

活性炭联合脱硫脱硝工艺

罗永刚, 李大骥, 杨亚平

(东南大学热能工程研究所, 江苏南京 210096)

摘要: 介绍了一种联合脱硫脱硝的新工艺, 该工艺可同时脱除 SO_x 、 NO_x 及烟气中有毒物质如水银、二恶英等物质。指出了该工艺的优缺点及发展方向, 对我国治理大气污染有重要的借鉴意义。

关键词: 脱硫; 脱硝; 活性炭

中图分类号: TQ013.1 文献标识码: A

1 前言

煤炭占我国一次能源75%以上, 其中84%的煤炭直接用于燃烧^[1~4]。大量燃煤排放物灰尘、 SO_2 、 NO_x 所引起的温室效应、酸雨和臭氧层破坏等环境污染已成为国内外一致关切的、影响人类生存环境的严重问题。研究各种治理大气污染的技术已成为各国环保工作者最紧迫的使命。

在烟气脱硫技术领域, 脱硫工艺可分为干法(含半干法)和湿法, 其中湿法脱硫工艺如石灰石-石膏法最为成熟。在烟气脱 NO_x 技术领域, 最具有经济效益的降低 NO_x 的措施

是使用燃烧改进的办法, 如低 NO_x 燃烧器和空气分级燃烧法, 可降低 NO_x 排放20%~70%。在燃烧改进不能满足 NO_x 排放标准后, 可使用SCR(选择性催化还原法)及SNCR(选

择性非催化还原法)脱硝法。现在所采用的脱硫、脱硝工艺多数是将烟气先通过脱硝设备, 经处理后再通过电除尘器进行除尘, 然后再将烟气传送到脱硫装置进行脱硫^[3~4]。此方法工艺复杂, 设备投资高, 占地面积大, 在我国广泛应用受到经济能力的制约。

活性炭的孔隙结构丰富, 比表面积大, 吸附性能好。它能够吸附、催化其它物质在其孔隙内的积聚, 保持和碳及其基团反应能力, 且具有稳定的物理化学性能。因此活性炭作为一种脱硫脱硝剂具有非常好的生天条件。

2 活性炭联合脱硫脱硝工艺

如图1所示, 给出活性炭联合脱硫脱硝工艺的全过程, 它主要由吸收、解吸和硫回收三部分组成^[10]。进入吸收塔的烟气温度在 $120\text{ }^\circ\text{C}\sim 160\text{ }^\circ\text{C}$ 之间时具有最高的脱除效率。如图2所示, SO_2 的脱除率可达到98%左右, NO_x 的脱除率在80%左右^[5~8]。吸

