

等速升温流态化下 CaO/生物质焦的 SO₂/NO 联合脱除特性

张春晓, 李英杰

(山东大学 能源与动力工程学院, 山东 济南 250061)

摘要:燃煤锅炉污染物超低排放标准对电厂脱硫和脱硝系统提出了更高的要求。CaO 作为脱硫剂可以实现循环流化床锅炉烟气中 SO₂ 的高效脱除, 焦炭作为还原剂直接还原 NO, 同时 CaO 的存在对焦炭还原 NO 起催化作用, 可以实现燃煤烟气中 SO₂/NO 的联合脱除。为了探究连续温度变化对 CaO/生物质焦联合脱硫脱硝性能的影响, 在钙循环捕集 CO₂ 技术背景下, 研究了等速升温流态化下 CaO/生物质焦的 SO₂/NO 联合脱除特性。探究了烟气中 O₂ 和 CO₂ 对 CaO/椰壳焦脱除 SO₂/NO 的影响。结果表明, O₂ 通过对椰壳焦表面碳原子的活化作用降低了异相还原 NO 温度, 在 300~950 °C 等速升温过程中 CaO/椰壳焦的 NO 脱除效率逐渐增加, 780 °C 以上能实现 100% 脱硝。O₂ 也提高了 CaO/椰壳焦的脱硫效率。CO₂ 与 CaO 的碳酸化反应以及与椰壳焦的气化反应对同时脱除 SO₂/NO 有明显抑制作用。O₂ 和 CO₂ 共同作用下, 在 500~800 °C 内 CaO/椰壳焦的脱硝效率随温度升高而增加, 脱硫效率先降低后升高。NO 促进了 CaO/椰壳焦脱除 SO₂, 而 SO₂ 对脱硝有抑制作用。800 °C 时 CaO/椰壳焦同时脱除 SO₂ 和 NO 的效率分别为 97.7% 和 93.9%。

关键词: CaO; 生物质焦; SO₂/NO 联合脱除; 流态化; 等速升温; 钙循环

中图分类号: X701

文献标志码: A

文章编号: 1006-6772(2021)02-0246-07

Characteristics of simultaneous SO₂/NO removal by CaO/bio-char under fluidization at constant heating rate

ZHANG Chunxiao, LI Yingjie

(School of Energy and Power Engineering, Shandong University, Jinan 250061, China)

Abstract: The desulfurization and denitrification systems face sever challenges due to the ultra-low emission rules of coal-fired boilers. CaO-based sorbents can effectively remove SO₂ from flue gas of circulating fluidized bed boilers. Char can be used as a reducing agent to reduce NO directly, and CaO plays a catalytic role in the reduction reaction of NO by char, which can realize the simultaneous SO₂ and NO removal in flue gas. Based on calcium looping technology for CO₂ capture, the simultaneous SO₂/NO removal performance of CaO/bio-char was investigated under fluidization at constant heating rate in this study to explain the effect of continuous temperature change on the simultaneous SO₂ and NO removal by CaO/bio-char. The influences of O₂ and CO₂ in flue gas on the simultaneous SO₂/NO removal performance of CaO/coconut shell char were discussed. The results indicate that O₂ can reduce the temperature of heterogeneous reduction of NO by activating carbon atoms on the surface of coconut shell char. The NO removal efficiency increases gradually with constant rate heating from 300 °C to 950 °C, reaching 100% at above 780 °C. The SO₂ removal efficiency of CaO/coconut shell char is also promoted by O₂. The simultaneous SO₂/NO removal is inhibited by the carbonation reaction between CaO and CO₂ as well as CO₂ gasification of coconut shell char. In the presence of both O₂ and CO₂, the NO removal efficiency increases as temperature increases from 500 °C to 800 °C, while the SO₂ removal efficiency firstly decreases and then increases. SO₂ inhibits the NO removal of CaO/coconut shell char, while NO can pro-

收稿日期: 2020-07-28; 责任编辑: 白娅娜 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.CCUS20072801

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51876105)

作者简介: 张春晓(1996—), 女, 山东青岛人, 博士研究生, 研究方向为污染物脱除及 CO₂ 捕集、制氢、储能。E-mail: zhcx@mail.sdu.edu.cn。通讯作者: 李英杰, 教授, 博士生导师, 研究方向为 CO₂ 捕集及污染物脱除、生物质制氢、储能等。E-mail: liyj@sdu.edu.cn

引用格式: 张春晓, 李英杰. 等速升温流态化下 CaO/生物质焦的 SO₂/NO 联合脱除特性[J]. 洁净煤技术, 2021, 27(2): 246-252.

ZHANG Chunxiao, LI Yingjie. Characteristics of simultaneous SO₂/NO removal by CaO/bio-char under fluidization at constant heating rate[J]. Clean Coal Technology, 2021, 27(2): 246-252.



移动阅读

mote the SO₂ removal performance. The simultaneous SO₂ and NO removal efficiencies of CaO/coconut shell char at 800 °C are 97.7% and 94%, respectively.

