

文章编号:0253-9993(2010)09-1548-05

工艺参数对活性焦烟气中联合脱硫脱汞性能的交互影响

张斌,侯文慧,范朋慧,杨蒙,杨宏旻

(南京师范大学 动力工程学院,江苏南京 210042)

摘要:在固定床吸附反应器上,考察了温度、 SO_2 浓度、NO浓度、 O_2 浓度等工艺参数对活性焦联合脱硫脱汞性能的影响。结果表明:温度在130~190℃内,温度降低有利于活性焦联合脱硫脱汞;随着 SO_2 浓度提高,活性焦对 SO_2 吸附量呈增大趋势;基准工况(BL)+1500 mL/m³ SO_2 体系下,活性焦对单质汞(Hg^0)单位吸附量比在BL中下降33%, SO_2 与单质汞在活性焦表面存在竞争吸附, SO_2 对活性焦对单质汞吸附能力有明显的抑制作用;NO与 O_2 生成具有氧化性的 NO_2 和O原子,增强了单质汞的氧化,BL+400 mL/m³ NO体系中活性焦的单质汞单位吸附量比在BL中升高24%;BL+ SO_2 +NO体系中,活性焦的单质汞吸附能力比在BL中下降3.8%。

关键词:活性焦;脱硫;脱汞;工艺参数;联合净化

中图分类号:TQ546.5 文献标志码:A

Interactive effect of operation parameters on the combined removal of SO_2 and mercury in flue gas using activated coke

ZHANG Bin, HOU Wen-hui, FAN Peng-hui, YANG Meng, YANG Hong-min

(School of Power Engineering, Nanjing Normal University, Nanjing 210042, China)

Abstract: A series of studies on the characteristic of the combined removal of SO_2 and mercury in simulated flue gas were conducted with a laboratory-scale fixed-bed reactor and the interactive effect of operation parameters, such as temperature, the concentration of SO_2 , NO and O_2 on the removal capacities of SO_2 and Hg^0 using activated coke was investigated. The experiment results indicate that the adsorption performance of SO_2 and Hg^0 with activated coke is influenced by temperature obviously and the lower temperature is in favor of the removal process with activated coke in the range of 130~190℃. With the increasing of the concentration of SO_2 , the adsorptive capacity has a tendency of increasing. Compared with the baseline condition, the average adsorptive capacity of Hg^0 decreases about 33% under the conditions of Baseline(BL)+1500 mL/m³ SO_2 . There is competitive adsorption between SO_2 and Hg^0 on the surface of activated coke and the appearance of SO_2 suppresses the Hg^0 removal. The NO will react with O_2 and generate NO_2 , O atom with oxidizability which result in about 24% increasing of average adsorptive capacity of Hg^0 with 400 mL/m³ NO additive in baseline condition. In the BL+ SO_2 +NO gas condition, the adsorptive capacity of Hg^0 decreases 3.8% compared with baseline condition. The competition between SO_2 and NO causes a little decrease in Hg^0 capture capacity of the sorbent.

Key words: activated coke; desulfurization; de-mercury; operation parameters; combined purification

燃煤产生的污染物中不仅有酸性气体 SO_2 、 NO_x ,还有易挥发的重金属,如 Hg 、 As 、 Se 等。由于汞具有

低熔点、高饱和蒸气压及难溶于水等特点,日益引起人们的重视。国内外现有的烟气净化设施中,脱硫、脱硝和脱汞往往采用在多个独立系统中分级处理,极少有一体化脱除设备,不仅占地面积大,而且投资和运行费用高。干法烟气净化工艺具有投资少、工艺流程简单、不产生二次污染等特点^[1],有着广阔的发展前景,其中利用活性焦吸附净化烟气具有代表性。日本和德国于20世纪80年代开发出了活性焦脱硫、除尘一体化装置,获得了较高的SO₂脱除效率^[2]。我国煤炭科学研究院北京煤化工研究分院在“863”计划的支持下开发出活性焦烟气脱硫技术,已完成1000 m³/h中试装置的试验研究^[3]。在机理研究方面,熊银伍等^[4]通过对活性焦进行表面改性,发现可极大提高活性焦的脱汞能力;朱惠峰等^[5]在固定床反应器上研究了热再生对活性焦烟气脱硫的影响,发现活性焦SO₂吸附量及表面特性与再生次数有密切关系;Qingya Liu等^[6-7]以活性半焦为材料,研究了表面理化特性和运行条件等因素对其脱硫性能的影响;Jianjun Li等^[8]利用燃煤电厂烟气作活化剂研究了脱硫活性焦制备的影响因素。由于活性焦脱硫及同时脱硫脱硝技术只在国外比较成熟,国内在这方面的研究主要是针对活性焦脱硫,很少有同时脱硫脱硝脱汞的报道。本文利用太西活性焦,通过模拟多组分烟气,在固定床反应器上,考察温度、SO₂浓度、NO浓度、O₂浓度等工艺参数对活性焦脱硫脱汞性能的影响。

