

中国活性焦烟气净化研究分析

步学朋¹, 徐振刚², 李文华³, 梁大明², 孙仲超²,
李雪飞², 熊银伍², 吴涛², 李兰廷², 张科达²

- (1. 中国神华煤制油化工有限公司北京研究院, 北京 100011;
2. 煤炭科学研究总院 北京煤化工研究分院, 北京 100013;
3. GE 全球研究中心, 上海 201203)

摘要:根据 973 项目研究成果, 结合文献资料, 对中国活性焦用于烟气脱硫、脱硝和脱汞, 以及联合脱除的研究现状, 活性焦烟气净化工业应用情况进行了综述和分析, 并提出了今后研发应用几点建议。

关键词:烟气净化; 脱硫; 脱硝; 脱汞; 活性焦

中图分类号: X701

文献标识码: A

文章编号: 1006-6772(2010)02-0067-05

中国是世界上最大的煤炭生产和消费国, 2007 年原煤产量为 27.9 亿 t, 2009 年为 29.6 亿 t。今后一段时间(直到 2050 年或更晚)煤炭仍是中国能源的主力, 虽然煤在总能源中所占的比例从 70% 左右下降到约 50% ~ 60%, 但其消费总量仍会不断增加。而经济的发展导致煤用于发电的比例会越来越大。煤的直接燃烧已引起严重的生态和环境污染问题, 据有关资料显示(中国化工报 2009-12-16), 目前, 中国大气污染物中烟尘排放的 70%、二氧化硫排放的 90%、二氧化碳排放的 80%、氮氧化物排放的 70% 是由煤燃烧造成的, 70% ~ 80% 以上的汞也主要来自煤炭直接燃烧排放的烟气。因此, 控制煤直接燃烧过程污染物的排放, 尤其是降低电厂 SO₂ 和 NO_x 的排放, 对控制大气污染具有重要的意义。从目前的国内外工业应用技术来看, 对 SO₂ 和 NO_x 的控制主要以烟气脱硫脱硝为主。为确保经济、能源和环境的可持续协调发展, 中国提出了节能减排的战略决策, 要求到 2010 年, 单位 GDP 能耗比 1995 年降低 20%, 污染物排放降低 20%, 这是一项极其艰巨而又必须实施的任务。

在中国, 脱硫是电厂烟气治理的重点, 脱硫技

术以湿式石灰石/石膏法为主, 此外还有海水脱硫法、炉内喷钙、电子束照射法等等, 脱硫效率大都可达到 90% 以上。燃烧后烟气脱硫技术(FGD)是目前应用最为广泛也是最重要的脱硫方式, 一般可分为湿法、半干法和干法 3 种, 也有的将后两种统称为干法, 所使用的吸收剂主要是石灰石、石灰、氢氧化钙、氢氧化镁、氢氧化钠和氨水、活性焦(炭)等。

烟气脱硝起步较晚, 目前主要是引进选择催化还原法(SCR)等技术, 而活性焦法处于研究和初步应用阶段。同样, 烟气脱汞也处于研发阶段。

1 活性焦脱硫研究

目前活性焦主要用于脱除烟气中的 SO₂, 一般活性焦的碘值在 400 ~ 500 mg/g, 因主要使用移动床脱硫, 因此对活性焦的硫容、强度及耐磨性、粒度、抗毒化性能和抗氧化性能均有一定要求, 另外对过程吸附和脱附速度也有一定要求^[1]。

中国主要是使用大同煤和太西无烟煤为原料, 生产的活性焦主要出口日本、德国和美国等。近年来煤炭科学研究总院北京煤化工研究分院也研究了使用贵州无烟煤、晋城无烟煤作原料, 或使用配

收稿日期: 2010-02-08

基金项目: 973 项目 2006CB200302

作者简介: 步学朋(1964—), 男, 山东招远人, 研究员, 从事煤炭气化、烟气净化、CCS 等研究工作。

煤作原料制备活性焦,均取得了良好效果。而东南大学等多家单位也研究了使用生物质等制备活性焦。在活性焦筛选评价方面,主要研究了制备原料煤、碳化及活化时间、烟气中 O_2 、 H_2O 、 SO_2 含量、空速、反应温度等的影响。此外对脱硫机理和反应动力学等进行了研究,下面只简单论述实验条件对活性焦脱硫效果的影响。

