

气-固-固流化床用于燃煤电厂尾气同时脱硫脱硝

罗国华¹, 米田绫子², 加藤邦夫², 金涌¹

(1. 清华大学化工系, 北京 100084; 2. 日本群馬大学生物与化学工程系, 群馬县, 桐生市 376-8515)

摘要:采用新型干法气-固-固流化床反应器进行模拟燃煤电厂尾气的高效同时脱硫、脱硝。在内径 53 mm 的流化床中, 以砂粒作为固相介质、自制的 K_2CO_3/Al_2O_3 为吸附剂, 考察了温度、吸附剂粒径、吸附剂活性组份(K)与气相中污染组份(SO_2 , NO)的摩尔比、模拟气中 SO_2/NO 摩尔比等工艺条件对脱硫脱硝效率的影响。在无氨条件下同时脱硫、脱硝的效率可分别达到 100%和 92%。大量数据表明, 尾气中的 SO_2 对吸附剂表面 NO 的脱除反应有显著促进作用。

关键词:气-固-固流化床; 电厂尾气; 脱硫脱硝; 多孔氧化铝; 干法; 碳酸钾

中图分类号: TQ051.1⁺3; X511 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2001)04-0416-06

1 前言

随着对空气污染及酸雨问题的普遍关注, 产业界和科技界对环保新技术的开发非常重视^[1-3]。对燃煤电厂尾气净化而言, 目前工业上采用的尾气脱硫(Flue gas desulfurization, FGD)和选择性催化脱硝(Selective catalytic reduction, SCR)多为独立的工艺过程。SCR 过程是在 300~500°C 范围将 NO_x 与氨催化转化为氮气。

干法脱硫具有投资低、水消耗少、易于进行工艺改造等优点^[4,5], 但存在反应速度慢、脱除效率低、吸附剂利用率低等缺陷^[6-8]。最新的文献报道了 MET-Mitsui-BF 活性炭工艺^[9]以及日本 EBARA 公司在中国成都热电厂进行的高能电子束辐射工艺^[10,11]。然而, 高能耗以及氨的注入(可能造成高成本及二次污染)会阻碍这两种工艺在中国的大范围工业应用。

本文作者之一在 90 年代初期提出了一种新型气-固-固流化床反应器, 并成功地将其应用于电厂尾气的同时脱硫脱硝^[12-15]。该技术将 FGD 和 SCR 过程置于同一反应器中进行。由于细粉吸附剂在含有脱硝催化剂的流化床反应器中的平均停留时间可比气体停留时间长 2~3 个数量级^[14], 显著提高了吸附剂的利用率及污染组份的脱除率。但其中氨的注入以及脱硝催化剂的使用、较高的操作温度等均有待进一步完善。

本研究针对燃煤电厂尾气烟囱排放前的净化过程, 试图开发一种无氨、低温、低投资、高效的同时脱硫脱硝干法工艺, 并对自制的新型吸附剂应用于脱硫脱硝过程的反应及再生性能进行了评价。

2 实验

2.1 吸附剂制造与表征

在多孔 Al_2O_3 表面沉积一层 K_2CO_3 作为脱硫脱硝的新型吸附剂。其加工方法参见文献[13, 15]。采用 HELOS X 射线颗粒粒度分析仪检测细粉吸附剂的平均粒径。用 AUTOSORB-1-MP 氮自动吸附仪表征吸附剂及其载体颗粒的 BET 比表面积, 测得多孔 Al_2O_3 比表面积为 280 m^2/g 。按质量比

加工的两种吸附剂(10% K_2CO_3 /90% Al_2O_3 和 20% K_2CO_3 /80% Al_2O_3)的比表面积分别为 180 和 150 m^2/g .

