

活性焦脱除 NO 性能研究

李雪飞^{1 2 3}

- (1. 煤炭科学研究总院 北京煤化工研究分院 北京 100013;
2. 北京市煤基节能环保炭材料重点实验室 北京 100013;
3. 国家能源煤炭高效利用与节能减排技术装备重点实验室 北京 100013)

摘要: 从开发烟气脱硝吸附剂的角度,研究了活性焦吸附脱除 NO 的性能,考察了活性焦自身性质及反应条件对其脱除 NO 的影响。结果发现:活性焦产品的灰分和强度指标可以初步判断其脱硝性能,内蒙古太西活性焦脱除 NO 效果较好,与两种商用活性焦相比,其脱硝效果处于两者之间。随着反应空速降低, O_2 含量增加,NO 转化率逐渐增加, O_2 含量增加至 8% 后,NO 转化率增加趋于平缓。

关键词: 活性焦;氮氧化物;脱硝

中图分类号: TQ424.1

文献标识码: A

文章编号: 1006-6772(2013)03-0098-04

Research of denitration with activated coke

LI Xuefei^{1 2 3}

- (1. Beijing Research Institute of Coal Chemistry, China Coal Research Institute Beijing 100013, China;
2. Beijing Key Laboratory of Coal Based Carbon Materials Beijing 100013, China;
3. National Energy Technology & Equipment Laboratory of Coal Utilization and Emission Control (China Coal Research Institute) Beijing 100013, China)

Abstract: To develop deNO_x adsorbent with excellent properties, investigate the denitration with activated coke. Analyse the influence of activated coke properties, reaction conditions on denitration. The results show that, the ash content and intensity of activated coke can be used to determine denitration effects of activated coke. TX activated coke has better denitration performance, which is in between compared with two kinds of commercial activated coke. With the decrease of space velocity, O_2 and NO conversion increase. When O_2 content increase to 8 percent, the increase of NO conversion levels off gradually.

Key words: activated coke; nitric oxide; denitration

0 引 言

NO_x 是造成大气污染的主要污染物之一。据统计,2010 年中国 NO_x 排放量约为 1877 万 t,环境污

染造成的损失相当严重,对 NO_x 的污染治理迫在眉睫。目前脱硫技术无论干法或湿法都已日趋成熟,而对于 NO_x 的脱除部分技术已经在海外成功应用,其余尚处在研究推广阶段^[1-5]。

收稿日期: 2013-03-25 责任编辑: 孙淑君

基金项目: 863 主题项目课题专项经费资助(2011AA060803)

作者简介: 李雪飞(1980—),男,黑龙江哈尔滨人,硕士,主要从事活性炭、煤层气研究工作。E-mail: lixfeilove@qq.com。

引用格式: 李雪飞. 活性焦脱除 NO 性能研究[J]. 洁净煤技术, 2013, 19(3): 98-101.

减少 NO_x 排放的措施主要分为两种: 燃烧控制和烟气脱硝^[6]。烟气脱硝按治理工艺可分为: 干法和湿法^[7-10], 其中干法又包括非催化还原法、催化还原法、吸附法、等离子法^[11]。以活性炭/焦为催化剂, 用 NH₃ 选择性催化还原工艺脱除 NO_x 可以在低温条件, 即一般工业烟气排放温度 110 ~ 150 °C 下进行。活性焦强度高, 具有一定吸附性能, 干法活性焦脱硝技术已经在中国成功应用, 而其用于脱硝以及联合脱硫脱硝^[12-16] 具有广阔的市场前景和良好的经济效益。

本文研究了不同活性焦吸附脱除 NO 的性能, 考察了活性焦自身性质及反应条件对其脱除 NO 的影响。

1 实验

1.1 样品制备

选择 3 种煤样按图 1 所示工艺流程制备了内蒙太西(TX)、山西大同(DT)、贵州荔波(LB) 3 种活性焦样品。同时选取 XH、GH 2 种商用活性焦进行对比。活性焦制备工艺流程如图 1 所示。



图 1 活性焦制备工艺流程

1.2 性能检测

活性焦样品分析检测按国标 GB/T 7702.1 ~ 7702.22—2008《煤质颗粒活性炭试验方法》进行, 包括灰分、碘值、强度、散密度等, 国标中未含项目按照煤炭行业标准进行检测, 如脱硫等。

