

钙基吸收剂添加 $\text{FeCl}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 同步脱硫脱硝试验研究

武存喜

(延安职业技术学院, 陕西 延安 716000)

摘要: 为了降低煤炭燃烧产生 SO_2 和 NO_x 对大气环境的影响, 减少污染物排放, 在 4 种不同的工况下, 研究了添加不同含量催化氧化剂 ($\text{FeCl}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$) 的改性钙基吸收剂 (CaO 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 混合剂)、相对湿度、氧气含量对燃煤燃烧释放的 SO_2 和 NO_x 的吸收效果。结果表明: 添加氧化剂后, 脱硝率显著提高, 但到达一定值后趋于稳定, 综合脱硫脱硝效率, 最佳氧化剂添加量为 15%, 其平均脱硫效率和脱硝效率分别为 57.5%、51.4%。当 SO_2 初始体积分数为 360×10^{-6} 时, 脱硫效率达到最大 96%; 相对湿度对脱硫的影响大于脱硝; 当 O_2 体积分数为 6% 时, 脱硫、脱硝效率达到最大值且趋于稳定, 最高脱硫脱硝效率分别为 95.2%、76.4%。

关键词: 钙基吸收剂; 脱硫; 脱硝; 氧化剂 $\text{FeCl}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$

中图分类号: X701; X773

文献标志码: A

文章编号: 1006-6772(2015)02-0109-04

Influence of $\text{FeCl}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ addition on desulfuration and denitration effects of calcium based absorbent

WU Cunxi

(Yan'an Vocational and Technical, Yan'an 716000, China)

Abstract: In order to reduce the influence of SO_2 and NO_x from coal combustion on atmospheric environment, four experiment conditions were designed. The characteristics of calcium based absorbent which were the combination of CaO and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ were modified by adding different amounts of $\text{FeCl}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst. The influence of absorbent characteristics, relative humidity, O_2 content on the absorption of SO_2 and NO_x were investigated. The results showed that, the addition of catalyst significantly improved denitration rate which remained stable when reached a special value. In order to get the best desulfuration and denitration effects, the optimum catalyst addition was 15%. The average desulfuration and denitration rate were 57.5% and 51.4%. When the initial concentration of SO_2 was 3.6×10^{-4} , the maximum desulfuration rate could reach 96%. Compared with denitration effects, desulfuration effects was more susceptible to the relative humidity. When the O_2 content reached 6%, the maximum desulfuration and denitration rate tended towards stability. The high desulfuration and denitration rate was 95.2% and 76.4%.

Key words: calcium based sorbent; desulfuration; denitration; oxidation agent $\text{FeCl}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$

0 引言

我国能源结构主要以化石燃料为主, 其中煤炭又是最主要的化石能源之一^[1]。据有关专家预测, 到 2050 年, 我国煤炭在一次能源中所占比例仍高达 50% 以上^[2]。煤炭燃烧时会产生大量 SO_2 、 NO_x 等污染物, 对环境造成了严重的污染^[3]。目前我

国 SO_2 排放量的 90%、 NO_x 排放量的 67%、烟尘排放量的 70% 都来自燃煤^[4]。 NO 还可通过光化学氧化作用转化为 NO_2 , 而形成酸雨, 并引发一系列的环境问题^[5]。2010 年, 我国的 NO_x 排放量为 2273.6 万 t^[6]。燃煤 PM2.5 是造成我国雾霾天气的主要原因之一^[7]。当前学者对燃煤脱硫脱硝进行了深入系统的研究, 魏书洲等^[8]将石灰石-石膏湿法脱硫

收稿日期: 2014-10-08; 责任编辑: 孙淑君 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.2015.02.025

作者简介: 武存喜 (1980—), 男, 山西怀仁人, 讲师, 硕士, 从事矿物加工 (煤炭类) 科研与教学工作。E-mail: wucunxi@163.com

引用格式: 武存喜. 钙基吸收剂添加 $\text{FeCl}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 同步脱硫脱硝试验研究[J]. 洁净煤技术, 2015, 21(2): 109-112, 116.

