

中华人民共和国国家标准

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

Test method for granular coal-based activated carbon for desulfurization and
denitration process—Part 4: Desulfurization value

2013-12-31 发布

2014-10-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

GB/T 30202《脱硫脱硝用煤质颗粒活性炭试验方法》分为以下 5 个部分：

- 第 1 部分：堆积密度；
- 第 2 部分：粒度；
- 第 3 部分：耐磨强度、耐压强度；
- 第 4 部分：脱硫值；
- 第 5 部分：脱硝率。

本部分为 GB/T 30202 的第 4 部分。

本部分按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本部分由中国兵器工业集团公司提出并归口。

本部分起草单位：山西新华化工有限责任公司。

本部分主要起草人：雷雪清、李维冰、迟广秀、李怀珠、张旭、庞惠生、李若梅。

脱硫脱硝用煤质颗粒活性炭试验方法

第 4 部分:脱硫值

1 范围

GB/T 30202 的本部分规定了脱硫脱硝用煤质颗粒活性炭(以下简称活性焦)脱硫值的测定原理、测定步骤和结果计算等内容。

本部分适用于活性焦脱硫值的测定。

2 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

2.1

脱硫值 desulfurization value

一定条件下,单位质量活性焦饱和吸附二氧化硫后,高温解吸二氧化硫的质量。

3 测定原理

经预处理的试样,在一定条件下吸附二氧化硫、水蒸气、氧气和氮气的混合气体,当二氧化硫饱和吸附后,通入氮气进行解吸,根据二氧化硫解吸的量,计算活性焦的脱硫值。

4 试剂和材料

4.1 氮气,浓度为 99.5%。

4.2 氧气,浓度为 99%。

4.3 二氧化硫气体,体积分数为 99.9%。

4.4 水,GB/T 6682,三级水。

4.5 过氧化氢,配制质量分数为 3%的过氧化氢溶液。

4.6 氢氧化钠标准溶液,配制 $c(\text{NaOH})=0.1 \text{ mol/L}$ 的氢氧化钠标准溶液。

4.7 甲基红-亚甲基蓝混合指示剂,按 GB/T 603—2002 中 4.1.4.7 的规定制备。

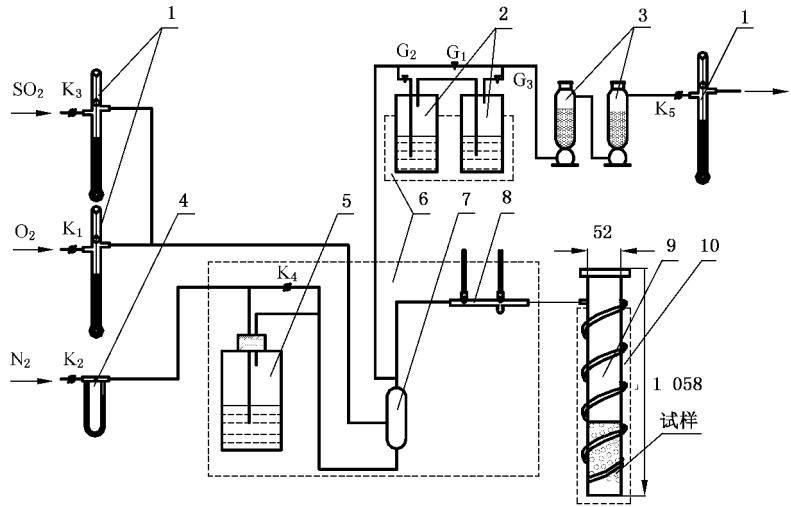
4.8 填充液,密度为 0.82 g/cm^3 的煤油。

5 仪器和设备

5.1 电热恒温干燥箱, $0 \text{ }^{\circ}\text{C} \sim 300 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

5.2 脱硫值测定试验装置,见图 1。

单位为毫米



说明：

- | | |
|------------|----------------------|
| 1——毛细管流量计； | 7——混合器； |
| 2——吸收瓶； | 8——湿度计； |
| 3——干燥塔； | 9——测定管； |
| 4——孔板流量计； | 10——出气口； |
| 5——水蒸气发生瓶； | $G_1 \sim G_3$ ——夹子； |
| 6——水浴； | $K_1 \sim K_5$ ——活塞。 |

图 1 脱硫值测定试验装置示意图

- 5.3 秒表,分度值 0.1 s。
- 5.4 天平,测量范围 500 g,分度值 0.1 g。
- 5.5 电子秤,量程 5 kg,分度值 0.01 g。
- 5.6 滴定管,50.00 mL。
- 5.7 吸收瓶,50 mL、3 L。
- 5.8 锥形瓶,300 mL。
- 5.9 移液管,50 mL。
- 5.10 孔板流量计。
- 5.11 毛细管流量计。