1 实验

1.1 实验试样

实验试样为煤炭科学研究院自制的太西活性焦,实验时,先将样品破碎并用30和80目筛筛选。试样的常规检测结果见表1。

表1 太西活性焦常规特性参数

Table 1 Conventional characteristics
of Taixi activated coke

堆重/(g·L ⁻¹)	强度/N	碘值/(mg·g ⁻¹)	硫容/%	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	灰分/%
767	682	497	10.5	317	5.0

1.2 实验系统

实验在如图1所示的小型固定床催化吸附反应器上进行。模拟烟气由N₂、O₂、CO₂、NO+N₂、SO₂+N₂等气体按实验条件进行配比,实验所用气体均用质量

流量控制器(北京汇博隆公司S49型)精确控制。反应器采用高硼硅玻璃加工,加热装置为GWG-1/1400型可开启式高温温控加热炉,温度误差范围±1℃。采用德图仪器公司生产的Testo360在线式烟气分析仪,可实现NO、SO₂、CO₂、O₂等组分浓度的实时测量。汞分析采用德国Mercury Instruments公司的VM3000在线汞浓度分析仪,该分析仪基于原子吸收光谱检测方法,精度可以达到0.1 μg/m³。

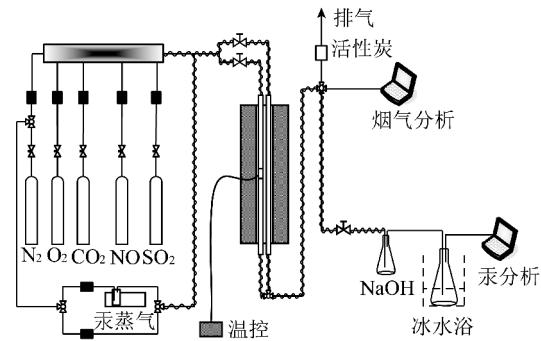


图1 活性焦联合脱硫脱汞的小型实验台

Fig. 1 The experiment setup of SO₂ and Hg removal

实验所用的气体:SO₂体积比为400~1500 mL/m³;NO体积比为0~400 mL/m³;O₂体积比为0~12%;CO₂体积比为10%;N₂作为平衡气体。汞发生装置采取恒温水浴加热方式,在40℃和恒定载气(纯N₂)下可以获得稳定的汞蒸气,所有实验管路均使用特氟隆管并伴加热带。实验前先入O₂(6%)、CO₂(10%)及平衡N₂,这3种气体为基本气体(BL)。模拟烟气总流量控制在500 mL/min。吸附剂放置于内径为4 mm的高硼硅玻璃反应器中,底部垫置石英棉以防止活性焦颗粒吹落。80 mg活性焦在玻璃管中平均高度为10 mm。由于SO₂会影响VM3000的检测能力,所以将尾部气体先通过10%NaOH溶液和冷凝除湿器,再进入VM3000。

实验中SO₂和Hg⁰的单位吸附量定义为

$$q = [Q \int_0^t (C_i - C_o) dt] / m \quad (1)$$

式中,q为单位吸附量,SO₂为mg/g活性焦,Hg⁰为μg/g活性焦;C_i为入口浓度,C_o为出口浓度,SO₂浓度单位mg/m³,Hg⁰浓度单位μg/m³;Q为气体总流量,mL/min;m为吸附剂质量,g。

