

Experimental Research on Combined Removal of SO₂/NO by Activated Coke

Yinwu Xiong^{1,2}, Daming Liang^{1,2}, Zhongchao Sun^{1,2}, Xiang Fu^{1,2}, Weiguo Dong^{1,2}

¹Beijing Research Institute of Coal Chemistry, China Coal Research Institute, Beijing, China

²State Key Laboratory of Coal Mining and Environment Protection(China Coal Research Institute), Beijing, China

Email: xyw.idey@163.com

Abstract: The experiment of combined removal of SO₂/NO by activated coke that prepared with anthracite was carried out on fixed bed. The instantaneous removal efficiency and the average removal efficiency of sample was used to evaluate. The results show that different NH₃/NO molar ratios have more influence on denitration efficiency which increases with the increase of NH₃/NO molar ratio, and the increasing trend of denitration efficiency becomes slower as NH₃/NO molar ratio is above of 1.2. Gas space velocity has great influence on desulfurization and denitration. The higher space velocity, the lower removal efficiency. According to three factor and three level orthogonal test, the factor with the greatest impact on the removal efficiency is space velocity, followed by adsorption reaction temperature and NH₃/NO molar ratio. Through analysis of experiment results and industrial application, the optimum conditions are obtained as follows: reaction temperature, 125°C; space velocity, 400h⁻¹; NH₃/NO molar ratio, 1.2.

Keywords: activated coke; desulfurization; denitration; flue gas; removal efficiency

活性焦联合脱硫脱硝实验研究

熊银伍^{1,2}, 梁大明^{1,2}, 孙仲超^{1,2}, 傅翔^{1,2}, 董卫果^{1,2}

¹煤炭科学研究总院北京煤化工研究分院, 北京, 中国, 100013

²煤炭资源开采与环境保护国家重点实验室(煤炭科学研究总院), 北京, 中国, 100013

Email: xyw.idey@163.com

摘要: 选取一种无烟煤制备的活性焦在固定床上进行联合脱硫脱硝实验, 分别采用瞬时脱除效率与平均脱除效率对样品及工艺进行评价。研究发现, 不同 NH₃/NO 比对脱硝效率影响较大, 随着 NH₃/NO 比升高, 脱硝效率升高, 当 NH₃/NO 比超过 1.2 后, 脱硝效率增加趋势变缓; 气体空速对脱硫脱硝影响也较大, 空速越高, 脱除效率越低; 通过空速、吸附反应温度、NH₃/NO 比三个因素的正交实验发现, 空速影响最大, 其次是温度, 最后是 NH₃/NO 比, 并根据实验结果与实际工业应用分析得到最佳因素组合为温度 125°C、空速 400h⁻¹、NH₃/NO 比 1.2。

关键词: 活性焦; 脱硫; 脱硝; 烟气; 脱除效率

1 引言

我国 60% 以上的燃煤被火电站和燃煤工业锅炉消耗, 同时我国也是世界上少数几个以煤炭为主要能源的国家之一。据统计, 我国排放的大气污染物中 90% 的 SO₂、67% 的 NO_x 和 70% 的烟尘量均来自于煤炭燃烧。燃煤烟气中的 SO₂ 和 NO_x 是我国大气污染的主要原因, 易形成酸雨与化学烟雾、破坏臭氧层, 给环境

带来极大的危害。

随着近年来环保要求的提高, 对兼具实用性和经济性的可同时控制 SO₂ 和 NO_x 排放技术的需求越来越紧迫。相对于目前应用广泛的单独脱硫、脱硝技术, SO₂ 和 NO_x 联合脱除技术在经济性、资源利用效率方面具有优势。活性焦具有原料易得、价格低廉、耐磨及耐压性能好和着火点高等特点, 德、日等国从 20 世纪 60 年代起就开始研究开发活性焦(炭)干法烟气脱硫技术, 并在 80 年代末得到工业化应用^[1-3]。我国烟气治理的重点开始是脱硫, 近年来逐渐开展了烟气

