

# 《烧结、球团烟气处理用活性炭循环脱硫脱硝值试验方法》

## 行业标准编制说明

### 一、任务来源

根据《工业和信息化部办公厅关于印发 2021 年碳达峰碳中和专项行业标准制修订项目计划的通知》（工信厅科函〔2021〕291 号）的要求，由首钢股份公司迁安钢铁公司、中国科学院山西煤炭化学研究所等牵头起草《烧结、球团烟气处理用活性炭循环脱硫脱硝值试验方法》行业标准，计划编号：2021-1750T-YB。

本标准由工信部钢铁行业资源综合利用标准化工作组提出并归口，首钢股份公司迁安钢铁公司、中国科学院山西煤炭化学研究所、内蒙古浦瑞芬环保科技有限公司、平罗县国宁活性炭有限公司、冶金工业规划研究院共同起草。

### 二、制定本标准的意义

在众多同时脱硫脱硝技术中，活性炭干法一体化脱除多污染物技术不仅可在低温下（ $< 240\text{ }^{\circ}\text{C}$ ）脱除  $\text{NO}_x$ 、 $\text{SO}_2$ 、二噁英和 Hg 等污染物，而且脱除的  $\text{SO}_2$  可资源化制备硫酸等产品。这些优势使得活性炭干法一体化技术近年来被广泛应用于非电行业，尤其是钢铁烧结/球团烟气污染物的治理。2019 年 4 月五部委联合发布《关于推进实施钢铁行业超低排放的意见》中，将活性炭一体化脱除技术作为推荐性技术方案。常用的活性炭干法一体化脱硫脱硝技术主要分为两个阶段。烟气进入活性炭移动床反应器后先进行脱硫脱硝，污染物脱除

能力下降的活性炭移动到再生器进行再生循环使用。

活性炭是催化脱硫脱硝的主体，因此其性能对烧结、球团烟气中污染物脱除效率直接相关。活性炭循环使用，一般循环次数为 40-70 次。研究发现在活性炭吸附氧化及再生过程中，活性炭的表面性质和孔道结果会发生变化，进而影响其脱硫脱硝性能。目前的检测方法主要关注活性炭的初次性能，具有局限性，缺乏客观评价活性炭循环过程中的脱硫脱硝性能的检测方法。本标准的制定客观评价烧结、球团烟气处理用活性炭的使用性能，引导活性炭质量更好地满足钢铁行业环保需求，并推动活性炭产业的进一步更好更快发展。符合“国家标准化发展纲要”提出的“持续优化生态系统建设和保护标准”重点方向。

### **三、主要工作过程**

中国科学院山西煤炭化学研究所、首钢股份公司迁安钢铁公司针对活性炭性能变迁进行了大量研究工作，在此基础上提出了标准制定设想。在《烧结、球团烟气处理用活性炭循环脱硫脱硝值试验方法》行标立项前，首钢股份公司迁安钢铁公司、中国科学院山西煤炭化学研究所和冶金工业规划研究院便组织开展了活性炭脱硫脱硝相关文献和标准的系统梳理，并有针对性的进行相关技术使用情况的交流调研，制定了标准研制的工作计划。2021 年 11 月，《烧结、球团烟气处理用活性炭循环脱硫脱硝值试验方法》行业标准获得工信部批准立项。2022 年 3-5 月，在前期完成标准编制参编单位征集的基础上，由工信部钢铁行业资源综合利用标准化工作组秘书处承担单位冶金工

业规划研究院协调组织召开了标准编制启动会，成立了标准编制工作组，并明确了标准的适用范围、标准主要框架内容，以及标准编制的时间节点、任务分工。随后，编制组根据分工协作，在前期调研工作的基础上，开展标准草案的编制工作，并在编制组内部多次讨论。2022年8-10月，冶金工业规划研究院多次组织召开了《烧结、球团烟气处理用活性炭循环脱硫脱硝性能试验方法》的标准研讨会，对标准草案进行修改形成标准初稿。2022年11月-2023年6月，编制组根据标准初稿内容重点对相关测试方法进行大量试验和数据积累，并对比不同实验室的检测结果和误差，并在此基础上进行讨论修改形成标准征求意见稿。

#### **四、标准编制原则**

（一）本文件按照 GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

（二）本文件重点参考了 GB/T20001.4-2015《标准编写规则第4部分：试验方法标准》、GB/T 30202.4-2013《脱硫脱硝用煤质颗粒活性炭试验方法 第4部分：脱硫值》和 GB/T 30202.5-2013《脱硫脱硝用煤质颗粒活性炭试验方法 第5部分：脱硝率》等标准。

