

资源环境与节能

微波辐照活性炭处理烧结烟气质量 损失影响因素

石 焱, 孔 征, 赵 莹, 王 帅, 赵 鑫

(华北理工大学冶金与能源学院, 河北省现代冶金技术重点实验室, 河北 唐山 063210)

摘 要: 以活性炭为研究对象, 在微波辐照条件下, 通过改变微波加热温度、加热时间、活性炭质量、 SO_2 浓度以及 NO 浓度, 分析了活性炭处理烧结烟气时质量损失的影响规律。结果表明, 微波温度的升高能够加快活性炭质量的损失, 微波温度为 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 时活性炭质量的损耗率达到 13.75% ; 延长加热时间会提高活性炭质量损失, 加热时间为 15 min 时, 损耗率达到最大值 9.7% ; 增大活性炭质量有利于降低活性炭质量损失, 活性炭质量为 50 g 时, 损耗率最小值为 4.04% ; 增大烧结烟气各成分的浓度可以减小活性炭质量损失, 在 SO_2 和 NO 浓度分别为 $1\ 200\times 10^{-6}$ 和 $1\ 000\times 10^{-6}$ 时, 损耗率最小值分别为 2.57% 和 3.28% 。

关键词: 烧结; 烟气; 活性炭; 微波; 质量损失

中图分类号: TF046.4 , TM924.76

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2019)04-0074-05

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2019.04.014

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Factors Affecting Quality Loss of Sintering Flue Gas Treated by Activated Carbon Irradiated by Microwave

Shi Yan, Kong Zheng, Zhao Ying, Wang Shuai, Zhao Xin

(College of Metallurgy and Energy, North China University of Science and Technology, Hebei Key Laboratory of Modern Metallurgy Technology, Tangshan 063210, Hebei, China)

Abstract: In this work, taking activated carbon as the research object, by changing the microwave heating temperature, heating time, activated carbon weight, SO_2 concentration and NO concentration, the influence law of mass loss during the treatment of sintering flue gas by activated carbon under the condition of microwave irradiation was investigated. The results show that the increase of microwave temperature can accelerate the loss of activated carbon mass. When the microwave temperature is $800\text{ }^\circ\text{C}$, the loss rate of activated carbon mass reaches 13.75% . The prolonged heating time will increase the mass loss of activated carbon. When the heating time is 15 min , the loss rate reaches the maximum value of 9.7% . Increasing the quality of activated carbon is beneficial to reduce the mass loss of activated carbon. When the mass of activated carbon is 50 g , the minimum loss rate is 4.04% . Increasing the concentration of each component of sintering flue gas can reduce the mass loss of activated carbon. When concentrations of SO_2 and NO are $1\ 200\times 10^{-6}$ and $1\ 000\times 10^{-6}$, respectively, the according minimum loss rates are 2.57% and 3.28% , respectively.

Key words: sintering, flue gas, activated carbon, microwave, mass loss

收稿日期: 2019-05-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(51274084), 河北省自然科学基金—钢铁联合基金(E2014209152)。