样品比表面积和孔径分布在 AUTOSORB - 1C 吸附仪上测定, N₂ 为吸附质, 吸附温度为 77 K。

1.3 脱硝评价

实验模拟烟气组成, 用活性焦脱除 NO 的脱除率作为表征其吸附脱除性能的指标。实验条件见表 1。

2 结果与讨论

2.1 样品物理化学性质分析

通过对活性焦的性能分析筛选样品, 从物理化学性质角度分析其对脱硝性能的影响, 为活性焦脱除 NO 的机理研究奠定基础。

表 2 为 3 种活性焦的基本性质。

表 1 活性焦吸附脱除 NO 实验条件

| 项 目 | 参 数 |
|----------------------------|-----------------------------|
| 活性焦 | TX、DT、LB、XH、GH |
| 粒度/mm | 2、9 |
| 温度/°C | 150 |
| 空速/h ⁻¹ | 100、500、1000、1500、3000、5000 |
| 流量/(mL·min ⁻¹) | 600、800、1000 |
| NO/% | 5 × 10 ⁻⁴ |
| NH ₃ /% | 6 × 10 ⁻⁴ |
| O ₂ /% | 0、2、4、6、8、10 |
| H ₂ O/% | 8 |
| CO ₂ /% | 10 |
| N ₂ | 平衡 |

表 2 TX、DT、LB 活性焦基本性质

| 指标 | TX | DT | LB |
|-----------------------------------------|--------|--------|--------|
| 碘值/(mg·g ⁻¹) | 530 | 637 | 523 |
| 产率/% | 90 | 90 | 85 |
| 散密度/(g·mL ⁻¹) | 682 | 605 | 630 |
| 灰分/% | 5.2 | 15.1 | 13.5 |
| 强度/% | 97.1 | 96.6 | 94.6 |
| 脱硫率/% | 16.4 | 19.2 | 12.7 |
| 比表面积/(m ² ·g ⁻¹) | 402 | 433 | 323 |
| 孔容/(cm ³ ·g ⁻¹) | 0.1463 | 0.1804 | 0.1502 |
| 平均孔径/nm | 1.859 | 1.795 | 1.873 |

从表 2 的测量结果可知, 与其他两个样相比, TX 活性焦碘值、脱硫率及比表面积均适中, 而灰分最低, 为 5.2%, 且强度高达 97.1%, 这两个指标是提高脱硫、脱硝效率, 改善工业应用条件的重要指标, 初步判断 TX 活性焦的吸附性能好。

2.2 吸附脱除 NO 规律研究

2.2.1 不同流量对活性焦脱除 NO 影响

选用 TX 活性焦在相同的反应条件下改变气体流量, 进行脱除 NO 实验, 以 NO 转化率表示活性焦脱除 NO 的性能, 如图 2 所示。由图 2 可以看出, TX 活性焦脱除 NO 在流量为 800 mL/min 时较其他两个条件更好。图 3 所示为进气流量 800 mL/min 条件下, 3 种活性焦脱除 NO 对比。

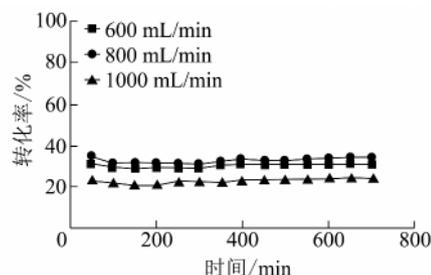


图 2 不同流量对活性焦脱除 NO 影响

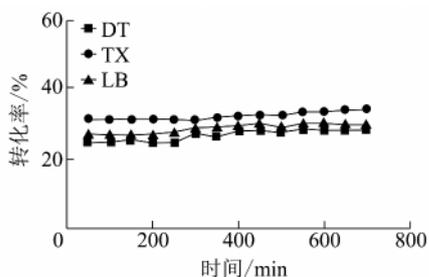
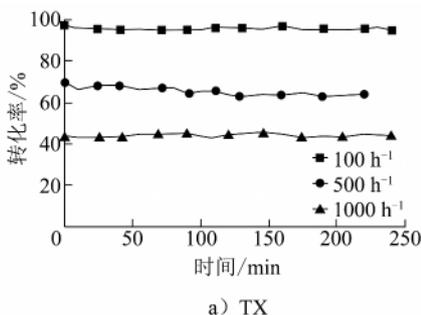