Key words: CaO; bio-char; simultaneous SO₂/NO removal; fluidization; constant heating rate; calcium looping

0 引言

煤炭是我国能源消耗的主体,燃煤电厂排放烟气中的 SO₂ 和 NO_x 等大气污染物,对人类健康和生态环境产生极大危害。随着电厂排放指标的日益严格,高效脱硫、脱硝系统尤为重要^[1]。基于钙基脱硫剂的循环流化床烟气脱硫技术,能在较低的钙硫比下接近或达到湿法脱硫工艺的脱硫效率,具有运行可靠、投资小、煤种适应性强等优势,是一种适合我国国情的脱硫技术^[2-4]。选择性催化还原(Selective catalytic reduction, SCR)技术是一种最成熟的烟气脱硝技术,能在较低温度下实现高 NO 脱除效率^[5]。Zha 等^[6]研究发现用掺杂 WO₃ 的介孔 TiO₂ 球体负载 Mn 及 Ce 混合氧化物催化剂,其 NO 脱除效率可以达到 90% 以上。但 SCR 脱硝技术通常需要价格昂贵的贵金属催化剂,且存在催化剂易中毒和氨逃逸等问题^[7]。焦炭还原 NO_x 是一种非选择性还原脱硝方法,与常规的 SCR 烟气脱硝技术相比,由于焦炭来源广泛,价格低廉,降低了 NO_x 脱除的成本^[8-11]。陈萍等^[12]通过热力学和动力学分析证明煤焦与 NO 直接发生异相还原的过程更有利。碱金属、碱土金属和过渡金属能催化焦炭还原 NO 反应,其中 CaO 对焦炭还原 NO 有较好的催化作用^[13-15]。NO 吸附在 CaO 表面的活性位点上并形成 CaO(O) 基团,剩余的 N 形成 N₂; CaO(O) 接着被焦炭还原成 CaO,通过还原态 CaO 和氧化态 CaO(O) 之间的转化实现了 O 的传递,催化了焦炭还原 NO 的反应。CaO 作为脱硫剂吸收 SO₂,焦炭作为还原剂直接还原 NO,同时 CaO 的存在对焦炭还原 NO 起催化作用,可以在同一反应器内实现烟气中 SO₂/NO 的联合脱除。

钙基吸收剂碳酸化/煅烧循环反应(钙循环)能实现燃煤烟气中 CO₂ 的捕集。CaO 通过碳酸化反应吸收烟气中的 CO₂ 生成 CaCO₃,而在煅烧反应中 CaCO₃ 发生高温分解,实现 CaO 再生和 CO₂ 富集。Li 等^[16]提出了基于 CaO/生物质焦脱除 SO₂/NO 和钙循环捕集 CO₂ 的循环流化床锅炉烟气 CO₂/SO₂/NO 联合脱除工艺流程,如图 1 所示。该系统主要由循环流化床锅炉、脱硫脱硝反应器、碳酸化反应器和煅烧反应器组成。在碳酸化反应器实现 CaO 吸收 CO₂ (600~700 °C),在煅烧反应器 (>900 °C) 实

现 CaO 再生和 CO₂ 富集。从煅烧反应器排出的一部分 CaO 被送入循环流化床锅炉,在燃料燃烧过程中吸收 SO₂,高温烟气(含少量 SO₂、NO 和 CO₂) 被送入脱硫脱硝反应器,其中 CaO/生物质焦进一步脱除 SO₂ 和还原 NO,从脱硫脱硝反应器排出的烟气随后进入钙循环过程脱除 CO₂。结果表明,脱硫脱硝反应器内 CaO 与椰壳焦质量比为 60:100 时,能获得最大的 SO₂/NO 脱除效率。但上述研究在恒温流化床反应器上进行,不能反映实际应用时脱硫脱硝反应器中温度变化对 CaO/生物质焦性能的影响。

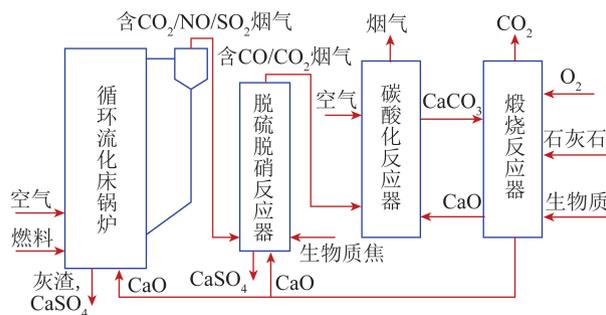


图 1 基于钙循环的循环流化床锅炉烟气 CO₂/SO₂/NO 联合脱除流程

Fig.1 Schematic process of simultaneous CO₂/SO₂/NO removal in flue gas of circulating fluidized bed boiler based on calcium looping

有必要探究连续温度变化对 CaO/生物质焦联合脱硫脱硝性能的影响。因此,在钙循环捕集 CO₂ 背景下,本文研究了 CaO/生物质焦在等速升温流态化条件下的 SO₂/NO 联合脱除性能。探究了 O₂ 和 CO₂ 成分对 CaO/生物质焦同时脱除 SO₂/NO 的影响,为钙循环捕集 CO₂ 背景下实现 SO₂/NO 的高效脱除提供理论指导。