1.1 温度对脱硫效果的影响

图1为不同反应温度条件下,太西活性焦脱硫率随时间的变化情况。

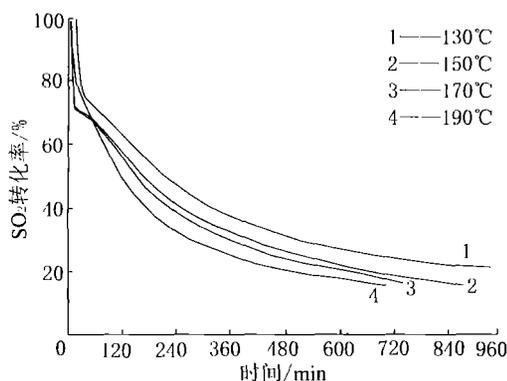


图1 反应温度对太西活性焦脱 SO_2 效果的影响

随着反应温度的提高,太西活性焦的 SO_2 脱除率下降。从活性焦脱硫反应机理看,活性焦脱除 SO_2 首先发生吸附过程,即吸附在活性位上,而温度提高有利于脱附过程,导致吸附在活性位上的 SO_2 等减少,因此最终影响了脱除率。

冯治宇^[2]在20~180℃温度范围研究改性活性焦脱除 SO_2 时,得出在100℃时脱除率最低的结论;而李春虎^[3]在温度为60~160℃的实验表明,随着温度提高,90℃时 SO_2 吸附量达到最大,然后持续下降;陶贺等^[4]研究表明,在温度110~140℃范围内,得出活性焦的最佳脱硫温度为120℃。研究选取温度略高,因此没有发现最大脱除率。显然,不同研究者的结论与实验设备、活性焦种类、模拟烟气组成等有关。事实上,温度太低对工业应用无太大意义,一是锅炉排烟温度一般不可能太低,二是温度太低也会影响总脱除速度,也就是说存在一个较佳脱硫温度。

1.2 水蒸气及氧气含量对脱硫性能的影响

陶贺等^[4]的研究表明,氧气的存在对活性焦的脱硫性能有较大影响,当氧气含量为3%~6%时,活性焦的性能较佳,而氧气含量过低或过高均能导

致脱除率下降。在没有水蒸气和氧气的条件下,活性焦的脱硫能力较差,而加入水蒸气后脱硫性能显著提高。在同时有氧气和水蒸气存在时,活性焦脱除率明显提高,这可能与 O_2 与 SO_2 反应生成 SO_3 , 而 SO_3 与 H_2O 反应生成 H_2SO_4 有关。当然水蒸气含量过高也不利于脱硫。

1.3 活性焦改性对脱硫效果的影响

为进一步提高活性焦的脱硫性能,许多学者研究了改性活性焦脱硫性能,煤炭科学研究总院北京煤化工分院(以下简称煤科总院煤化分院)对载Cu太西活性焦的研究结果显示,载Cu活性焦脱除效率明显高于未改性活性焦。据分析,改性后活性焦表面增加了新的活性位, SO_2 在载Cu活性焦表面除发生吸附和与 O_2 、 H_2O 的表面发生氧化反应之外,还与覆盖在活性焦表面上的CuO反应生成了 $CuSO_4$ 。

刘守军等^[5]研究了CuO/AC用于烟气脱硫,同样发现在120~250℃范围内显示出高的脱硫活性。Klinik等^[6]的研究结果表明,负载Co、Ni、Mn和V的化合物后,活性炭的脱硫活性增强。卜洪忠等^[7]的总结也表明,通过添加金属化合物或硝酸改性,大部分研究者的结论是可提高活性焦(炭)的脱 SO_2 能力,当然也有的研究者得出了不同结论。

