

自制高温脱氯剂性能研究

李依丽¹, 高晋生², 吴幼青², 金毓峯¹, 李 坚¹

(1. 北京工业大学 环境与能源工程学院, 北京 100022; 2. 华东理工大学 能源化工系, 上海 200237)

摘 要: 以一种价廉易得的天然矿物及碱金属化合物为化学活性组分, 制得一种新型高温脱氯剂 GH1. 该脱氯剂在 650 ℃、空速 2 500 h⁻¹ 和进口氯化氢气体质量浓度为 1.8 g/m³ 条件下的穿透氯容达到 37.2%, 同时机械强度合格. 考察了主要成分配比、空速和温度对脱氯性能的影响; 并基于固定床反应器恒定模式行为, 研究了高温脱氯过程反应动力学. 结果表明, 氯化氢脱除过程主要受化学反应控制, 同时产物层的扩散控制是不容忽视的.

关键词: 高温煤气; 脱氯剂; 穿透氯容; 动力学

中图分类号: TU 996.61; TQ 546.5

文献标识码: A

文章编号: 0254-0037(2005)S-0082-04

煤中的氯化物在气化炉的还原气氛下蒸发和转化, 大部分以氯化氢的形式析出, 氯化氢是一种高反应性、高腐蚀性的有害气体, 空气中允许氯化氢的质量浓度应低于 1 mg/m³[1]. 高温煤气中氯化氢的脱除一般采用化学吸收分离技术, 其脱氯工艺有 2 种: 一种是以粉状脱氯剂喷入气化炉中发生中和反应进行炉内脱氯; 另一种则把脱氯反应器设计在气化炉出口, 采用吸附剂进行气相脱氯. 在脱氯剂开发方面, 国内外大多数采用 17% 以下的活性组分浸渍在多孔载体上, 氯容量不高, 成本却较高. 有的型号脱氯剂氯容量较高, 但其使用温度较低, 属中温或常温脱氯剂. 然而 MCFC 过程的操作温度为 550~650 ℃, 气化炉中产生的气体的出口温度也在此温度范围之上, 若采用现有的商用合成脱氯剂, 须增加气体冷却系统, 从而增加整个生产工序, 浪费能量. 因此, 作者旨在以一种天然易得的矿物质和碱为基础, 开发一种廉价、高氯容的高温脱氯剂, 以克服以往脱氯剂的不足.

1 实验部分

1.1 脱氯剂的制备

通过大量的筛选实验, 以不同配比自制了几种性能较好的脱氯剂 GH1、GH2、GH3、GH4. 它们是以一种价廉易得的天然矿物、碱金属和碱土金属化合物为其活性组分, $w = 0.25 \sim 0.90$, 添加 $w = 0.02 \sim 0.15$ 的皂土为黏结剂, 再加一定量的羧甲基纤维素或聚乙二醇等作为扩孔剂, 与适量的去离子水直接混捏, 挤条成型. 自然风干后, 在 100 ℃ 下干燥 4 h, 最后在 400 ℃ 下焙烧 4 h 即为成型脱氯剂. 为了更客观地评价脱氯剂的性能, 实验又选用了一种工业生产的气体脱氯剂 JJ 进行对比.

1.2 评价指标及分析方法

评价指标为脱氯剂的穿透氯容. 当尾气中氯化氢气体的质量浓度达到 1 mg/m³ 时即为穿透, 此时穿透氯容为

$$\text{穿透氯容} = \frac{\text{氯的质量}}{\text{脱氯剂吸氯后的总质量}} \times 100\%$$

溶液中氯的质量的测定采用硝酸银容量法.

收稿日期: 2004-09-20.

基金项目: 国家重点基础研究发展规划基金资助项目(G1999022104); 北京工业大学博士启动基金资助项目(KZ0501200386)

2 结果与讨论

2.1 脱氯剂的脱氯性能比较

在温度为 650 ℃, 空速为 2 500 h⁻¹, 进口氯化氢气体质量浓度为 1.8 g/m³, 脱氯剂粒度为 0.45~0.90 mm 的条件下, 对一系列自制样进行筛选实验. 结果表明, 自制样 GH1 脱氯性能最好, 穿透氯容高达 37.2%. 同时比较了 GH1 和 JJ 样在不同温度下的穿透氯容(见表 1).

表 1 GH1 和 JJ 在不同温度时穿透氯容的比较

吸附剂	穿透氯容/%			
	200 ℃	300 ℃	400 ℃	650 ℃
GH1	23.9	28.6	31.8	37.2
JJ	14.6	18.2	24.5	32.3

JJ 样是国内催化剂厂生产的脱氯剂, 用于石油化工厂的气体脱氯, 使用温度在 400 ℃ 以下, 具有脱除效率高和强度好等特点, 已得到广泛应用. 表 1 表明, 自制脱氯剂 GH1 在中低温及高温的脱氯性能均明显优于 JJ 样.

