

文章编号: 0253-9993(2009)10-1400-05

活性焦干法联合脱硫脱硝的正交实验

李兰廷

(煤炭科学研究总院 北京煤化工研究分院, 北京 100013)

摘要: 采用正交实验, 结合 SEM 和 XPS 等表征手段, 研究了空速、温度、烟气中 NO, SO₂ 的浓度等因素对含氨活性焦硫容和脱硝量的影响. 结果表明, NO 和 SO₂ 之间存在着竞争吸附, SO₂ 优先吸附在活性焦上; NO 的脱除主要是 NO 和 NH₃ 的催化还原反应, SO₂ 的脱除是活性焦的直接催化和部分硫酸铵的产生; 影响脱硫脱硝的主要因素是反应温度; 最佳工艺条件是: 空速 4 500 h⁻¹、温度 130 °C、NO 与 SO₂ 浓度分别为 0.15% 和 0.10%, 此时硫容为 152.82 mg/g, 脱硝量为 57.88 mg/g.

关键词: 活性焦; 联合脱硫脱硝; 硫容; 脱硝量

中图分类号: TQ546.5 **文献标识码:** A

Orthogonal test on combined desulphurization and denitration by activated char

LI Lan-ting

(Beijing Research Institute of Coal Chemistry, China Coal Research Institute, Beijing 100013, China)

Abstract: The orthogonal design method, SEM and XPS were introduced in the experiment. The influence of space velocity, react temperature, the concentrations of NO and SO₂ on removal efficiencies of NO and SO₂ were examined. The experimental results show that the competitive adsorption on activated coke contained NH₃ exists between SO₂ and NO, and SO₂ takes priority of NO on activated coke; NO is removed by selective catalytic reduction with NH₃, and SO₂ is removed by direct catalysis and producing ammonium sulphate on activated coke. The reaction temperature is the key factor to decide the ability of desulphurization and denitration on activated coke. The optimum condition is that space velocity, react temperature, the concentration of NO and SO₂ are 4 500 h⁻¹, 130 °C, 0.15% and 0.10% respectively, at which the SO₂ adsorption capacity and the removal capacity of NO are 152.82 and 57.88 mg/g respectively.

Key words: activated char; combined desulphurization and denitration; SO₂ adsorption capacity; removal capacity of NO

燃煤烟气中的 SO₂ 和 NO_x 是大气污染物的主要来源, 传统的烟气净化技术主要是单独脱硫、单独脱硝和同时脱硫脱硝等^[1-6]. 虽然这些技术基本上都能达到脱除污染物的目标, 但在实际运行中还存在着某些缺陷和不足: 或是投资和运行成本较高, 或是产生新的污染物, 或是需要用水等^[7-11], 这些问题制约了相应技术在更大范围内的应用和进一步发展. 活性焦联合脱硫脱硝技术是一种先进的干法烟气净化技

收稿日期: 2009-01-13 责任编辑: 柳玉柏

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973)基金资助项目(2006CB200302)

作者简介: 李兰廷(1965—), 男, 江苏徐州人, 高级工程师, 博士. Tel: 010-84262967, E-mail: jsbjlt@163.com

术, 该技术结合了脱硫和脱硝工艺的优势, 具有联合脱除 SO_2 和 NO_x 的特点, 且脱除过程中不用加水、无废气和废渣产生等; 活性焦的价格也比较低廉^[12], 因此该技术的发展逐渐引起了人们的重视. 但作为应用技术, 活性焦干法联合脱硫脱硝的反应机理和相关的动力学等基础问题目前还不太明晰, 所以有必要继续进行相关的研究工作, 以不断丰富和完善其基础理论, 达到指导实际应用的目的.

本文以含有 NH_3 的活性焦为吸附剂, 不同含量 SO_2 和 NO 为污染物的模拟烟气作为研究对象. 采用正交实验法考察烟气流速 (空速)、反应温度、烟气中 NO , SO_2 的浓度等因素对活性焦联合脱硫脱硝性能的影响, 并结合 SEM 和 XPS 等手段探索其脱除机理.

1 实 验

1.1 原料与仪器

活性焦: 自制活性焦, 洗涤、干燥后粉碎至粒度为 35 ~ 50 目, 并于实验前吸附 NH_3 .

模拟烟气气源: 10.1% 的 SO_2 气体, 5% 的 NO 气体, 5% 的 NH_3 气体, 26% 的 CO_2 气体 (均为体积比浓度, 余气均为 N_2), 高纯氧气, 高纯氮气, 北京市华元气体化工有限公司.