2 活性焦脱硝研究

活性焦脱硝的研究主要集中在活性焦种类、烟气中 O_2 、 H_2O 、NO 含量、 NH_3 量、空速、反应温度等对脱硝效果的影响方面。如煤科总院煤化分院分院对自行制备的太西、大同和贵州3种活性焦实验结果表明,太西活性焦的脱硝效果要好于另外2种。

2.1 烟气温度的影响

图2为太西活性焦在130℃、150℃、170℃和190℃4个温度条件下,脱除NO率随时间的变化情况。

图2表明,在温度低时,NO转化率相对低,随着温度升高NO转化率升高至某一值后又逐渐降低,但降低速度缓慢。从活性焦脱硝机理分析看, NH_3 和NO是先吸附在活性焦上,然后发生反应,使NO转化成 N_2 。而温度低有利于吸附发生,即温度相对低时 NH_3 的吸附增多;但从动力学角度讲,温度过低不利于反应发生,故NO转化率相对低。随着温度升高 NH_3 的吸附降低,而反应的速度增加且增加幅度高于 NH_3 吸附,故NO转化率逐渐升高。当反应温度再进一步提高时, NH_3 脱附的速度大于反应的速度,吸附态的 NH_3 减少,故NO的转化率又

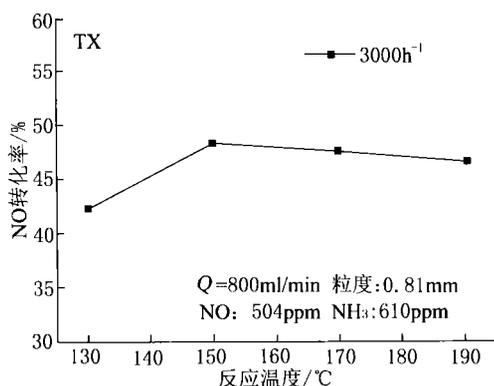


图2 反应温度对太西活性焦脱NO效果的影响

缓慢下降。另一个原因可能是,随着温度升高,副反应即 NH_3 直接氧化反应速度加快,不仅生成 NO ,而且消耗了吸附态的 NH_3 ,同样不利于 NO 的脱除。

李雪飞^[8]的研究表明,对一种活性炭在 $40 \sim 120^\circ\text{C}$ 温度范围内,脱除 NO_x 的转化率基本呈下降趋势。而通过对改性活性焦脱硝研究表明,使用硝酸和氢氧化钾改性后的活性焦脱硝效率提高。冯治宇^[2]对改性活性焦在 $20 \sim 180^\circ\text{C}$ 温度范围内的实验结果显示,随着温度提高,总的脱 NO_x 效率呈下降趋势,并且在 100°C 出现最低值,但其推荐的使用温度为 $120 \sim 160^\circ\text{C}$ 。实验结果的差异与活性焦特性和实验条件有关。因此,可以认为对每一特定的活性焦,存在最佳操作温度。

2.2 氧气含量对脱硝的影响

在活性焦脱除 NO 过程中, O_2 参与了反应。图3为 O_2 含量为 $0\% \sim 10\%$ 之间的6个不同含量的实验结果。

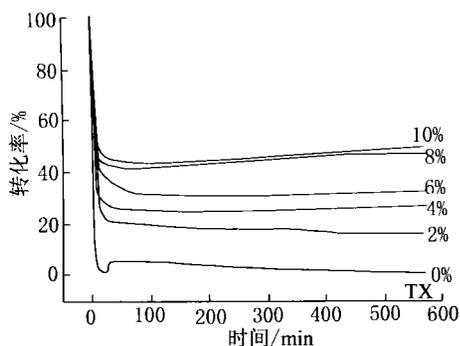


图3 烟气含量对活性焦脱除NO的影响

可见,随着 O_2 含量从 0% 逐渐增加,太西活性焦脱除 NO 的效率提高,因为 O_2 作为反应物之一,浓度提高势必加快反应速度,从而提高了脱 NO 效

率。而图中也显示, O_2 含量由 8% 提高至 10% , NO 脱除率不再增加,因为达到一定程度后,仅增加 O_2 含量,而不增加其它反应物浓度,此时反应速度不再提高,因此也就无法继续提高脱除 NO 效率。另外, O_2 含量过多,会促进副反应发生,反而不利于脱除 NO 。文献[4]也得出类似结论。

