

活性焦脱硫脱硝的机理研究

——烟气组成的影响

李兰廷^{1,2}

(1. 煤炭科学研究总院 北京煤化工研究分院,北京 100013;2. 煤炭资源开采与环境保护国家重点实验室(煤炭科学研究总院),北京 100013)

摘要:采用质谱仪在线检测方法,研究不同组成的模拟烟气在活性焦上的吸附行为,并应用SEM、XPS、BET等手段表征了活性焦的结构性质。结果表明,活性焦脱硫脱硝性能与活性焦的孔隙结构和表面化学特性密切相关,孔容是决定污染物初期脱除率的主要因素;表面官能团则在污染物的化学吸附上发挥重要作用,是吸附、催化的活化中心;SO₂较NO优先吸附在活性焦上;烟气中CO₂、O₂或H₂O的单独存在对脱硫脱硝均不会有明显影响,当烟气中同时存在O₂和H₂O时,活性焦的脱硫脱硝效果可明显改善。

关键词:活性焦;脱硫脱硝;吸附行为

中图分类号:X701.3 **文献标志码:**A

Mechanism of removal of SO₂ and NO on activated coke: effect of component of flue gas on activated coke

LI Lan-ting^{1,2}

(1. Beijing Research Institute of Coal Chemistry, China Coal Research Institute, Beijing 100013, China; 2. State Key Laboratory of Coal Mining and Environment Protection (China Coal Research Institute), Beijing 100013, China)

Abstract: In order to clarify the mechanism of desulphurization and denitrification from flue gas on activated coke, the adsorption behaviors of SO₂ and NO on activated coke in various simulating flue gas were studied in the experiment, and the pore structures and surface properties were analyzed using SEM, XPS and BET respectively. The experimental results show that the performance of desulphurization and denitrification are related to the pore structures and the surface chemistry of activated coke, and the pore volume is the key factor, and the surface functions is the important factor which is the activating centre for adsorption and catalysis of SO₂ and NO. Moreover, SO₂ takes priority of NO on activated coke; and single CO₂, O₂ or H₂O have no distinct effect on desulphurization and denitrification from flue gas, but the effect of desulphurization and denitrification are distinct while O₂ and H₂O existed in flue gas at one time.

Key words: activated coke; removal of SO₂ and NO; adsorption behavior

燃煤烟气中的SO₂和NO_x是形成酸雨的主要原因,同时脱除烟气中的SO₂和NO,将脱硫与脱氮过程集成在一套装置中进行,可节省投资与操作费用,是烟气净化的研究热点^[1-2]。国内外很多学者对此进行了探索和研究^[3-7],并开发出多种净化方法和工艺。典型的工艺有湿法和干法^[8-10],湿法中有代表性的是Wet-FGD+SCR组合技术,Combi NO_x技术和亚铁螯合剂络合吸收技术等;干法工艺主要包括高能辐

射化学法和固相吸附法等。其中,液相法通常要消耗大量的吸收剂,而且会产生大量废水或固体废渣。高能辐射化学法不仅耗电量大,还要考虑对X射线辐射的防护。相比而言,以活性焦作为吸附剂的干式固相吸附法不仅可以回收硫资源,大大降低生产成本,同时不产生二次污染,而且通过加NH₃还可将NO催化还原为无任何污染的N₂。由于该技术在净化过程中几乎不需要水,特别适合缺水地区的烟气净化,因

而越来越引起人们的注意。但是,对于活性焦脱除污染物的机理目前尚无定论^[7-13],由此也制约了该技术的发展。因此,活性焦干法脱硫脱硝的理论还有待进一步的丰富和完善。

本文通过研究不同组成的模拟烟气在活性焦上的吸附行为,探索 SO₂ 和 NO 的吸附及相互影响机制,进一步明晰活性焦脱硫脱硝的机理,为下一步工业化应用提供理论依据。

1 实验部分

1.1 原焦的性质特点

图1为活性焦放大5000倍的扫描电镜。由图1可见,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。表1为活性焦的孔容参数,可以看出,活性焦的微孔孔容较小,中孔孔容更低。表2为活性焦的表面元素组成,可以看出,活性焦表面还含有一定数量的各种官能团。活性焦自身的这种特性将影响其对污染物的脱除性能,特别有利于对极性污染物的吸附和催化反应。