设备与仪器: 水蒸气发生器, WFS-3010 型微反装置, GAM200 型质谱仪.

1.2 硫容、脱硝量的计算

当 SO_2 和 NO 的穿透率分别达到 95% 时, 求得 SO_2 和 NO 的转化量, 以单位质量的活性焦所转化和吸附的 SO_2 和 NO 的量作为硫容和脱硝量.

1.3 正交试验方案设计

应用正交试验设计方法可以优化活性焦脱硫脱硝工艺过程参数, 并确定各个操作参数的影响程度. 本项目的前期实验表明, 在烟气脱硫、脱硝过程中, 空速、反应温度、烟气中水蒸气、 CO_2 , O_2 , SO_2 和 NO 的浓度是影响污染物脱除效率的主要因素. 考虑到烟气中水蒸气、 CO_2 和 O_2 的浓度范围通常基本不变, 为了优化联合脱除污染物的反应工艺条件, 本实验选择空速、温度、烟气中 NO , SO_2 的浓度等 4 个因素进行三水平的正交试验设计.

2 实验结果

选用级差分析法对正交试验结果进行分析, 级差 R 越大说明该列因素对指标的影响越大. 以活性焦的硫容为主要考核指标, 脱硝量作为次要考核指标的正交试验结果及其直观分析结果见表 1. 由表 1 可以看出, 在影响活性焦硫容的 4 个主要因素中,

表 1 正交试验结果及其直观分析

Table 1 The orthogonal experiment results and direct analysis

实验号	实验条件				考核指标/($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	
	空速/ h^{-1}	温度/ $^{\circ}\text{C}$	$\varphi(\text{SO}_2)/\%$	$\varphi(\text{NO})/\%$	硫容	脱硝量
1	3 000	130	0.05	0.05	116.04	51.43
2	4 500	130	0.15	0.10	150.88	48.91
3	6 000	130	0.10	0.15	152.82	57.88
4	3 000	150	0.10	0.10	82.79	26.97
5	4 500	150	0.05	0.15	67.06	64.90
6	6 000	150	0.15	0.05	113.48	12.80
7	3 000	170	0.15	0.15	38.91	25.80
8	4 500	170	0.10	0.05	73.87	18.78
9	6 000	170	0.05	0.10	51.30	5.26
硫容/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	K1	237.74	419.74	234.40	303.39	
	K2	291.81	263.33	309.48	284.97	
	K3	317.60	164.08	303.27	258.79	
	k1	79.25	139.91	78.13	101.13	
	k2	97.27	87.78	103.16	94.99	
	k3	105.87	54.69	101.09	86.26	
	R	26.62	85.22	25.03	14.87	
	脱硝量/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	K1	104.20	158.22	121.59	83.01
K2		132.59	104.67	103.63	81.14	
K3		75.94	49.84	87.51	148.58	
k1		34.73	52.74	40.53	27.67	
k2		44.20	34.89	34.54	27.05	
k3		25.31	16.61	29.17	49.53	
R		18.89	36.13	11.36	22.48	

注: $K_1 \sim K_3$ 分别为该水平下的考核指标总和; $k_1 \sim k_3$ 分别为该水平下考核指标的平均值.

温度的极差最大,影响效果最明显;NO 浓度的极差最小,影响效果最不明显.在影响活性焦脱硝量的 4 个主要因素中,也是温度的极差最大,影响效果最明显;极差最小的是 SO_2 浓度,其影响效果最不明显.可见, SO_2 和 NO 之间虽可相互影响对方的脱除效果,但影响程度并不是太大,而温度则是影响它们脱除效果的最主要因素.

2.1 硫容的影响因素分析

图 1 为所考察的各种影响因素与活性焦硫容之间的关系.由图 1 可以看出,随着空速的提高,活性焦的硫容也随着增加.这是由于 SO_2 在活性焦上的转化产物得到了及时的迁移,使得活性位得以恢复,转化反应更加充分;外扩散也得到了有效的消除,因而硫容亦随之增加.