6 试样及其制备

将样品置于 $150\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的电热恒温干燥箱中,干燥 3 h,取出放入干燥器中冷却备用。

7 试验条件

7.1 吸附

- 7.1.1 混合气体(二氧化硫、氧气、水蒸气和氮气)总流量为 26.0 L/min(标准状态)。
- 7.1.2 二氧化硫体积分数为 $1\ 020 \times 10^{-6}$ (干)。
- 7.1.3 氧气体积分数为 6.4%(干)。

- 7.1.4 水蒸气体积分数为 9.8%。
 7.1.5 吸附温度为 120 °C ± 5 °C。
 7.1.6 吸附时间为 5 h。

7.2 解吸

- 7.2.1 氮气流量为 5 L/min(标准状态)。
 7.2.2 解吸温度为 400 °C ± 5 °C。
 7.2.3 解吸时间为 3 h。

8 试验准备

- 8.1 量取 425 mL 试料,称量,准确至 0.1 g,置于测定管中并振动 15 s。
 8.2 旋紧测定管盖,然后进行气密性检查,在测定管内造成 1.3×10^4 Pa 的压力,观察其 1 min 内压力下降值不大于 267 Pa 即为致密。
 8.3 将气密性检查合格的测定管放入加热炉中。
 8.4 将流量为 2 L/min 的氮气(干)通入测定管,升温至 120 °C,保持 1 h。
 8.5 按图 1 用胶管连接试验装置各部件。
 8.6 对安装好的仪器进行气密检查,对仪器内造成 1.3×10^4 Pa 的压力,在 1 min 内其压力下降值不大于 267 Pa 时即为致密。
 8.7 将脱硫值测定试验装置的水浴箱升温至能使水蒸气浓度达到规定浓度的温度,保持 0.5 h 以上。从中取出水蒸气发生瓶,将两个接口封闭,擦干外部的水,趁热称重(m_0),然后接入脱硫值试验装置。
 8.8 试验前应预先测定二氧化硫及水蒸气浓度,确定流量计压差。
 8.9 按式(1)和吸附条件分别计算出试验温度、试验大气压下的氮气、氧气流量。根据流量计算出压差,顺次开启氮气、氧气,分别用活塞 K_3 、 K_2 调节流量,测定管路系统的阻力。再按式(1)和吸附条件分别计算出试验温度、试验大气压及管路系统阻力下的氮气和氧气流量,然后根据式(2)计算流量计的压差。

$$q_v = \frac{101.325 \times q_0 \times T}{273.15 \times p} = \frac{q_0(273.15 + t)}{p} \times 0.371 \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

- q_v —— 试验条件下氮气和氧气流量的数值,单位为升每分(L/min);
 101.325 —— 标准大气压力的数值,单位为千帕(kPa);
 q_0 —— 标准状态下氮气和氧气流量的数值,单位为升每分(L/min);
 T —— 试验状态下温度的数值,单位为开尔文(K);
 273.15 —— 标准状态时的温度换算系数;
 p —— 试验时气体压力(大气压力加规定流量下的管路阻力)的数值,单位为千帕(kPa);
 t —— 试验温度的数值,单位为摄氏度(°C)。

$$h = Wq_v^2 + Sq_v; W = A \frac{1 + 0.003(T_0 - T)}{p_0} \times p_1; S = B[1 + 0.003(T_0 - T)] \quad \dots\dots(2)$$

式中:

- h —— 试验状态下 U 形管(内装填充液)压差的数值,单位为毫米(mm);
 W —— 二次项系数的修正系数;
 q_v —— 试验状态下流量的数值,单位为升每分(L/min);
 S —— 一次项系数的修正系数;

- A —— 检定状态下二次项系数(检定证书给出);
 T_0 —— 检定状态下温度的数值(检定证书给出),单位为开尔文(K);
 T —— 试验状态下温度的数值,单位为开尔文(K);
 p_0 —— 检定状态下大气压力的数值(检定证书给出),单位为千帕(kPa);
 p_1 —— 试验时气流压力的数值(大气压力加规定流量下的管路阻力),单位为千帕(kPa);
 B —— 检定状态下一项系数(检定证书给出)。

9 测定步骤

9.1 流量的调节

按计算出的压差,顺次开启氮气和氧气,分别用活塞 K_2 和 K_3 调节流量,然后开启二氧化硫至预先校正过的压差,再用活塞 K_1 调节二氧化硫的流量,同时启动秒表,记录试验时间。

