

活性矾土与烟气污染物的脱除

汉春利, 张 军, 刘坤磊, 徐益谦

(东南大学热能工程研究所, 江苏南京 210096)

摘 要: 综述了活性矾土对碱金属、 SO_x 和 NO_x 的脱除技术的研究成果, 为活性矾土的进一步研究提供了有价值的资料。

关 键 词: 活性矾土; 碱金属;

SO_x ; NO_x

中图分类号: X511; TM661.3

文献标识码: A

1 引言

煤炭是世界主要能源之一, 90 年代初期, 煤炭占世界总能源消费 28%, 在我国占 76% 左右。但是煤炭利用会造成对环境的污染, 而煤燃烧中 SO_x 和 NO_x 的排放引起的危害最为严重。从 70 年代开始, 兴起了洁净煤技术研究和开发, 燃煤联合循环发电技术是洁净煤燃烧技术的重要方面^[1], 增压流化床燃烧联合循环 (PFBC-CC) 是其中最具代表性的技术之一, 而在该项技术中, 烟机叶片的积灰和腐蚀一直是影响其发展的关键问题之一。研究表明, 烟机叶片的积灰和腐蚀与碱金属有关, 为使烟机腐蚀速度在允许范围内, 烟机入口气态碱金属含量要求在 0.024 mg/kg 以下, 但作为炉头的增压流化床烟气中其含量在 0.1 ~ 10 mg/kg^[2], 远远高于其允许值, 设法使碱金

属含量降低到烟机允许的范围内已成为 PFBC 技术进一步发展所必须解决的课题。近年的研究发现, 活性矾土对碱金属的脱除有显著的效果, 而它与其它添加剂的配合也有力地促进了 SO_x 、 NO_x 的脱除, 因而合理地应用活性矾土这种优良的添加剂将可以实现三种污染物的综合脱除。

2 活性矾土与碱金属的脱除

许多学者都作过活性矾土对碱金属的吸收脱除实验^[3~4], 本文作者也在以前文献中对此作过总结^[5]。尽管由于实验条件的不同, 得到的吸收效果并不完全一致, 但总的来说, 都取得了显著的效果, 有的甚至高达 98% ~ 99.9%^[3]。活性矾土吸收碱金属的一大特点是具有可逆性, 通过水洗可以恢复绝大部分活性, 如吸收了氯化钠的活性矾土通过水吸可以恢复 90% 的活

性, 表明活性矾土对碱金属的吸收在很大程度上是由于物理吸附造成的, 活性矾土的比表面积为

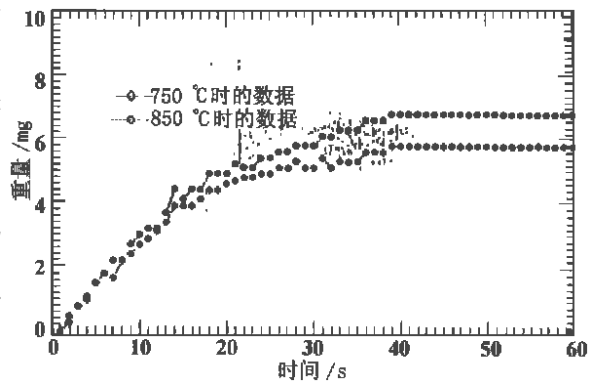


图 1 活性矾土实验数据

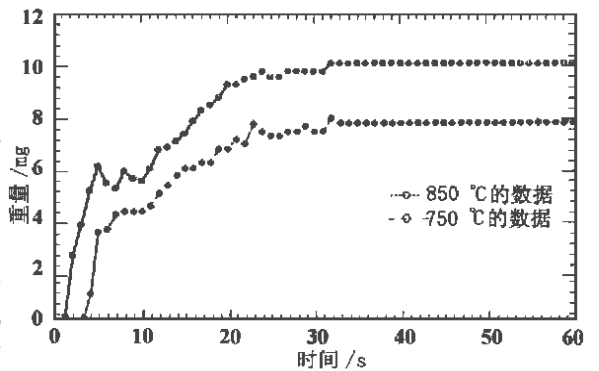


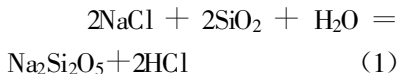
图 2 二氧化硅实验数据

150 m^2/g 比孔容积为 0.25 cm^3/g ^[6], 这种高的比表面积和比孔容积为其对碱金属的物理吸附提供了基础。注意到活性矾土的化学成分中有 10% 左右的二氧化硅, 因而活性矾土仍有可能与碱金属间存在如下的化学反应:

收稿日期: 2000-07-06; 修订日期: 2000-10-19

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(59606008); 国家重点基础研究专项经费资助项目(G1999022209)

作者简介: 汉春利(1975), 男, 山东济南人, 东南大学博士研究生。



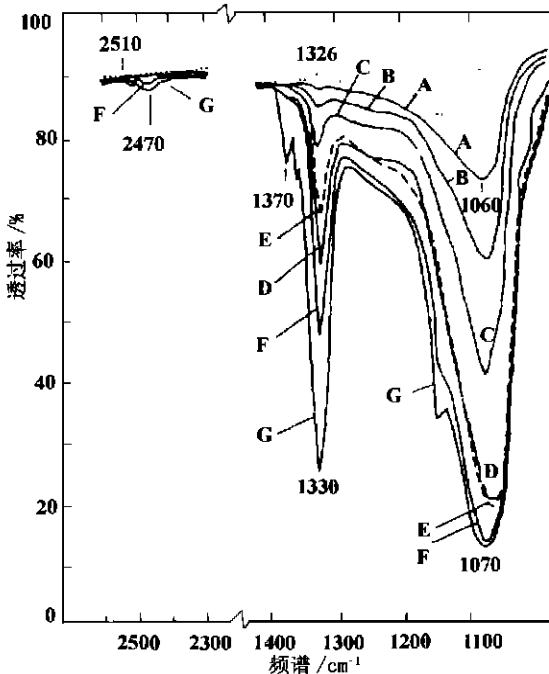
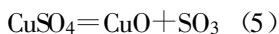
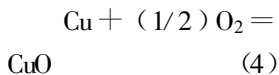
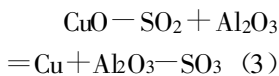
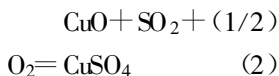
该反应是一个可逆反应，反应进行的程度与氯化钠的浓度密切相关。本文作者也进行了活性矾土脱除碱金属的研究，得到了活性矾土和二氧化硅在氯化钠气氛下的热重变化曲线⁷，如图 1、2 所示。从热重曲线上分析，尽管活性矾土中有一些二氧化硅，但活性矾土对氯化钠的吸收主要还是物理吸附造成的。

3 活性矾土与 SO_x 控制

活性矾土的主要成份是氧化铝，因而可以与二氧化硫和三氧化硫进行反应。由于二氧化硫与三氧化硫之间性能的差别，活性矾土与它们之间的反应有着不同的特点。Chang¹⁸ 用红外光谱仪测定了室温二氧化硫气氛下活性矾土的光谱特性(见图 3)。可以看出，活性矾土在吸收二氧化硫后出现两个波峰，1 070 cm⁻¹和 1 330 cm⁻¹。随二氧化硅浓度增加波峰更加突出。通过类似的不同温度下的解吸实验，Chang 得出，1 070 cm⁻¹对应的物质在吸收初期形成，且与活性矾土结合更紧密，在 600 °C 才得以解吸。1 330 cm⁻¹对应的物质与活性矾土结合不紧密，在 100 °C 时就可以全部解吸。另外一个重要现象是室温下就存在 1 330 cm⁻¹对应物向 1 070 cm⁻¹对应物的转化。Chang 认为 1 070 cm⁻¹对应物应是亚硫酸盐，而 1 330 cm⁻¹对应物可能是二氧化硫与活性矾土形成的过渡态物质，其可进一步向亚硫酸盐转化。Chang 接着作了不同温度下活性矾土对二氧化硫和氧气混合气体的吸收实验(如图 4)。结果显示，400 °C 之前，氧