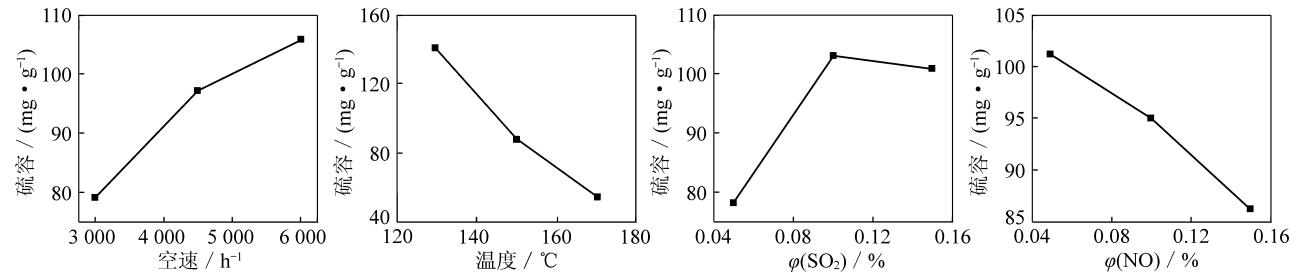


图 1 各种因素对活性焦硫容的影响

Fig. 1 Influence of various factors on the capacity of desulfurization on activated char

当反应温度从 130 °C 提高到 170 °C 时,活性焦的硫容呈下降的趋势.这主要是因为活性焦表面吸附的 SO_2 被氧化吸收形成硫酸,其反应式为

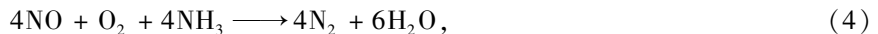


与此同时,由于活性焦中吸附有 NH_3 ,在反应器内还存在以下的反应:



温度越高,吸附的 NH_3 越少,参加反应的 SO_2 就少.所以温度较高时硫容反而有所降低.

随着 NO 浓度的提高,活性焦的硫容呈下降的趋势.这是由于吸附的 NH_3 与 NO 反应:



当 NO 浓度逐渐提高时,其在活性焦表面占据的活性位也越多,阻碍了 SO_2 的吸附,由此导致了活性焦硫容的逐渐减少.

随着 SO_2 浓度的提高,活性焦的硫容也在增加,并趋于稳定.这是因为随着 SO_2 浓度的提高,活性焦上的活性点逐渐得到了充分的利用,当 SO_2 的浓度提高到一定程度时,其与活性焦上的活性点的数量也达到了相对的平衡状态,所以硫容随之增大,并趋于恒定.

2.2 脱硝量的影响因素分析

图 2 为所考察的各种影响因素与活性焦脱硝量之间的关系.由图 2 可以看出,随着空速的提高,活性焦的脱硝量出现最大值.这是因为活性焦对 NO 的吸附量相对较少,对 NO 的催化转化能力也相当有限.但当活性焦中吸附有氨时,则可催化 NO 和 NH_3 发生反应.由于空速的提高,使得 NO 能够与 NH_3 充分地接触反应,并及时地将转化产物移出,故其脱硝量逐渐增大.但当空速过大时,则吸附带长度变小,NO 与 NH_3 在活性焦的活性位上还未达到反应平衡就已经迁移出,终止了催化反应.所以脱硝量随空速的增加也就出现了最佳点.

当反应温度从 130 °C 提高到 170 °C 时,活性焦的脱硝量呈下降的趋势.这是由于温度越高,活性焦中吸附的 NH_3 越少,参加反应的 NO 量就少的缘故.随着 SO_2 浓度的提高,活性焦的脱硝量也呈下降的趋势,这可能是由于 SO_2 与 NO 之间存在着竞争吸附,有部分 SO_2 参与了与焦中吸附的 NH_3 之间的反应,因而 SO_2 的存在对 NO 的脱除产生的是负面影响.

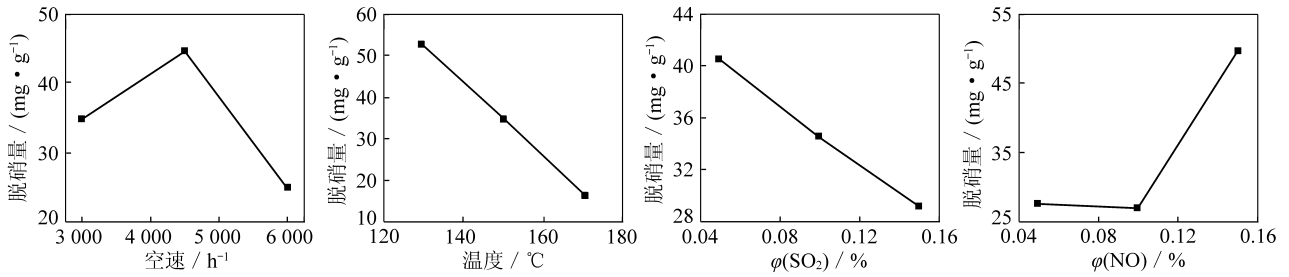


图 2 各种因素对活性焦脱硝量的影响

Fig. 2 Influence of various factors on the capacity of denitration on activated char

在 NO 处于较低浓度范围 (从 0.05% ~ 0.10%) 时, NO 的脱除量变化不大; 当浓度提高到一定程度 (从 0.10% ~ 0.15%) 时, 活性焦的脱硝量增加. 这是因为随 NO 浓度的增加, 活性焦上的活性点逐渐得到了充分的利用, 因而脱硝量随之增大.