作者简介: 石 焱(1980—), 女, 博士, 教授, 硕士生导师, 研究方向: 冶金节能与资源优化。E-mail: yan.sky@126.com。

0 引言

烧结工艺是冶金生产的基础,作为高炉入炉原料的生产工序,在钢铁产业中占有非常重要的地位。烧结过程排放出的烟气夹杂着粉尘、有害有机物和大量氮硫化物以及多种有害气体,钢铁冶炼过程中大约有 50%~61% 的 SO_2 和 47% 的 NO_x 排放来自铁矿烧结工序,污染成分多,直接排放会对一定范围内的居民身体健康造成危害,因此,需要加强对烧结烟气排放的控制力度。微波作为一种全新的热能技术^[1],相比传统加热方式,采用的是耗散的形式对物料进行加热,使微波能转化为热能,物料的温度分布更加均匀,具有高效、环保、低能耗等特点^[2-3]。活性炭作为常用的吸附材料其孔隙结构发达,比表面积较大,化学性能稳定,具有良好的吸附功能^[4-5]。采用微波辐照活性炭进行烧结烟气在线处理,能够有效提升活性炭的吸附性能,广泛应用于冶金、化工领域^[6-7]。在使用微波辐照活性炭处理烧结烟气的过程中发现,活性炭的质量会存在一定的损失^[8],损耗量主要来源于高温条件下,活性炭自身的氧化损耗以及与有害气体发生的化学反应。损耗量过大会增加工艺成本、影响吸附效率。出于科学性和经济性角度考虑,深入研究影响活性炭质量损失的因素,对使用微波协同活性炭处理烧结烟气有着重要的意义。笔者通过改变微波温度、加热时间、活性炭用量、 SO_2 和 NO_x 浓度,测定对活性炭质量损失的影响,从而分析各参数对活性炭在处理烧结烟气时的质量损失规律。

1 试验部分

1.1 试验原料

本试验采用的是河南环盛炭业有限公司生产的粒径为 4 mm 的焦油柱状活性炭。图 1 为焦油活性炭放大 10 000 倍的 SEM 形貌,由图 1 可以发现,活性炭表面粗糙,附着很多细小固体颗粒,孔结构分布不均,具有丰富的孔隙结构,表 1 为活性炭结构参数,其比表面和孔容孔径较大,作为吸附 SO_2 和 NO_x 的物料有很大的优越性。

1.2 微波反应装置

采用唐山任氏巨源微波仪器有限公司生产的 WBMW-GS4 型微波管式炉如图 2 所示,最大功率为 4 kW(可调节),升温速率为 0~1 000 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。本试验设定功率为 2 kW,升温速率为 100 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

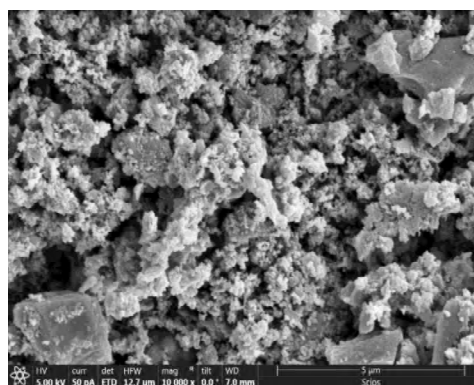


图1 焦油活性炭的 SEM 形貌

Fig.1 SEM image of tar activated carbon

表1 活性炭结构参数

Table 1 Activated carbon structure parameters

样品	比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔容/($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)	孔径/nm
活性炭	289.07	0.1760	2.265

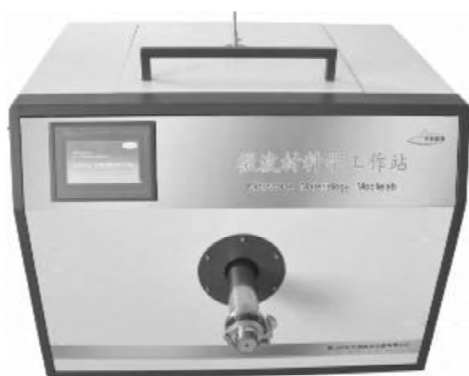


图2 微波管式炉

Fig.2 Microwave tube furnace used in this work

1.3 试验流程

取一定质量的活性炭放入刚玉坩埚,调至试验所需温度和时间并通入模拟烧结烟气,分别改变微波辐照温度、时间、活性炭用量、 SO_2 浓度、 NO_x 浓度,测定反应前后活性炭质量损失情况。试验的发生装置在微波加热腔内,反应条件为常压,试验全程通入 N_2 ,气体通过钢瓶供应,经过微波与活性炭共同处理,最后将尾气通入 NaOH 溶液中处理。