（三）本文件测试方法选定综合考虑了烧结、球团烟气特点和活性炭应用工艺情况，注重标准制定与技术创新、产业引领相结合，体现了技术标准的科学性、先进性、合理性和可操作性。

（四）本文件在制定过程中，遵循“科学性和规范性”的原则，与国际现行的环保政策、产业政策等相结合，与相关的标准、法规接

轨。

## 五、标准主要内容说明

本标准主要有 12 个章节。

### （一）范围

说明了本文件规定的主要内容以及适用范围。本文件规定了烧结、球团烟气处理用活性炭循环脱硫脱硝值的术语和定义、测定原理、试剂及材料、仪器设备、试样制备、试验条件与准备、试验步骤、结果计算、精密度、试验报告。本文件适用于烧结、球团烟气处理用活性炭循环脱硫脱硝值的测定。

### （二）规范性引用文件

列出了本标准中所引用的 3 个国家标准。

### （三）术语和定义

3.1 中主要定义了循环脱硫脱硝值的内容。循环脱硫脱硝值指活性炭在循环使用过程中同时脱除模拟烧结或球团烟气中二氧化硫（SO<sub>2</sub>）和氮氧化物（NO<sub>x</sub>）的能力，包括循环脱硫值和循环脱硝率。

3.2 中定义了循环脱硫值。一定条件下，在不同循环周期内单位质量活性炭吸附二氧化硫后，高温解吸二氧化硫质量的平均值。

3.3 中定义了循环脱硝率。一定条件下，在不同循环周期内活性炭达到平衡时脱除一定体积烧结或球团烟气中氮氧化物（NO<sub>x</sub>）效率的平均值。

以上定义参考了 GB/T30202 等相关标准中概念的描述。

### （四）测定原理

前期研究表明,脱硫再生后活性炭的脱硝活性明显提高,且随着再生次数的增加促进作用不断增强。研究发现脱硫再生过程中活性炭被原位酸化,从而在其表面生成了较多的酸酐、酯基和酚羟基官能团。这些官能团的增加有利于 NO 向 NO<sub>2</sub>的氧化,进而促进了快速 SCR 反应的发生;同时酸酐和酯基的增加也提供了更多的 Lewis 位点,增加了活性中间体配位NH<sub>2</sub>和NH<sub>3</sub>的形成。活性炭表面酸化形成相关基团主要源于脱硫过程中的硫酸作用,孔道结构的变化源于解析过程中硫酸炭还原。而这种变化是缓慢持续进行的,因此需要多次循环。

本测定方法参考参编单位对活性炭性能变化的研究以及部分应用工艺的特点,考虑和GB/T 30202等相关标准的相关性,制定了首先通入氮氧化物模拟气体,定时测量烟气出口氮氧化物浓度获得单次脱硝率,然后通入二氧化硫模拟气体,在氮气气氛下升温进行解吸获得单次脱硫值,完成一个循环测试。重复上述过程,进行数值平均获得循环脱硫值和循环脱硝率的测定程序。

#### (五) 试剂及材料

5.1-5.9主要列出了本文件使用的主要试剂、材料及其要求。

本试验中氧气是为了调节模拟气体中的氧含量,5.2中的氧气可以用净化处理后的空气代替。

#### (六) 仪器设备

本节主要说明了活性炭循环脱硫脱硝性能测定的试验装置和相关仪器设备参数。

6.1主要为测定试验装置图。该装置为新开发实验室模拟活性炭循环脱硫脱硝性能测试装置，目前已应用于山西煤化所、浦瑞芬等多家单位。装置包括控制各气体的阀门及质量流量计，以及控制水的计量泵及阀门。水通过加热炉加热磁环实现汽化，和空气和氮气混合，实现主要气体的预热。反应器内径选取52mm，恒温区高度超过500mm，满足试验需求。并且该内径的选择和GB/T 30202.4保持一致，有利于设备的加工、改造和本方法的推广。