2 实验结果与讨论

2.1 工艺参数对活性焦脱硫性能的影响

2.1.1 温度对活性焦脱硫性能的影响

由于烟气温度对活性焦的吸附能力有较大影响,实验首先考察了温度对活性焦脱硫性能的影响。实

验条件: SO_2 为 800 mL/m^3 ; Hg^0 入口浓度 $80 \mu\text{g/m}^3$; 活性焦 80 mg ; BL+SO_2 气氛。由图 2 可以看出, 随着温度的降低, 活性焦对 SO_2 的单位吸附量呈上升趋势, 且随着时间的推移, 吸附量均趋向于平衡, 190°C 时活性焦饱和单位吸附量为 9.22 mg/g , 130°C 下饱和单位吸附量为 11.36 mg/g , 上升了 25% , 这表明随着温度的降低, 活性焦的脱硫活性升高, 这也符合吸附的一般规律^[9]:



温度升高, 反应向脱附方向进行, 在温度较低的状况下, 吸附处于主导地位; 温度升高后, 脱附速度增加, 使活性焦对 SO_2 的吸附量降低。

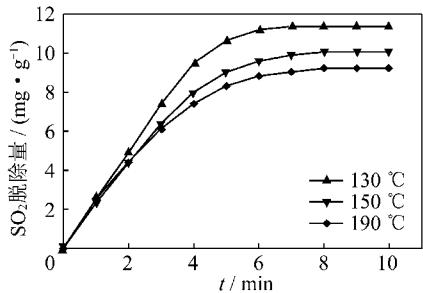


图 2 温度对活性焦脱除 SO_2 的影响

Fig. 2 Effect of adsorption temperature on the desulfurization performance

2.1.2 SO_2 浓度对活性焦脱硫性能的影响

实验条件: 温度 130°C ; Hg^0 入口浓度 $80 \mu\text{g/m}^3$; 活性焦 80 mg ; BL+SO_2 气氛。由图 3 可见, 随着 SO_2 浓度的升高, 活性焦对 SO_2 的单位吸附量呈上升趋势。反应 10 min 时, SO_2 浓度为 400 mL/m^3 下活性焦的单位吸附量为 10.4 mg/g ; 浓度为 1200 mL/m^3 体系中活性焦的单位吸附量为 14.82 mg/g , 这表明烟气中 SO_2 浓度越高, 其被活性焦吸附的推动力越大, 从气相向活性焦表面扩散的速度越快, 使活性焦对 SO_2 吸附量增加。

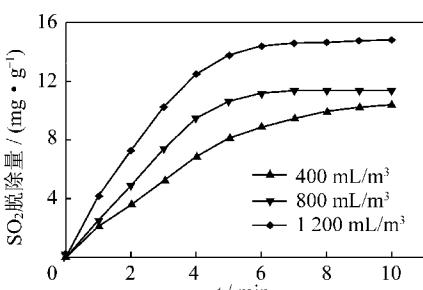


图 3 SO_2 浓度对活性焦脱除 SO_2 的影响

Fig. 3 Effect of SO_2 concentration on the desulfurization performance

2.1.3 O_2 浓度对活性焦脱硫性能的影响

实验条件: 温度 130°C ; SO_2 为 800 mL/m^3 ; Hg^0 入口浓度 $80 \mu\text{g/m}^3$; 活性焦 80 mg ; BL+SO_2 气氛。由图 4 可见, 活性焦对 SO_2 单位吸附量随着 O_2 浓度的增加而增加, 当 O_2 不存在时, 活性焦 10 min 时单位吸附量为 9.46 mg/g , O_2 浓度为 6% 时, 单位吸附量升高至 11.36 mg/g , 上升了 21% , 但当 O_2 浓度达到 12% 时, 活性焦对 SO_2 单位吸附量又明显下降, 这表明 O_2 能促进活性焦对 SO_2 的脱除, 但并非越高越好, 浓度过高又会产生抑制作用, 这可能是由于 O_2 浓度过高时, 活性焦对 O_2 的吸附占据了大量的吸附位, 从而导致 SO_2 吸附量减少^[9]。