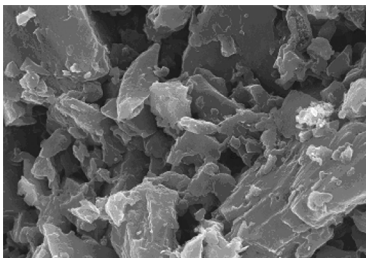


图1 活性焦扫描电镜

Fig. 1 SEM image of activated coke

表1 活性焦样品孔容参数

Table 1 The pore volume of activated coke mL/g

样品	大孔孔容	中孔孔容	微孔孔容	总孔容
活性焦	0.245 1	0.025 9	0.141 6	0.412 6

表2 活性焦 XPS 表面元素分析结果

Table 2 XPS parameters of activated coke

样品	w(C _{1s}) /%	w(O _{1s}) /%	w(N _{1s}) /%	w(C _{12p}) /%	w(S _{2p}) /%	O/C
活性焦	92.40	6.43	0.88	0.12	0.17	0.069 6

1.2 SO₂和NO的脱除实验

活性焦脱除 SO₂、NO 的评价实验在微型固定床的石英管反应器中进行。模拟烟气中的 SO₂、NO、NH₃、O₂、CO₂、H₂O 等成分的浓度用 IPI 型质谱仪连

续取样检测。模拟烟气由 SO₂、NO、NH₃、O₂、CO₂ 等瓶气通过质量流量计在线计量控制进入混合器中均匀混合,然后再与水蒸气混合并进入反应器。平衡气均为 N₂,反应器内温度控制在恒温 150 ℃。

实验按模拟烟气中成分的不同和进气次序的不同来考察活性焦与烟气组分之间的相互作用关系,进而分析其作用机理。

2 结果与分析

活性焦烟气脱硫脱硝不同于其他的烟气净化技术,它是以传统的微孔吸附原理和催化理论为理论基础的一门技术。由于涉及到多组分物质的吸脱附传质和反应过程,使其脱硫脱硝过程变得十分复杂。研究不同组成的烟气在活性焦净化过程中的吸脱附反应行为,加深对这一过程的认识,可充分了解活性焦脱除污染物的过程机理。

2.1 单一污染物存在时的脱除行为

图2为烟气组分仅有 N₂和 SO₂和仅有 N₂和 NO 时活性焦的脱硫率和脱硝率与时间的关系,由图2可知,开始时 SO₂和 NO 的转化率均较高,然后急剧下降并接近于零,相比而言 SO₂的转化率下降得稍缓一些。这表明了活性焦对 SO₂的吸附包含物理吸附和化学吸附,对 NO 的吸附基本上是物理吸附。活性焦的饱和吸附量即相当于活性焦的微孔容积,由于活性焦的微孔孔容较小,中孔孔容也不太大,因此导致了物理吸附态的 SO₂和物理吸附态的 NO 很快达到饱和;而化学吸附的 SO₂,由于活性焦表面的官能团较少,因此化学吸附的量也极其有限。

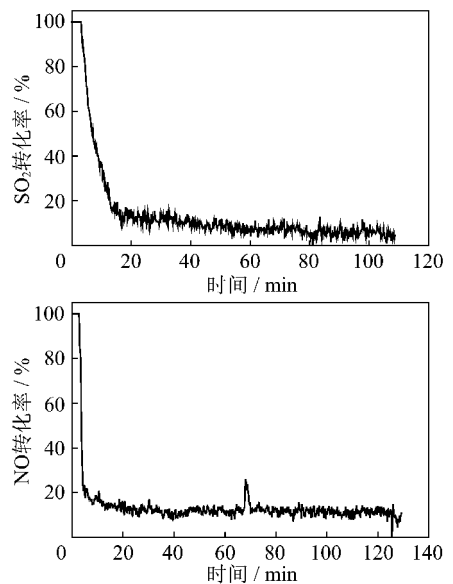


图2 脱硫率和脱硝率与时间的关系

Fig. 2 The conversion of SO₂ and NO on activated coke

2.2 CO₂存在时的脱除过程

图3为烟气组分仅有N₂、CO₂、SO₂和仅有N₂、CO₂、NO时活性焦的脱硫、脱硝与时间的关系。由图3可知,活性焦的脱硫脱硝效果均不受CO₂的影响。这是由于CO₂是一种较为稳定的非极性分子,它在活性焦的表面表现得较为惰性,因此与烟气中的SO₂和NO之间均不存在竞争吸附的问题,其本身与SO₂、NO之间也不会发生反应的缘故。