3 活性焦脱汞研究

利用吸附剂脱除烟气中汞的研究很多^[9-11],目前研究的吸附剂包括飞灰、活性炭(焦)、活性炭纤维、金属及矿物吸附剂等。其中飞灰优点是廉价,但其吸附性能低于活性炭(焦);尽管活性炭纤维吸附速度更快,吸附容量更大,但该类技术和金属及矿物吸附剂法等均处于研究中,而目前工业烟气脱汞主要使用的是喷射活性炭/焦粉末法。

熊银伍等^[9]研究了山西和贵州两种活性焦的脱汞(Hg)实验。研究表明,贵州样品脱汞性能优于山西样品;据分析中孔结构对于活性焦吸附 Hg 具有非常重要的作用,中孔多有利于 Hg 的传质。在吸附温度 150°C 时,研究山西样品的吸附等温线,利用 Langmuir、Freundlich 和 Henry's Law 等温式进行拟合,发现等温线符合 Freundlich 和 Henry's Law。而高洪亮^[12]的研究结果表明,活性炭汞吸附为物理吸附过程,Langmuir 吸附等温线和 Freundlich 等温式均可描述。

通过适当改性,可提高对汞的脱除能力。对氯化物、硫化物、硝酸、高锰酸钾等改性活性焦的研究结果表明^[13],用含氯化物改性后的活性焦脱汞效率提高,穿透时间增加;使用硝酸氧化的活性焦脱汞能力也提高很大。这是因为 KClO_3 具有强氧化性,它与 C 表面的官能团发生化学反应,结合形成 $\text{C}-\text{Cl}$,有利于汞的吸附。其他研究者也研究了活性炭载硫、氯、溴甚至金属化合物等对脱汞性能的影响,也发现氯族改性活性炭脱汞性能高于载硫炭^[11-14]。

4 活性焦联合脱硫、脱硝研究

目前绝大多数烟气脱硫和脱硝装置是分开运行的,而联合脱除工艺是希望在同一设备中或使用同一种物质将 SO_2 和 NO_x 甚至 Hg 同时脱除,以降低烟气净化的投资和运行成本。联合脱硫脱硝以干法技术为主,如电子束照射法(EBA)、脉冲电晕法(PPCP)、活性焦法以及金属吸收/催化剂等^[15-16]。

活性焦联合脱硫脱硝应用始于20世纪70年代

德国 BF 工艺,一般采用先脱硫再脱硝流程。国内煤科总院等也研究开发了活性焦的联合脱除。

经多条件实验,结果表明活性焦联合脱除 NO 和 SO₂ 时,存在着竞争吸附,SO₂ 优先吸附在活性焦上^[17]。文献[18-20]认为活性炭纤维脱硫脱硝是 SO₂、NO 在碳表面吸附、催化氧化过程,NO 与 SO₂ 会相互竞争碳表面的活化中心,并相互影响。煤科总院的研究表明,在同时存在 SO₂ 和 NO 时,烟气中 NO 对 SO₂ 的脱除有一定的促进作用。文献[18]中提到意大利比萨大学 Davini 在研究活性炭净化烟气时,表明在碳表面 NO 存在会促进脱硫,而 SO₂ 对脱硝有一定的抑制作用。唐强也得出类似结论。

李同川^[21]使用适当比例长焰煤和焦煤为原料制备出脱硫、脱硝性能较好,且耐磨强度高的活性炭。研究表明,对活性炭氧化后可提高其脱硝性能。

5 活性焦法烟气脱硫脱硝技术的应用

中国在 20 世纪 70 年代曾使用糠醛渣活性炭使 SO₂ 转化为 H₂SO₄,水洗再生得到的稀硫酸萃取分解磷矿粉,在烟气脱硫过程中副产磷酸复肥料的烟气脱硫工艺。21 世纪初,在国家 863、科技支撑计划等支持下,2001 年,煤科总院煤化分院与南京电力自动化设备总厂合作开发活性焦脱硫技术,完成了 1000 m³/h 中试装置的试验研究。同年底,以南京电力自动化设备总厂为主体,获得国家 863 计划的支持,进行工业示范装置的技术攻关。在吸收国外先进经验的基础上,开发出具有自主知识产权的脱硫技术。2004 年 11 月,处理烟气流量为 2 × 10⁵ m³/h 的工业示范装置投入试运行,2005 年 4 月投入生产运行,脱硫效率达到 95.7%,脱硝效率 20% 左右,除尘效率 70%,回收 SO₂ 1.7 t/h,用于生产工业硫酸。