WU Cunxi. Influence of $\text{FeCl}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ addition on desulfuration and denitration effects of calcium based absorbent[J]. Clean Coal Technology, 2015, 21(2): 109-112, 116.

法应用到三河发电厂燃煤脱硫中取得较好效果,张成等^[9]研究了不同氧气含量下高硫煤脱硫效率,崔馨等^[10]对石灰石-石膏 (FGD) 技术的吸收系统进行了研究,以上学者的研究都集中在单一脱硫脱硝技术上,属于单独使用脱硫、脱硝技术,存在一定局限性,易造成二次污染,未脱除的残留污染物 (SO₂ 或 NO_x) 会对管道和设备造成腐蚀和破坏。笔者采用添加催化氧化剂 (FeCl₃/Al₂O₃) 改性钙基吸收剂方进行脱硫脱硝协同脱除研究,既减少了二次污染,也消除了残留污染物对管道设备的腐蚀,具有操作设备简单、易行等特点,以期为以燃煤为动力的工矿企业的节能减排提供参考。

1 试验设计

1.1 改性钙基吸收剂的制备

钙基吸收剂制备原料为分析纯级 Ca(OH)₂ (75.1%)、CaO(24.9%),按照固液比 1:5 加入去离子水,在 95 ℃ 下水合搅拌 12 h 后,将吸收剂过滤并在 105 ℃ 下烘干至恒重。Al₂O₃ 载体磨细至 0.074 mm 左右,按 Al₂O₃/FeCl₃ 质量比 1:2 加入去离子水,搅拌均匀后静置 24 h,再搅拌 10~15 min,80 ℃ 水浴旋转蒸干,在真空度≤0.95 MPa 和 150 ℃ 的条件下真空干燥 8 h 即可得到固体氧化剂^[11]。吸收剂改性过程为:将钙基吸收剂与氧化剂按一定比例在室温下水合 20 min 后,105 ℃ 下烘干至恒重^[12]。

1.2 试验装置

试验装置如图 1 所示。主要包括模拟燃煤燃烧后烟气系统、模拟烟气混合气混合系统、常压固定床反应器、冷凝系统、烟气分析系统、尾气处理系统等。整个模拟烟气系统装置包括 SO₂、NO、N₂、O₂ 等气体钢瓶,水蒸气采用微量泵将水直接注入水蒸发装置中产生,相对湿度通过控制泵的水量达到,由载气 N₂ 将水蒸气带入气体混合装置中。所有气体流量通过流量计控制。反应前掺入一定的石英砂以保证吸收剂松散,提高吸收效率。反应器前的管线全部采用电热丝缠绕保温,防止水蒸气凝结。反应后气体经冷凝后除去水蒸气,进入烟气分析仪,废气经过 NaOH 溶液吸收后排放。

1.3 试验参数及计算公式

根据试验设计不同工况要求称取一定量不同成分的改性钙基吸收剂与石英砂混合,均匀平铺于固化反应床中间位置,试验参数见表 1。N₂ 为平衡

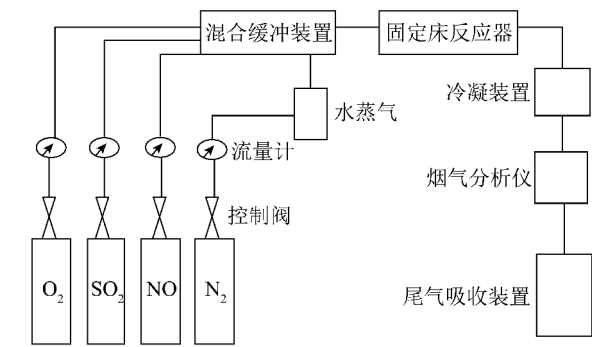


图 1 固定床试验示意

气体,试验温度为 90 ℃,气体流量为 1 L/min。SO₂ 和 NO 体积分数由烟气分析仪测量。试验初始阶段在各项数值稳定后,每隔 1 min 记录一次数据,每次试验时间为 35 min。