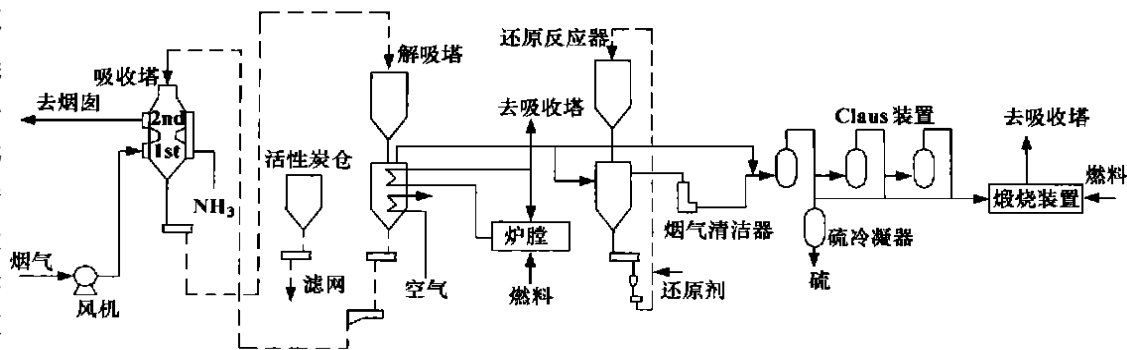


图1 活性炭工艺联合脱除 SO_2/NO_x 装置系统示意图

收塔内由上下两段组成。活性炭在重力的作用下, 从第二段的顶部下降至第一段的底部。烟气由下而

上流过,流经吸收塔的第一段时 SO_2 被脱除,流经第二段时,喷入氨除去 NO_x 。

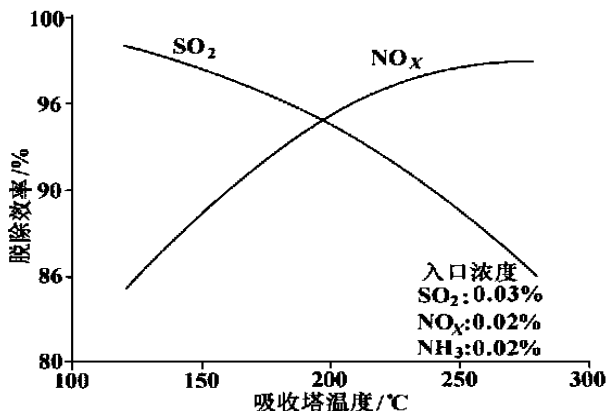


图2 活性炭联合脱 SO_2/NO_x 效率关系图

3 吸收与解吸的反应机理

3.1 活性炭联合脱除 SO_2/NO_x 的反应机理

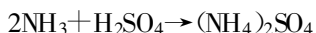
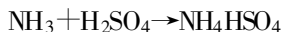
在活性炭的表面 SO_2 被氧化吸收形成硫酸。其反应式:



吸收塔加入氨后,可脱除 NO , 其反应式为:



与此同时在吸收塔内还存在以下的副反应:



SO_2 脱除反应一般优先于 NO_x 的脱除反应。

烟气中 SO_2 浓度较高时活性炭内进行的是 SO_2 脱除反应,相反烟气中 SO_2 浓度较低时, NO_x 脱除反应占主导地位。如图3所示,当入口烟气中 SO_2 浓度较低时, NO_x 脱除效率高。 SO_2 浓度越高,消耗的氨就越多,这就是吸收塔采用两段式的原因^[9,11]。

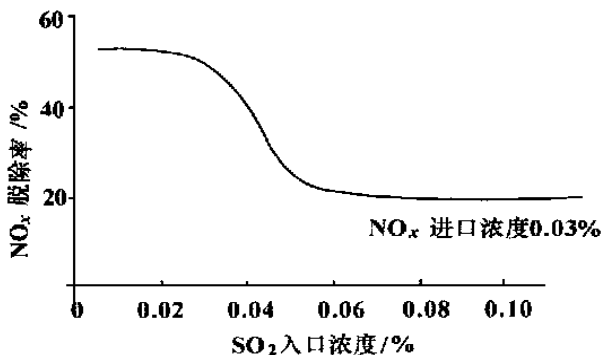
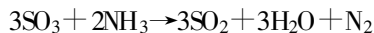
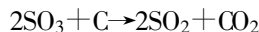
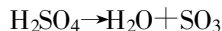


图3 入口 SO_2 浓度和 NO_x 脱除率的关系

3.2 活性炭的解吸反应机理

活性炭吸收 H_2SO_4 、 NH_4HSO_4 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 后,被送至解吸塔,在温度约 400°C 进行加热再生。解吸过程的化学反应如下:



在此过程中, SO_2 从解吸塔中释放出来,通过一定的工艺可转换为元素硫或硫酸。再生过的活性炭直接空气冷却后再循环至吸收塔。

4 已成功的商业示范^[10,5]

最早的用于处理烟气流量为 $30\,000\text{ m}^3/\text{h}$ 燃煤锅炉的联合脱 SO_2/NO_x 装置,于1984年在日本的大牟田(Omuta)开始运行。 SO_2 和 NO_x 脱除率可分别达到 98% 和 80% 左右。活性炭的损失为活性炭流量的 2% 或 8~9 kg/h,电耗量为 $142\text{ kW}\cdot\text{h}/\text{h}$ 。

日本最近已逐渐将该技术用于各种工业装置上,如石油精炼、废液焚化炉、石油化工装置和钢厂的烧结装置。与传统的湿式洗涤工艺相比,活性炭工艺能更有效地脱除 SO_3 及其它有毒物质,降低烟气的温度。

德国于1987年就成功地将活性炭联合脱 SO_2/NO_x 工艺用于 Arzberg 燃煤电厂的5号和7号机组进行脱硫脱硝。机组容量电功率分别为 107 MW ($450\,000\text{ m}^3/\text{h}$) 和 130 MW ($660\,000\text{ m}^3/\text{h}$)。烟气中 SO_2 和 NO_x 的浓度分别为 0.13% 和 0.035%。 SO_2 的脱除率可达 95% 以上, NO_x 的脱除率在 60% 左右。

5 活性炭联合脱硫脱硝工艺的优点及存在的问题

5.1 活性炭工艺的优点

(1) 活性炭工艺可以联合脱除 SO_2 、 NO_x 和粉尘。 SO_2 脱除率可达到 98% 以上, NO_x 的脱除率可超过 80%,同时吸收塔出口烟气粉尘含量 $20\text{ mg}/\text{m}^3$,不需要任何除尘装置即可将烟气排至烟囱。