1 试验系统与方法

1.1 样品制备

试验以石灰石(颗粒粒径 0.180~0.250 mm)和椰壳(0.180~0.425 mm)作为样品。将石灰石在 850 °C 马弗炉中纯 N₂ 气氛下煅烧 2 h 后得到 CaO,其成分见表 1。椰壳在 950 °C 管式炉中纯 N₂ 气氛下热解 2 h 后得到椰壳焦,其元素分析见表 2。

1.2 试验系统和方法

等速升温流态化下,在鼓泡流化床反应器上进行 CaO/椰壳焦同时脱除 SO₂/NO 试验,如图 2 所

表1 煅烧石灰石化学成分组成

成分	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	SrO
质量分数/%	2.25	1.53	0.38	0.25	95.28	0.28	0.03

表2 椰壳焦元素分析

元素	N _{ad}	C _{ad}	H _{ad}	S _{ad}	O _{ad}
质量分数/%	0.66	96.41	0.35	0.10	3.15

示。反应器系统主要由温度控制器、立式加热反应器、质量流量计(Flowmethod FL-802)和烟气分析仪(Testo-350)组成,质量流量计用来控制通入炉膛的气体流量来实现布风板上样品的流化。反应器进口气体总流量为2 L/min,流化数为2,模拟炉膛烟气气氛为14% CO₂/2.5% O₂/0.05% NO/0.03% SO₂,N₂平衡。通过烟气分析仪和数据采集系统实现炉膛出口烟气成分的分析与采集。试验过程如下:在纯N₂气氛下将炉膛升温至300℃后,将总质量5g的CaO/椰壳焦混合物(CaO/椰壳焦质量比60:100)通过炉膛上方给料口加入,之后连接烟气分析仪与数据采集器,将反应气氛切换至模拟炉膛烟气气氛,在反应器温度以10℃/min升温速率升至950℃过程中,进行同时脱除SO₂/NO试验(式(1)、(2))。

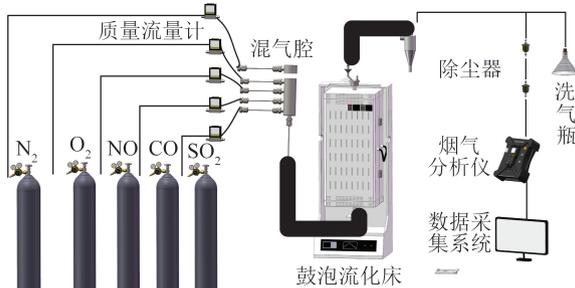
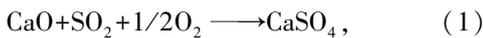


图2 鼓泡流化床反应器系统

Fig.2 Diagram of bubbling fluidized bed reactor system

由烟气分析仪与数据采集系统实时记录尾气中NO、SO₂和CO体积分数,得到不同气体体积分数随温度变化曲线。CaO/椰壳焦的SO₂和NO脱除效率分别由式(3)、(4)计算得到。

$$\eta(\text{SO}_2) = \frac{C_o(\text{SO}_2) - C_t(\text{SO}_2)}{C_o(\text{SO}_2)} \times 100\%, \quad (3)$$

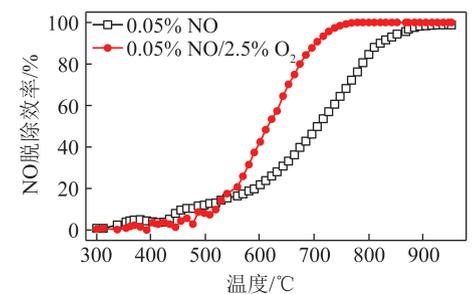
$$\eta(\text{NO}) = \frac{C_o(\text{NO}) - C_t(\text{NO})}{C_o(\text{NO})} \times 100\%, \quad (4)$$

式中, $\eta(\text{SO}_2)$ 、 $\eta(\text{NO})$ 分别为CaO/椰壳焦的SO₂和NO脱除效率,%; $C_o(\text{SO}_2)$ 和 $C_o(\text{NO})$ 分别为未加入样品时反应器出口SO₂和NO的体积分数,%; $C_t(\text{SO}_2)$ 和 $C_t(\text{NO})$ 分别为 t 时刻反应器出口SO₂和NO的体积分数,%。