1.4 活性炭质量损失

活性炭质量损失作为衡量微波—活性炭协同处理烧结烟气经济效益分析的重要指标,直观反映了工艺的成本高低以及能源消耗大小,损耗率越大代表在吸

附过程中成本损失越大。活性炭质量的损耗率由微波辐照前后活性炭质量变化来表示,计算公式如下:

$$\eta = \frac{a-b}{a} \times 100\% \quad (1)$$

其中, a 为微波辐照前原活性炭的质量; b 为经微波辐照后活性炭的质量; η 为活性炭质量的损耗率。

2 结果与讨论

2.1 微波温度对活性炭质量损失的影响

分别称取 6 组 30 g 的活性炭,加热时间为 9 min,改变微波温度为 300、400、500、600、700、800 °C。待反应结束后,称量剩余活性炭质量,活性炭质量损耗率的变化如图 3 所示。

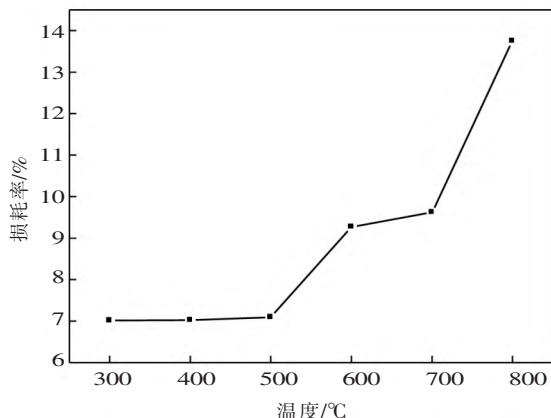


图3 不同微波温度对活性炭质量损耗率的影响

Fig.3 Effect of different microwave temperatures on mass loss rate of activated carbon

由图3可以看出,微波温度的升高能够加快活性炭质量的损失。加热温度在 300~500 °C 时,活性炭损耗率变化不明显,稳定在 7% 左右;超过 500 °C 后,活性炭质量损耗率开始出现大幅度上升,温度上升至 600 °C 时,损耗率上升至 9% 左右;当温度在 600~700 °C 时,损耗率稳定在 9.5% 左右;当微波温度升高至 800 °C 时,炭质量的损耗率达到 13.75%。由于活性炭自身的活化反应与温度有关,温度较低时,活化反应不明显,活性炭质量的损耗率较低,而随着温度的升高,活性炭表面部分点位发生共振耦合传能,导致其表面能量不均,“热点”随之产生,与之反应的活性位也随之增多,为活性炭的活化反应提供了条件,损耗率呈直线增加。当温度超过 500 °C 后,活性炭损耗率急剧增加,是由于温度升高,微波热辐射增大,活性炭吸波导致自身温度及周围温度升高,加剧了活化反应,并在一定程度上引起自身

烧损,损耗率增加。因加热温度的限制,未能检测活性炭损耗率最终的变化,但由图3可看出,随着温度的继续提高,炭损耗率有继续上升的趋势。

2.2 加热时间对活性炭质量损失的影响

分别称取 5 组 30 g 的活性炭,调节微波加热温度为 500 °C,微波加热时间分别为 3、6、9、12、15 min。待反应结束后,称量剩余活性炭质量,活性炭质量损耗率的变化如图 4 所示。