2.2 实验设备与方法

图 1 为内径 53 mm 的气-固-固流化床反应器用于尾气脱硫脱硝热态实验的流程示意图. 用微型流化床加料器将吸附剂颗粒(平均粒径 16~81 μm)以预定速度连续加入到含有湍动流化砂粒(平均粒径为 400 μm)的反应器中, 与模拟电厂尾气在设定温度下进行反应. 由于操作气速远高于吸附剂颗粒的终端速度, 反应后的吸附剂颗粒被气流夹带出反应器, 经过滤器收集供进一步的分析或再生实验. 分离后的气体经在线取样检测其 SO_2 和 NO 浓度后用碱液吸收放空. 配气部分包括 3 个主要的气体钢瓶(N_2 ; 10% SO_2/N_2 ; 10% NO/N_2). 配备了水蒸汽发生系统来模拟与考察实际尾气中水份含量的影响. 采用红外气体分析仪(Shimadzu IRA-107)和化学荧光分析仪(Yanaco ECL-77A)分别在线测量 SO_2 和 NO 的浓度. 每次实验前, 用标准气体($y_{SO_2}=804 \times 10^{-6}$; $y_{NO}=751 \times 10^{-6}$)分别标定这两种仪器. 实验后将反应器内的砂粒取出, 用水洗净、烘干供下次实验用. 20°C 时砂粒的最小流化速度为 0.14 m/s, 终端速度 3.2 m/s. 脱硫、脱硝效率是由反应器进口气体中 SO_2 和 NO 浓度与出口放空时的稳定浓度比得出的.

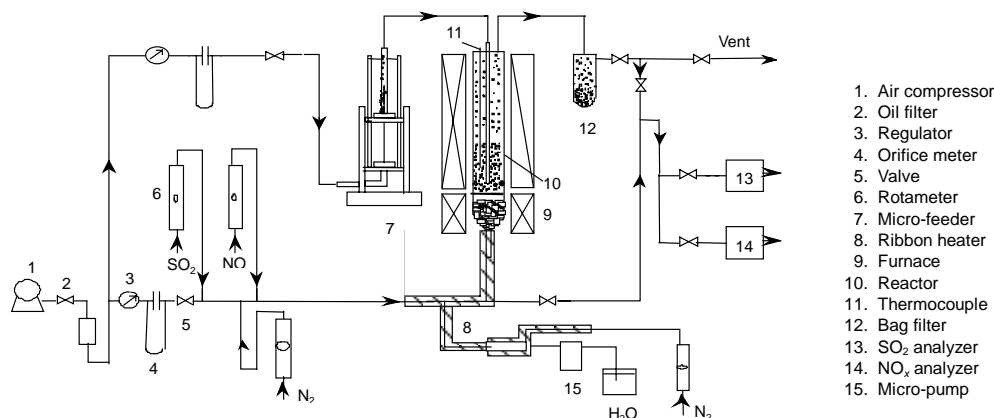


图 1 气-固-固流化床用于尾气同时脱硫脱硝的实验流程示意图
Fig.1 Sketch of experimental set-up for simultaneous removal of SO_2 and NO by using a gas-solid-solid fluidized bed

表 1 给出了主要的实验条件. 表中气体表观线速、氧浓度及砂粒的静止床高等参数的选择是基于已有的研究结果^[13,15].

表 1 实验条件
Table 1 Experimental conditions

| D_t (mm) | U_g (m/s) | L_s (mm) | T (K) | $y_{SO_2} (\times 10^{-6})$ | $y_{NO} (\times 10^{-6})$ | O_2 (% , φ) | H_2O (% , φ) |
|------------|-------------|------------|---------|-----------------------------|---------------------------|------------------------|-------------------------|
| 53 | 0.5 | 300 | 400~650 | 0~1025 | 0~550 | 20 | 0~5 |

3 结果与讨论

首先考察了模拟气体中只含 SO_2 或 NO 时与吸附剂的反应性能. 发现无 NO 时两种粒径(26 μm 和 59 μm)的 10% K_2CO_3 /90% Al_2O_3 吸附剂在不同 K/S 摩尔比条件下脱 SO_2 的实验结果没有明显差别, 说明此时颗粒内扩散对吸附反应的影响可以忽略. 单独脱除 SO_2 时 K/S 摩尔比为 2(化学计量比)时的脱硫率可达 99% 以上. 气体进样中只有 NO 不含 SO_2 时, 两种吸附剂在 K/N 摩尔比从 1 增

至 7 时脱硝效率保持在约 8% 不变, 证明本吸附剂在无 SO_2 时并不适合于单独脱除尾气中的 NO 。

3.1 温度效应

图 2 给出了不同温度下使用两种粒径的吸附剂同时脱硫脱硝的实验结果. 发现在 400~650 K 范围内脱硫率都可达到 100%. 在 400~500 K 温度区间, 脱硝率可达 80%~93%. 该温度范围正好与实际电厂尾气在烟囱排放前的温度相符. 由图 2 可见, 吸附剂粒径较细时脱硝率较高。

