

微波联合改性活性炭处理不同 SO_2 浓度烟气脱硫效率

石 焱, 孔 征, 胡长庆, 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, 通过微波辐照改性, 并协同微波在线处理具有不同浓度 SO_2 成分的模拟烟气, 分别改变微波加热温度、加热时间、活性炭质量、烟气流速以及 SO_2 浓度, 分析改性活性炭与微波联合处理不同 SO_2 浓度模拟烟气脱硫效率的影响因素。结果表明, 提高微波温度会使脱硫效率增大, 温度为 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 脱硫效率达到 72%; 适当延长加热时间有利于提高脱硫效率, 加热时间为 6 min 时脱硫效率达到 69%, 继续延长加热时间对脱硫效果影响不明显; 增加活性炭质量有利于脱硫效率的提高, 在质量为 50 g 时, 脱硫效率达到最大值 76.45%; 增大烟气流速会减小活性炭的脱硫效率, 烟气流速为 0.3 L/min 时脱硫效率最大值 81.05%; 提高 SO_2 浓度会使脱硫效率减小, 当 SO_2 浓度为 400×10^{-6} 时, 脱硫效率为 84%。

关键词: 烧结; 烟气; SO_2 ; 活性炭; 微波; 脱硫效率

中图分类号: X757, TM924. 76

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2019)05-0084-05

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2019.05.015

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Microwave Combined Modified Activated Carbon for Treatment of Flue Gas Desulfurization Efficiency of Different Concentrations of SO_2

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

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

Abstract: Activated carbon was used as the research object, and the simulated flue gas with different concentrations of SO_2 was processed by microwave irradiation. Through varying microwave heating temperature, heating time, activated carbon quality, flue gas flow rate and SO_2 concentration, the factors influencing desulfurization efficiency of simulated flue gas with different SO_2 concentration by activated carbon combined with microwave had been investigated. The results show that increasing the microwave temperature will increase the desulfurization efficiency. When the temperature is $800\text{ }^\circ\text{C}$, the desulfurization efficiency will reach 72%. Prolonging the heating time will help to improve the desulfurization efficiency. When the heating time is 6 min, the desulfurization efficiency will reach 69%. Further prolonging heating time do not result in significant improvement in desulfurization. Increasing the quality of activated carbon is beneficial to the improvement of desulfurization efficiency. When the activated carbon used is 50 g, the desulfurization efficiency reaches a maximum of 76.45%. Increasing the flue gas flow rate will reduce the desulfurization efficiency of activated carbon, and the flue gas flow rate of 0.3 L achieves the maximum desulfurization efficiency of 81.05%. Increasing the SO_2 concentration will reduce the desulfurization efficiency. When the SO_2 concentration is 400×10^{-6} , the desulfurization efficiency is 84%.

Key words: sintering, flue gas, SO_2 , activated carbon, microwave, desulfurization efficiency

收稿日期: 2019-08-07

基金项目: 国家自然科学基金项目(51274084), 唐山市人才资助项目(A201903005), 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

钢铁工业是我国重要的支柱产业,作为国家的基础行业在经济方面和社会发展中具有重要的作用。烧结生产工艺是钢铁工业最重要的环节之一,有着高耗能、高排放和高污染等特点,据调查显示,钢铁冶炼过程中排放的 SO₂ 大约 60% 来自铁矿烧结工艺^[1]。随着“十三五”环境规划的进行,国家对烟气治理的日益重视,着力抓好环境污染防治,推进生态环境实现根本性好转,烧结烟气已经成为了钢铁企业 SO₂ 减排的重点。微波技术是一项成熟的技术,与传统方法相比,具有反应效率高、时间短,更加节能及环保等特点^[2-4]。活性炭价格低廉,来源广泛,其表面疏松多孔,空隙结构发达以及吸波能力强,经过微波改性活化后的活性炭,比表面积增大,灰分杂质减少,可以加强其对污染物的吸附效果^[5-8]。两者共同作用时,可使活性炭局部由于高温而产生热点^[9],一方面提高活性炭对 SO₂ 的吸附能力,另一方面将其还原为单质硫和氮气达到脱硫的目的。笔者通过研究不同微波作用温度、微波作用时间以及活性炭质量等因素,探究在微波作用下,改性活性炭对不同 SO₂ 浓度烟气脱硫效率的影响,确定最佳工艺参数,分析微波联合改性活性炭对不同浓度 SO₂ 烟气脱硫效率的影响。