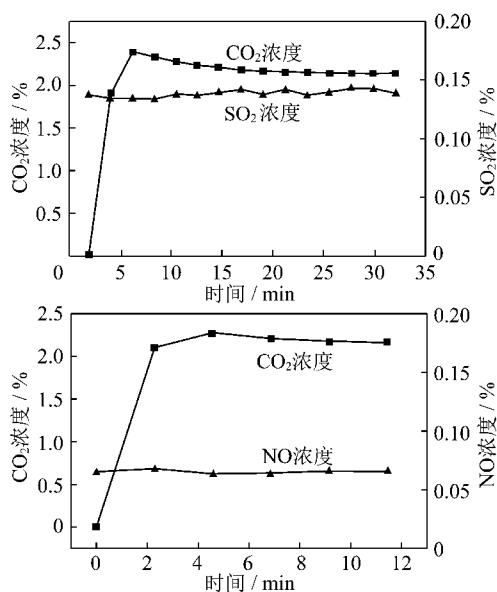


图3 CO₂对SO₂和NO脱除的影响

Fig. 3 Influence of CO₂ on removal of SO₂ and NO on activated coke

2.3 O₂、H₂O存在时的脱除过程

图4为烟气组分仅有N₂、CO₂、O₂、SO₂和仅有N₂、CO₂、O₂、NO时活性焦的脱硫、脱硝与时间的关系。由图4可知,O₂的存在对SO₂的脱除没有变化,但对NO的脱除有所降低。

在有O₂存在的条件下,有关脱硫过程的假说众说纷纭。Lizzio等认为SO₂和O₂存在竞争活性位的现象,只有气态的氧才可以与吸附态的SO₂反应。Tamura则认为吸附态的氧和吸附态的SO₂才可发生反应。Zawadzki等认为在无H₂O的条件下,SO₂和O₂之间的氧化反应不能进行。本实验表明,Zawadzki的理论分析是一种较为合理的解释。

NO的反应活性比SO₂的反应活性更低,所以吸附态的NO和O₂之间发生氧化反应的几率更低,但是,O₂和NO在活性焦的表面上可能存在着相同的吸附活性位,并且O₂的吸附能力强于NO,所以O₂的存在降低了NO的吸附率。

图5为烟气组分仅有N₂、CO₂、H₂O、SO₂和仅有N₂、CO₂、H₂O、NO时活性焦的脱硫、脱硝与时间的关

系。由图5可知,由于H₂O的存在,脱硫的效果有所改善;但脱硝的效果基本上没有变化。在有水存在的条件下,在活性焦表面附近、表面上以及孔隙内,均有可能形成水、水蒸汽、SO₂、SO₃²⁻等多种组分的复杂混合体,这些分子或离子的存在和数量,可在一定程度上促进吸附SO₂性能的提高。对于NO的脱除,由于NO在水中的溶解度远低于SO₂,所以,NO的转化率几乎没有大的变化。