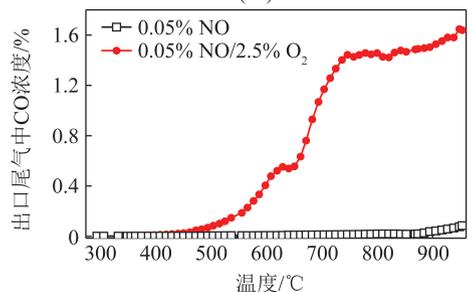
2 结果与讨论

2.1 O₂对CaO/椰壳焦脱除SO₂/NO特性的影响

烟气中O₂对CaO/椰壳焦脱除NO特性的影响如图3所示。由图3(a)可知,温度从300℃以10℃/min等速升温至950℃过程中,CaO/椰壳焦的NO脱除效率随温度升高而增加。反应气氛为0.05% NO/N₂(无O₂存在)时,反应温度在875℃以上,CaO/椰壳焦的脱硝效率几乎达到100%。而在0.05% NO/2.5% O₂/N₂气氛下,CaO/椰壳焦达到100%脱硝效率时的温度更低。通入2.5% O₂后,780℃以上时CaO/椰壳焦能实现100%的NO脱除效率。由图3(b)可知,当反应气氛为0.05% NO/2.5% O₂/N₂时,500℃以上反应器出口尾气中有CO生成,这是因为O₂与椰壳焦反应生成了CO,且出口CO浓度随温度的继续升高而增加。结果表明,O₂的存在降低了CaO/椰壳焦异相还原NO的起始反应温度,这是由于O₂对椰壳焦表面碳原子的活化作用,导致C—C断裂更容易发生,从而在椰壳焦表面形成了碳氧基团C(O),C(O)作为活性位直接参与了NO还原^[17]。且O₂与椰壳焦在高温下反应生成了CO,CO充满在椰壳焦的表面微孔内,形成了高还



(a)



(b)

图3 O₂对CaO/椰壳焦脱除NO的影响Fig.3 Effect of O₂ on NO removal of CaO/coconut shell char

原性气氛,直接参与对 NO 的还原。因此,O₂促进了 CaO/椰壳焦脱除 NO。

研究了烟气中的 O₂对 CaO/椰壳焦脱除 SO₂特性的影响,结果如图 4 所示。反应气氛为 0.03% SO₂/N₂(无 O₂存在)时,等速升温过程中 CaO/椰壳焦的 SO₂脱除效率随温度的升高先逐渐增加,温度达到 500 °C 以上时,脱硫效率急剧下降,并在 800 °C 以上时又开始缓慢增加。当反应气氛为 0.03% SO₂/2.5% O₂/N₂时,CaO/椰壳焦的 SO₂脱除效率随温度升高而逐渐增加,550 °C 以上时 CaO/椰壳焦脱硫效率接近 100%。这是因为没有 O₂存在时,SO₂与 CaO 反应生成 CaSO₃,CaSO₃性质不稳定,在 500 °C 以上时又分解为 CaO 和 SO₂。温度高于 800 °C,没有 O₂参与时,椰壳焦会将 SO₂还原成 S 单质,从而减少了出口 SO₂浓度,SO₂脱除效率上升。而通入 2.5% O₂后,SO₂、O₂与 CaO 反应生成了稳定的 CaSO₄。因此,O₂提高了 CaO/椰壳焦的 SO₂脱除效率。

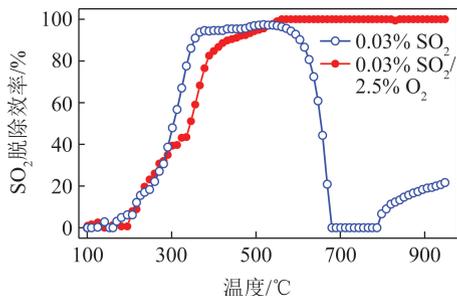


图 4 O₂对 CaO/椰壳焦 SO₂脱除效率的影响

Fig.4 Effect of O₂ on SO₂ removal efficiency of CaO/coconut shell char

2.2 CO₂对 CaO/椰壳焦脱除 SO₂/NO 特性的影响

烟气中 CO₂对 CaO/椰壳焦脱除 NO 特性的影响如图 5 所示。可知在 2 种反应气氛下,CaO/椰壳焦的 NO 脱除效率均随温度的升高而逐渐增加。由图 5(a)可知,温度相同时,反应气氛为 14% CO₂/0.05% NO/N₂时比不通入 CO₂时的脱硝效率更低,700 °C 时的 NO 脱除效率仅为 27.2%,与不通入 CO₂气体相比降低了 41%。这表明烟气中 CO₂不利于 CaO/椰壳焦脱除 NO。这是因为温度较低时 CO₂与 CaO 发生碳酸化反应生成了 CaCO₃(CO₂浓度为 14%时,CaO 发生碳酸化的最高温度约为 778 °C^[18-19]),从而抑制了 CaO 对椰壳焦还原 NO 的催化作用。由图 5(b)可知,通入 14% CO₂后,700 °C 以上时出口尾气中有 CO 生成,且随着反应温度的升高,出口 CO 浓度逐渐升高。CO₂与椰壳焦在 700 °C 以上开始发生气化反应,虽然反应生成的 CO 可