1 试验部分

1.1 试验原料

所取原料为河南环盛炭业有限公司生产的焦油柱状活性炭,其外貌如图 1 所示。活性炭基础参数如表 1 所示,具有较大的比表面积和丰富的孔容孔径,在处理烟气过程中,可吸附大量 SO₂ 污染物。



图 1 活性炭外貌
Fig.1 Activated carbon appearance

表 1 活性炭基础参数
Table 1 Basic parameters of activated carbon

样品	粒径/ mm	比表面积/ (m ² · g ⁻¹)	孔容/ (mL · g ⁻¹)	孔径/ nm
原料活性炭	4	289.07	0.1760	2.265

1.2 微波反应装置

采用 WBMW-GS4 型微波管式炉,微波设定参数如表 2 所示。

表 2 微波基本参数
Table 2 Basic parameters of microwave applied in this study

微波参数	升温功率/kW	升温速率/(°C · min ⁻¹)
微波管式炉	2	100

1.3 试验流程

1) 活性炭预处理

使用电子天平称取一定质量焦油活性炭,在烧杯中用蒸馏水浸泡后放置在 110 °C 的干燥箱中 12 h,干燥后冷却至室温备用,记作 AC。

2) 微波改性活性炭

取一定量预处理后的活性炭放入坩埚并放至管式炉内,设定一定加热时间对其进行辐照改性,经 x 分钟改性后的活性炭记作 $x\text{min-AC}$;

3) 改性活性炭脱硫效率

取一定量 $x\text{min-AC}$ 进行脱硫效率试验: 将其放入管式炉中,通入烟气(成分见表 3),分别改变微波加热温度与加热时间、活性炭质量、气体流速以及气体浓度,测定反应后的 SO₂ 浓度以确定脱硫效率。试验反应条件为常压,全程通入 N₂,通过气瓶供应气体,反应后的尾气通入 NaOH 溶液中处理。

表 3 模拟烟气成分
Table 3 Simulated smoke composition

烟气种类	SO ₂ ×10 ⁶	N ₂ /%
模拟烧结烟气	400/600/1200	99.5

1.4 脱硫活性评价

脱硫活性指标的转化率由经过微波反应器被脱除的 SO₂ 气体的脱除率用 X_{SO_2} 来表示。转化率的计算公式如下:

$$X_{\text{SO}_2} = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \times 100\% \tag{1}$$

其中, C_0 和 C_1 分别为钢瓶进口处的浓度和通过反应器出口处的浓度,mg/m³; X_{SO_2} 为 SO₂ 的脱除率,%。

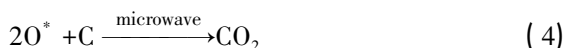
1.5 微波—改性活性炭脱硫机理

微波辐照活性炭脱硫的主要反应机理主要包括以下反应过程:

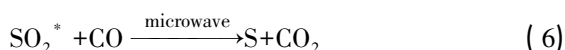
首先活性炭经微波辐射热处理后部分官能团被破坏,以CO和CO₂形式脱除,形成活性中心。SO₂扩散至活性炭表面,形成吸附态SO₂^{*},发生的反应为:



在微波辐射下,吸附态SO₂^{*}解离生成吸附态S^{*}和O^{*},与活性炭发生反应生成中间产物CO₂和CO,发生的反应为:



最终SO₂转化为S单质和N₂,生成CO和CO₂而被脱除,其方程式表示为:



其中,C^{*}为吸附位点;*为活性炭的吸附位;SO₂^{*}为吸附态SO₂;S^{*}和O^{*}分别为吸附态的S和O。

整个反应过程包括活性炭的物理吸附和化学还原反应,且各反应交叉进行,在物化反应的共同作用下,SO₂能够被较好脱除。

2 结果与讨论

2.1 微波温度对脱硫率的影响

称取20 g 5 min-AC于石英管中,共分为六组,固定SO₂浓度为1 200×10⁻⁶,烟气流量为0.5 L/min,加热时间为6 min,加热温度分别为300、400、500、600、700、800℃。可以得出不同微波温度对脱硫率的影响,如图2所示。

由图2可以看出,随着微波温度的提高,活性炭的脱硫效率也相应增加。在温度为300~500℃时,脱硫效率呈缓慢增长趋势,由56.10%增加至62.25%左右;当温度在500~600℃时,脱除率呈陡升趋势,在600℃时脱硫效率达到69%。温度继续升高,脱硫效率上升趋于平缓,最终稳定在72%左右。温度较低时微波加热作用未完全发挥,脱硫效率较低。随着微波温度升高,活性炭微孔容积增大,提高了对SO₂的吸附效果。与此同时,在微波环境中,活性炭表面局部点位发生共振耦合传能,导致其表面能量