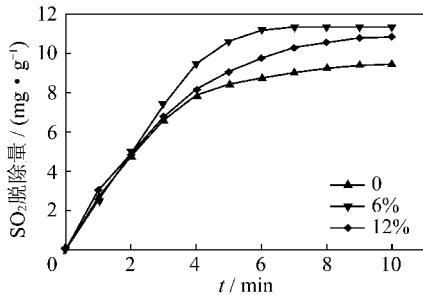


图 4 O_2 浓度对活性焦脱除 SO_2 的影响

Fig. 4 Effect of O_2 concentration on the desulfurization performance

2.2 工艺参数对活性焦脱汞性能的影响

2.2.1 温度对活性焦吸附单质汞性能的影响

实验条件: SO_2 为 800 mL/m^3 ; Hg^0 入口浓度 $80 \mu\text{g/m}^3$; 活性焦 40 mg ; BL+SO_2 气氛。图 5 为温度对活性焦吸附单质汞性能影响, 可以看到, 随着温度的升高, 活性焦对单质汞单位吸附量呈明显下降趋势, 且温度越高, 下降幅度越大, 60 min 、 150°C 时单位吸附量比 130°C 下降了 12% , 而 190°C 时下降了 28% 。这是由于活性焦对单质汞的吸附主要为物理吸附, 化学吸附较弱。活性焦的这种表现也可由物理吸附的机理解释。温度较高时, 活性焦表面吸附 Hg^0 的活性区域发生减损和钝化^[10], 直接导致 Hg^0 的吸附活性位减少, 而且物理吸附具有可逆性^[11], 在 Hg^0 吸附和脱附的动态平衡中, 较高的温度对于脱附更加有利, 所以在较高的温度下, 吸附量呈下降趋势。

2.2.2 BL+SO_2 体系下 SO_2 浓度对活性焦吸附单质汞性能的影响

实验条件: 温度 130°C ; Hg^0 入口浓度 $80 \mu\text{g/m}^3$; 活性焦 40 mg ; BL+SO_2 气氛。图 6 为不同 SO_2 浓度对活性焦吸附单质汞性能的影响, 可见, 随着 SO_2 浓度的升高, 活性焦对 Hg^0 单位吸附量下降, 60 min 时 BL 下单位吸附量 $31.45 \mu\text{g/g}$, 而 $\text{BL+1500 mL/m}^3 \text{ SO}_2$ 体系下的单位吸附量为 $21.08 \mu\text{g/g}$, 相比下降了

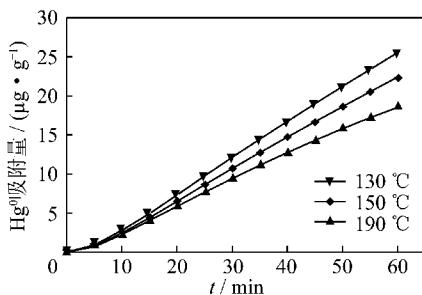
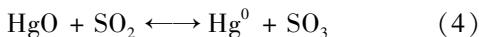
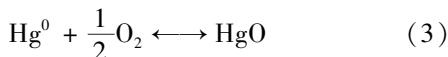


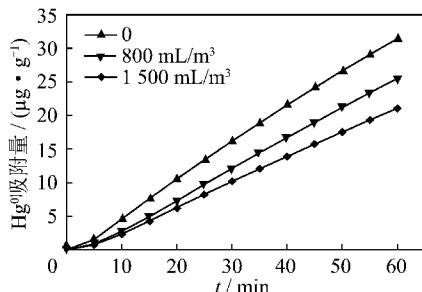
图5 温度对活性焦吸附单质汞性能的影响

Fig. 5 Effect of adsorption temperature on elemental mercury removal performance

33%。这是由于 SO_2 分子与 Hg^0 在活性焦表面竞争吸附活性位, SO_2 分子的极性较 Hg^0 强^[12], 导致活性焦优先吸附 SO_2 。在有 O_2 存在条件下 Hg^0 与 SO_2 还会发生如下反应^[13]:



活性焦对 HgO 吸附能力有限, 根据反应(4), SO_2 还能将 HgO 还原为 Hg^0 , 抑制 Hg^0 的氧化。高洪亮等^[14]利用活性炭在固定床实验台吸附汞也发现 SO_2 的存在会缩短汞穿透时间, 导致活性炭的吸附能力下降。

图6 SO_2 浓度对活性焦吸附单质汞性能的影响Fig. 6 Effect of SO_2 concentration on elemental mercury removal performance

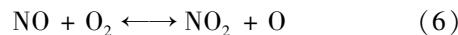
2.2.3 BL+NO 体系下 NO 浓度对活性焦吸附单质汞性能的影响

实验条件:温度 130 °C; Hg^0 入口浓度 80 $\mu\text{g}/\text{m}^3$; 活性焦 40 mg; BL+NO 气氛。图 7 为不同 NO 浓度对活性焦单质汞吸附性能的影响, 可见, 随着 NO 浓度的升高, 活性焦的 Hg^0 单位吸附量呈上升趋势, 60 min 时 BL+200 mL/m^3 NO 体系中单位吸附量达到了 35.43 $\mu\text{g}/\text{g}$, BL+400 mL/m^3 NO 单位吸附量达到 39.06 $\mu\text{g}/\text{g}$, 相比在 BL 中升高了 24%。可见 NO 促进了活性焦对 Hg^0 的吸附, 与 SO_2 存在时的状况不同。此处现象的主要原因是, NO 与 O_2 接触极易生成 NO_2 , NO_2 是一种强氧化剂, 通过反应(5)将 Hg^0 氧化