资助信息: 国家高技术研究发展计划(863)(2008AA05Z301)资助项目、国家重点基础研究计划(973)(2006CB200302)资助项目、中科院所技术开发研究专项资金(2010EG122185)资助项目

中 NO_x 脱除技术的研究和应用，特别是对 SO₂ 和 NO_x 联合脱除技术的研究尤为重视^[4-7]。

活性焦联合脱硫脱硝工艺如图 1 所示。烟气先经脱硫，然后脱硝，而活性焦则先脱硝，再脱硫；其中脱硫后的烟气与 NH₃ 混合后进入脱硝反应器脱硝。具体实现方式为：在一个移动床中分为上下两部分，床层内活性焦的移动方向与烟气流动方向交叉，体现为烟气从下部进入，活性焦从顶部进入，下部脱硫，上部脱硝，下部脱硫后的活性焦去再生反应器再生，然后返回上部入料口，完成整个循环过程。

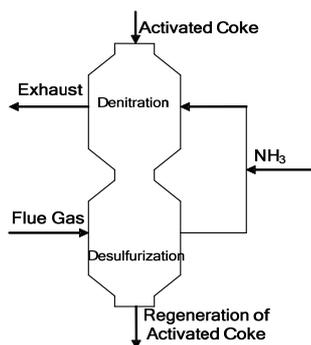


Figure 1. Flow chart of combined SO₂/NO removal
图 1. 联合脱硫脱硝工艺流程图

本文选取一种无烟煤制备的活性焦在二套串联的固定床反应器上模拟联合脱硫脱硝过程，进行工艺实验研究，考察不同工艺条件对活性焦联合脱硫脱硝的影响。

2 实验部分

2.1 实验装置与流程

联合脱硫脱硝实验装置流程如图 2 所示，整套装置分为 3 部分：配气系统、吸附反应系统和检测系统。配气系统模拟烟气各组分，由高压钢瓶提供原料气，主要包括 N₂、O₂、CO₂、SO₂、NO 及 NH₃，水蒸汽是由水泵将蒸馏水送入水蒸汽发生器汽化产生。吸附反应系统由两个反应器组成，其中一个反应器脱硫时，另一个反应器脱硝，温度采用程序升温控制仪进行精确控制，通过阀门的切换可以控制气体的流向。检测系统为红外线气体分析检测仪，型号为 QGS-08B，气体进入检测仪器前需进行除水和滤尘等预处理。

实验流程：模拟烟气在水蒸汽发生器中混合均匀后进入脱硫反应器，烟气中的 SO₂ 经过活性焦床层时

被吸附下来，部分被吸附的 SO₂ 与烟气中的 O₂ 和 H₂O 发生化学反应生成 H₂SO₄^[8,9]，之后在装置顶部配入少量 NH₃ 与脱硫后的烟气混合进入脱硝反应器，使 NO 与 NH₃ 发生选择性催化还原反应 (Selective Catalytic Reduction, SCR) 而被脱除^[10,11]。由于 NH₃ 易与 H₂SO₄ 反应，因此必须控制脱硫后烟气中的 SO₂ 含量，脱硫反应器初期出口 SO₂ 浓度很低或者为零，随着吸附反应的进行，脱硫反应器出口的 SO₂ 浓度会逐渐升高，进入脱硝反应器后与 NO 争抢 NH₃，从而影响脱硝效率，所以在脱硫反应器出口处监测与控制 SO₂ 浓度，其它尾气成分在通过脱硝反应器后进行在线分析检测。下次实验时改变气体流向，可使脱硝后的样品继续脱硫，脱硫后的样品更换为新鲜活性焦进行脱硝。