不均,“热点”也随之产生,与之反应的活性点位也随之增多,促进活性炭与气体间的催化还原反应,并且活性炭对SO₂的吸附量也会随之增多,脱硫效率随之增加。但当微波温度超过600℃后,脱硫效率变化不大是由于高温下活性炭自身发生熔化黏结,降低了对SO₂的吸附能力。随着温度升高,二氧化碳也随之增多,阻碍其催化还原反应的进行,脱硫效率趋于稳定。

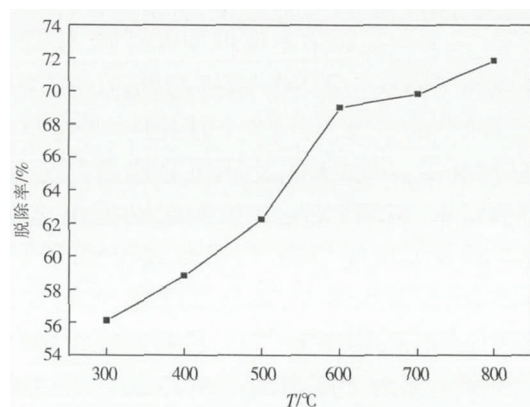


图2 不同温度下对脱硫效率的影响

Fig.2 Effect of temperature on desulfurization efficiency

2.2 微波加热时间对脱硫率的影响

称取20 g 5 min-AC于石英管中,共分为五组,固定SO₂浓度为1 200×10⁻⁶,烟气流量为0.5 L/min,微波温度为600℃,改变加热时间分别为3、6、9、12、15 min。可以得出不同微波加热时间对脱硫率的影响,如图3所示。

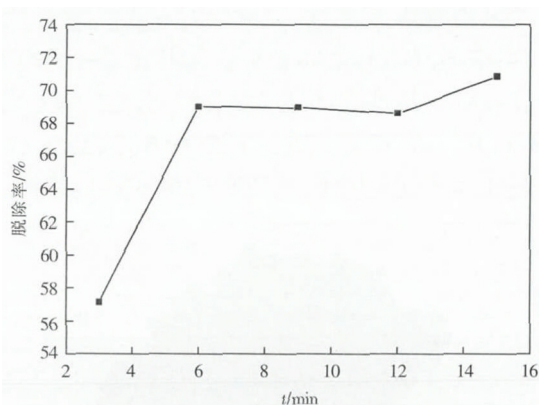


图3 不同加热时间对脱硫效率的影响

Fig.3 Effect of different heating time on desulfurization efficiency

随着加热时间的增长,脱硫效率整体呈现出增大的趋势。当加热时间为3~6 min时,脱硫效率增

长迅速,由 57.1% 上升至 69%。而超过 6 min 后,增加微波处理时间对脱硫效率的影响不大, SO_2 脱除率变化趋于平衡,脱硫效率在 68% 左右。当时间为 15 min 时,脱硫效率略有上升,达到 70.85%。这是由于微波辐射时间的增长,可以延长活性炭对微波能量的吸收,活性炭表面大多数含氧官能团被破坏,形成碱性基团,而 SO_2 在微波能量场中能被活性炭快速夺取氧原子并吸附形成吸附态的 SO_2^* ,吸附态的 SO_2^* 吸收微波能量被解离为吸附态 S^* 和 O^* ,和活性炭发生催化还原反应生成 S 单质而被脱除。在一定温度下,增加微波处理时间,可以使 SO_2 和活性炭最大限度吸收微波能量,降低反应所需的活化能,加速 S-O 化学键的断裂,提高脱硫效率。在一定时间后 SO_2 的脱除幅度变小,是因为在恒定温度下,活性炭和 SO_2 得到微波充分辐射,达到极限值。而活性炭吸收和反射的微波能量并存,当吸收和反射处于动态平衡时,活性炭的温度不再升高,而时间的增长则会加剧活性炭自身的烧损,因此导致脱硫效率变化不大。

2.3 活性炭质量对脱硫率的影响

分别称取 10、20、30、40、50 g 5 min-AC 于石英管中,共分为五组,固定 SO_2 浓度为 $1\ 200 \times 10^{-6}$,烟气流速为 0.5 L/min,微波温度为 600 °C,加热时间为 6 min。可以得出不同活性炭质量对脱硫率的影响,如图 4 所示。