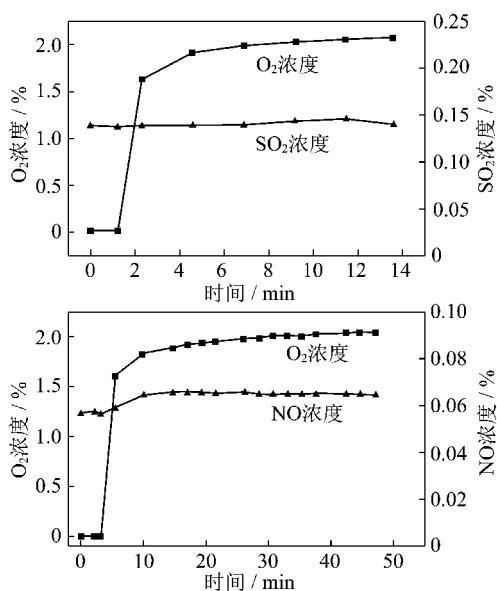


图4 O₂对SO₂和NO脱除的影响

Fig. 4 Influence of O₂ on removal of SO₂ and NO on activated coke

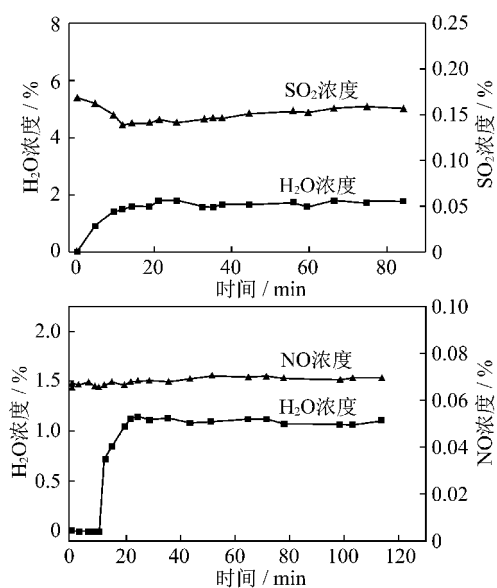


图5 H₂O对SO₂和NO脱除的影响

Fig. 5 Influence of H₂O on removal of SO₂ and NO on activated coke

图6为烟气组分为N₂、CO₂、O₂、H₂O、SO₂和N₂、

CO₂、O₂、H₂O、NO 时,活性焦的脱硫、脱硝与时间的关系。由图 6 可知,H₂O 和 O₂同时存在时对 SO₂的转化起到了促进的作用,脱硫的效果大大提高;但对 NO 的转化上没有大的影响,脱硝效果仅有些微提高。

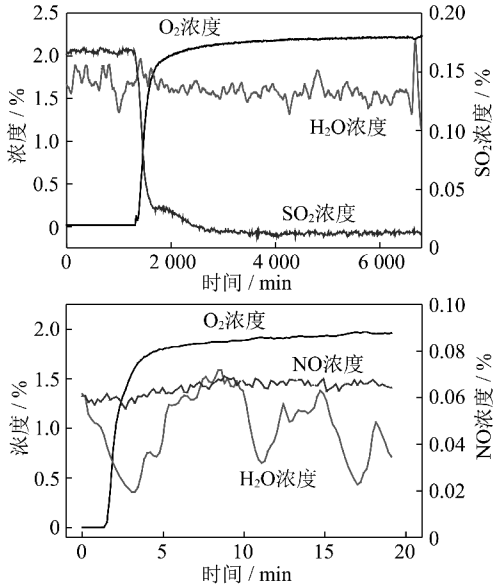
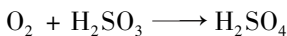
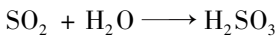
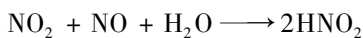
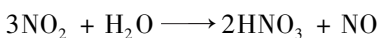
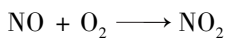


图 6 H₂O 和 O₂ 共同对 SO₂ 和 NO 脱除的影响
Fig. 6 Influence of H₂O and O₂ on removal of SO₂ and NO on activated coke

当烟气中含有足量水蒸汽和氧时,活性焦烟气脱硫是一个化学吸附和物理吸附同时存在的过程,首先发生的是物理吸附,然后焦表面的某些含氧络合物基团是 SO₂ 吸附及催化氧化的活性中心,在有水和氧气存在的条件下将吸附到活性炭表面的 SO₂ 最终催化氧化为 H₂SO₄。反应路径如下:



当烟气中含有足量水蒸汽和氧,活性焦烟气脱硝也是一个化学吸附和物理吸附同时存在的过程,活性焦的官能团将反应活性较低的 NO 氧化为反应活性较高的 NO₂。反应路径如下:



2.4 SO₂ 与 NO 的选择性吸附

图 7 为向含有 SO₂ 的烟气中添加一定量的 NO 时,活性焦的脱硫、脱硝情况;图 8 为向含有 NO 的烟气中添加一定量的 SO₂ 时,活性焦的脱硫、脱硝情况。

由图 7 可知,NO 的添加对 SO₂ 的转化几乎没有影响;由图 8 可知,向含有 NO 的烟气中添加 SO₂ 对 NO 的转化有一定的影响,降低了 NO 的转化。这表

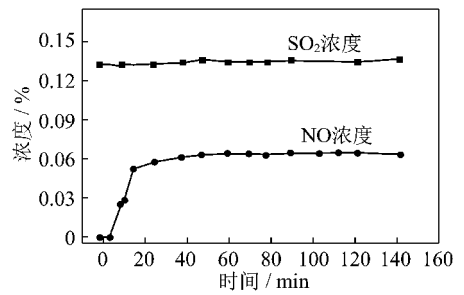


图 7 NO 对 SO₂ 脱除的影响

Fig. 7 Influence of NO on removal of SO₂ on activated coke

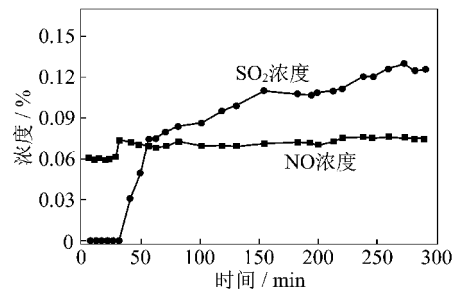


图 8 SO₂ 对 NO 脱除的影响

Fig. 8 Influence of SO₂ on removal of NO on activated coke

明了 SO₂ 和 NO 之间存在着竞争吸附的问题,并且活性焦选择性地优先吸附 SO₂。

活性焦对 SO₂ 的吸附包括物理吸附和化学吸附。气流中同时存在 SO₂ 和 NO 时,由于活性焦的结构特点和表面极性,容易吸附具有一定极性的气体分子,所以吸附具有极性的 SO₂ 的能力要强于几乎无极性的 NO。由此,物理吸附的 NO 被 SO₂ 置换解析,活性焦吸附 NO 的容量急剧下降,脱氮效率降低。