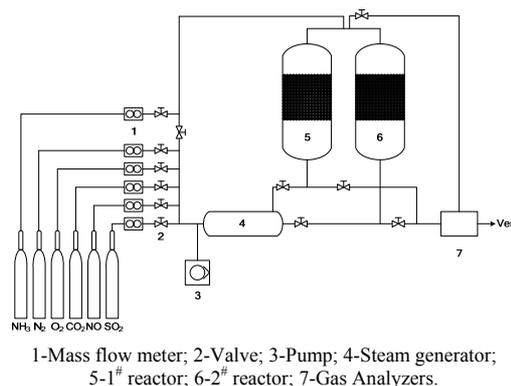


Figure 2. Experimental apparatus of combined SO₂/NO removal
图 2. 联合脱硫脱硝实验装置流程图

2.2 实验样品与实验条件

选取无烟煤为原料生产的 $\Phi 9\text{mm}$ 柱状活性焦 (商用) 作为实验样品，对样品的进行分析，结果如表 1。

Table 1. Sample analysis

表 1. 样品分析结果

名称	碘值 /(mg/g)	堆比重 /(g/L)	耐压强度 /N	灰分 /%	比表面积 /(m ² /g)
活性焦	458	737	452	12.2	355

为了考察样品的微观结构，对样品进行扫描电镜 (Scanning Electron Microscope, SEM) 分析，下图 3 是放大 2000 倍与 5000 倍的 SEM 照片。从图中可以看出，活性焦内部孔隙丰富，具有大量的棱角结构，微孔发达，可为 SO₂ 与 NO 的吸附或反应提供有利的场所。

实验采用模拟烟气组分，气体体积浓度分别为 10% CO₂、6% O₂、10% H₂O、2050ppm SO₂、780ppm NO，以 N₂ 为平衡气。脱硫反应器实验用料为前一个脱硝实验所用，脱硝反应器用料为新鲜活性焦，单个反应器装料量约为 6.2kg。

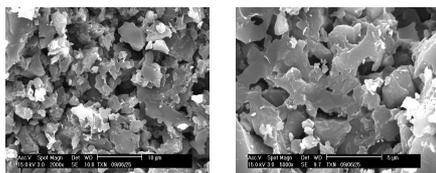


Figure 3. SEM photographs of Sample
图 3. 样品 SEM 照片

2.3 评价方法

实验结果采用瞬时脱除效率与一段时间内的平均脱除效率进行评价。

瞬时脱除效率计算公式如下：

$$\eta = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \% \quad (1)$$

其中 η 为瞬时脱除效率，%； C_0 为气体进口浓度，ppm； C 为气体出口浓度，ppm。

一段时间内的平均脱除效率计算公式如下：

$$\bar{\eta} = \frac{\int_0^t \eta dt}{t} \quad (2)$$

其中 $\bar{\eta}$ 为平均脱除效率，%； t 为吸附反应时间，min。

根据公式(1)和(2)，则分别有 η_{NO} 表示 NO 的瞬时脱除效率， $\bar{\eta}_{NO}$ 表示 NO 平均脱除效率； η_{SO_2} 表示 SO₂ 瞬时脱除效率， $\bar{\eta}_{SO_2}$ 表示 SO₂ 平均脱除效率。

3 结果与讨论

3.1 不同 NH₃/NO 比对脱硝的影响

实验时采用上述流程的其中一个反应器进行脱硝实验，另一个反应器内无样品。实验气体空速为 500h⁻¹，实验温度为 150℃。采用了 5 个不同 NH₃/NO 比进行脱硝实验，分别为 0.9、1.0、1.1、1.2、1.5。脱硝效率取活性焦达到稳定出口浓度的瞬时脱硝效率进行评价。结果如图 4 所示。

由图可以看出，通入不同 NH₃ 浓度后，NO 脱除率随着 NH₃/NO 比的提高而提高，可见 NH₃ 大大促进

了 NO 在活性焦上的脱除效率。当 NH₃/NO 比达到 1.2 之后，脱硝效率上升幅度变缓。部分研究者认为，NO 在有 NH₃ 的条件下，NH₃ 先吸附在活性焦表面，形成吸附态的 NH₃，然后再与气态的 NO 发生 SCR 反应^[12-14]。当 NH₃ 大量过量时，NH₃ 会占据活性焦孔隙内大量空间，减少气态 NO 分子与吸附态的 NH₃ 碰撞几率，此时即使 NH₃ 大量过量也不会极大增加脱硝效率。