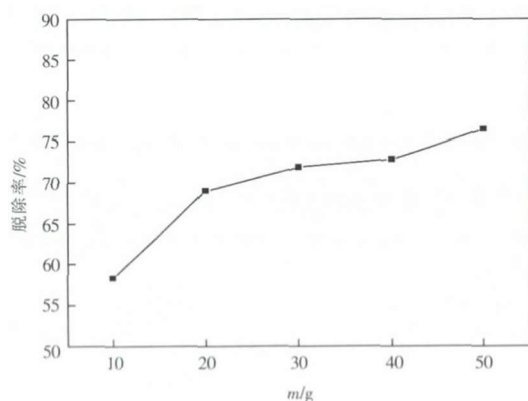


图 4 不同质量活性炭对脱硫效率的影响

Fig.4 Effect of different activated carbon mass on desulfurization efficiency

可以发现随着活性炭质量的增多,脱硫效率逐渐增大。当活性炭质量为 10~20 g 时,脱硫效率呈直线上升的趋势,由 58.3% 增加至 69% 左右;当质量在 20~40 g 时,脱硫效率增长幅度变缓;在质量为 50

g 时,脱硫效率达到最大值 76.45%。原因在于在微波加热过程中,炭骨架收缩使得表面疏松、粗糙、多孔,吸附容量变大,随着活性炭质量的增多,吸收微波能量产生的“热点”随之增多,加速 SO_2 的分解。另一方面由于活性炭的吸附作用,其吸附位点增多可以更好吸附 SO_2 ,在微波作用下,促进活性炭与其发生催化还原反应,提高脱硫效率。而反应器的容积有限,继续增加活性炭质量导致与 SO_2 的接触面积和反应有效面积减小,因此脱硫效率增长缓慢。因考虑反应容器有限,以及节省原材料,后续试验采用的活性炭质量为 30 g。

2.4 烟气流速对脱硫率的影响

称取 30 g 5 min-AC 于石英管中,固定 SO_2 浓度为 $1\ 200 \times 10^{-6}$,微波温度为 600 °C,加热时间为 6 min,改变烟气流速分别为 0.3、0.5、0.7、0.9 L/min,可以得出不同活烟气流速对脱硫率的影响如图 5 所示。

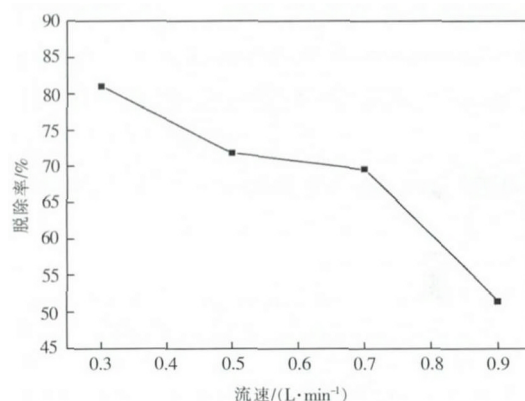


图 5 不同烟气流速对脱硫效率的影响

Fig.5 Effect of different flue gas flow rates on desulfurization efficiency

可以发现随着烟气流速的增大, SO_2 的脱除率逐渐降低。当烟气流速为 0.3 L/min 时,脱硫效率最高,达到最大值 81.05%。当烟气流速在 0.5~0.7 L/min,脱硫率略微下降,保持在 70% 左右;当流速超过 0.7 L/min 后,脱硫效率急剧下降,在烟气流速为 0.9 L/min 时脱硫效率只有 51.52%,脱除效果较差。从处理效果看,烟气流速的变化对脱硫效率有很大的影响。烟气流速的增大导致 SO_2 气体分子停留活性炭表面的时间变短,接触和反应时间均有所减少,活性炭不能最大限度吸附 SO_2 气体分子,脱硫效率降低。

2.5 SO_2 浓度对脱硫率的影响

称取 30 g 5 min-AC 于石英管中,微波温度为

600 ℃,加热时间为 6 min,烟气流速为 0.5 L/min,分别改变 SO_2 浓度为 400×10^{-6} 、 600×10^{-6} 、 $1\,200 \times 10^{-6}$,可以看出,当 SO_2 浓度较低时脱硫效率较高,当 SO_2 浓度为 400×10^{-6} 时,脱除率在 84% 左右。随着 SO_2 浓度增大 SO_2 脱除效果变差,在 SO_2 浓度为 600×10^{-6} 时,脱硫效率降至 76% 左右。当 SO_2 浓度上升至 $1\,200 \times 10^{-6}$ 时,脱硫效率最低,在 71% 左右。说明 SO_2 浓度是影响活性炭脱硫效率的一个关键因素,当 SO_2 浓度过大时脱除率随之下降。这是因为活性炭质量一定,对高浓度 SO_2 气体分子不能完全吸附,温度升高,一部分气体来不及与活性炭发生反应,随气流溢出,导致 SO_2 脱除效果变差。