(2) SO_3 的脱除率可高达 98%。

(3) 脱除碳氢化合物,如二恶英;金属如水银及其它有毒物质。

- (4) 无需工艺水和废水处理。
- (5) 无需烟气再热。
- (6) 产生可出售的副产品如元素硫、硫酸。

5.2 活性炭工艺存在的问题

- (1) 该工艺最大的缺点富集的 SO_x 气体需消耗大量的活性炭。
- (2) 由于吸收塔与解吸塔间长距离的气力输送, 容易造成活性炭的损坏。
- (3) 喷射氨增加了活性炭的粘附力, 造成吸收塔内气流分布的不均匀性。

6 结束语

活性炭是一种具有优异综合吸附性能的含碳物质, 近年来在环保领域越来越多的国家已将活性炭净化作为解决大气、水源污染的主要手段。我国活性炭工业发展迅速, 平均年增长率达 15%, 出口量已超过美国和日本, 居世界首位。目前我国活性炭应用领域主要集中在医药、食品、军工等部门, 在环保方面的应用尚不广泛。因此大力开发和发发展活性炭在环保方面的应用技术具有非常重要的现实意义。

活性炭联合脱硫脱硝工艺是治理烟气中有害物质的一种有效工艺, 可以同时去除 NO_x 、 SO_x 以及烟气中的有毒金属, 并且都具有很高的脱除效率。与传统烟气治理 NO_x 及 SO_x 的工艺相比, 具有投资省, 工艺简单, 占地面积小等特点, 为同时脱硫脱硝开拓了一种新方法、新工艺。

注: 文中 mg/m^3 均为标准立方米。

参考文献:

- [1] 王汉臣. 大气保护与能源利用[M]. 北京: 中国环境科学出版

社 1992.

- [2] 缪应祺. 全球大气污染与工业防毒技术[J]. 江苏工学院学报, 1992, 13(4): 92-96.
- [3] WEILER H. Selective catalytic reduction experience sheds light on SCR O & M issues runmenhoh[J]. **Power**, 1992, 136(9): 25-36.
- [4] 杨立建, 尤一安, 朱法华. 德国施万多夫电厂脱氮、脱硫工艺及工程技术参数[J]. 电力环境保护, 1996, 12(2): 37-40.
- [5] ANDO J. Flue gas cleaning technology of the world[R]. Tokyo, Japan: Coal Mining Research Institute, 1990.
- [6] ANDO J. Coal utilization and environmental protection-recent developments in Japan[R]. Tokyo, Japan: Center for Coal Utilisation, 1991.
- [7] ANDO J, KAPLAN N. Recent developments in SO_2 and NO_x abatement technology in Japan and China[A]. **Proceedings of the first combined flue gas desulfurization and dry SO_2 control symposium** [C]. Palo Alto, CA, USA, Electric Power Research Institute, 1989. 1. 95-1. 112.
- [8] ANDO J, SEDMAN C B. Status of acid rain and SO_2 and NO_x abatement technology in Japan[A]. **Proceedings of the tenth symposium on flue gas desulphurisation** [C]. Palo Alto, CA, USA, Electric Power Research Institute, 1987. 2. 45-2. 66.
- [9] MURAYAMA H. Advance flue gas treatment using activated char process cobined with FBC[A]. **Proceedings of the second combined flue gas desulfurization and dry SO_2 control symposium** [C]. Palo Alto, CA, USA, Electric Power Research Institute, 1991. 3. 195-3. 204.
- [10] ITO Y, FUJIMOTO T, Nagaoka O. Mitsui-BF simultaneous SO_x and NO_x removal system[A]. **Proceedings of the ninth symposium on flue gas desulphurisation** [C]. Palo Alto, CA, USA, Electric Power Research Institute, 1986. 8. 31-8. 43.
- [11] LIN WEIGANG, JAN E, DAM-JOHANSEN KIN, *et al.* Interaction between emissions of sulfur dioxide and nitrogen oxides in fluidized bed combustion[J]. **Fuel**, 1994, 73(7): 1202-1208.