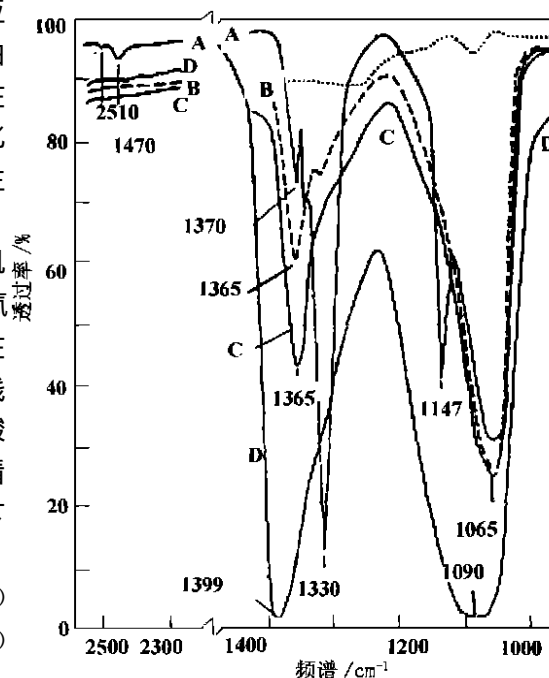
气浓度并没有影响二氧化硫的吸收，400 °C 以后，波峰曲线出现变化。在 500 °C 加热 10 h，出现两个显著的波峰(1 400 cm⁻¹和 1 100 cm⁻¹)。通过不同温度下的解吸实验可以看到两波峰只有在 800 °C 才可以消失。另外通过活性矾土对三氧化硫和硫酸铝的吸收实验，Chang 发现所得波形与图 3 非常相似，因而他认为在 500 °C 左右，活性矾土首先促进了二氧化硫和氧气生成三氧化硫，进而三氧化硫又与氧化铝生成了硫酸铝。值得注意的是，这时并没有观察到亚硫酸盐对应的特征曲线的出现，这意味着在氧化条件下，二氧化硫、氧气与活性矾土主要生成的是硫酸盐。

Yoo¹⁹ 作了活性矾土和 8% 氧化铜对二氧化硫的吸收实验。在 500 °C 时，用 X-射线衍射仪检测到了硫酸铝。根据 Centi¹⁰ 的看法，硫酸铝的形成按下列方程式进行：



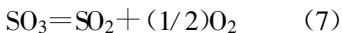
(A) 0.3 cm³/g SO₂ 时; (B) 0.6 cm³/g SO₂ 时; (C) 1.2 cm³/g SO₂ 时; (D) 2.2 cm³/g SO₂ 时; (E) 停止通 SO₂ 并稳定 2 h 后; (F) 4 cm³/g SO₂ 时; (G) 8 cm³/g SO₂ 时。

图 3 活性矾土吸收 SO₂ 的红外光谱特性



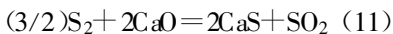
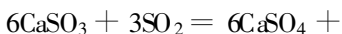
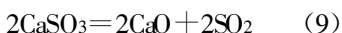
(A) 25 °C 起始时; (B) 400 °C 1 h 后; (C) 400 °C 3 h 后; (D) 500 °C 10 h 后。

图 4 7Torr SO₂ 与 7Torr O₂ 气氛下活性矾土的红外光谱特性(1Torr=1.329×10⁹ Pa)



当氧化铜含量较少时,主要发生式(3)和式(4)所示的反应。而随氧化铜含量的增加,式(2)、式(5)和式(6)所示反应得以进行,这时才会出现硫酸铝。而 Strohmeier^[11] 提出,当氧化铜含量较少时其主要与活性矾土形成一种共晶体,二氧化硫与这种共晶体间的结合力比与氧化铜间的要大,因而只有在更高的温度下才会释放出三氧化硫。而随氧化铜含量的增加,单独的氧化铜将增加,析出三氧化硫的温度也随之降低,进而在更低的温度下形成硫酸铝。Yoo^[9] 认为单独的活性矾土在 450 °C~600 °C 不会形成硫酸铝,而 Chang^[8] 在 500 °C 测到了硫酸铝的存在,这种不一致可能与实验时间有关,因为 Chang 发现二氧化硫在 500 °C 氧化气氛下加热 10 h 才测得较明显的硫酸铝对应谱线,而用三氧化硫所作的类似实验则在加热 1 h 之后就测得了硫酸铝的存在。

Li^[12] 研究了活性矾土和氧化钙共同组成的添加剂对二氧化硫的吸收效果,并与单独氧化钙进行了比较。他发现,在 300 °C 时,单独氧化钙与二氧化硫反应除了生成部分硫酸钙外,还有相当的亚硫酸钙。而当活性矾土和氧化钙共同作为添加剂时,主要生成物是硫酸钙。Li 采用了 Allen 和 Heyhurst^[13] 对低温硫酸钙生成机理的解释,后者认为硫酸钙在低温下是由下列反应生成的:



Li 认为活性矾土的存在促进了式(8)的反应速度,反应速率由 $7.76 \times 10^{-6} \exp(-877.3/T) \text{ms}^{-1}$ 变为 $1.75 \times 10^{-5} \exp(-1108.3/T) \text{ms}^{-1}$ 。同时,由于活性矾土的多孔结构使更多的二氧化硫吸附在联合催化剂周围,提高了二氧化硫的局部分压,也促进了式(10)的反应,而由于活性矾土存在时主要生成的是硫酸钙,因而推测活性矾土可能对亚硫酸钙向硫酸钙的转化起了促进作用。

4 活性矾土与 NO_x 控制

Hamada^[14] 研究了活性矾土与一些金属化合物联合构成的催化剂在丙烷气氛下对一氧化氮还原性的影响。他按照催化剂制备时浸溶氧化铝的金属盐的种类和催化剂煅烧温度的不同把催化剂简记为 M(A, N, Cl)/Al₂O₃(°C), 其中 M 表示所用金属, A 表示该金属盐由醋酸铵制得, N 表示由硝酸盐制得, Cl 表示由氯化物制得。(°C)为催化剂煅烧温度。表 1 给出了几种不同的金属盐与活性矾土的联合催化效果。

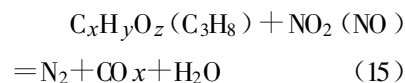
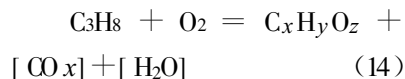
表 1 一氧化氮在活性矾土与金属盐联合催化剂下的还原效果

反应条件: NO=1 000 mg/kg, C₃H₈=329 mg/kg, O₂=10%, 容积流量=1 cm³/(g·s)

催化剂*	颜色	NO 转化为 N ₂ 的百分率/%	
		300 °C	400 °C
Al ₂ O ₃	白色	2.2	13
Co(N)/Al ₂ O ₃ (500)	黑色	0	0
Co(A)/Al ₂ O ₃ (600)	蓝色	4.2	49
Cu(N)/Al ₂ O ₃ (500)	绿色	14	23
Cu(N)/Al ₂ O ₃ (600)	绿色	7.7	24
Fe(N)/Al ₂ O ₃ (500)	棕色	21	27
Fe(N)/Al ₂ O ₃ (600)	橙色	19	35
Ni(N)/Al ₂ O ₃ (600)	绿色	4.5	31
Mn(N)/Al ₂ O ₃ (600)	棕色	13	13

*. 金属=2%(Co, Cu, Fe, Ni, Mn)

Hamada 认为,一氧化氮向氮气的转化由下列反应引起:



活性矾土或其与其它金属的组合对一氧化氮具有还原催化效果,而同种金属在构成催化剂时由于其制法不同,性能也存在显著差别,如 Co(N)/Al₂O₃(500)在 400 °C 时一氧化氮向氮气的转化率为 0,而由 Co(A)/Al₂O₃(600)作为催化剂在相同温度下可达到 49% 的转化率。Hamada 还研究了丙烷浓度对一氧化氮转化率的影响,得出丙烷浓度越大,一氧化氮转化率越高,这可能与丙烷气氛大时还原气氛较浓有关。进一步研究发现,一氧化氮的转化对每种催化剂都存在最佳温度,例如,在反应温度 500 °C, C₃H₈ 浓度 1 375 mg/kg, 以 Co(A)/Al₂O₃(600)作催化剂的条件下,有 60% 的一氧化氮还原为氮气,但当反应温度达到 600 °C 时,一氧化氮的转化率降为 18%。此时活性矾土的最佳温度要较 Co(A)/Al₂O₃(600)的高,可达 600 °C,但最佳温度时的转化率要低一些,达 30%。Hamada 还考察了不饱和烯烃等对一氧化氮还原性的影响,指出在浓度相近时,一氧化氮转化率相差不大,但它们的最佳转化温度比丙烷的低一些。

5 结束语

活性矾土对碱金属、SO_x 和 NO_x 浓度的降低有着显著的效果。

果,但对此仍需要进一步的研究,尤其是在流化床燃烧温度下活性矾土对各污染物的作用特点及各污染物之间的相互影响尚不十分清楚。对活性矾土性能的深入研究将为高温烟气各污染物的综合脱除提供重要的帮助。

参考文献:

[1] 章名耀. 增压流化床联合循环发电技术[M]. 南京: 东南大学出版社, 1998.
 [2] PETERSON J R, LUCK V H. Commercial power plant design development for coal fired combined cycle[J]. *Combustion*, 1979, **50**(7): 29-36.
 [3] LEE S H D, JOHNSON I. Removal of gaseous alkali metal compounds from hot flue gas by particulate sorbents[J]. *J Eng Power*, 1980, **102**(4): 397-402.
 [4] CALVERT S, AMIADI P, YUNG S. The A. P. T. dry plate scrubber for alkali vapor control[J]. U. S. Department of energy

contractor's meeting. High temperature, high pressure particulate and alkali control in coal combustion process streams[C]. Morgantown, West Virginia: Lakeview Inn and Country Club, 1981: 421-442.
 [5] 汉春利, 张军, 刘坤磊, 等. PFBC 烟气中碱金属的脱除[J]. *热能动力工程*, 2000, **15**(1): 71-74.
 [6] 向德辉. 固体催化剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 1983.
 [7] 汉春利, 张军, 颜 峥, 等. 固体吸收剂脱除高温烟气中碱金属研究[J]. *燃烧科学与技术*, 2001, **7**(1): 48-51.
 [8] CHANG C C. Infrared studies of SO_x on γ-alumina[J]. *J Catal*, 1978, **53**: 374-385.
 [9] YOO K S, KIM S D, PARK S B. Sulfation of Al₂O₃ in flue gas desulfurization by CuO/γ-Al₂O₃ sorbent[J]. *Ind Eng Chem Res*, 1994, **33**: 1786-1791.
 [10] CENTI G, PASSARINI N, PERATHONER S, *et al.* Combined DeSO_x/DeNO_x reactions on a copper on alumina sorbent-catalyst. I. Mechanism of SO₂ oxidation-

adsorption[J]. *Ind Eng Chem Res*, 1992, **31**: 1947-1955.
 [11] STROHMEIER B R, LEYDEN D E, FIELD R S, *et al.* Surface spectroscopic characterization of Cu/Al₂O₃ catalysts[J]. *J Catal*, 1985, **94**: 541-530.
 [12] LI Y, SADAKATA M. Study of gypsum formation for appropriate dry desulfurization process of flue gas[J]. *Fuel*, 1999, **78**: 1089-1095.
 [13] ALLEN D, HAYHURST A N. Reaction between gaseous sulfur dioxide and solid calcium oxide-mechanism and kinetic[J]. *J Chem Soc Faraday Trans*, 1996, **92**(7): 1227-1238.
 [14] HAMADA H, KINTAICHI Y, SASAKI M, *et al.* Transition metal-promoted silica and alumina catalysts for the selective reduction of nitrogen monoxide with propan[J]. *Applied Catal*, 1991, **75**: L1-L8.

(复 编辑)

用于旅客和货运的高速渡船

据《Diesel & Gas Turbine Worldwide》2000 年 11 月号报道, Tirrenia Navigazione 航运公司有 4 艘单船体 MDV 3000 高速渡船在两条航线上航行。一条是从罗马附近的奇维塔韦基亚到撒丁岛奥尔比亚的 200 km 航线。另一条是从热那亚到奥尔比亚的 345 km 航线。

由 Fincantieri 高速船分部建造, MDV 3000 渡船长 145 m, 宽 22 m。每艘渡船可搭载 1800 个旅客和 450 辆小汽车或运送 30 辆卡车和 100 辆小汽车。

在每艘渡船上的 CODOG (柴燃交替使用联合) 推进系统位于两个相邻的机舱中。每个机舱安放 2 台 MTU 20V 1163 TB73BL 柴油机和 1 台 GE LM2500 燃气轮机。LM2500 燃气轮机通过使转速从 3 590 r/min 减少到 339 r/min 的 Maag HPG 197/C 齿轮传动装置驱动 1 个 KaMeWa 180B 中间加速型喷水推进器。每对柴油机连接到 1 个 Maag 2MG125/CP 双输入、单输出齿轮传动装置, 该齿轮传动装置把转速从柴油机轴的 1 280 r/min 减少到 KaMeWa 180S 驾驶型喷水推进器所要求的 339 r/min。

推进系统的总功率为 70 400 kW, 允许达到 43 节的最大航速。在全负荷下(总载重吨为 800 t), 运行航速减少到 40 节。在用于货运时, 在最大负荷下(总载重吨为 1 200 t), 这些渡船可以用 4 台柴油机加 1 台燃气轮机工作达到 32 节的运行航速, 或只用 1 台柴油机工作达到 22.5 节的运行航速。