以还原 NO,但是气化反应严重破坏了椰壳焦表面的物理化学结构,从而削弱了椰壳焦与 NO 的异相还原反应。因此 CO₂对 CaO/椰壳焦脱除 NO 有抑制作用。

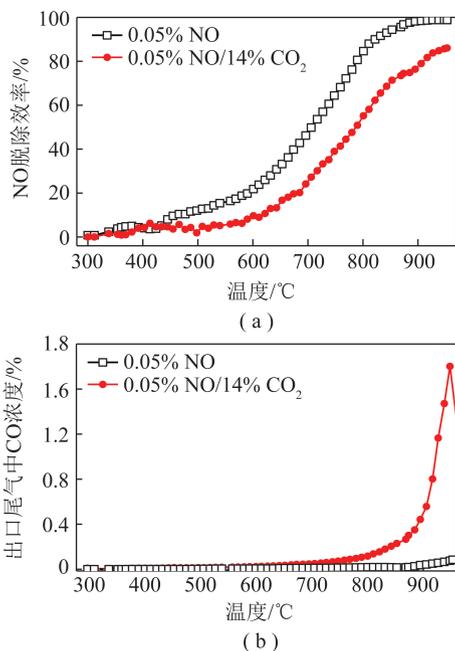


图 5 CO₂对 CaO/椰壳焦脱除 NO 的影响

Fig.5 Effect of CO₂ on NO removal of CaO/coconut shell char

烟气中 CO₂对 CaO/椰壳焦脱除 SO₂特性的影响如图 6 所示。可知反应气氛为 14% CO₂/0.03% SO₂/N₂时,CaO/椰壳焦的 SO₂脱除效率较低,380 °C 时 SO₂脱除效率最高为 79.0%,比反应气氛 0.03% SO₂/N₂(无 CO₂存在)下降了 16.5%。而 500~750 °C,CO₂存在时 CaO/椰壳焦的脱硫效率几乎为零。温度低于 750 °C 时,CO₂对 CaO/椰壳焦脱除 SO₂性能有不利影响。一方面 CO₂与 CaO 发生碳酸化反应生成了 CaCO₃,降低了 CaO 的脱硫性能;另一方面,由于无 O₂参与,CaO 与 SO₂反应生成了不稳定 CaSO₃。750 °C 以上时,CaO/椰壳焦脱硫效率随反应温度升高而增加,且烟气中有 CO₂时脱硫效率更高。这是因为没有 O₂参与时,椰壳焦在高温下将 SO₂还原成 S 单质,CO₂与椰壳焦气化生成的 CO 也可以还原 SO₂,因此 CaO/椰壳焦的脱硫效率随温度升高而增加。

2.3 O₂和 CO₂同时存在对 CaO/椰壳焦脱除 SO₂/NO 特性的影响

研究了 CO₂与 O₂同时存在对 CaO/椰壳焦脱除 NO 特性的影响如图 7 所示。可知反应气氛为 14% CO₂/2.5% O₂/0.05% NO/N₂时,500~800 °C,CaO/椰壳焦的 NO 脱除效率随反应温度的升高而增加,且始终高于反应气氛为 0.05% NO/N₂时的脱硝效

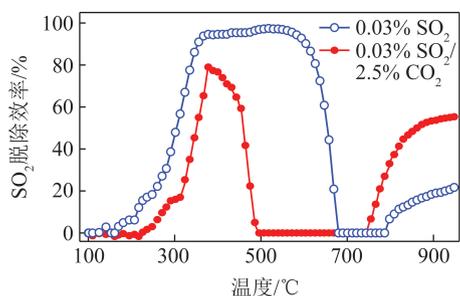


图6 CO₂对CaO/椰壳焦SO₂脱除效率的影响
Fig.6 Effect of CO₂ on SO₂ removal efficiency of CaO/coconut shell char

率。温度分别为700和800℃时,CaO/椰壳焦的NO脱除效率分别达到了81.2%和96.2%,与反应气氛为0.05% NO/N₂时相比,分别提高了47.5%和8.7%。这表明500~800℃烟气中O₂和CO₂同时存在对CaO/椰壳焦NO脱除有促进作用。

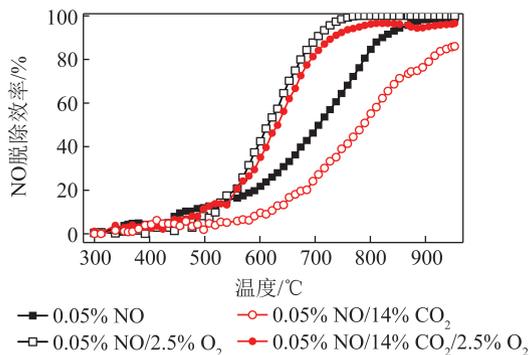


图7 O₂和CO₂对CaO/椰壳焦NO脱除效率影响
Fig.7 Effects of O₂ and CO₂ on NO removal efficiency of CaO/coconut shell char

研究了烟气中O₂和CO₂同时存在对CaO/椰壳焦脱除SO₂特性的影响如图8所示,可知反应气氛为14% CO₂/2.5% O₂/0.03% SO₂/N₂时,温度等速升高至500℃过程中,CaO/椰壳焦的SO₂脱除效率逐渐提高。而反应温度高于500℃时,脱硫效率随温度升高而下降,并在680℃时达到最低。这是因为在500~680℃,CaO与CO₂的碳酸化反应的速率很快,因此CaO首先与CO₂反应生成CaCO₃,随后CaCO₃/CaO与SO₂发生硫酸化反应。反应温度为680℃时,CaO/椰壳焦的SO₂脱除效率仅为25.5%,与反应气氛为2.5% O₂/0.03% SO₂/N₂时相比降低了74.5%。反应温度高于680℃时,CaO/椰壳焦的脱硫效率随温度的继续升高而逐渐升高。CO₂对CaO脱除SO₂反应的抑制作用在温度650~700℃时最为严重。这是因为CaO在此温度区间内最容易与CO₂快速反应生成CaCO₃^[20],从而抑制了CaO的硫酸化反应。由碳酸化反应热力学平衡温度和CO₂