通过本实验可验证在 NH₃ 存在条件下，活性焦脱除 NO 为选择性催化还原反应，即在反应过程中，NH₃ 可以选择地和 NO 反应生成 N₂ 和 H₂O。化学反应方程式如下：

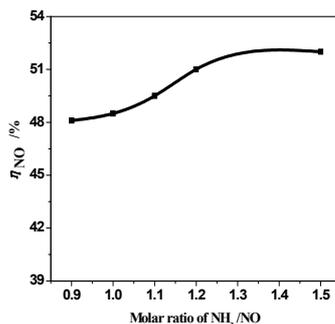
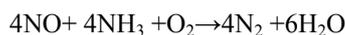


Figure 4. Effect of NO removal at different NH₃/NO molar ratio
图 4. 不同 NH₃/NO 比对 NO 脱除的影响

3.2 不同气体空速对联合脱硫脱硝效率的影响

实验采用 NH₃/NO 比为 1.2，分别考察了 5 个不同气体空速下的脱硫脱硝效率变化趋势，分别为 300h⁻¹、350h⁻¹、400h⁻¹、450h⁻¹ 和 500h⁻¹。吸附反应温度 125℃。

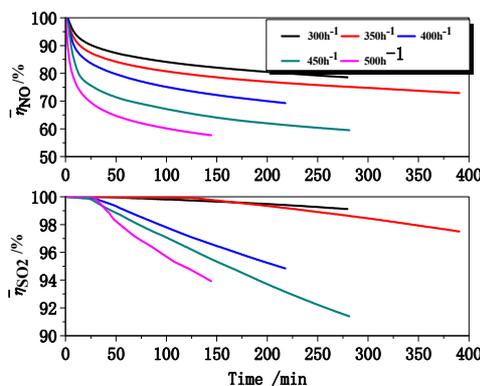


Figure 5. The Trend of desulfurization and denitration efficiency with different space velocity
图 5. 不同空速下脱硫脱硝效率变化趋势

分别取吸附反应达到 2h 时的瞬时脱除效率与平均脱除效率进行对比, 结果如下图 6 所示。

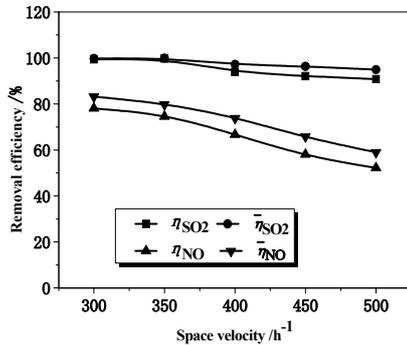


Figure 6. Comparison of desulfurization and denitration efficiency with different space velocity

图 6. 不同空速下脱硫脱硝效率对比

吸附反应 2h 以内, 瞬时脱硫效率大于 90%, 平均脱硫效率高达 95%。而脱硝效率波动较大, 500h⁻¹ 时, 脱硝瞬时效率为 52.19%, 当空速降为 400h⁻¹ 时, 脱硝效率升高到 66.68%, 350h⁻¹ 时升高到 74.54%, 而 300h⁻¹ 时脱硝效率高达 78.07%。从脱硝的平均效率来看, 400h⁻¹ 时脱硝平均效率大于 70% 以上, 达到 73.82%, 此时脱硫平均效率为 97.23%, 由此可以看出, 在实际工业应用中, 当联合脱硫脱硝的空速为 400h⁻¹ 时, 可以满足脱硫效率 ≥ 95%, 脱硝效率 ≥ 70% 的工业应用要求。