表 1 试验参数

项目	氧化剂质量分数/%	O ₂ 体积分数/%	NO 体积分 数/10 ⁻⁶	SO ₂ 体积分 数/10 ⁻⁶	水蒸气体 积分数/%
最佳值	15	6	200	360	50
工况 1	0~20	6	200	360	50
工况 2	15	6	70~200	240~600	50
工况 3	15	6	200	360	30~70
工况 4	15	1~12	200	360	50

Ca/S 摩尔比是衡量脱硫系统运行经济性的重要指标^[13]。脱硫时 Ca/S 摩尔比存在一个最佳值,研究表明,最佳 Ca/S 摩尔比为 1.5~2.5^[14],本文取 Ca/S 摩尔比为 1.7。试验温度选取低温 90 ℃,试验所得数据可认为是某时刻的脱除效率,记录污染气体进口体积分数 C_{in},反应器出口体积分数 C_{out},η 为脱除效率。则 SO₂ 和 NO 的脱除效率 η (SO₂)、η(NO) 的计算公式为

η(SO₂) = (C_{in}(SO₂) - C_{out}(SO₂)) / C_{in}(SO₂) × 100% (1)

η(NO) = (C_{in}(NO) - C_{out}(NO)) / C_{in}(NO) × 100% (2)

2 试验结果与讨论

2.1 FeCl₃/Al₂O₃ 的添加量对脱硫脱硝的影响

试验条件为工况 1,无改性钙基,以及 FeCl₃/Al₂O₃ 的添加量(质量分数)分别为 10%、15%、20%。氧化剂添加量对脱硫脱硝效率的影响如图 2 所示。由图 2a 可以看出,4 种条件下脱硫效率的大小依次为:无改性钙基>10% FeCl₃/Al₂O₃+钙基>

15% FeCl₃/Al₂O₃+钙基>20% FeCl₃/Al₂O₃+钙基,吸收硫化物主要物质是钙基,由于催化氧化剂的添加,使硫化物与钙基表面接触点减少,导致接触面减小,使脱硫效率降低。由图 2b 可知,无改性钙基吸收剂由于未添加催化氧化剂 FeCl₃/Al₂O₃,基本上不具有脱硝性能,平均脱硝效率为 1%;而添加 10%、15%、20% 催化氧化剂后,脱硝效果明显增加,平均脱硝效率分别为 31.5%、51.4%、51.6%,且随着催化氧化剂添加量的增加,脱硝效率升高,由于催化氧化剂的添加,促进了 NO_x 的氧化,有利于吸收剂的吸收。综上所述,为了保证较高的脱硫脱硝率,最佳氧化剂 FeCl₃/Al₂O₃ 的添加量为 15%,此时平均脱硫、脱硝率分别为 57.5%、51.4%。