分压力的关系可知,在778℃以上CaCO₃开始发生分解,因此CaO/椰壳焦的脱硫效率随温度继续增加而提高。

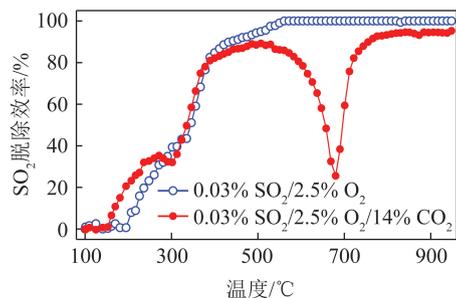


图8 O₂和CO₂对CaO/椰壳焦SO₂脱除效率影响
Fig.8 Effects of O₂ and CO₂ on SO₂ removal efficiency of CaO/coconut shell char

2.4 CaO/椰壳焦同时脱除SO₂/NO时的相互影响

研究了SO₂对CaO/椰壳焦脱除NO特性的影响如图9所示。可知在不同反应气氛下,CaO/椰壳焦的脱硝效率都随温度的升高而提高。SO₂对CaO催化椰壳焦还原NO起抑制作用。与不通入SO₂相比,反应气氛为14% CO₂/2.5% O₂/0.05% NO/0.03% SO₂/N₂时,CaO/椰壳焦的NO脱除效率降低,650和700℃时脱硝效率分别为53.7%和76.2%,与反应气氛为14% CO₂/2.5% O₂/0.05% NO/N₂(无SO₂存在)时相比分别降低了13.4%和9.5%。SO₂存在对CaO/椰壳焦脱除NO的抑制在650~700℃最明显,这是因为在此温度区间内CaO碳酸化反应和硫酸化反应速率较快,CaO同时与CO₂/SO₂发生了反应,加速了CaO消耗,从而削弱了对椰壳焦异相还原NO的催化作用。随着反应温度继续升高,SO₂对CaO催化椰壳焦异相还原NO的抑制作用减弱,800℃时CaO/椰壳焦的NO脱除效率达到93.9%,出口NO浓度为30.5×10⁻⁶。

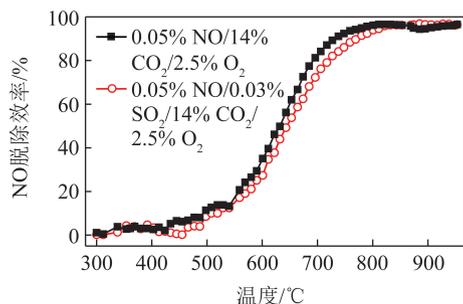


图9 SO₂对CaO/椰壳焦NO脱除效率的影响
Fig.9 Effect of SO₂ on NO removal efficiency of CaO/coconut shell char

研究了NO对CaO/椰壳焦脱除SO₂特性的影响,结果如图10所示。在14% CO₂/2.5% O₂/

0.03% SO₂/N₂ 气氛中,通入 0.05% NO 后 CaO/椰壳焦脱除 SO₂ 性能提高,500 °C 时获得最高 SO₂ 脱除效率为 99.7%,与不通入 NO 相比提高了 11.2%。表明 NO 对 CaO/椰壳焦脱除 SO₂ 有促进作用。这是因为在 CaO/椰壳焦脱除 SO₂ 反应中,CaO 首先吸收 SO₂ 生成 CaSO₃,随后 CaSO₃ 被 O₂ 氧化生成 CaSO₄;而在 CaO 催化椰壳焦还原 NO 反应中,NO 吸附在 CaO 表面并生成 CaO(O),生成的 CaO(O) 可以直接氧化 CaSO₃ 从而生成性质更加稳定的 CaSO₄,改变了脱除 SO₂ 反应路径从而促进 CaSO₄ 生成。在 500~800 °C,2 种气氛下 CaO/椰壳焦脱除 SO₂ 性能随温度升高先降低后升高,这是因为烟气中 CO₂ 的存在削弱了 CaO 吸收 SO₂ 性能。800 °C 时,反应气氛为 14% CO₂/2.5% O₂/0.05% NO/0.03% SO₂/N₂ 时,SO₂ 脱除效率为 97.7%,与不通入 NO 相比提高了 3.2%,出口 SO₂ 浓度为 6.9×10⁻⁶。因此,NO 对 CaO/椰壳焦脱除 SO₂ 有促进作用。考虑到 CaO/椰壳焦联合脱除 SO₂ 和 NO 的性能,800 °C 是较合适的反应温度。