脱氯剂的反应性与其孔隙结构和活性组分的性质及活性组分的质量分数有关. 活性组分质量分数增加有利于氯化氢的吸收, 但同时会降低催化剂的强度, 不利于催化剂的工业应用, 而且活性组分质量分数增加势必提高脱氯剂的生产成本. 在试制中, 充分利用碱金属、碱土金属化合物以及天然矿物的特点, 对各组分的质量分数进行了优化, 故能取得很好的性能.

2.2 脱氯剂 GH1 的机械强度

采用测径向强度的方法对 GH1 的机械强度进行了 22 次测定, 所取试样长度约 1 cm, 直径 3 mm. 去掉一个最大值和一个最小值, 平均值为 84 N/cm, 即为 GH1 的机械强度, 该值超过了化工部的行业标准 (50 N/cm). 可见 GH1 的机械强度能满足工业应用的要求.

2.3 反应空速对 GH1 脱氯性能的影响

在温度为 650 ℃, 进口氯化氢气体质量浓度为 1.8 g/m³, 脱氯剂粒度为 0.45~0.90 mm 的条件下, 测得 GH1 在不同空速下的穿透氯容如图 1 所示.

空速增大, 表明反应器的处理能力增大, 反应气体在反应器内的停留时间减少. 实验结果表明, 降低空速可以增加脱氯剂的穿透氯容, 提高脱氯性能, 但同时会降低气体处理量, 因此在实际生产中需选择一个合适的空速. 由图 1 可见, 在空速 4 000 h⁻¹ 的条件下 GH1 的穿透氯容仍高达 36.8%, 与该脱氯剂的饱和氯容量 45.6% 相当接近, 可见这种脱氯剂的化学吸附速率是相当高的, 可以在较高空速下操作.

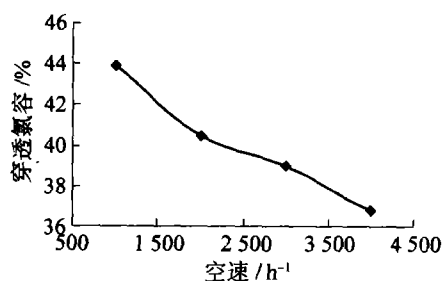


图 1 空速对 GH1 脱氯性能的影响

2.4 反应温度对 GH1 脱氯性能的影响

在空速为 2 500 h⁻¹, 进口氯化氢气体质量浓度为 1.8 g/m³, 脱氯剂粒度为 0.45~0.90 mm 的条件下, 测得 GH1 在不同温度下的穿透氯容如图 2 所示. 在不同温度下加热 4 h 后样品的比表面积变化见表 2.

由实验结果可见, 随着温度的升高, 脱氯剂的穿透氯容上升. 当温度上升到 550 ℃ 附近时, 穿透氯容达到最大值. 温度继续升高时, 脱氯剂的穿透氯容反而降低. 由图 2 可见, 脱氯剂 GH1 最佳脱氯温度在 550 ℃ 附近. Laus 等人研究了 Ca(OH)₂ 与氯化氢在 60~1 000 ℃ 之间的反应, 发现 Ca(OH)₂ 在 500~600 ℃ 范围内具有最大吸附氯容量^[2], 其实验结果与本实验结果有着很好的一致性.

在 550 ℃ 以前, 穿透氯容随温度的升高而增加, 主要是因为脱氯剂成分通过热分解反应释放出化学结合水、CO₂ 等挥发性杂质, 微孔的形成使得脱氯剂的比表面增大, 反应速率增大, 同时温度升高, 也有利于气体的渗透和扩散.

在 550 ℃ 以后, 当温度进一步升高时, 穿透氯容降低, 一方面原因是造孔剂破坏导致比表面积下降, 另一方面是脱氯剂物相发生不利变化. 对比脱氯剂 GH1

在 550 ℃ 和 750 ℃ 下焙烧后的 XRD 谱图(如图 3 所示), 经过 750 ℃ 焙烧后, 在 $2\theta = 18.01^\circ$ 、 28.60° 、 34.34° 处表征物相为 Ca(OH)₂ 的峰减弱, 在 $2\theta = 37.43^\circ$ 、 53.90° 处出现表征物相为 CaO 的新衍射峰. 由此说明 Ca(OH)₂ 在 750 ℃ 下部分分解为 CaO, 其方程式为: $\text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$. GH1 在 750 ℃ 时的穿透氯容降低与 Ca(OH)₂ 转化为 CaO 有关.