图3 相同流量下不同活性焦脱除 NO 对比

图3的对比结果也证实3种活性焦中TX活性



焦脱除 NO 性能最好。

2.2.2 不同空速对活性焦脱除 NO 影响

选择TX,DT活性焦考察不同反应空速即停留时间对活性焦脱除NO的影响,结果如图4所示。从理论上分析,相同条件下,反应停留时间越长,则活性焦脱除NO的效率也越高,图4实验结果很好地证明了这一点,反应空速越低,NO的转化率越高,反之亦相反。当空速降低至工业应用的 500 h^{-1} 左右时活性焦脱除NO效率可以提高至70%左右。

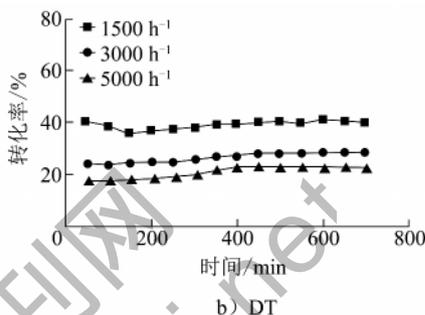


图4 不同空速对活性焦脱除 NO 影响

2.2.3 不同 O₂ 含量对活性焦脱除 NO 影响

在活性焦脱除NO过程中,O₂参与反应,其反应过程可以通过考察不同O₂对活性焦脱除NO的影响判断(图5)。模拟烟气中O₂组成时,对于脱除NO反应O₂是过量的,而无氧时NO转化率低于5%,即O₂参与脱除NO反应,随着O₂含量的增加,NO转化率逐渐增加,当O₂含量达到8%后NO转化率基本一致。

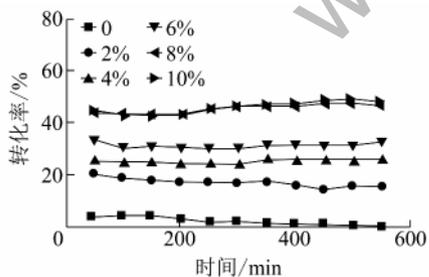


图5 不同 O₂ 对活性焦脱除 NO 影响

2.2.4 3种活性焦与2种商用活性焦脱除 NO 对比

将3种活性焦和2种商用活性焦(XH,GH)在相同的条件下进行脱除NO实验对比,考察活性焦脱除NO性能的优劣,其结果如图6所示。从图6中可以看出3种活性焦中,TX脱除NO的效率高于其他两个样品,相比XH和GH而言,TX脱除NO效

果优于XH而不如GH,TX活性焦达到了商业活性焦脱硝水平,可以做进一步研究。

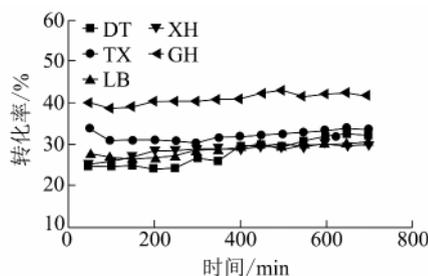


图6 不同活性焦脱除 NO 对比

3 结 论

1) 从物理化学性质角度分析,3种活性焦样中,TX的碘值、灰分、脱硫、比表面积指标适中,且其强度值最高,灰分最低,具有良好的工业应用价值。

2) 活性焦脱除NO过程中,随着反应空速的增加,活性焦脱硝效率逐渐降低,当空速降至 500 h^{-1} 时脱硝效率反而可提高至70%左右。随着O₂含量增加,活性焦脱硝效率逐渐增加,当O₂含量增加至8%后脱硝效率趋于平缓。在活性焦脱硝过程中合理选择空速、O₂含量等反应条件对提高脱硝效率有着重要作用。

3) 相同反应条件下 3 种活性焦中 TX 样 NO 的脱除率相对较好,与两种商用活性焦相比, TX 样脱硝效率低于 GH 样,而高于 XH 样。TX 活性焦达到了商业活性焦脱硝性能,可做进一步研究用于指导活性焦制备工艺,以提高其脱硝性能。

参考文献:

- [1] 管锡珺,董典同,马培建,等. NO_x 的产生及脱除研究进展[J]. 青岛建筑工程学院学报, 2002, 23(4): 35-40.
- [2] 张立群. 电厂燃煤锅炉同时脱硫脱氮技术分析[J]. 科技情报开发与经济, 2005, 15(7): 152-153.
- [3] 高巨宝,攀越胜,邹峥,等. 活性炭烟气脱硫脱氮技术的现状[J]. 电力建设, 2006, 27(2): 66-68.
- [4] 王仲霞. 干法氮氧化物脱除技术的发展状况及其工业应用[J]. 河北化工, 2005(4): 28-30.
- [5] 祝社民,李伟峰,陈英文,等. 烟气脱硝技术研究进展[J]. 环境污染与防治, 2005, 27(9): 699-703.
- [6] 刘炜,张俊丰,童志权. 选择性催化还原法(SCR)脱硝研究进展[J]. 工业安全与环保, 2005, 31(1): 25-28.
- [7] 易红宏,宁平,陈亚雄. 氮氧化物废气的治理技术[J]. 环境科学动态, 1998(4): 17-20.