2.3 活性焦联合脱除 SO₂ 和 NO 的机理分析

图 3 是活性焦放大 5 000 倍的扫描电镜图. 由图 3 可以看出, 活性焦表面凹凸不平, 呈现比较杂乱的状态, 且具有明显的尖角和缺陷, 其中还夹杂着一些狭缝. 同时, 从活性焦表面的 XPS 元素分析 (表 2) 可见, 活性焦表面的氧碳比较高, 接近 7%, 说明表面含有较高的含氧官能团. 显然, 活性焦自身的这种特性将影响其对污染物的脱除性能, 特别是有利于对极性污染物的吸附和催化反应.

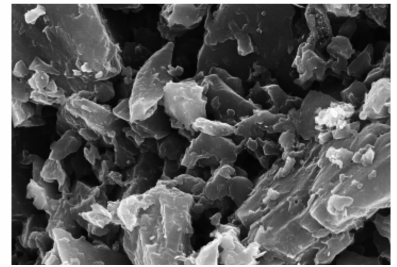


图 3 活性焦扫描电镜图

Fig. 3 SEM images of activated char

表 2 活性焦 XPS 表面元素分析结果

Table 2 XPS parameters of activated char

C(1s)/%	O(1s)/%	N(1s)/%	Cl(2p)/%	S(2p)/%	O/C
92.40	6.43	0.88	0.12	0.17	0.069 6

注: 1s 为该元素 1s 电子特征峰的强度; 2p 为该元素 2p 电子特征峰的强度.

由图 1, 2 可知, 当空速为 4 500 h⁻¹、温度为 130 °C, SO₂ 的体积分数为 0.10%、NO 的体积分数为 0.15% 时, SO₂ 和 NO 的脱除量均较高, 此时活性焦的硫容为 152.82 mg/g, 脱硝量为 57.88 mg/g. 该条件下的穿透曲线如图 4 所示.

由图 4 可以看出, 开始阶段 NO 的穿透速率较快, 随后保持一定的平稳转化率, 而 SO₂ 的穿透速率相对较慢, 2 种穿透曲线的形状也有所不同; 但到一定程度后均趋于平稳恒定并保持在较小的转化范围内. 结合图 4 和表 2 可对活性焦联合脱硫脱硝的机理作如下分析:

活性焦通入 NH₃ 后, NH₃ 在活性焦上的吸附既有物理吸附又有化学吸附. 当通入模拟烟气时, NO 和 SO₂ 之间存在着竞争吸附, SO₂ 优先吸附在活性焦的活性位上, 但也有少量的活性位吸附有 NO, 这部分 NO 和物理吸附态的 NH₃ 发生了催化还原反应, 部分物理吸附态的 NH₃ 也和 SO₂ 发生化合反应, 当这部分 NH₃ 消耗殆尽时, 活性焦对 NO 的转化能力就急剧下降, NO 的转化保持在较低的水平上, 所以图 4 中 NO 的穿透曲线出现了 2 个突变和 2 个平台. 而 SO₂ 除了和部分物理吸附态的 NH₃ 发生化合反应外, 其主要还和化学吸附态的 NH₃ 及烟气中的水蒸气、O₂ 在焦的活性点上吸附并发生转化反应, 因此图 4 中开始阶段 SO₂ 转化

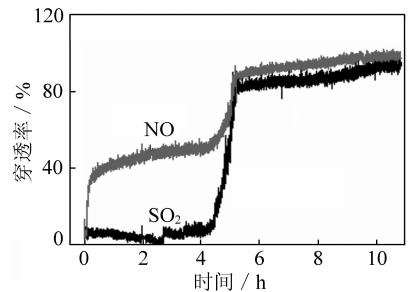


图 4 SO₂ 与 NO 的穿透曲线

Fig. 4 Penetrated curves of SO₂ and NO on activated char

率较高,且SO₂在活性焦床层上的穿透速率较慢.但当达到动态平衡时,活性位逐渐被转化产物占据,脱硫反应速率逐渐减小并趋于恒定,此时脱硫转化率保持在较低水平上.