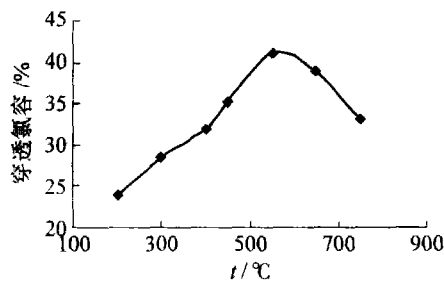


图 2 温度对 GH1 脱氯性能的影响

表 2 不同温度下 GH1 的比表面积

t/°C	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)
450	3.855 8
550	7.720 1
650	3.872 0
750	2.995 3

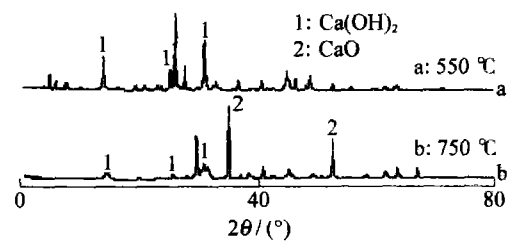


图 3 GH1 在 550 ℃ 和 750 ℃ 焙烧后的 XRD 谱

3 GH1 的反应动力学

基于固定床反应器恒定模式行为, 气体与非多孔性固体微粒进行吸附反应时^[3], 在一定反应温度下, 属于化学反应控制时吸附剂的吸收率 X 与吸附时间 t 的关系式为

$$1 - (1 - X)^{1/3} = g(X) = t/\tau_g \quad (1)$$

式中, $1/\tau_g = k_g = bk_s C_s M / (\rho R)$; $g(X)$ 为受化学反应控制时的转化率函数; τ_g 为化学反应控制时的特征时间(h); k_g 为表面化学反应速率常数(s⁻¹); k_s 为化学反应系数; C_s 为表面 Cl 物种反应物质量分数; b 为气固相反应系数比.

属于产物层扩散控制的 X 与吸附时间 t 的关系式为

$$1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X) = p(X) = t/\tau_p \quad (2)$$

式中, $1/\tau_p = k_p = 6bD_e C_s M / (\rho R^2)$; τ_p 为扩散控制时的特征时间(h); k_p 为表面产物层扩散速率常数(s⁻¹); D_e 为有效扩散系数(m²/s).

考虑到化学反应及产物层的扩散对整个反应的影响, 则 X 与 t 之间的关系式为

$$t/\tau = g(X) + \sigma^2 p(X) \quad (3)$$

式中, $\sigma^2 = \tau_p/\tau_g = k_s R / (6D_e)$; $p(X)$ 为受产物层扩散控制时的转化率函数; σ^2 为化学反应阻力与扩散阻力之比. 于是利用式(1)~(3)可对实验数据进行处理, 以便分析过程速率的控制步骤. 当 $\sigma^2 \ll 1$ 时, 可以认为反应主要受化学反应阻力所控制; 当 $\sigma^2 > 10$ 时, 可以认为反应主要受固体产物层的内扩散阻力所控制; 当 $1 < \sigma^2 < 10$ 时, 反应同时受化学反应阻力和固体产物层内扩散阻力控制, 以此作为反应机理的判据.

参数可以通过偏差公式

$$\sum_{i=1}^N [\tau_g g(X_i) + \tau_p p(X_i) - t_i]^2 = Q(\tau_g, \tau_p) \quad (4)$$

最小得出.

基于以上理论,研究了自制脱氯剂 GH1 在 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $2\ 500\ \text{h}^{-1}$ 和进口氯化氢的质量浓度为 $1.8\ \text{g}/\text{m}^3$ 的条件下脱氯过程反应动力学, X 为脱氯剂的转化率,定义为不同时间下的氯容与饱和氯容(45.6%)的比值,分别用模型(1)~(3)处理后的 τ_g 、 τ_p 及 σ^2 值列于表 3. 脱氯剂的转化率 X 与吸收时间 t 之间的关系如图 4~6 所示.

表 3 GH1 的动力学参数

$t/^{\circ}\text{C}$	模型	方差和	τ_g	τ_p	σ^2
650	(1)	0.001 6	298.6		
650	(2)	0.027 7		817.3	
650	(3)	5.3×10^{-4}	241.9	162.2	0.670 5