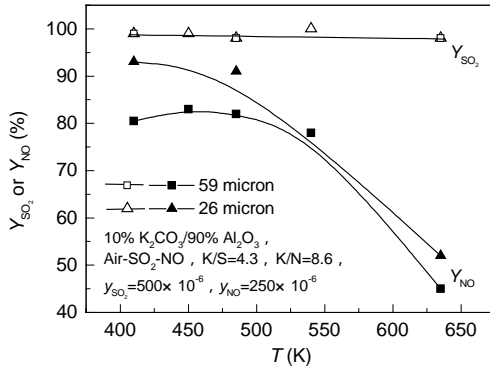


图 2 温度与吸附剂粒径对同时脱硫脱硝效率的影响
Fig.2 Temperature and particle size effects on simultaneous removal of SO_2 and NO

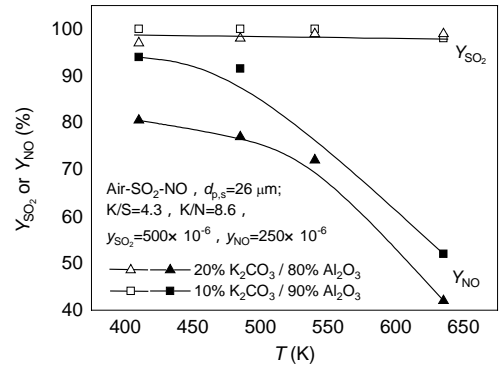


图 3 温度与吸附剂种类对同时脱硫脱硝效率的影响
Fig.3 Temperature and sorbent kind effects on simultaneous removal of SO_2 and NO

3.2 吸附剂的影响

图 3 给出了两种吸附剂的实验结果. 除颗粒大小及 K/S 值外, 其它实验条件与图 2 相同. 由图可见, 两种吸附剂的脱硫结果完全一致, 含 10% K_2CO_3 的吸附剂在同样温度下得到了较高的 NO 脱除率. 这主要归因于它具有较高的 BET 比表面积. 另一方面, 吸附剂上较低的活性组份含量意味着在一定 K/S 摩尔比时, 吸附剂的加入量将会等比例增长. 考虑到工业应用时应尽量减少载体 Al_2O_3 的再生工作量, 以下研究中选择 20% $\text{K}_2\text{CO}_3/80\%$ Al_2O_3 吸附剂进行实验。

3.3 模拟气体中 SO_2/NO 摩尔比的影响

考察了 3 种粒径的 20% $\text{K}_2\text{CO}_3/80\%$ Al_2O_3 吸附剂颗粒在不同 SO_2/NO 摩尔比 (S/N) 的模拟气体条件下的反应结果. 实验时保持 NO 的入口浓度不变, 同时保持吸附剂的加料速度恒定, 以保持一定的 K/N 值. SO_2 的浓度从 0 逐渐增加到 1000×10^{-6} . 478 K 时不同 S/N 条件下脱硫脱硝的实验结果示于图 4. 当进气中 $\text{SO}_2=0$ 时, 尽管 K/N 值高达 9, NO 脱除率仍低于 10%. 当 S/N 比值从 0 增至 2 时, NO 脱除率迅速增加. 在 S/N 大于 2 时, NO 脱除率变化不大, 但由于 K/S 的减少使得脱 SO_2 效率明显降低. 对图 4 数据的合理解释可能是, 在吸附剂表面首先发生脱硫反应, 然后依赖于脱硫反应产物的催化作用, 脱硝反应才能进行. 这种特殊的自催化现象将被后续大量的实验数据所证实, 但其详细机理目前尚不清楚, 有待今后借助其它的研究手

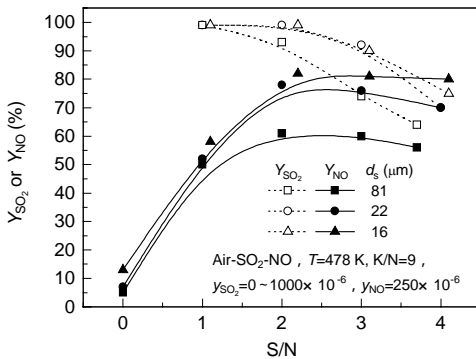


图 4 不同吸附剂粒径时 SO_2/NO 摩尔比对脱硫脱硝效率的影响
Fig.4 Effects of SO_2/NO mole ratio and sorbent size on simultaneous removal of SO_2 and NO