3.3 联合脱硫脱硝工艺条件正交实验

通过正交实验考察不同工艺条件对联合脱硫脱硝效率影响, 选出最优工艺条件, 考察的工艺条件为气体空速、吸附反应温度以及 NH₃/NO 比, 采用 3 个水平进行 L₉(3⁴) 正交实验, 具体实验条件如表 2 所示。选取 2h 时的平均脱除效率作为评价指标。

Table 2. Factors of orthogonal test

表 2. 正交实验因素表

水平	温度 (A)/°C	空速 (B)/h ⁻¹	NH ₃ /NO 比 (C)
1	125	300	1
2	150	400	1.2
3	175	500	1.4

正交实验结果如表 3 所示, 对于脱硫或脱硝效率

而言, 因素影响程度为 B>A>C, 由直观分析可知, 最优工艺条件组合为: A₁B₁C₃, 即温度为 125°C, 空速为 300h⁻¹, NH₃/NO 比 1.4 时可以达到最高联合脱硫脱硝效率, 但是综合考虑实际应用需求, 气体空速需要适当提高, 以增加单位时间内的烟气处理量, 根据实验数据来看, 400h⁻¹ 时, 脱硫效率分别为 98.49%、98.87%、92.94%, 脱硝效率分别为 73.24%、76.36%、53.76%, 即在吸附温度为 125-150°C 之间时, 脱硫效率高于 98%, 而脱硝效率高于 70%, 完全满足工业应用要求; 同时考虑到 NH₃ 浓度过高会产生泄漏现象, 因此适当降低 NH₃/NO 比, 有利于降低 NH₃ 泄漏的风险, 所以 NH₃/NO 比控制在 1.2 左右即可。由以上分析可知活性焦联合脱硫脱硝最佳工艺组合为: 吸附反应温度 125°C、空速 400h⁻¹、NH₃/NO 比 1.2。

Table 3. Results of orthogonal test

表 3. 正交实验结果表

实验序号	A	B	C	$\bar{\eta}_{SO_2}/\%$	$\bar{\eta}_{NO}/\%$
1	1	1	1	99.96	89.45
2	1	2	2	98.49	73.24
3	1	3	3	98.43	56.63
4	2	1	2	99.87	77.55
5	2	2	3	98.87	76.36
6	2	3	1	94.77	49.00
7	3	1	3	99.25	71.30
8	3	2	1	92.94	53.76
9	3	3	2	89.82	42.10
平均脱硫效率 I	98.97	99.70	95.90		
平均脱硫效率 II	97.84	96.77	96.06		
平均脱硫效率 III	94.00	94.34	98.85		
极差	4.97	5.36	2.95		
平均脱硝效率 I	73.11	79.43	64.07		
平均脱硝效率 II	67.64	67.79	64.30		
平均脱硝效率 III	55.72	49.24	68.10		
极差	17.39	30.19	4.03		

4 结论

活性焦联合脱硫脱硝工艺在国内还处于实验室研究阶段, 而国外早已有工业应用。研究其脱除工艺不仅可以加快我国烟气污染物净化技术的发展, 而且也有利于增强我国在该新兴领域的核心技术竞争力。

(1) 通过本实验的研究,发现随着 NH_3/NO 比的增加,脱硝效率增加,当 NH_3/NO 比大于 1.2 之后,脱硝效率增加趋势变缓;

(2) 通过不同空速下联合脱硫脱硝实验研究,发现开发的活性焦联合脱硫脱硝工艺具有工业应用前景,其脱硫效率 $\geq 95\%$,脱硝效率 $\geq 70\%$,完全满足工业应用需求;

(3) 对各种工艺条件下的脱硫脱硝效率进行了对比,发现空速影响最大,其次为吸附反应温度,最后为 NH_3/NO 比,因此根据实验结果,结合工业实际应用进行考虑,选择合适的工艺条件,分析得到最佳工艺组合为:吸附反应温度 125°C 、空速 400h^{-1} 、 NH_3/NO 比 1.2。