(上接第 92 页)

参考文献:

- [1] 关军,杨冶金. 中国城市供热热源的技术发展现状及趋势[J]. 热电技术, 2000(2): 8-12.
- [2] 范玮. 煤粉工业锅炉产业发展现状及投资分析[J]. 洁净煤技术, 2012, 18(4): 4-7.
- [3] 董永胜,林淑胜,初燕,等. 煤粉燃烧器及煤粉锅炉: 中国, 202188502U[P]. 2012-04-11.
- [4] 何海军,纪任山,王乃继. 高效煤粉工业锅炉的研发与应用[J]. 煤炭科学技术, 2009, 37(11): 1-4.
- [5] 全胜录,王晓雷,霍卫东. 新型工业煤粉锅炉关键技术及节能效果分析[J]. 神华科技, 2009, 7(3): 77-79.
- [6] 赵钦新,王善武. 我国工业锅炉未来发展分析[J]. 工业锅炉, 2007, 110(1): 1-9.
- [7] 李茂东,黎华,钟志强. 工业锅炉能耗现状分析与节能措施[J]. 石油和化工设备, 2009(7): 67-69.

- [8] 况敏,杨国华,胡文佳. 燃煤电厂烟气脱汞技术现状分析与展望[J]. 环境科学与技术, 2008, 31(5): 66-70.
- [9] 赵毅,陈周燕,汪黎东,等. 湿式烟气脱硫系统同时脱汞研究[J]. 环境工程学报, 2008, 2(1): 64-69.
- [10] 任建莉,周劲松,骆仲决. 新型吸附剂脱除烟气中气态汞的研究[J]. 中国电机工程学报, 2007, 27(2): 48-53.
- [11] 原长海,阚中华,陈嵘. 干法烟气脱硝技术的研究进展[J]. 广州化工, 2012, 38(3): 36-38.
- [12] 李兰廷,吴涛,梁大明,等. 活性焦干法联合脱硫脱硝的正交实验[J]. 煤质技术, 2009(3): 46-49.
- [13] 陶贺,金宝升,朴桂林,等. 活性焦烟气脱硫脱硝的静态实验和工艺参数选择[J]. 东南大学学报, 2009, 39(3): 635-640.
- [14] 李兰廷,解炜,梁大明,等. 活性焦脱硫脱硝的机理研究[J]. 环境科学与技术, 2010, 33(8): 79-83.
- [15] 李爱民,雷军,龚铁强. 中小型燃煤烟气脱硝实验研究[J]. 煤化工, 2007, 129(2): 43-45.
- [16] 杨超,张俊丰,童志权,等. 活性炭低温催化还原 NO_x 影响因素及反应机理分析[J]. 环境科学研究, 2006, 19(4): 86-90.

- [8] 何海军,纪任山,王乃继. 高效煤粉工业锅炉系统的研发与应用[J]. 煤炭科学技术, 2009, 37(11): 1-4.
- [9] 梁兴. 高效煤粉工业锅炉与水煤浆工业锅炉的对比分析[J]. 洁净煤技术, 2012, 18(5): 88-90.
- [10] 吴立新,余洁,杜铭华. 洁净燃煤中小型锅炉新技术及节能环境效益分析[J]. 洁净煤技术, 1999, 5(1): 34-36.
- [11] 何凯. 新型高效煤粉工业锅炉原理和节能诊断分析[J]. 山西科技, 2010(4): 106-109.
- [12] 吴立新. 工业锅炉高效燃烧与污染控制技术的跟踪研究技术报告[R]. 北京: 煤炭科学研究总院北京煤化工研究分院, 2010: 20-22.
- [13] 马培根,房靖华,雷小云. 关于煤粉工业锅炉的技术分析与政策思考[J]. 环境与可持续发展, 2011(5): 55-56.
- [14] 方捷,杜伯奇,王德山,等. 高效煤粉锅炉的推广与应用[J]. 现代制造技术与装备, 2008(6): 55-56.
- [15] 姜政华. 工业锅炉采用精细煤燃烧技术可行性展望[J]. 节能, 2001(11): 41-43.