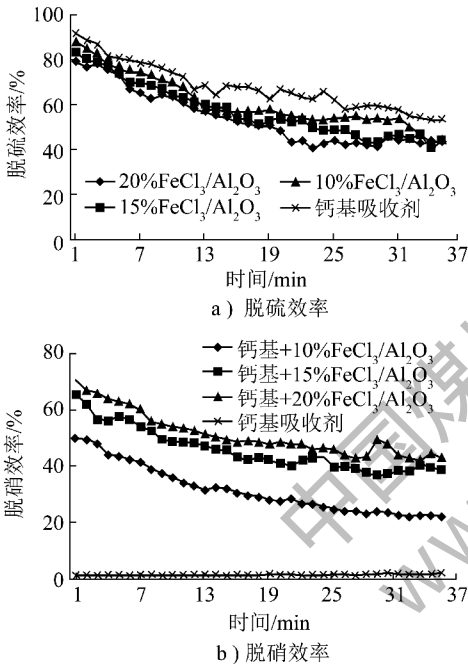


图 2 氧化剂添加量对脱硫脱硝效率的影响

2.2 SO₂、NO 体积分数对脱硫脱硝的影响

氧化剂添加量对脱硫脱硝效率的影响如图 3 所示。试验条件为工况 2,调节 SO₂ 体积分数分别为 240×10⁻⁶、300×10⁻⁶、360×10⁻⁶、420×10⁻⁶、500×10⁻⁶、600×10⁻⁶。随着 SO₂ 体积分数的增加,脱硫效率先增加后逐渐降低,在 SO₂ 初始体积分数为 360×10⁻⁶ 时达到最大值 96%。保持 SO₂ 体积分数为 360×10⁻⁶,改变 NO 体积分数为 70×10⁻⁶、150×10⁻⁶、200×10⁻⁶,NO 体积分数的改变对脱硫效率的影响不大。

SO₂、NO 体积分数对脱硫的影响如图 4 所示。保持 SO₂ 体积分数为 360×10⁻⁶,调节 NO 体积分数为 70×10⁻⁶、150×10⁻⁶、200×10⁻⁶。随着 NO 体积分

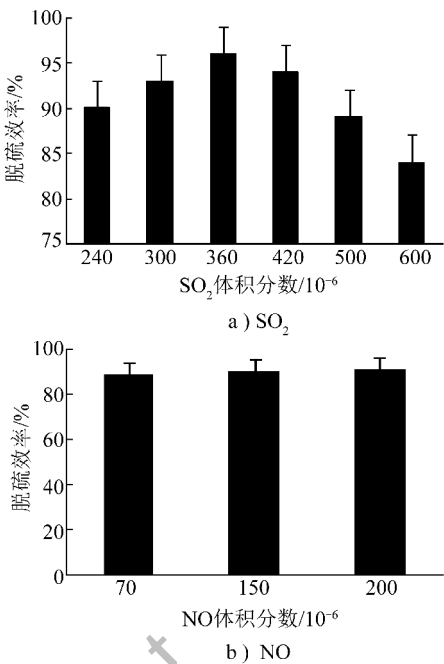


图 3 SO₂、NO 体积分数对脱硫的影响

数的增大,脱硝效率不断减小。当 NO_x 体积分数增大时,氧化剂表面积没有变化,脱除效率降低。保持 NO 体积分数为 70×10⁻⁶,改变 SO₂ 体积分数,SO₂ 体积分数越大,脱硝效率越低,主要是 SO₂ 与 NO_x 在吸收剂表面积形成竞争的结果。