3 结 论

活性焦脱硫脱硝本质上是一复杂的吸附、催化反应过程。其吸附、催化性能与活性焦的孔隙结构和表面化学特性密切相关。孔容是决定污染物初期脱除率的主要因素,其表面官能团则在污染物的化学吸附上发挥着重要作用,是吸附、催化的活化中心。SO₂ 与 NO 相比优先吸附在活性焦上。

同时,活性焦的脱硫脱硝效果也与烟气的气体组成密不可分。烟气中 CO₂、O₂ 或 H₂O 的单独存在对脱硫脱硝均不会有明显的影响,只有烟气中同时存在 O₂ 和 H₂O 时,活性焦的脱硫脱硝效果才会大为改善。

参考文献:

[1] 王学海,方向晨. 烟气同时脱硫脱硝的研究进展[J]. 当代化

- 工,2008,37(2):197-200.
- Wang Xuehai, Fang Xiangchen. Progress in simultaneous removal of SO₂ and NO_x from flue gas [J]. Contemporary Chemical Industry, 2008, 37(2): 197-200.
- [2] 周玉新, 刘建章. 烟气脱硫技术现状与发展趋势 [J]. 化学工程师, 2007, 145(10): 37-39.
- Zhou Yuxin, Liu Jianzhang. Current development of situations of flue gas desulphurization technology abroad and home [J]. Chemical Engineer, 2007, 145(10): 37-39.
- [3] 李安, 李萍, 陈松梅. 炼焦煤深度降灰脱硫的研究 [J]. 煤炭学报, 2007, 32(6): 556-561.
- Li An, Li Ping, Chen Songmei. Study on the technology of decreasing ash and sulfur in coking coal concentrate by deep-cleaning [J]. Journal of China Coal Society, 2007, 32(6): 556-561.
- [4] 刘盛余, 能子礼超, 赖亮, 等. 燃煤烟气中单质汞的氧化吸收研究 [J]. 煤炭学报, 2010, 35(2): 123-128.
- Liu Shengyu, Nengzi Lichao, Lai Liang, et al. Removal of elemental mercury by oxidation from flue gas [J]. Journal of China Coal Society, 2010, 35(2): 123-128.
- [5] 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 Yuesheng, Zou Zheng, et al. Current status of activated carbon FGD and De-NO_x technology [J]. Electric Power Construction, 2006, 27(2): 66-68.
- [6] 李兰廷. 活性焦干法联合脱硫脱硝的正交实验研究 [J]. 煤炭学报, 2009, 34(10): 1400-1404.
- Li Lanting. Orthogonal test on combined desulphurization and denitrification by activated char [J]. Journal of China Coal Society, 2009, 34(10): 1400-1404.
- [7] Young Whan Lee, Hyunjin Kim, Jee Wonpark, 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: 1881-1888.
- [8] 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.
- Zhao Yi, Chen Zhouyan, Wang Lidong, et al. Study on simultaneous removal of SO₂ and Hg in wet flue gas desulfurization [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2008, 2(1): 64-69.
- [9] 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.
- Ren Jianli, Zhou Jinsong, Luo Zhongyang. The application of novel sorbents for mercury vapor removal from simulated flue gases [J]. Proceedings of the CSEE, 2007, 27(2): 48-53.
- [10] 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.
- Kuang Min, Yang Guohua, Hu Wenjia. Analysis and prospect of technology for removing mercury from flue gas [J]. Environmental Science & Technology, 2008, 31(5): 66-70.
- [11] Raymundo P E, Cazorla A D, Linares-Solano 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.
- [12] Lü Sixu, Jia Guo, Feng Jin, et al. Removal of SO₂ from O₂-containing flue gas by activated carbon fiber impregnated with NH₃ [J]. Chemosphere, 2006, 62: 823-826.
- [13] Zhou Chunqiong, Deng Xianhe, Pan Zhaoqu. Simultaneous removing SO₂ and NO by a new system containing cobalt complex [J]. Journal of Environmental Sciences, 2006, 18(3): 567-571.