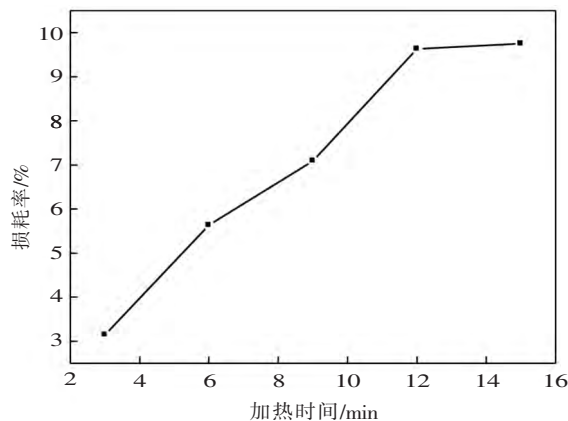


图4 不同加热时间对活性炭质量损耗率的影响

Fig.4 Effect of different heating time on mass loss rate of activated carbon

可以发现,当加热时间为 3 min 时,活性炭质量的损耗率较低,在 3.1% 左右。随着加热时间的增加,活性炭质量的损耗率逐渐增加,当加热时间在 3~6 min 时,活性炭质量的损耗率增加至 5.6% 左右;当加热时间增加至 9 min 时,损耗率上升幅度较大,由 5.6% 上升到 7.0% 左右;随着时间持续增加,在 12 min 时,损耗率上升至 9.6% 左右;当加热时间继续增大至 15 min 时,炭质量损失率仅上升了 0.1 个百分点,到达 9.7%。在恒定的温度下,微波对活性炭自身温度的上升起到一定的作用,随着加热时间增加,延长了活性炭对微波能量的吸收时间,活性炭表面得到充分辐射,产生的热量蓄积随之变大,有了充分的活化反应时间,造成了更多活性炭的烧损,损耗率增加。而随着时间的持续增加,损耗率逐渐趋向稳定,说明在到达一定时间后活性炭对微波的吸收和反射趋于平衡。

2.3 活性炭用量对活性炭质量损失的影响

分别称取 5 组不同质量的活性炭,调节微波加热温度为 500 °C,加热时间为 6 min。活性炭质量分别为 10、20、30、40、50 g。待反应结束后,称量剩余活性炭质量,活性炭质量损耗率的变化如图 5 所示。

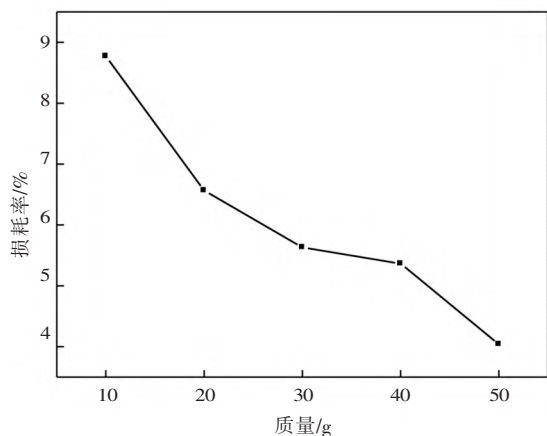


图5 不同质量活性炭对活性炭质量损耗率的影响
Fig.5 Effect of different weight of activated carbon on mass loss rate of activated carbon

可以看出活性炭质量与其质量损失有一定的影响。随着活性炭质量的增加,活性炭质量的烧损率逐渐降低。在活性炭质量为 10 g 时,活性炭质量的损耗率最高,达到 8.8% 左右。当活性炭质量超过 10 g 时,损耗率曲线呈直线下降,质量为 20 g 时,活性炭损耗率下降至 6.6% 左右。随着活性炭质量持续增多,活性炭损耗率下降速度变缓。当活性炭质量在 30~40 g 时,活性炭的质量损失变化较小,损耗率在 5.5% 左右波动。在质量为 50 g 时,炭损耗率达到最小值 4.04%。在微波温度和时间限定的条件下,由于活性炭质量的增多,吸波物料基数增大,导致了单位活性炭能够受到微波辐照的面积变小,活性炭损耗率下降。另外由于反应容器的限定,活性炭分布不均,使得部分活性炭没有被微波充分辐照,所储存的能量传递不均,导致活性炭损耗率下降趋势不稳定。

2.4 SO_2 浓度对活性炭质量损失的影响

分别称取 4 组 30 g 的活性炭,调节微波温度 500 $^{\circ}\text{C}$,加热时间为 6 min,通入 SO_2 分别为 0、 400×10^{-6} 、 600×10^{-6} 和 $1\,200 \times 10^{-6}$ 。待反应结束后,称量剩余活性炭质量,活性炭质量损耗率的变化如图 6 所示。

可以发现 SO_2 浓度为 0 时损耗率最高为 5.3%;随着 SO_2 浓度增加,活性炭的损耗率开始急剧下降,至 400×10^{-6} 时损耗率下降至 3.2%;随后 SO_2 浓度继续增大,损耗率下降趋势缓慢, SO_2 浓度由 400×10^{-6} 上升至 600×10^{-6} ,损耗率仅下降了 0.2%;在 SO_2 浓度为 $1\,200 \times 10^{-6}$ 时,活性炭质量损失达到最小值 2.