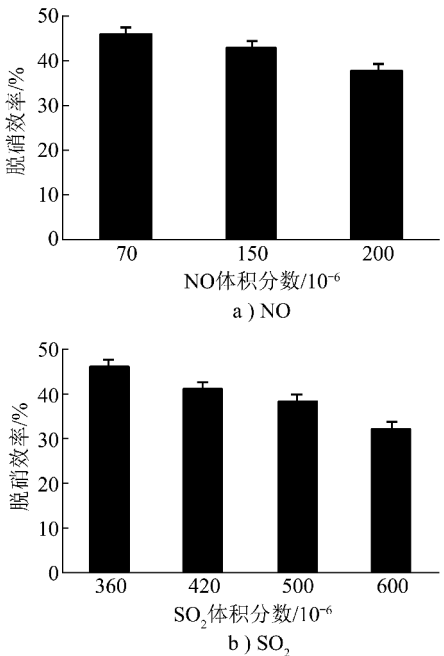


图 4 SO₂、NO 体积分数变化对脱硝的影响

2.3 相对湿度 (RH) 对脱硫脱硝的影响

试验条件为工况 3,保持模拟烟气中 NO、SO₂、N₂ 体积分数恒定,研究相对湿度分别为 30%、50%、

70%时的脱硫、脱硝效率。不同湿度对脱硫脱硝的影响如图5所示。从图5a可以看出,随着相对湿度的增大,脱硫效率增大,平均脱硫效率分别为63.6%、74.5%、79.3%。从图5b可知,相对湿度对脱硝效率不明显,相对湿度分别为30%、55%、70%时的脱硝效率分别为41.9%、42.1%、42.5%,说明相对湿度对脱硫的影响大于脱硝,分析原因可能是脱硫的实质是 SO_2 与水反应生成 CaSO_3 沉淀。而添加 $\text{FeCl}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的钙基吸水性极强,相对湿度越大,钙基吸收剂吸收的水分越多, SO_2 在钙基吸收剂中反应越快。

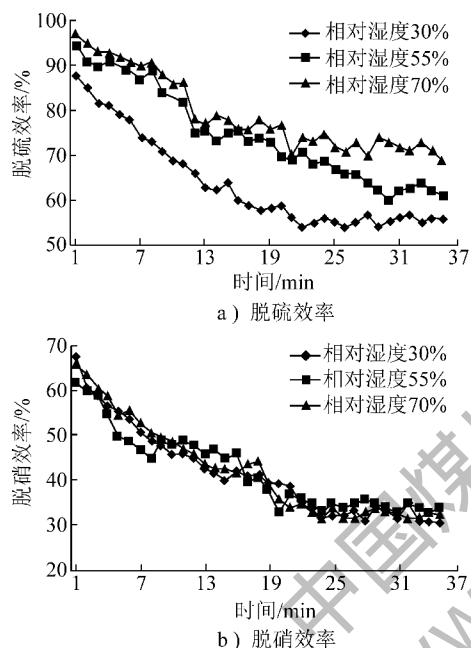


图5 不同湿度对脱硫脱硝的影响

2.4 O_2 体积分数对脱硫脱硝的影响

试验条件为工况4,控制烟气其他成分不变,改变模拟烟气中 O_2 体积分数,测定烟气改性钙基吸收剂脱硫脱硝效果,具体如图6所示。

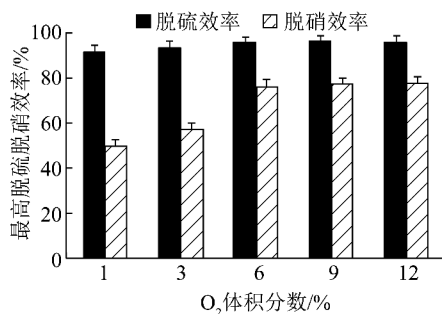


图6 不同 O_2 含量对烟气脱硫脱硝的影响

由图6可知,5种不同 O_2 体积分数的最高脱硫效率分别为91.4%、93.3%、95.2%、95.9%、

95.6%,最高脱硝效率为49.8%、57.2%、76.4%、76.9%、77.8%。随着 O_2 体积分数的增加,脱硫、脱硝效率均增大,这主要是由于 O_2 与 NO 发生化学反应生成 NO_2 ,从而被碱性吸收剂吸收,这与Zhao Yi等^[15]的研究结果一致。 SO_2 氧化生成 SO_3 ,更容易被钙基吸收剂吸收。向吸收剂中添加氧化剂后,可将 SO_2 氧化成 SO_3 ,将 SO_3^{2-} 和 HSO_3^- 氧化成 SO_4^{2-} ,有利于促进 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与 SO_2 反应的正向进行^[16]。当 O_2 体积分数为6%时,达到最佳脱硫、脱硝效率, O_2 体积分数继续增大时,脱硫、脱硝效率趋于稳定。