3 结论

1) 提高微波温度会使脱硫效率增大,温度为 600 ℃ 时,脱硫效率达到 69%,温度继续升高,活性炭脱硫效率上升不明显,最终稳定在 72% 左右;适当增加加热时间有利于提高脱硫效率。加热时间在 3~6 min 时,脱硫效率增长迅速,由 57% 上升至 69%。

但加热时间超过 6 min 后,增加微波处理时间对脱硫效率的影响不大, SO_2 脱除率变化比较平稳,脱硫效率在 68% 左右。

2) 提高活性炭质量有利于提高脱硫效率,当活性炭质量在 20~40 g 时,脱硫效率趋于稳定,在 70% 左右。在质量为 50 g 时,脱硫效率达到最大值 76.45%。

3) 增大烟气流速会减小活性炭的脱硫效率。在烟气流速为 0.5~0.7 L/min 时,脱硫效率在 70% 左右。当烟气流量增大至 0.9 L/min 时,脱硫效率下降幅度较大,达到最小值 51.52%,脱除效果较差。

4) 提高 SO_2 浓度会使脱硫效率减小,当 SO_2 浓度为 400×10^{-6} 时,脱除率在 84% 左右。随着 SO_2 浓度增大至 $1\,200 \times 10^{-6}$ 时,脱除效果变差,脱硫效率在 74% 左右。

5) 建议在使用微波联合改性活性炭对相关烟气进行脱硫处理时,适当提高微波温度、增加加热时间以及活性炭质量来提高对烟气中 SO_2 的脱除效率;减小烟气流速及烟气中 SO_2 浓度以保证经济和效率最优化。

参考文献

- [1] Zhu Tingyu, Liu Qing, Li Yuran, et al. Emission characteristics and control technology of multi-pollutants in steel sintering flue gas [J]. Science and Technology Review, 2014, 32 (33): 51-56.
(朱廷钰,刘青,李玉然,等.钢铁烧结烟气多污染物的排放特征及控制技术[J].科技导报,2014,32(33):51-56.)
- [2] 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.
- [3] Zhao Xin. Basic research on polycyclic aromatic hydrocarbons in coking wastewater by microwave treatment [D]. Tangshan: North China University of Technology, 2018.
(赵鑫.微波处理焦化废水中多环芳烃基础研究[D].唐山:华北理工大学,2018.)
- [4] Ma Shuangzhen, Yao Juanjuan, Jin Xin, et al. Research progress on the thermal and non-thermal effects of microwave in microwave chemistry [J]. Chemistry, 2011, 74(1): 41-46.
(马双忱,姚娟娟,金鑫,等.微波化学中微波的热与非热效应研究进展[J].化学通报,2011,74(1):41-46.)
- [5] Jin Wenjuan. Effect of pretreatment parameters on the determination of specific surface area of activated carbon [J]. Petrochemical Technology, 2019, 26 (5): 53, 77.
(晋文娟.预处理参数对活性炭比表面积测定的影响[J].石化技术,2019,26(5):53,77.)
- [6] Li Liqing, Liang Xin, Yao Xiaolong, et al. Effect of microwave modification on adsorption of activated carbon and methanol [J]. Journal of Hunan University (Natural Science), 2014, 41(7): 78-83.
(李立清,梁鑫,姚小龙,等.微波改性对活性炭及其甲醇吸附的影响[J].湖南大学学报(自然科学版),2014,41(7):78-83.)
- [7] Zhang Qihua. Study on the effect of modified activated carbon on the removal of ibuprofen in water [D]. Changsha: Hunan University, 2018.
(张秋华.改性活性炭去除水中布洛芬效果的研究[D].长沙:湖南大学,2018.)
- [8] Jie Qiwu. Microwave-modified activated carbon fiber treatment of excess sludge and its effect on sludge anaerobic digestion [D]. Chongqing: Chongqing University, 2017.
(揭起武.微波—改性活性炭纤维法处理剩余污泥及其对污泥厌氧消化的影响研究[D].重庆:重庆大学,2017.)
- [9] Wang Biao. Experimental and simulation study of hot spot effects in microwave heating process [D]. Jinan: Shandong University, 2017.
(王彪.微波加热过程中热点效应的试验与模拟研究[D].济南:山东大学,2017.)