段深入考察。

从图 4 可以看出，模拟气体中 S/N 摩尔比为 2~3 时可实现同时高效脱硫脱硝。吸附剂颗粒越细，脱硝效率越高，这一趋势与图 2 数据一致。

3.4 模拟气体中水含量的影响

为了模拟燃煤电厂实际尾气的真实状况，有必要考察尾气中水、氧含量对反应结果的影响^[13]。图 5 给出了不同 S/N 摩尔比条件下水含量的影响。较高的水含量会得到较好的脱硫脱硝率，这可能是由于水份的存在增加了吸附剂的碱性。这一结果与最近发表的注氨脱硝过程一致^[13]。在实际尾气典型水份含量 5% 时，S/N 摩尔比在 1.6~2.0 范围内，K/N=9 时的脱硫效率为 100%，脱硝率可达 92% 以上。

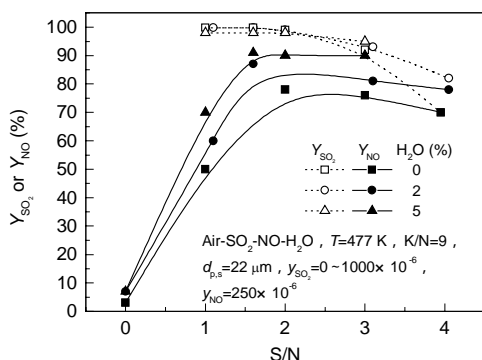


图 5 进气中不同水含量对脱硫脱硝效率的影响
Fig.5 Effects of SO_2/NO mole ratio and water content in the feeding gas

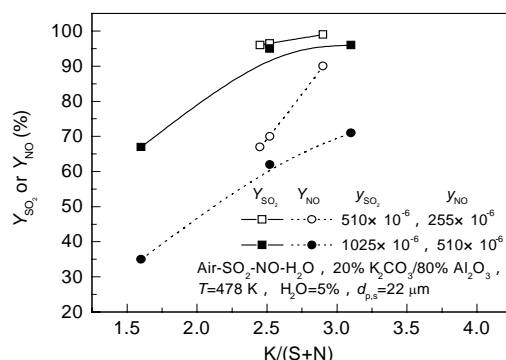


图 6 不同进气污染量时脱除率随 K/(S+N)摩尔比的变化
Fig.6 Effects of $K/(S+N)$ mole ratio and pollutant levels

3.5 模拟气体中 SO_2 与 NO 总体浓度的影响

图 6 给出了在其它条件不变时，模拟气体中 SO_2 和 NO 的初始浓度增加 1 倍时的实验结果。不同 $K/(S+N)$ 时 ($S/N=2$) 入口气体污染组份总体浓度的提高对脱硫效率没有显著影响，但脱硝效率出现明显降低。对此结果可进行如下解释：吸附剂表面发生的 SO_2 和 NO 的吸附反应过程为自催化式的竞争反应机理。吸附剂上的活性组份首先与 SO_2 发生反应，生成的硫酸盐对 NO 在吸附剂表面的吸收过程存在显著的催化作用。 SO_2 的吸收过程为化学反应控制，而 NO 的吸收过程为反应与内孔扩散联合控制。入口污染物浓度成倍提高会使吸附剂的进料速度增加 1 倍 [$K/(S+N)$ 恒定]，造成单位质量流量的吸附剂所占有的砂粒体积 (反应体积) 降低了一半，缩短了吸附剂在反应器内的平均停留时间，也可能影响到吸附剂颗粒的停留时间分布，从而使吸附剂与气体的充分接触难以保证，造成脱硝效率的降低。

3.6 Al_2O_3 载体的再生与重复利用性能

考虑到钾的硫酸及硝酸盐均易溶于水，而且其颗粒都可作为肥料加以利用，因此本文尝试用蒸馏水进行 Al_2O_3 载体的再生，具体方法如下：首先将反应后的吸附剂与足量的蒸馏水混合、存放数小时，然后将混合物过滤分离出固体和液体。用电炉在 120°C 条件下将固体干燥 5 h，所得干燥的 Al_2O_3 被用于制造新的吸附剂。这一过程被称为第一再生循环，所得到的吸附剂被称为第一再生吸附剂。将这一吸附剂再用于吸附反应后，按相同方法可进行第二次再生循环，得到第二批再生吸附剂。表 2 给出了以上再生过程中载体及吸附剂颗粒的 BET 比表面积。与新鲜载体和吸附剂

相比,再生后的比表面积有明显下降.