3 结 论

1) 脱硝效率随着氧化剂添加量的增加而显著增大,综合脱硫脱硝效率,最佳氧化剂添加量为15%,其平均脱硫效率和脱硝效率分别为57.5%、51.4%。

2) 随着 SO_2 体积分数的增加,脱硫效率先增加后逐渐降低,在 SO_2 初始体积分数为 360×10^{-6} 时达到最大脱硫效率96%。相对湿度对脱硫的影响大于脱硝。 O_2 体积分数分别为1%、3%、6%、9%、12%时,最高脱硫效率分别为91.4%、93.3%、95.2%、95.9%、95.6%,最高脱硝效率为49.8%、57.2%、76.4%、76.9%、77.8%。 O_2 体积分数为6%时达到最佳脱硫、脱硝效率, O_2 体积分数继续增大时,脱硫、脱硝效率趋于稳定。

参考文献:

- [1] 史亚微,白中华,姜军清,等.中国烟气脱汞技术研究现状及发展趋势[J].洁净煤技术,2014,20(2):104-108.
- [2] 蒋靖坤,郝吉明,吴 烨,等.中国燃煤汞排放清单的初步建立[J].环境科学,2005,26(2):34-39.
- [3] 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(2):197-200.
- [4] 中国环境保护产业协会脱硫脱硝委员会.我国脱硫脱硝行业2012年发展综述[J].中国环保产业,2013(7):8-20.
- [5] Taylor K C. Nitric oxide catalysis in automotive exhaust systems [J]. Catalysis Reviews Science and Engineering, 1993(35):457-481.
- [6] 蓝江宇.浅谈如何减少内河船舶柴油机的氮氧化物排放[J].中国水运,2013,13(1):75-76.
- [7] 陈彦杰.煤炭催化燃烧试验研究[J].中国新技术新产品,2014(10):102-103.
- [8] 魏书洲,刘海龙,温卫嘉.三河电厂脱硫系统GGH堵塞及治理[J].电力科技与环保,2011(5):41-42.
- [9] 张 成,李婷婷,夏 季,等.高硫煤不同气氛温和热解过程中

(下转第116页)

此采用破碎到一定程度的大颗粒活性焦消除内扩散的影响;采用较高的 SO₂ 体积分数模拟烟气,用微分反应器进行试验测试,将直径 9 mm 的大颗粒活性焦,破碎为 2~3 mm,SO₂ 体积分数为 10000×10⁻⁶,气体流速为 3 m/s,测定结果见表 1。

表 1 活性焦吸附硫容

吸附时间/h	吸附硫容/%	吸附增量/%
1	5.02	—
2	8.07	60.76
3	9.98	23.67
4	11.05	10.72
5	11.52	4.25

由表 1 可知,采用破碎颗粒在较高的气速和体积分数条件下,活性焦的吸附硫容能够实现快速饱和,4 h 后吸附增量快速降低,单位时间吸附增量不到 5%,对工程应用价值不大。

4 结 论

1)性焦的吸附硫容受多种条件影响,气体中的 SO₂、O₂、H₂O 体积分数的增加有利于提高活性焦的吸附硫容,而随着吸附床层的温度增加,活性焦吸附硫容减少。

2)活性焦吸附速度是一个衰减的过程,吸附速度与 Bangham 吸附速率模型拟合较好,可以推算活性焦的平衡吸附量。

3)活性焦吸附过程受内扩散控制,通常很难达到饱和,评价活性焦的吸附硫容,可以采用将大颗粒活性焦破碎 2~3 mm,在较高气速和 SO₂ 体积分数高的条件下进行 4 h 的吸附试验,将其 4 h 吸附 SO₂ 量作为活性焦的吸附硫容。此检测方法可快速评价活性焦的脱硫性能。

参考文献:

[1] 步学朋,徐振刚,李文华,等.中国活性焦烟气净化研究分析[J].洁净煤技术,2010,16(2):67-71.

[2] 尹正明,李紫龙,史旭.活性焦脱硫技术应用现状与技术经济性分析[J].中国资源综合利用,2011,29(8):31-34.

