carbon, 2000, Vol38: 227-239.
- [4] Lizzio A A, DeBarr J A. Effect of Surface Area and Chemisorbed Oxygen on the SO_2 Adsorption Capacity of Activated Char[J]. Fuel, 1996, Vol75(13): 1515-1522.
- [5] Mochida I, Koroda K, Miyamoto S et al. Remarkable Catalytic Activity of Calcined Pitch Based Activated Carbon Fiber for Oxidative Removal of SO_2 as Aqueous H_2SO_4 [J]. Energy & Fuels, 1997, Vol11(2): 272-276.
- [6] Raymundo-Pinero E, Cazorla-Amoros D, Linares-Solano A. Temperature Programmed Desorption Study on the Mechanism of SO_2 Oxidation by Activated Carbon and Activated Carbon Fibers[J]. Carbon, 2001, Vol39(2): 231-242.
- [7] Zawadzki J. Infrared Studies of SO_2 on Carbon- I. Interaction of SO_2 with Carbon Films[J]. Carbon, 1987, Vol25(3): 431-436.
- [8] Vivekanand G, Ritesh A, Nishith V. Removal of SO_2 by activated carbon fibers in the presence of O_2 and H_2O [J]. Carbon, 2006, 44(1): 46-60.
- [9] Grzyb B, Albiniak A, Broniek E, et al. SO_2 adsorptive properties of activated carbons prepared from polyacrylonitrile and its blends with coal-tar pitch[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2009, 118(1): 163-168.