表 2 新鲜及再生后三氧化二铝载体颗粒及吸附剂的 BET 数据
Table 2 BET data of fresh and regenerated alumina and corresponding sorbent (m^2/g)

| | Fresh | 1st regenerated | 2nd regenerated |
|---------|-------|-----------------|-----------------|
| Alumina | 280 | 195 | 170 |
| Sorbent | 190 | 100 | 70 |

实验结果表明^[15],再生后的吸附剂的脱硫效率有所降低,但第一、二次再生吸附剂的脱硫效果并无明显差别.看来,吸附剂及其载体的 BET 比表面积的下降低直接导致了脱硫效率的降低.尽管如此,在化学计量比时($K/S=2$)再生吸附剂的脱硫效率仍在 90%左右,说明此再生方法对 SO_2 吸附反应是可行的.

4 结 论

在内径 53 mm 的流化床反应器中实现了模拟电厂尾气的高效、无氨、低温、干法脱硫脱硝.所制吸附剂为沉积有碳酸钾的微米级多孔三氧化二铝.吸附剂的适宜反应温度为 400~500 K,其载体三氧化二铝可用水再生循环利用.进气中 SO_2 对 NO 的脱除有显著促进作用,吸附剂的粒径变小会提高脱硝率.

根据本文及以往相关的研究结果,推荐如下优化的工艺条件作为中试研究的参考:反应温度 400~500 K;吸附剂 20% K_2CO_3 /80% Al_2O_3 (质量比,粒径小于 20 μm);床层介质砂粒(300~400 μm);静床高/床径=3~6;空床线速 0.5 m/s;吸附剂进料速率满足 $K/(S+N)$ 不低于 3.

符号表:

| | | | |
|-----------|--------------------------------|-------------------|-----------------------------|
| D_i | 流化床内径 (mm) | S/N | 进气中 SO_2 与 NO 的摩尔比 |
| $d_{p,s}$ | 吸附剂的比表面平均粒径 (μm) | T | 床层温度 (K) |
| K | 吸附剂活性组份 | U_g | 温度 T 时的表观气体速度 (m/s) |
| K/N | K 与进气中 NO 的摩尔比 | Y_{NO} | NO 脱除率 (%) |
| K/S | K 与进气中 SO_2 的摩尔比 | Y_{SO_2} | SO_2 脱除率 (%) |
| $K/(S+N)$ | K 与进气中(SO_2 +NO)的摩尔比 | y_{NO} | 进气中 NO 的摩尔分数 (%) |
| L_s | 砂粒的静床高 (mm) | y_{SO_2} | 进气中 SO_2 的摩尔分数 (%) |

参考文献:

- [1] Agnihotri R, Chauk S S, Mahuli S K, et al. Sorbent/Ash Reactivation for Enhanced SO_2 Capture Using a Novel Carbonation Technique [J]. Ind. Eng. Chem. Res., 1999, 38: 812–819.
- [2] GUO Q, Kubota M, Kato K. Process Development of Effective Semi-dry Flue Gas Desulfurization by Powder-Particle Spouted Bed [J]. Kagaku Kogaku Ronbunshu, 1996, 22: 1400–1407.
- [3] MA X, Kaneko T, GUO Q, et al. Removal of SO_2 from Flue Gas Using a New Semi-dry Flue Gas Desulfurization Process with a Powder-Particle Spouted Bed [J]. Can. J. Chem. Eng., 1999, 77(2): 356–362.
- [4] XU G, GUO Q, Kaneko T, et al. A New Semi-dry Desulfurization Process Using a Powder-Particle Spouted Bed [J]. Advances in Environmental Research, 2000, 4(1): 9–18.
- [5] XU X, CHEN C, QI H, et al. Development of Coal Combustion Pollution Control for SO_2 and NO_x in China [J]. Fuel Processing Technology, 2000, 62: 153–160.
- [6] MA W T, Haslbeck J L, Neal L G. Life Cycle Test of the NOXSO SO_2 and NO_x Flue Gas Treatment Process: Process Modeling [J]. Separation Technology, 1991, 1: 195–204.
- [7] MA W T, Haslbeck J L. NOXSO SO_2 / NO_x Flue Gas Treatment Process: Proof-of-concept Test [J]. Environmental Progress, 1993, 12(3): 163–168.
- [8] Yeh J T, MA W T, Pennline H W, et al. Integrated Testing of the NOXSO Process: Simultaneous Removal of SO_2 and NO_x from