致 谢

本论文成果是在国家高技术研究发展计划(863)(2008AA05Z301)、国家重点基础研究计划(973)(2006CB200302)和科研院所技术开发研究专项(2010EG122185)经费资助下完成,在此深表感谢。

References (参考文献)

- [1] Zhai Shangpeng, Liu Jing, Yang Sanke, et al. Flue gas purification technology using activated coke and its application prospects in China[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2006, 26(3), P204-208 (Ch).
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), P204-208.
- [2] Olson David G, 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, P393-405.
- [3] Li Yunpeng, Wang Bin, Fang Yuelan, et al. Activated coke combined desulfuration and denitration technology and its application prospects[J]. Journal of Chemical Industry & Engineering, 2008, 29(6), P38-40 (Ch).
李云鹏, 王彬, 方月兰, 等, 活性焦联合脱硫脱硝技术及工业应用前景[J], 化学工业与工程技术, 2008, 29(6), P38-40.
- [4] Wang Derong, Lin Yanqi, Zhao Wei, et al. Study on the technique of removal of SO_2 and NO_x with carbolec absorber[J]. Environmental Protection Science, 2002, 28(1), P4-6 (Ch).
王德荣, 林彦奇, 赵蔚, 等, 利用焦炭吸附进行燃煤烟气脱硫脱氮技术的研究[J], 环境保护科学, 2002, 28(1), P4-6.
- [5] Tao He, Jin Baosheng, Piao Guilin, et al. Static experiment and technology parameter study of flue gas desulfurization and denitrification by active coke[J]. Journal of Southeast University (Natural Science Edition), 2009, 39(3), P635-640 (Ch).
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(自然科学版), 2009, 39(3), P635-640.
- [6] Li Xiao-yun, Zou Yan, Cai Xiao-feng. Integrated de- SO_x /de- NO_x technology with activated coke and the numerical simulation of cross-flow reactor desulfurization[J]. Huadian Technology, 2008, 30(1), P9-13 (Ch).
李晓芸, 邹炎, 蔡小峰, 活性焦脱硫脱硝一体化技术及其错流式反应器脱硫的数值模拟[J], 华电技术, 2008, 30(1), P9-13.
- [7] Li Lan-ting, Wu Tao, Liang Da-ming, et al. A summary of combined desulfurization, denitration and de-mercury technology using activated coke[J]. Goal Quality and Technology, 2009, (3), P47-49 (Ch).
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), P47-49.
- [8] Maria Teresa Izquierdo, Begona Rubio, Carmen Mayoral et al. Low cost coal-based carbons for combined SO_2 and NO removal from exhaust gas[J]. Fuel, 2003(82), P 147-151.
- [9] Davini P. SO_2 adsorption by activated carbons with various burn-offs obtained from a bituminous coal[J]. Carbon, 2001, 39(9), P1387-1393.
- [10] Manfred Koebel, Madia Giuseppe, Martin Elsener. Selective catalytic reduction of NO and NO_2 at low temperatures[J]. Catalysis Today, 2002, 73, P239-247.
- [11] Isao Mochida, Yozo Korai, Masuaki Shirahama, et al. Removal of SO_x and NO_x over activated carbon fibers[J]. Carbon, 2000, 38(2), P227-239.
- [12] Lietti L, Alemany J L, Forzatti P, et al. Reactivity of $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ catalyst in the selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia[J]. Catal Today, 1996, 28(1-4), P143-148.
- [13] Valdes Solis T, Marban G, Fuertes A B. Kinetics and mechanism of low-temperature SCR of NO_x with NH_3 over vanadium oxide supported on carbon-ceramic cellular monoliths[J]. Ind Eng Chem Res, 2004, 43(10), P2349-2355.
- [14] Koebel M, Elsener M. Selective catalytic reduction of NO over commercial De NO_x catalysts: Experimental determination of kinetic and thermodynamic parameters[J]. Chem Eng Sci, 1998, 53(4), P657-669.