活性焦干法烟气脱硫技术示范装置建于 2004 年,2005 年投入连续运行,建设地点位于贵州福泉市贵州瓮福集团自备热电厂,处理烟气规模为 20 × 10⁴ m³/h。2007 年,依托该技术成立的上海克硫环保科技有限公司于江西贵溪市江西铜业集团设计建设了烟气处理规模为 50 × 10⁴ m³/h 的第一套工程应用装置,该装置已于 2007 年 12 月投入运行。目前,上海克硫环保科技有限公司设计建设的烟气处理规模分别为 100 × 10⁴ m³/h 和 120 × 10⁴ m³/h 的瓮福集团热电厂二期脱硫工程和江西铜业集团烧结气二期脱硫工程已顺利投入运行。

与此同时,为配合煤化分院小型高效煤粉锅炉

的推广应用,开发了分布式活性半焦脱硫技术,也采用移动床技术脱硫。该技术已有 2 套装置运行,并取得较好效果。经对北京通州台湖的脱硫装置测试,在进口 SO₂ 浓度为 325 mg/m³,出口浓度为 23325 mg/m³,活性焦的穿透时间为 26 h^[22]。

针对活性焦应用的情况,连娥桂等^[23]分析了活性焦(炭)烟气脱硫技术应用中存在的问题,主要表现在活性焦性能要求高、脱硫和再生设备结构复杂、系统存在腐蚀等问题。这也表明活性焦脱硫和硫资源化技术需要在合适的范围内使用,同时其技术仍需要进一步发展和完善。

王丹等^[24]则使用传热模型、组分运输和反应流模型、湍流模型等模拟了固定床和移动床脱硫反应器。模拟结果表明,空速降低和床层空隙率减小,脱硫效果增加;相对而言,移动床脱硫过程更稳定。

6 结 语

活性焦(炭)以其来源广、廉价、可以脱除多种污染物、烟气不需再加热、耗水少等在国内外烟气净化中获得应用。从国内研究和工业应用情况看,今后一段时间的基础研究仍将集中在高效廉价活性焦研制、联合脱硫脱硝脱汞机理研究、反应器数学模拟及优化等方面。而工业应用则在总结国内外经验基础上,进一步优化反应器设计和工艺操作参数;另外需要进一步提高活性焦的脱硝效率。目前国内尚没进行活性焦脱汞应用,这也将是今后联合脱除工艺设计及应用的新方向。需要注意的是对脱汞后的活性焦要妥善处理,以免造成二次污染。

参考文献:

- [1] 梁大明. 活性焦干法烟气脱硫技术[J]. 煤质技术, 2008, (6): 48-51.
- [2] 冯治宇. 活性焦制备与应用技术[M]. 大连:大连理工大学出版社, 2007.
- [3] 李春虎. 可资源化回收利用的活性半焦脱硫(脱硝)一体化技术. 第十届燃煤二氧化硫、氮氧化物污染治理技术暨烟气脱硫脱氮工程建设和运行管理交流会, 苏州, 2006.
- [4] 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(自然科学版), 2009, 39(3): 635-640.
- [5] 刘守军, 刘振宇, 朱珍平, 等. CuO/AC 脱除烟气中 SO₂ 机理的初步研究[J]. 煤炭转化, 2000, 23(2): 67-71.