6.2为活性炭循环脱硫脱硝性能测试过程中所用到的其他仪器设备。如6.2.1所述的电热恒温干燥箱主要用于活性炭的预处理-干燥，所述加热温度参数选用常用范围，能满足第7节的试样制备需求。6.2.2所述的氮氧化物分析仪主要用于检测原料气及烟气出口氮氧化物浓度。根据试验要求，量程 $(0\sim 250)\times 10^{-6}$ ，精度 $1\times 10^{-6}$ 。6.2.3所述的二氧化硫分析仪主要用于检测原料气及烟气出口二氧化硫浓度。根据试验要求，量程 $(0\sim 2500)\times 10^{-6}$ ，精度 $1\times 10^{-6}$ 。6.2.4所述的氧气分析仪主要用于检测原料气氧含量浓度。根据试验要求，量程 $(0\sim 25)\%$ ，精度0.1%。6.2.5所述的氨气分析仪主要用于检测原料气氨气浓度。根据试验要求，量程 $(0\sim 250)\times 10^{-6}$ ，精度 $1\times 10^{-6}$ 。6.2.6所述的秒表用于记录反应时间。6.2.7所述的电子秤主要用于称量试样重量。6.2.8所述的量筒主要用于量取试样。6.2.9所述筛子主要用于循环测试后筛除粉碎试样。6.2.10-6.2.12所述滴定管、移液管、吸收瓶主要用于脱硫值测定时二氧化硫的吸收和滴定。

#### （七）试样制备

本节主要规定了试样需要进行 $(150\pm 5)$  °C的干燥预处理，保证不受水含量不同而影响测试基准。干燥预处理的温度选择符合实验要求，并且和其他性能测试标准保持一致。

#### （八）试验条件与准备

8.1.1 本节规定了脱硝试验需要的气体的浓度、流量及温度。其中一氧化氮和氨气体积分数分别为 $(200\pm 10)\times 10^{-6}$ （干基）、水体积分数为 $(10.0\pm 0.5)\%$ ，脱硝温度为 $(120\pm 5)$  °C。这是根据参编单位调研多家钢铁企业的烧结、球团烟气污染物浓度、喷氨量及水含量所确定的，同时也和国家标准GB/T 30202.5中的部分参数保持相同。氧体积分数为16%（干基）重点参考了国家标准GB 28662-2012《钢铁烧结、球团工业大气污染物排放标准》修改单中烧结机和球团竖炉焙烧干烟气基准含氧量为16%的规定。

混合气体的流量为 $0.40\text{m}^3/\text{h}$ ，确定空速为 $400\text{h}^{-1}$ ，这是脱硫脱硝设计工艺的基准参数之一。试验温度为 $120^\circ\text{C}$ 也是测试常用温度，和活性炭测试标准中GB/T30202.4、GB/T30202.5的参数保持一致。

8.1.2 本节规定了脱硫试验需要的反气体的浓度、流量及温度。其中二氧化硫体积分数为 $(200\pm 10)\times 10^{-6}$ （干基）、水体积分数为 $(10.0\pm 0.5)\%$ ，脱硫温度为 $(120\pm 5)$  °C。这是根据参编单位调研多家钢铁企业的烧结、球团烟气污染物浓度及水含量所确定的，同时也和国家标准GB/T 30202.4中的部分参数保持相同。

8.1.3 本节规定了解吸循环所需要的保护气种类、流速及解吸温度和时间。氮气为工业常用的保护气体，参考国家标准GB/T 30202.4中

的设定，5L的保护气可以有效的携带活性炭解吸的二氧化硫。在解吸过程中主要发生反应1，从图2二氧化硫失重曲线可以看出，虽然二百多摄氏度就开始有二氧化硫释放，但到420°C左右二氧化硫才释放完全。进一步根据工艺设计参数，确定解吸时间为3h。

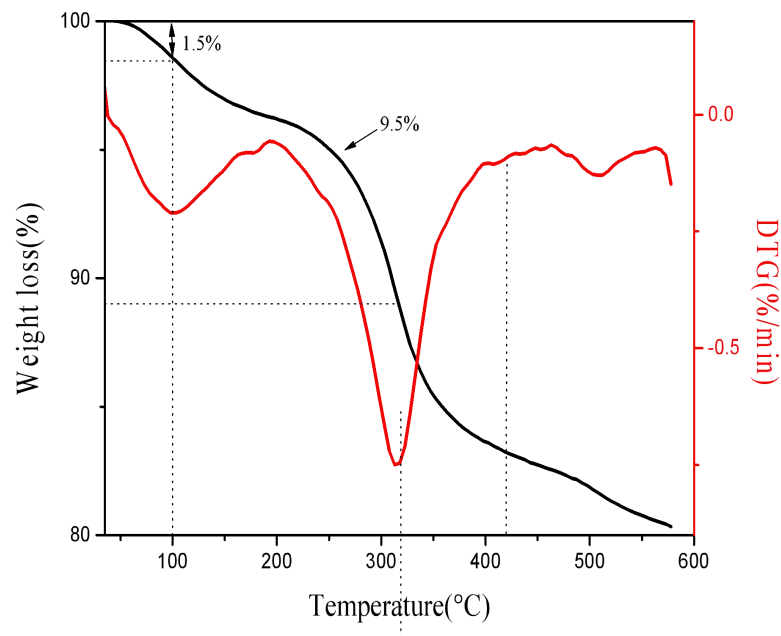
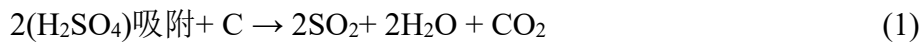