6%。当 SO_2 浓度增大至 400×10^{-6} 时,经微波辐照后活性炭表面的吸附位点增多,大量的 SO_2 被活性炭所吸附,所以活性炭损耗大幅度降低;当 SO_2 浓度继续增大,活性炭的吸附量趋近于饱和,所以活性炭质量损耗的降低速度逐渐平缓。由此还可以推测出活性炭对 SO_2 的物理吸附作用要优于化学反应的进行。

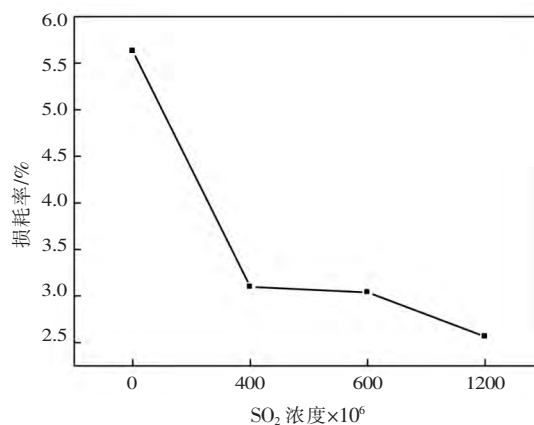


图6 SO_2 浓度对活性炭质量损耗率的影响
Fig.6 Effect of SO_2 concentration on mass loss rate of activated carbon

2.5 NO_x 浓度对活性炭质量损失的影响

分别称取 4 组 30 g 的活性炭,调节微波温度 500 $^{\circ}\text{C}$,加热时间为 6 min, NO_x 分别为 0、 200×10^{-6} 、 400×10^{-6} 和 $1\,000 \times 10^{-6}$ 。称量剩余活性炭质量,活性炭质量损耗率的变化如图 7 所示。

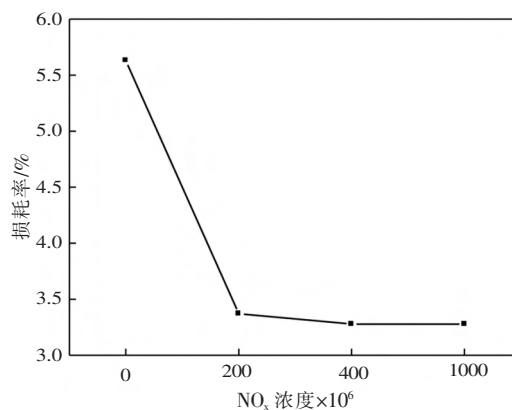


图7 NO_x 浓度对活性炭质量损耗率的影响
Fig.7 Effect of NO_x concentration on mass loss rate of activated carbon

可以发现 NO_x 浓度为 0 时,活性炭损耗率高达 5.8%,随着 NO_x 浓度增加,活性炭损耗率降低。在 NO_x 浓度超过 200×10^{-6} 时,活性炭质量损失变化趋

于平缓,损耗率稳定 3.2%左右。这是因为经微波辐射后活性炭表面吸附位点增多,随着 NO_x 浓度的增大,可以有效吸附 NO_x ,与之发生反应,损耗率降低;而随着 NO_x 浓度持续增大,活性炭吸附饱和,损耗率趋于稳定。

3 结论

1) 微波时间一定时,微波温度的升高能够加快活性炭质量的损失,当微波加热温度超过 500 °C 后,活性炭质量损耗率出现大幅度上升,在微波温度为 800 °C 时,活性炭质量的损耗率达到 13.75%。温度一定时,随着加热时间的增加,活性炭质量的损耗率逐渐增加,当时间为 15 min 时,损失率达到最大值 9.7%。