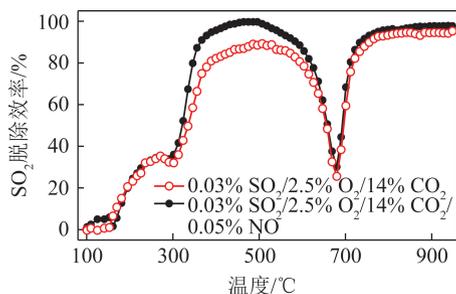


图 10 NO 对 CaO/椰壳焦 SO₂ 脱除效率的影响

Fig.10 Effect of NO on SO₂ removal efficiency of CaO/coconut shell char

2.5 经济性分析

常规烟气脱硫脱硝采用石灰石-石膏湿法脱硫和 SCR 脱硝技术。其中 SCR 脱硝系统运行成本包括还原剂成本、催化剂成本、设备维护及人工成本和其他成本,而还原剂和催化剂成本是主要部分。石灰石-石膏法湿法脱硫系统运行增加的主要成本包括脱硫剂、循环水以及循环泵电耗等。以某 600 MW 燃煤机组为例^[21],年利用小时数为 5 500 h,全年煤耗 1 350 000 t,实际烟气量为 9.7 m³/kg,出口 NO_x 浓度为 300 mg/m³,SO₂ 浓度为 1 000 mg/m³,超低排放要求出口 NO_x 排放限值为 50 mg/m³,SO₂ 排放限值为 35 mg/m³,因此该机组全年实际脱硝量为 3 275 t,实际脱硫量为 12 637 t。SCR 脱硝系统以液氨为还原剂,全年实际液氨消耗量为 2 090 t,全年催化剂消耗体积为 300 m³,按照液氨平均价格 3 000 元/t,催化剂单价 30 000 元/m³,全年

还原剂消耗和催化剂消耗分别为 627 万元和 900 万元。采用 CaO/椰壳焦 SO₂/NO 联合脱除技术避免了 SCR 脱硝系统中额外的催化剂成本。C/N 摩尔比为 1.05,因此全年实际椰壳焦消耗量为 1 565 t,而 CaO 来源于钙循环捕集 CO₂ 过程,不计入脱硫脱硝系统成本,按照椰壳焦成品市场价 6 000 元/t,全年消耗为 939 万元。采用 CaO/椰壳焦 SO₂/NO 联合脱除技术后,每年仅脱硝系统中还原剂和催化剂成本就可减少 588 万元。在实际工业应用中用价格更低廉的稻壳焦、松木焦等生物质焦代替椰壳焦,脱硝成本可以进一步降低。与湿法脱硫技术相比,CaO/椰壳焦联合脱除 SO₂/NO 中不需要消耗大量水。因此将 CaO/生物质焦用于同时脱硫脱硝有较大前景。

3 结 论

1) 等速升温流态化条件下,烟气中 O₂ 提高了 CaO/椰壳焦同时脱除 SO₂/NO 效率;O₂ 通过对椰壳焦表面碳原子的活化作用,降低了 CaO/椰壳焦异相还原 NO 反应的起始反应温度。

2) 750 °C 以下 CO₂ 对 CaO/椰壳焦同时脱除 SO₂/NO 有抑制作用。CO₂ 与 CaO 的碳酸化反应抑制了吸收 SO₂ 作用和对椰壳焦还原 NO 的催化作用。在 700 °C 以上 CO₂ 与椰壳焦发生气化反应,削弱了椰壳焦与 NO 的异相还原反应。

3) 在 500~800 °C,CaO/椰壳焦的脱硝效率随温度升高而增加,脱硫效率先降低后升高。O₂ 和 CO₂ 同时存在对 CaO/椰壳焦脱除 NO 有明显促进作用。

4) SO₂ 对 CaO/椰壳焦脱除 NO 起抑制作用。NO 对 CaO/椰壳焦脱除 SO₂ 有促进作用。入口烟气中 SO₂ 和 NO 浓度分别为 300×10⁻⁶ 和 500×10⁻⁶,800 °C 时 CaO/椰壳焦同时脱除 SO₂ 和 NO 的效率分别达到 97.7% 和 93.9%,出口 SO₂ 和 NO 浓度分别为 6.9×10⁻⁶ 和 30.5×10⁻⁶。

参考文献 (References):

- [1] KE Xiwei, CAI Runxia, ZHANG Man, et al. Application of ultra-low NO_x emission control for CFB boilers based on theoretical analysis and industrial practices [J]. Fuel Processing Technology, 2018, 181: 252-258.
- [2] 李东雄,徐鸿恩,牛拥军等. 300 MW 节能型循环流化床锅炉 SO₃ 生成和排放试验研究[J]. 动力工程学报, 2020, 40(6): 447-453.
- LI Dongxiong, XU Hongen, NIU Yongjun, et al. Experimental study on SO₃ generation and emission of a 300 MW energy saving CFB boiler [J]. Journal of Chinese Society of Power Engineering, 2020,