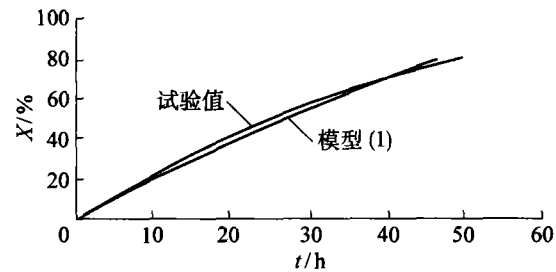


图 4 模型(1)的吸收率与时间的关系

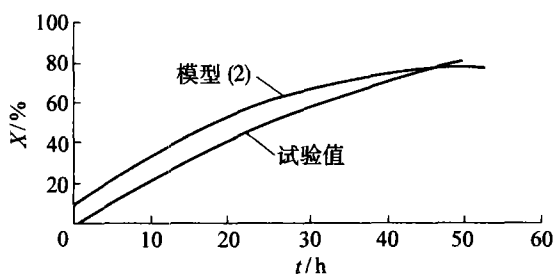


图 5 模型(2)的吸收率与时间的关系

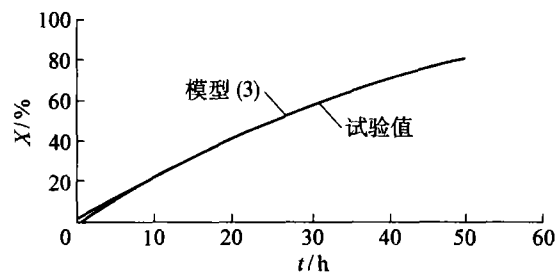


图 6 模型(3)的吸收率与时间的关系

由动力学结果可见,当仅以化学反应控制考虑时,试验值与模型值拟合程度很好,反应主要受化学反应控制;当仅以产物层扩散控制考虑时,试验值与模型值拟合程度很差. 由化学反应控制求得的方差和比由产物层扩散控制求得的值小一个数量级亦可得出反应主要受化学反应控制. 然而,当同时考虑这 2 种控制因素时,试验值与模型值几乎达到重合,此时的方差和最小,由此可以认为脱氯剂 GH1 与高温煤气中的氯化氢气体的反应主要受化学反应控制,同时产物层的扩散控制是不容忽视的.

4 结论

- 1) 实验室自制并筛选出一种新型高温脱氯剂 GH1, 该脱氯剂具有相当高的穿透氯容及机械强度, 具有很好的工业应用前景, 该脱氯剂已获专利^[4].
- 2) 随反应空速的增大, 脱氯剂的穿透氯容降低, 但在高空速 $4\ 000\ \text{h}^{-1}$ 下, 脱氯剂的穿透氯容仍高达 36.8%.
- 3) 该脱氯剂在 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 附近有一最佳脱氯温度, 不过在 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 高温下仍具有很高的穿透氯容.
- 4) 氯化氢脱除过程主要受化学反应控制, 同时产物层的扩散控制是不容忽视的.

参考文献:

- [1] KRISHNAN G N, WOOD B J. Development of disposal for chloride removal from high-temperature coal-derived gases[R]. Washington, DC: U. S. Government Printing Office, 1995.
- [2] LAUS E W, JENSEN P I, JOHANSEN K D. Hydrogen chloride reaction with lime and limestone: Kinetics and sorption capacity[J]. Ind Eng Chem Res, 1992, 31: 164-171.
- [3] BRIAN K G, WOJCIECH J, LEONARD A. Reaction kinetics of Ca-based sorbents with HCl[J]. Ind Eng Chem Res, 1992, 31: 2437-2446.
- [4] 高晋生, 吴幼青, 李依丽, 等. 高温气体脱氯剂及其制备方法[P]. 中国专利: ZL 01 1 26381.4, 2003-07-16.

Experimental Study of Fouling Mechanism on Heat Transfer Surface

CHEN Yong-chang, MA Chong-fang, XING Xiao-kai, CHEN Xiao-zhuan

(Key Laboratory of Enhanced Heat Transfer and Energy Conservation, Ministry of Education, and Key Laboratory of Heat Transfer and Energy Conversion, Beijing Education Commission, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China)

Abstract: The influence of the fouling process of CaCO_3 on heat transfer performance was investigated experimentally. Hard water self-made was used as working fluid. More parameters such as temperature, hardness, and fluid velocity etc were measured in the experiment to verify their effect on the fouling process. It was showed that the surface and fluid temperatures were very important to promote fouling process on heat transfer surface. Also, the hardness of water can quicken the fouling forming on the heat transfer surface.

Key words: heat transfer surface; fouling mechanism; heat transfer

(上接第 85 页)

Study on a Self-made Chlorine-removal Agent for High Temperature Gas

LI Yi-li¹, GAO Jin-sheng², WU You-qing², JIN Yu-quan¹, LI Jian¹

(1. College of Environmental and Energy Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China;

2. Department of Energy Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: A new chlorine-removal agent for high temperature gas was made of a cheap natural mineral and alkali compounds. The sorbent has high breakthrough chlorine content of 37.2% (in the condition of 650 °C, 2 500 h⁻¹ space velocity and 1.8 g/m³ HCl input concentration) and high mechanical strength. Effects of main component proportion, space velocity and temperature on sorbent properties were examined. Adsorption process was found to be influenced mainly by chemical reaction from the kinetics.

Key words: high temperature coal gas; chloride removal sorbent; breakthrough chlorine content; kinetics