成 HgO ^[15]:



另外, NO 氧化成为 NO_2 生成的 O 原子还可增加 Hg^0 的氧化^[16]:



随着 NO 浓度增加, 反应(6)和反应(7)向右进行, 增强 Hg^0 的氧化, 促进活性焦对 Hg^0 的化学吸附。

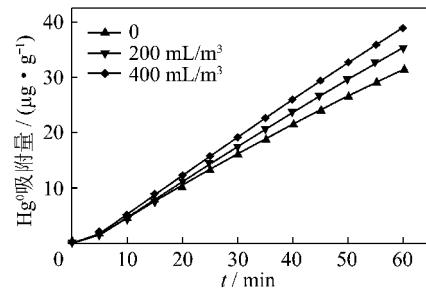
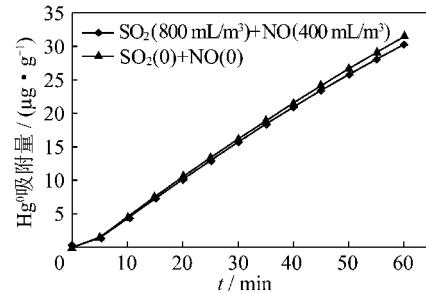


图7 NO 浓度对活性焦吸附单质汞性能的影响

Fig. 7 Effect of NO concentration on elemental mercury removal performance

2.2.4 BL+NO+SO₂ 体系 NO 与 SO₂ 共同对活性焦吸附单质汞性能的影响

实验条件:温度 130 °C; Hg^0 入口浓度 80 $\mu\text{g}/\text{m}^3$; 活性焦 40 mg; BL+SO₂+NO 气氛。图 8 为 NO 与 SO₂ 共同存在对活性焦的单质汞吸附性能影响。活性焦的 Hg^0 吸附能力在两者共存时稍有下降, 60 min 时 NO 与 SO₂ 共存活性焦单位汞吸附量为 30.2 $\mu\text{g}/\text{g}$, 比在 BL 中下降了 3.8%, 造成这种现象的原因主要是 SO₂ 和 NO 在活性焦表面与 Hg^0 竞争吸附活性位, SO₂ 和 NO 极性较 Hg^0 强, 会占用活性焦表面的部分吸附活性位, 抑制活性焦对 Hg^0 的吸附。Miller 等^[17]利用活性炭脱汞过程中也发现了类似的实验现象, 并且在出口检测到氧化态的汞。

图8 NO-SO₂ 共存对活性焦吸附单质汞性能的影响Fig. 8 Effect of NO and SO_2 on elemental mercury removal performance