2) 随着活性炭质量的增加,活性炭质量的损耗率逐渐降低,当活性炭质量在 30~40 g 时,烧损率在 5.5% 左右波动。在质量为 50 g 时,炭烧损率达到最小值 4.04%。

3) 随着 SO_2 和 NO_x 浓度增大,炭质量损耗率逐渐降低,在 SO_2 和 NO_x 浓度分别为 $1\ 200 \times 10^{-6}$ 和 $1\ 000 \times 10^{-6}$ 时,损耗率达到最小值分别为 2.57% 和 3.28%。

4) 建议在实际生产应用中,为减少成本,不宜采用过高的加热温度以及过长加热时间;可以通过增加活性炭用量的方式来减小活性炭质量损耗率从而节约成本;为充分利用活性炭吸附特性,可适当增大烟气浓度以降低活性炭质量损耗。

参考文献

- [1] Su Shiung Lam, Xie Yi Lee, Wai Lun Nam, *et al.* Microwave vacuum pyrolysis conversion of waste mushroom substrate into biochar for use as growth medium in mushroom cultivation [J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2019, 94(5): 1406–1415.
- [2] Liu Dandan, Wu Zhansheng, Tong Yanbin, *et al.* Comparative study on preparation of Xinjiang coal-based activated carbon by microwave and traditional heating method [J]. Journal of Shihezi University(Natural Science Edition), 2016, 34(2): 217–221.
(刘丹丹, 武占省, 童延斌, 等. 微波与传统加热法制备新疆煤基活性炭的比较研究 [J]. 石河子大学学报(自然科学版), 2016, 34(2): 217–221.)
- [3] Dong Qing, Niu Miaomiao, Bi Dongmei, *et al.* Characteristics of catalytic pyrolysis of bamboo by activated carbon-supported iron catalyst under microwave irradiation [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2019, 35(2): 235–241.
(董庆, 牛淼淼, 毕冬梅, 等. 微波辐照下活性炭载铁催化剂催化热解竹材特性研究 [J]. 农业工程学报, 2019, 35(2): 235–241.)
- [4] Zhao Ying, Shi Yan, Zhao Xin, *et al.* Microwave-absorbing media cooperative treatment of PAHs in coking wastewater [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2018, 39(3): 75–79.
(赵莹, 石焱, 赵鑫, 等. 微波—吸波介质协同处理焦化废水中 PAHs [J]. 钢铁钒钛, 2018, 39(3): 75–79.)
- [5] Zheng Yunli. Study on the process of activated carbon adsorption-microwave ultraviolet regeneration for the treatment of ethanethiol odor [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2018.
(郑云丽. 活性炭吸附—微波紫外再生处理乙硫醇臭气的工艺研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018.)
- [6] Ma Shuangchen, Jin Xin, Wang Mengxuan, *et al.* Experimental study on removal of NO from flue gas by microwave irradiation catalyst activated carbon [J]. Science China Technological Sciences, 2011, 41(12): 1606–1611.
(马双忱, 金鑫, 王梦璇, 等. 微波辐照载催化剂活性炭脱除烟气中 NO 的实验研究 [J]. 中国科学: 技术科学, 2011, 41(12): 1606–1611.)
- [7] Zhang Qian. Mechanism and application of microwave synergistic modified activated carbon for printing and dyeing wastewater [D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2016.
(张骞. 微波协同改性活性炭处理印染废水的机理及应用研究 [D]. 杭州: 浙江工业大学, 2016.)
- [8] Ma Shuangchen, Jin Xin, Yao Juanjuan, *et al.* Research on carbon loss in the process of desulfurization and denitrification using activated carbon irradiated by microwave [J]. Journal of China Coal Society, 2011, 36(7): 1184–1188.
(马双忱, 金鑫, 姚娟娟, 等. 微波辐照活性炭脱硫脱硝过程中炭损失研究 [J]. 煤炭学报, 2011, 36(7): 1184–1188.)

编辑 杨冬梅