- 40(6):447-453.
- [3] 陈亮,王春波,闫广精. 循环流化床锅炉内石灰石脱硫研究进展[J]. 化工进展,2019,38(5):2451-2460.
CHEN Liang, WANG Chunbo, YAN Guangjing. Research progress of SO₂ removal with limestone in CFB boilers[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2019, 38(5):2451-2460.
- [4] 王建朋,段璐,王乃继等. 燃煤锅炉烟气脱硫技术对颗粒物排放影响研究进展[J]. 洁净煤技术,2020,26(2):34-42.
WANG Jianpeng, DUAN Lu, WANG Naiji, et al. Research progress on the effect of flue gas desulfurization technology of coal-fired boiler on particulate matter emission[J]. Clean Coal Technology, 2020, 26(2):34-42.
- [5] XU Zhicheng, LI Yuran, GUO Junxiang, et al. An efficient and sulfur resistant K-modified activated carbon for SCR denitrification compared with acid- and Cu-modified activated carbon[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 395:125047.
- [6] ZHA Kaiwen, CAI Sixiang, HU Hang, et al. In situ drifts investigation of promotional effects of tungsten on MnO_x-CeO₂/meso-TiO₂ catalysts for NO_x reduction[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2017, 121:25243-25254.
- [7] YOUNG J K, PYUNG S K, CHANG H K. Deactivation mechanism of Cu/Zelite SCR catalyst under high-temperature rich operation condition[J]. Applied Catalysis A: General, 2019, 569:175-180.
- [8] XU Mingxin, LI Shiyuan, WU Yinghai, et al. The characteristics of recycled NO reduction over char during oxy-fuel fluidized bed combustion[J]. Applied Energy, 2017, 190:553-562.
- [9] ZHANG Xiuxia, LYU Xiaoxue, WU Huixi, et al. Microscopic mechanism for effect of sodium on NO heterogeneous reduction by char[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2020, 48:663-673.
- [10] DONG Li, GAO Shiqiu, SONG Wenli, et al. Experimental study of NO reduction over biomass char[J]. Fuel Processing Technology, 2007, 88:707-715.
- [11] 尹艳山,张军,盛昌栋. 煤焦吸附和还原NO的动力学研究[J]. 燃料化学学报,2011,39(7):495-500.
YIN Yanshan, ZHANG Jun, SHENG Changdong. Kinetics of chemisorption and reduction of NO on coal chars[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2011, 39(7):495-500.
- [12] 陈萍,顾明言,汪嘉伦,等. 含氮煤焦还原NO反应路径研究[J]. 燃料化学学报,2019,47(3):279-286.
CHEN Ping, GU Mingyan, WANG Jialun, et al. Reaction pathways for the reduction of NO by nitrogen-containing char[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2019, 47(3):279-286.
- [13] ZHAO Zongbin, LI Wen, LI Baoqing. Catalytic reduction of NO by coal chars loaded with Ca and Fe in various atmospheres[J]. Fuel, 2002, 81:1559-1564.
- [14] LIU Lei, JIN Jing, LIN Yuyu, et al. The effect of calcium on nitric oxide heterogeneous adsorption on carbon: A first-principles study[J]. Energy, 2016, 106:212-220.
- [15] 柯希玮,蔡润夏,吕俊复,等. 钙基脱硫剂对循环流化床NO_x排放影响研究进展[J]. 洁净煤技术,2019,25(1):1-11.
KE Xiwei, CAI Runxia, LYU Junfu, et al. Research progress of the effects of Ca-based sorbents on the NO_x reaction in circulating fluidized bed boilers[J]. Clean Coal Technology, 2019, 25(1):1-11.
- [16] LI Boyu, LI Yingjie, ZHANG Wan, et al. Simultaneous NO/SO₂ removal by coconut shell char/CaO from calcium looping in a fluidized bed reactor[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2020, 37:688-697.
- [17] SUUBERG E M, TENG Hsisheng, CALO J M. Studies on the kinetics and mechanism of the reaction of NO with carbon[J]. Symposium on Combustion, 1991, 23:1199-1205.
- [18] BARKER R. Reactivity of calcium-oxide towards carbon-dioxide and its use for energy-storage[J]. Journal of Applied Chemistry and Biotechnology, 1974, 24:221-227.
- [19] ORTIZ C, CHACARTEGUI R, VALVERDE J M, et al. Power cycles integration in concentrated solar power plants with energy storage based on calcium looping[J]. Energy Conversion and Management, 2017, 149:815-829.
- [20] 马晓彤,李英杰,王文静,等. 间歇氯化对电石渣循环捕集CO₂性能的影响[J]. 化工学报,2016,67(12):5268-5275.
MA Xiaotong, LI Yingjie, WANG Wenjing, et al. Effect of indirect chlorination on cyclic CO₂ capture performance of carbide slag[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering(China), 2016, 67(12):5268-5275.
- [21] 王准,陈东东. 超低排放燃煤机组脱硝技术运行经济性分析[J]. 中国环保产业,2019(7):32-35.
WANG Zhun, CHEN Dongdong. Economical analysis on denitration technology operation for extra-low emission coal-fired units[J]. China Environmental Protection Industry, 2019(7):32-35.