- [6] Klinik J, Grzybek T. The influence of cobalt, nickel, manganese and vanadium to active carbons on their efficiency in SO₂ removal from stack gases[J]. Fuel, 1992, 71(11): 1303-1307.
- [7] 洪忠, 蒋剑春. 改性活性炭材料用于烟气脱硫[J]. 林产化工通讯, 2005, 39(5): 29-33.
- [8] 李雪飞. 改性活性炭脱除烟气中 NO_x 研究[D]. 北京: 煤炭科学研究总院, 2006.
- [9] 熊银伍, 梁大明, 孙仲超, 等. 活性焦脱汞与吸附等温线研究-煤化工技术理论与实践[M]. 北京: 中国石化出版社, 2009, 363-368.
- [10] 罗誉姬, 任建莉, 陈俊杰, 等. 炭基类吸附剂脱汞吸附的研究进展[J]. 电站系统工程, 2009, 25(25): 1-3.
- [11] 孟素丽, 段钰锋, 杨立国, 等. 烟煤烟气中汞脱除技术的研究进展[J]. 锅炉技术, 2008, 39(4): 77-80.
- [12] 高洪亮, 周劲松, 骆仲决. 模拟燃煤烟气中汞在活性炭上吸附的动力学研究[J]. 中原工学院学报, 2005, 16(6): 1-15.
- [13] 熊银伍, 杜铭华, 步学朋, 等. 改性活性焦脱出烟气中汞的实验研究[J]. 中国电机工程学报, 2007, 27(35): 17-22.
- [14] 孙巍, 晏乃强, 贾金平. 载溴活性炭去除烟气中的单质汞[J]. 中国环境科学, 2006, 26(3): 257-261.
- [15] 李艳芳. 活性焦烟气联合脱硫脱硝技术[J]. 煤质技术, 2009, (1)36-39.
- [16] 王雁, 胡立嵩, 刘希雯, 等. 烟气脱硫脱硝一体化吸收/催化剂[J]. 电力环境保护, 2009, 25(5): 18-21.
- [17] 李兰廷, 吴涛, 梁大明, 等. 活性焦脱硫脱硝脱汞一体化技术[J]. 煤质技术, 2009, (3): 46-49.
- [18] 范浩杰, 朱敬, 刘金生, 等. 活性炭纤维脱硫、脱硝进展[J]. 动力工程, 2005, 25(5): 724-727.
- [19] 高巨宝, 樊越胜, 邹峥, 等. 活性炭烟气脱硫脱氮技术的现状[J]. 2006, 27(2): 66-68.
- [20] 唐强. SO₂ 和 NO_x 混合气体竞争吸附实验研究[D]. 西安: 西安交通大学, 2003.
- [21] 李同川, 牛和三. 脱硫脱硝活性炭的研究[J]. 新型炭材料, 2005, 20(2): 178-182.
- [22] 罗伟, 王乃继, 纪任山, 等. 分布式活性半焦脱硫技术-煤化工技术理论与实践[M]. 北京: 中国石化出版社, 2009.
- [23] 连娥桂, 张原, 林驰前, 等. 活性焦(炭)烟气脱硫技术应用问题分析[J]. 内蒙古电力技术, 2009, 27(4): 27-30.
- [24] 王丹, 谢安国, 王志涛. 活性炭烟气脱硫技术的数值模拟[J]. 华北水利水电学院学报, 2008, 29(5): 90-92.

Research analysis of flue gas cleanup with activated coke in China

BU Xue-peng¹, XU Zhen-gang², LI Wen-hua³, LIANG Da-ming², SUN Zhong-chao²,
LI Xue-fei², XIONG Yin-wu², WU Tao², LI Lan-ting², ZHANG Ke-da²

(1. Beijing Reserch Institute, China Shenhua Coal Oil Chemical Co., Ltd., Beijing 100011, China;

2. Beijing Research Institute, China Coal Research Institute, Beijing 100013, China;

3. GE Global Research-Shanghai, Shanghai 201203, China)

Abstract: Based on the research results of "973 project" and literature, the research status of flue gas desulphurization, denitration and mercury removal, the contaminations simultaneous removal by using activated coke, the application status of flue gas cleanup by activated coke are summarized and analyzed. Some suggestions are also proposed.

Key words: flue gas cleanup; desulphurization; denitration; activated coke; mercury removal

节约能源 提高能效 减少污染 保护环境