3 结 论

(1) 活性焦联合脱除NO和SO₂时,NO和SO₂之间存在着竞争吸附,SO₂优先吸附在活性焦上;NO的脱除基于其和活性焦中NH₃的催化还原反应,SO₂的脱除基于活性焦的直接催化和部分硫酸铵的产生.

(2) 影响活性焦联合脱硫脱硝的主要因素为反应温度,其次是空速,SO₂和NO之间存在着交互作用,但影响不大.

(3) 在本研究所用实验条件范围内,活性焦联合脱硫脱硝的最佳工艺条件:空速为4 500 h⁻¹,反应温度为130 ℃,NO和SO₂浓度分别为0.15%和0.10%.该条件下活性焦的硫容为152.82 mg/g,脱硝量为57.88 mg/g.

参考文献:

- [1] Zhu Z P, Liu Z Y, Niu H X, et al. Mechanism of SO₂ promotion for NO reduction with NH₃ over activated carbon-supported vanadium oxide catalyst [J]. Catal, 2001, 197: 6-16.
- [2] Raymundo P E, Cazorla A D, Linares S A. Temperature programmed desorption study on the mechanism of SO₂ oxidation by activated carbon and activated carbon fibers [J]. Carbon, 2001, 39 (2): 231-240.
- [3] Luo G H, Ayako Y, Kunio K. A novel dry process for simultaneous removal of SO₂ and NO from flue gas in a powder-particle fluidized bed [J]. Chem. Eng. Technol., 2001, (24): 361-365.
- [4] Lee Y W, Kim H J, Park J W, et al. Adsorption and reaction behavior for the simultaneous adsorption of NO-NO₂ and SO₂ on activated carbon impregnated with KOH [J]. Carbon, 2003, 41: 1 881-1 888.
- [5] 王耀昕. 活性炭联合脱硫脱硝技术综述 [J]. 电站系统工程, 2004, 20 (6): 41-42.
Wang Yaixin. Summary of activated carbon based combined desulfurization and denitration technology [J]. Power System Engineering, 2004, 20 (6): 41-42.
- [6] 岑超平, 古国榜. 尿素湿法烟气同时脱硫脱氮反应热力学分析 [J]. 环境科学与技术, 2004, 27 (5): 7-9.
Cen Chaoping, Gu Guobang. Thermodynamic analysis of reaction in simultaneous desulfurization and denitrification of flue gas using urea solution [J]. Environmental Science & Technology, 2004, 27 (5): 7-9.
- [7] 宋增林, 王丽萍, 程 璞. 火电厂锅炉烟气同时脱硫脱硝技术进展 [J]. 热力发电, 2005, 34 (2): 6-9.
Song Zenglin, Wang Liping, Cheng Pu. Advancement in technology of simultaneous desulfurization and denitration of boiler flue gas in thermal power plants [J]. Thermal Power Generation, 2005, 34 (2): 6-9.
- [8] 陈立杰, 陈 健, 高 健, 等. 以褐煤为原料制备活性焦及其脱硫脱氮性能的研究 [J]. 煤矿安全, 2006, 380 (7): 6-8.
Chen Lijie, Chen Jian, Gao Jian, et al. Preparation of activated coke from brown coal lignite and study on its performance removal of SO₂ and NO_x [J]. Safety in Coal Mines, 2006, 380 (7): 6-8.
- [9] 高巨宝, 樊越胜, 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.
Gao Jubao, Fan Yueheng, Zou Zheng, et al. Current status of activated carbon FGD and De-NO_x technology [J]. Electric Power Construction, 2006, 27 (2): 66-68.
- [10] Xu L S, Guo J, Jin F, et al. Removal of SO₂ from O₂-containing flue gas by activated carbon fiber impregnated with NH₃ [J]. Chemosphere, 2006, 62: 823-826.
- [11] 张香兰, 任红星, 李 科, 等. 活性半焦脱除烟气中SO₂的动力学研究 [J]. 中国矿业大学学报, 2007, 36 (2): 210-214.
Zhang Xianglan, Ren Hongxing, Li Ke, et al. Catalytic reaction kinetics of flue gas desulfurization by activated semi-coke [J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2007, 36 (2): 210-214.
- [12] 梁大明. 活性焦干法烟气脱硫技术 [J]. 煤质技术, 2008 (6): 48-51.
Liang Daming. Dry-process flue gas desulfurization technology with activated coke [J]. Coal Quality Technology, 2008 (6): 48-51.