(渠源 编辑)

外国独资大型火电站登陆湄州湾

据《Power》2000年11-12月号报道, 在2001年竣工时, 724 MW 烧煤的湄州湾电站将是在中国的第一个完全由外国拥有的大型电站。电站建造和相关的港口设施的总投资费用为7亿2千5百万美元。

电站现场占地720 343 m^2 , 包括一个卸煤码头、海水进水设备、灰贮留池。两台151 t/h, 540 $^{\circ}C$ 单再热蒸汽锅炉由美国 Foster Wheeler 公司供应, 两台362 MW 汽轮发电机由法国 GEC-Alstom 供应。由美国联合输送机公司制造的两台静电除尘器将减少排放。

建造是在1998年年中开始的。传统的工程方法由 Bechtel 工程师和福建设计研究院的10名工程师组成的交叉文化设计组代替, 从而可保证所有转包人满足工程质量和可靠性标准。

(思娟 供稿)

simulation, power plant system

铸铁锅炉爆破压力的热态试验和理论分析 = **Hot-state Explosion Pressure Test of a Cast-iron Boiler and Its Theoretical Analysis** [刊, 汉] / LIU Wen-tie, HE Yu-rong, LI Zhi-hong (Energy Engineering College under the Harbin Institute of Technology, Harbin, China, Post Code: 150001), BAI Wu-yin (Shijiazhuang Baoshi Electronics Group Co., Shijiazhuang, Hebei Province, China, Post Code: 050061) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2001, 16(4). — 434 ~ 436

On the basis of the test results of a full-scale hot-state explosion test a calculation and analysis was conducted of the explosion pressure of the following: square-box test parts, nodular cast-iron boiler, grey cast-iron boiler and grey cast-iron boiler plates. As a result, obtained were the relevant safety factors recommended for selection. The tests and analysis indicate that the safe and reliable operation of cast-iron boilers can be assured. **Key words:** hot-state explosion test, cast-iron boiler, explosion pressure, safety factor

流化床中焚烧有机废液的热力特性分析 = **Thermodynamic Analysis of the Burning of Organic Waste Liquid in a Fluidized Bed Incinerator** [刊, 汉] / BIE Ru-shan, LI Bing-xi, LIU Wen-tie, LU Hui-lin, YANG Li-dan, ZHOU Ding (Energy Engineering College under the Harbin Institute of Technology, Harbin, China, Post Code: 150001) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2001, 16(4). — 437 ~ 440

With coal serving as an auxiliary fuel heat balance equations were established for the burning of organic waste liquid in the dense-phase zone and rare-phase zone of a fluidized-bed incinerator. By solving for these equations determined were the following: 1. The ratio of waste liquid being incinerated in the dense-phase zone as calculated against the total incinerated quantity; 2. Characteristics curves showing the effect of the incineration temperature in the dense-phase zone, excess air factor at the furnace outlet and the preheating air temperature on the consumption of the auxiliary fuel and the furnace outlet temperature. The results of calculation indicate that with the ratio of the waste liquid incinerated in the dense-phase zone being kept at 70% of the total incinerated quantity the temperature in the dense-phase zone can be roughly maintained at the same level as that at the furnace outlet. Moreover, it is highly desirable to control the dense-phase zone temperature at 850 - 900 °C in order to reduce the consumption of auxiliary fuel and to limit the excess air factor at less than 1.7 in order to maximize the preheating air temperature. The above findings can serve as a theoretical basis for the design and operation of fluidized bed-based waste liquid incinerators. **Key words:** organic waste liquid, fluidized bed, incinerator, auxiliary fuel consumption

WDR 系列 0.35 ~ 1.4MW 电热锅炉及其设计 = **WDR Series 0.35 - 1.4 MW Electric Heating Boilers and Their Design** [刊, 汉] / CAO Xi-gong (Technology Center of Zhengzhou Boiler Works, Zhengzhou, Henan Province, China, Post Code: 450052) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2001, 16(4). — 441 ~ 443

Electric heating boilers enjoy the following merits: no noise, no pollution, advanced technology, simple fabrication, compact construction, safe and high-efficiency operation, etc. A detailed account is given of the structural design and specific features of the WDR series 0.35 - 1.4 MW pressure-bearing electric heating hot-water boilers. **Key words:** electric heating, pressure-bearing hot water boiler, cylindrical body, heating surface, specific features

活性炭联合脱硫脱硝工艺 = **Activated Carbon-based Combined Desulfuration and Denitration Technology** [刊, 汉] / LUO Yong-gang, LI Da-ji, YANG Ya-ping (Research Institute of Thermal Energy Engineering under the Southeastern University, Nanjing, China, Post Code: 210096) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2001, 16(4). — 444 ~ 446

Described is a kind of new technology featuring combined desulfuration and denitration. With the use of this technology it is possible to remove such a variety of items as SO_x , NO_x and poisonous matter in flue gas like mercury, dioxin, etc. The merits, demerits and the development trend of the above-cited technology have also been presented. The information provided may serve as major reference data for the treatment of air pollution in China. **Key words:** desulfuration, denitration, activated carbon

火力抽水—蓄能发电 = **Thermal Power and Pumped Storage-based Electric Power Generation** [刊, 汉] / SHENG Jian-lun (Computer Department, Qingdao Architectural Engineering Institute, Qingdao, Shandong Province, China,