- Flue Gas [J]. Chem. Eng. Comm., 1992, 114: 65–88.
- [9] David G Olson, Tsuji K, Shiraishi I. The Reduction of Gas Phase Air Toxics from Combustion and Incineration Sources Using the MET–Mitsui–BF Activated Coke Process [J]. Fuel Processing Technology, 2000, 65–66: 393–405.
- [10] Doi Y, Nakanishi I, Konno Y. Operational Experience of a Commercial Scale Plant of Electron Beam Purification of Flue Gas [J]. Radiation Physics and Chemistry, 2000, 57: 495–499.
- [11] Namba H, Hashimoto S, Tokunaga O, et al. Electron Beam Treatment of Lignite-burning Flue Gas with High Concentrations of Sulfur Dioxide and Water [J]. Radiation Physics and Chemistry, 1998, 53: 673–681.
- [12] GAO S, Suzuki H, Nakagawa N, et al. Simultaneous Removal of SO₂ and NO in a Powder–Particle Fluidized Bed by Using Iron Oxide Dust as Sorbent [J]. Sekiyu Gakkaishi, 1995, 38: 399–406.
- [13] XU G, LUO G, Akamatsu H, et al. An Adaptive Sorbent for the Combined Desulfurization/Denitration Process Using Powder–Particle Fluidized Bed [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2000, 39(7): 2190–2198.
- [14] Kato K, Takarada T, Matsu N, et al. Residence Time Distribution of Fine Particles in Powder – Particle Fluidization Bed [J]. Kagaku Kogaku Ronbunshu, 1991, 17: 970–975.
- [15] LUO G, Yoneda A, Kato K. Reactivity Evaluation on a Novel Sorbent for Simultaneous Removal of SO₂ and NO from Flue Gas in a Powder–Particle Fluidized Bed [A]. XU De-long, Shigekatsu Mori. FLUIDIZATION2000, Science and Technology, (Conference Papers of 7th China–Japan Symposium) [C]. Xi'an: Xi'an Publishing House, 2000. 304–309.

A Dry Process for Simultaneous Removal of SO₂ and NO from Flue Gas of Power Plants by Using a Gas–Solid–Solid Fluidized Bed

LUO Guo-hua¹, YONEDA Ayako², KATO Kunio², JIN Yong¹

(1. Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China;

2. Department of Biological & Chemical Engineering, Gunma University, Kiryu, Gunma 376-8515, Japan)

Abstract: A novel dry gas–solid–solid fluidized bed process was adopted for simultaneous high removal of SO₂ and NO from flue gas of power plants combusting coal. The fine sorbent employed was porous alumina particles coated with potassium carbonate. Under different operation temperatures, the fine sorbent was continuously fed into a fluidized bed of silica sand where sorption reaction between the sorbent particles and model flue gas took place. Removal efficiencies of SO₂ and NO were compared under different operation parameters including bed temperature, sorbent kind and size, mole ratios of potassium over SO₂ and/or NO. The regeneration of alumina carrier were also investigated. It was found that 100% of SO₂ and 92% of NO can be removed simultaneously with no ammonia injection under the typical temperature range of flue gas before entering stacks in a power plant. A great amount of data showed a strong beneficial effect of SO₂ in the flue gas on NO removal. Porous alumina carrier can be effectively regenerated with distilled water for repeated sorbent preparation and further use in reaction.

Key words: gas–solid–solid fluidized bed; flue gas of power plants; removal of SO₂ and NO; fine sorbent; dry process; K₂CO₃