[3] 翟尚鹏,刘静,杨三可,等.活性焦烟气净化技术及其在我国的应用前景[J].化工环保,2006,26(3):204-208.

[4] 王岭,张文辉,梁大明.对活性炭测量标准“饱和硫容量的测定”改进的探讨[J].炭素,2000(2):29-31.

[5] 张文辉,孙仲超,王玲,等.烟气脱硫用活性焦性能分析研究[C]//第20届炭石墨材料学术会论文集.哈尔滨:中国电工技术学会,2006:329-332.

[6] 张香兰,徐德平.活性焦半焦的制备:性能与烟气脱硫机理[M].北京:化学工业出版社,2012:50-55.

[7] 张月,袁斌,阎维平,等.活性炭烟气脱硫效率影响因素的实验研究[J].锅炉制造,2006(1):28-32.

[8] 高继贤,刘静,翟尚鹏,等.活性焦(炭)干法烟气净化技术的应用进展[J].化工进展,2011,30(5):1097-1105.

[9] 孙仲超,张文辉,李雪飞,等.活性焦在烟气脱硫中的应用[C]//中国环境科学学术年论文集.苏州:中国环境科学学会,2006:2578-2581.

[10] 张文辉,刘静.干法烟气脱硫技术:活性焦烟气脱硫技术[C]//第三届全国脱硫工程技术研讨会论文集.北京:中国环境保护产业协会,2004:218-223.

[11] Tsuji K,Shiraishi I. Combined desulfurization,denitrification and reduction of air toxics using activated coke;2 process applications and performance of activated coke[J].Fuel,1997,76(6):555-560.

[12] 刘静,翟尚鹏,岑祖望,等.活性焦吸附法硫酸尾气脱硫装置的设计与运行[J].硫酸工业,2010(3):28-31.

[13] 冯治宇,金应培.活性炭吸附法脱除烟气中 SO₂ 的实验研究[J].环境保护科学,1994,20(4):37-39.

[14] 高继贤,王铁峰,王光羽,等.烟气水蒸汽含量对变温吸附烟气脱硫过程的影响[J].过程工程学报,2009(1):18-22.

[15] 解伟,梁大明,孙仲超,等.活性焦联合脱硫脱硝技术及其在我国的适用性分析[J].煤炭加工与综合利用,2010(3):34-38.

[16] 杨波.活性炭在太钢 450 烧结烟气脱硫脱硝工程中的应用及展望[J].科学之友,2011(15):10-11.

(上接第 112 页)

含硫组分释放规律的实验研究[J].中国电机工程学报,2011(14):24-31.

[10] 崔馨,于钟丹,崔红,等.浅谈石灰石-石膏湿法 FGD 技术的吸收系统[J].科技与企业,2014(1):274.

[11] 蒋毅,王娟芸,陈君和,等.可循环利用的固体氧化剂两相氧化偶联合成 2'-氨基-2'-羟基-1,1'-联苯的研究[J].化学学报,2007(17):1925-1928.

[12] 张虎,俘会玲,王晋元,等.用 KMnO₄ 调质钙基吸收剂从燃煤烟气同时脱硫脱硝[J].化工学报,2007,58(7):1810-1815.

[13] Gao Xiang,Luo hongyang,Liu Mi. Desulfurization characteristic of calcium-based sorbent during activation process[J]. Journal of Chemical Engineering of Japan,2001,34(11):1114-1119.

[14] 何宏舟. CFB 锅炉洁净燃烧福建无烟煤的理论 with 试验研究[D].杭州:浙江大学,2005.

[15] Zhao Yi,Xu Peiyao,Wang Lidong. Simultaneous removal of SO₂ and NO by highly reactiveabsorbent containing calcium hypochlorite[J]. Environmental Progress,2008(27):460-468.

[16] 韩斌杰.复合钙基吸收剂脱除硫硝汞烟气污染物试验研究[D].杭州:浙江大学,2012.