图1 含硫活性炭热失重曲线

8.2-8.4节主要描述了进行气密性检查和配气的过程。

#### (九) 试验步骤、结果与计算

第9章给出了利用试验装置测试脱硫脱硝值的操作步骤。第10章给出了具体循环脱硫值及循环脱硝率的计算方法。

#### (十) 精密度

本节规定了试验的精密度及重复性。其中，第11.1节从测试仪器的精度、测试过程中气体的波动情况出发，本试验在计算过程中保留



小数点后一位有效数字能够反映及区别活性炭的循环脱硫脱硝性能，并且其精度不足以达到更高的有效数字位数。第11.2节规定了本试验的重复性。

编制组在同实验室对不同活性炭样品进行了循环脱硫脱硝性能测试，其结果如表1。从表中数据可以看出同一实验室不同样品的相对偏差分别为为1.8%和1.6%，所以可以规定同实验室内，两个测定结果的差值应不大于2%。

表 1 同实验室的重复性

样品编号 性能及偏差	1#样品		2#样品		3#样品	
	第一次	第二次	第一次	第二次	第一次	第二次
循环脱硫值 (mg/g)	14.4	15.1	19.2	18.4	17.9	18.2
相对偏差 (%)	2.5		2.1		0.8	
总体相对偏差 (%)	1.8					
循环脱硝率 (%)	52.5	54.3	58.3	59.7	56.3	58.4
相对偏差 (%)	1.7		1.2		1.8	
总体相对偏差 (%)	1.6					

编制组组织了同一样品不同实验室的试验，结果如表2。从表中数据可以看出同一实验室不同样品的相对偏差平均为2.7%和2.3%，所以可以规定不同实验室间，测定结果的差值应不大于5%。

表 2 不同实验室的重复性

实验室编号 性能及偏差	1#	2#	3#
循环脱硫值 (mg/g)	20.1	19.4	20.9
总体平均相对偏差 (%)	2.7		
循环脱硝率 (%)	59.1	57.2	60.9
总体平均相对偏差 (%)	2.3		

## **六、标准相关情况**

本标准不涉及专利问题。目前活性炭脱硫脱硝性能相关的标准主要有《GB/T30202-2013 脱硫脱硝用煤质颗粒活性炭试验方法》、《GB/T35254-2017 烟气集成净化专用碳基产品》及企业标准《QSDNZ.H. TL.J1-2013 烟气净化用柱状活性焦标准》，并未涉及循环脱硫脱硝的综合试验方法。本标准制定过程中未查到相关同类国内标准。通过标准的制定和实施，对于填补技术标准空白，规范技术发展和技术推广应用意义重大。

## **七、重大分歧意见的处理经过和依据**

无。

## **八、在标准体系中的位置，与现行相关法律、法规、规章及标准，特别是强制性标准的协调性**

本标准与现行相关法律、法规、规章及相关标准协调一致。

## **九、贯彻标准的要求和措施建议**

烧结、球团烟气处理用活性炭循环脱硫脱硝性能的准确评测对烧结、球团烟气主要污染物的处理和控制在控制意义重大，有利于烟气污染物装置的设计和建造，补充物料的采购策略以及活性炭质量的提高。近年来，循环性能的重要性获得学术界和产业界的广泛关注，目前已经应用于韩国浦项钢铁等企业活性炭质量控制。本标准的制定与实施有

利于该技术的进一步推广利用和规范发展,具有明显的经济和社会环境效益。因此,建议本标准批准发布后尽快实施。

## **十、其他应予说明的事项**

无。

《烧结、球团烟气处理用活性炭循环脱硫脱硝值试验方法》标准编制

工作组

2023年6月30日