整个推进系统的燃料消耗约为 15.5 t/h 馏出油。

每艘渡船上的辅助动力由基于 Deutz TBD620-V8 柴油机的 4 台 1025 kVA 同步发电机组供给。这些 3 280 kW 发电机组以并联方式工作, 并把 450 V、60 Hz 电力供应到船上各种设施。

(思娟 供稿)

活性矾土与烟气污染物的脱除 = **Removal of Pollutants in Flue Gases through the Use of Activated Alumina** [刊, 汉] / HAN Chun-li, ZHANG Jun, YAN Zheng, LIU Kun-lei, XU Yi-qian (Thermal Energy Research Institute under the Southeastern University, Nanjing, China, Post Code: 210096) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2001, 16(4). — 355 ~ 358

A brief account was given of the research results on the technology for removing a variety of pollutants, such as alkali metals, SO_x and NO_x through the use of activated alumina. The valuable information provided may benefit the further probe of the role of the activated alumina as a pollutant-removal agent. **Key words:** activated alumina, alkali, SO_x , NO_x

燃煤电厂飞灰碳含量与 PAHs 有机污染物吸附量之间相关性研究 = **A Study of the Correlation between the Carbon Content in Fly-ash of Coal-fired Power Plants and Adsorption Quantity of PAHs (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons) Organic Pollutants** [刊, 汉] / LIU Hui-yong, XU Xu-chang, YAO Qiang (Thermal Energy Engineering Department, Tsinghua University, Beijing, China, Post Code: 100084), ZHANG Ai-yun (China National University of Geology, Beijing, China, Post Code: 100083) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2001, 16(4). — 359 ~ 362

With five coal-fired power plants serving as objects of study an experimental analysis was conducted of the content of total carbon, elemental carbon and organic carbon in fly ash. On this basis a study has been performed of the correlation of the content of the above items and the adsorption quantity of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in fly ash. Furthermore, also studied was the correlation of PAHs given off by the burned coal and the PAHs in coal located at the furnace front. From the perspective of coal chemistry and coal combustion science discussed and explored was the adsorption reaction mechanism of the PAHs organic pollutants. As a result, proposed was a kind of major mechanism of PAHs formation during the burning of pulverized coal, the so-called adsorption reaction mechanism of unburned carbon particles. It is noted that the carbon in fly ash serves not only as a major adsorption location but also as an important reaction location for PAHs. **Key words:** polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), adsorption and reaction mechanism of unburned carbon particles

洁净燃煤发电系统热力性能计算软件编制 = **Preparation of a Thermodynamic Performance Calculation Software for a Clean Coal-fired Electrical Power Generation System** [刊, 汉] / XIAO Jun, CAI Ning-sheng, CUI Li (Thermal Energy Research Institute under the Southeastern University, Nanjing, China, Post Code: 210096) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2001, 16(4). — 363 ~ 366

Based on the thought of process system engineering and through the use of a modularization model building method the authors have set up a method for mathematical modeling of typical equipment for a clean coal-fired electrical power generation system. Moreover, also established for the above-cited system were the mathematical model base of a typical equipment and function base for the calculation of thermodynamic properties of various working mediums. With the use of a development tool, i. e., Visual Basic program, a software for calculating the thermodynamic performance of a clean coal-fired electrical power generation system has been developed. Featuring a friendly interface, ease of use, configuration flexibility and a high potential for expandability, the proposed software is of high practical value for the type selection, design and optimization analysis of Chinese-made clean coal-fired electrical power generation systems. **Key words:** thermodynamic calculation, modularization, software

废物衍生燃料 (RDF) 加压热解特性及其动力学研究 = **A Study of Pressurized Pyrolysis Characteristics of Refuse Derived Fuels (RDF) and Their Kinetic Parameters** [刊, 汉] / JIN Bao-sheng, DONG Chang-qing, ZHONG Zhao-ping (Thermal Energy Research Institute under the Southeastern University, Nanjing, China, Post Code: 210096) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2001, 16(4). — 367 ~ 370, 374

With the help of a pressure thermogravimetric analyzer a pressurized thermal analytical study was conducted of kitchen refuse and other typical organic components of municipal refuse derived fuels (RDF). The RDF pyrolysis tests were carried out under the ambient condition of high-purity N_2 with a heating rate of 20 K/min and a final temperature of 773 K. Through an analysis of thermogravimetric and differential thermogravimetric curves obtained were the pyrolysis reaction kinetic parameters of several kinds of typical organic components in RDF under pressurized conditions. In addition, also