9.2 水蒸气浓度的调节

调节活塞 K_4 ,使湿度计的干湿球温度至预先测定的差值,控制混合气体中的水蒸气浓度。

9.3 SO_2 浓度的调节和测定

分别将两个装有 25 mL 质量分数为 3% 过氧化氢溶液的吸收瓶(50 mL)串联,连接至脱硫值吸附测定试验装置。按顺序打开 G_3 和 G_1 ,关闭 G_2 ,调节 K_5 ,使不含水蒸气的混合气体以 0.5 L/min(标准状态)的速度通过吸收瓶,30 min 后,关闭 G_1 ,打开 G_2 ,关闭 G_3 ,调节活塞 K_5 ,使气体以 0.5 L/min(标准状态)的速度通向风柜。取下吸收瓶,将吸收液转移至锥形瓶,加入 3~4 滴甲基红-亚甲基蓝混合指示剂,用 0.1 mol/L 的氢氧化钠溶液滴定,溶液由紫色变为亮绿色即为终点。同时,作空白试验,根据式(3)计算出二氧化硫的浓度。在整个吸附过程中,每隔 0.5 h 测定一次浓度,测定平均值为二氧化硫的吸附浓度。

吸附时二氧化硫的浓度以体积分数 φ_{SO_2} 计,数值以 10^{-6} 表示,按式(3)计算:

$$\varphi_{\text{SO}_2} = \frac{11.2 \times 10^{-3} (V - V_0) c}{q_v t} \dots\dots\dots (3)$$

式中:

- 11.2 —— 1 mol 氢氧化钠相当于二氧化硫标准状态时体积的数值,单位为升每摩尔(L/mol);
 V —— 滴定吸收液消耗氢氧化钠溶液体积的数值,单位为毫升(mL);
 V_0 —— 空白试验消耗氢氧化钠溶液体积的数值,单位为毫升(mL);
 c —— 氢氧化钠标准溶液浓度的数值,单位为摩尔每升(mol/L);
 q_v —— 测定二氧化硫浓度时气体流量(标准状态)的数值,单位为升每分(L/min);
 t —— 测定浓度的时间的数值,单位为分(min)。

9.4 水蒸气平均浓度的测定

5 h 后关闭所有气体,立即从水浴箱中取出水蒸气发生瓶,用胶管将两个吸收瓶接口连接,擦干外部的水分,称量(m),精确至 0.01 g,然后按式(4)计算水蒸气的平均浓度。

水蒸气平均浓度以 $\varphi_{\text{H}_2\text{O}}$ 计,数值以 % 表示,按式(4)计算:

$$\varphi_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{[(m_0 - m)/M(\text{H}_2\text{O})] \times 22.4}{[(m_0 - m)/M(\text{H}_2\text{O})] \times 22.4 + q_v t} \dots\dots\dots (4)$$

式中:

- m_0 —— 试验前水蒸气发生瓶质量的数值,单位为克(g);
 m —— 试验后水蒸气发生瓶质量的数值,单位为克(g);

- $M(\text{H}_2\text{O})$ —— 水的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M(\text{H}_2\text{O})=18$);
- 22.4 —— 标准状态下 1 mol 气体的体积的数值,单位为升每摩尔(L/mol);
- q_v —— 不包括水蒸气在内的氮气、氧气、二氧化硫的总流量(标准状态),单位为升每分(L/min);
- t —— 试验时间,单位为分(min)。

9.5 解吸

- 9.5.1 吸附结束,取下水蒸气发生瓶,将氮气以 5 L/min(标准状态)的流量通入测定管,并升温至 400 ℃,保持 3 h。
- 9.5.2 解吸的气体,用两个 3 L 的吸收瓶串联并装有 2 L 质量分数为 3% 的过氧化氢溶液吸收,吸收时吸收瓶应在水浴箱中冷却至室温。
- 9.5.3 吸收完毕后,用水冲洗管路连同吸收液稀释至 5 000 mL(精确至 0.1 mL),并混匀。
- 9.5.4 取上述溶液 50 mL,用 0.1 mol/L 的氢氧化钠标准溶液滴定,按式(5)计算脱硫值。
- 9.5.5 试验完毕后,进行气密性检查,方法同 8.6。如果不气密,该次试验作废。

10 结果计算

脱硫值以 S_c 计,数值以毫克每克(mg/g)表示,按式(5)计算:

$$S_c = \frac{c(V - V_0)32 \times 100}{m} \dots\dots\dots (5)$$

式中:

- c —— 氢氧化钠标准溶液浓度的数值,单位为摩尔每升(mol/L);
- V —— 滴定吸收液消耗氢氧化钠标准溶液体积的数值,单位为毫升(mL);
- V_0 —— 空白试验消耗氢氧化钠标准溶液体积的数值,单位为毫升(mL);
- 32 —— 1 mmol 氢氧化钠相当于二氧化硫质量的数值,单位为毫克(mg);
- m —— 试料质量的数值,单位为克(g)。

11 精密度

结果以算术平均值表示,精确至 3 位有效数字。

12 试验报告

试验报告应包括以下几个方面的内容:

- a) 试样编号;
- b) 采用标准;
- c) 采用方法;
- d) 试验项目;
- e) 试验结果;
- f) 试验人员;
- g) 试验日期。