3 结论

(1) 温度对活性焦脱硫脱汞性能影响较大, 在

130~190℃内,温度越低越有利于活性焦对SO₂及单质汞(Hg⁰)的脱除。

(2) SO₂浓度升高,活性焦对SO₂吸附量呈增大趋势;脱硫过程中O₂浓度存在最佳值,约6%的O₂浓度最有利活性焦脱硫。

(3) SO₂与Hg⁰在活性焦表面存在竞争吸附,SO₂分子极性强,优先吸附在焦表面,而且SO₂能还原汞的氧化物HgO,抑制活性焦对单质汞(Hg⁰)的吸附。

(4) NO与O₂能生成具有氧化性的NO₂和O原子,两者均可氧化Hg⁰为HgO,促进活性焦对Hg⁰的化学吸附,随着NO浓度升高,活性焦对单质汞单位吸附量升高。

(5) SO₂和NO极性较Hg⁰强,两者共存抑制活性焦对Hg⁰的吸附。

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.
Liang Daming. Dry-process flue gas desulfurization technology with activated coke[J]. Coal Quality Technology,2008(6):48~51.
- [2] 陶贺,金保升,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.
Tao He,Jin Baosheng,Piao Guilin,et al. Static experiment and technology parameter study of flue gas desulphurization and denitration by active coke[J]. Journal of Southeast University,2009,39(3):635~640.
- [3] 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.
Li Lanting,Wu Tao,Liang Daming,et al. A summary of combined desulfurization,denitration and de-mercury technology using activated coke[J]. Coal Quality Technology,2009(3):46~49.
- [4] 熊银伍,杜铭华,步学鹏,等.改性活性焦脱除烟气中汞的实验研究[J].中国电机工程学报,2007,27(35):17~22.
Xiong Yinwu,Du Minghua,Bu Xuepeng,et al. Experimental research of removing mercury from flue gas by modified activated coke[J]. Proceedings of the CSEE,2007,27(35):17~22.
- [5] 朱惠峰,钟秦.热再生对活性焦烟气脱硫的影响[J].煤炭学报,2009,34(9):1258~1262.
Zhu Huifeng,Zhong Qin. Effect of thermal regeneration of active coke on flue gas desulphurization[J]. Journal of China Coal Society,2009,34(9):1258~1262.
- [6] Liu Qingya,Li Chunhu,Li Yanxu. SO₂ removal from flue gas by activated semi-coke: the preparation of catalysts and determination of operating conditions[J]. Carbon,2003,41(12):2217~2223.
- [7] Liu Qingya,Li Chunhu,Li Yanxu. SO₂ removal from flue gas by activated semi-coke: effects of physical structures and chemical properties on SO₂ removal activity[J]. Carbon,2003,41(12):2225~2230.
- [8] Li Jianjun,Noriyuki Kobayashi,Hu Yongqi. The activated coke preparation for SO₂ adsorption by using flue gas from coal power plant[J]. Chemical Engineering and Processing,2008,47(1):118~127.
- [9] 李文华,刘昌见,王志忠.用褐煤半焦脱除烟气中SO₂的研究[J].煤炭学报,1998,23(3):321~326.
Li Wenhua,Liu Changjian,Wang Zhizhong. Removal of SO₂ in flue gas using semi-coke from lignite[J]. Journal of China Coal Society,1998,23(3):321~326.
- [10] 杨宏曼,张斌,侯文慧,等.负载CuO/Cl活性炭的气态汞脱除特性[J].南京航空航天大学学报,2009,41(6):814~818.
Yang Hongmin,Zhang Bin,Hou Wenhui,et al. Removal characteristics of vapour-phase elemental mercury through active carbon-supported CuO/Cl[J]. Journal of Nanjing University of Aeronautics & Astronautics,2009,41(6):814~818.
- [11] Olson E S,Miller S J,Sharma R K,et al. Catalytic effects of carbon sorbents for mercury capture[J]. Journal of Hazardous Materials,2000,74:61~79.
- [12] Wang Yunjun,Duan Yufeng,Yang Liguo,et al. Experimental study on mercury transformation and removal in coal-fired boiler flue gases[J]. Fuel Processing Technology,2009,90:643~651.
- [13] Azhar Uddin,Toru Yamada,Ryota Ochiai,et al. Role of SO₂ for elemental mercury removal from coal combustion flue gas by activated carbon[J]. Energy & Fuels,2008,22(4):2284~2289.
- [14] 高洪亮,周劲松,骆仲泱,等.燃煤烟气中汞在活性炭上的吸附特性[J].煤炭科学技术,2006,24(5):49~52.
Gao Hongliang,Zhou Jinsong,Luo Zhongyang,et al. Mercury adsorption characteristics of activated carbon in coal-fired flue gas[J]. Coal Science and Technology,2006,34(5):49~52.
- [15] 高洪亮,周劲松,骆仲泱,等.NO对燃煤烟气中汞形态分布影响的实验研究[J].工程热物理学报,2004,25(6):1057~1060.
Gao Hongliang,Zhou Jinsong,Luo Zhongyang,et al. Effect of NO on the speciation of mercury in coal-fired flue gases[J]. Journal of Engineering Thermophysics,2004,25(6):1057~1060.
- [16] Zhou Jinsong,Luo Zhongyang,Hu Changxing,et al. Factors impacting gaseous mercury speciation in postcombustion[J]. Energy & Fuels,2007,21:491~495.
- [17] Stanley J Miller,Grant E Dunham,Edwin S Olson,et al. Flue gas effect on carbon-based mercury sorbent[J]. Fuel Processing Technology,2000,65~66:343~363.