

移动床活性焦烟气脱硫与除尘中试研究

翟尚鹏¹, 刘静¹, 辛昌霞¹, 唐松松¹, 张鹏¹, 肖友国¹, 马正飞²

(1. 上海克硫环保科技股份有限公司, 上海 201203; 2. 南京工业大学吸附分离技术研究所, 南京 210009)

摘要: 采用干法错流移动床活性焦烟气净化工艺, 在烟气处理量 $1\,000\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ 的中试装置上进行了脱硫与除尘的连续试验. 结果表明: 装置操作简单, 运行稳定; 在烟气进口温度 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 、 SO_2 浓度 $3\,232\sim 6\,006\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 、粉尘浓度 $89.3\sim 1\,599.7\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 、试验空速条件下, 该装置可高效脱除烟气中的 SO_2 和烟尘, 净化后烟气含尘浓度低于 $50\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, 满足国家标准《火电厂大气污染物排放标准》(GB13223-2003) 中有关烟尘最高允许排放浓度的最严格的规定. 在本装置中, 吸附饱和的活性焦采用加热再生, 再生过程产生的解吸气中 SO_2 体积分数高达 40.1% , 可有效回收硫资源. 具有良好的经济效益.

关键词: 活性焦; 移动床; 脱硫; 除尘

中图分类号: X701.3 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)05-0850-05

Pilot-Plant Testing for Flue Gas Desulfurization and Dust Removal by Activated Coke

ZHAI Shang-peng¹, LIU Jing¹, XIN Chang-xia¹, TANG Song-song¹, ZHANG Peng¹, XIAO You-guo¹, MA Zheng-fei²

(1. Shanghai Clear Environmental Protection Science and Technology Co. Ltd., Shanghai 201203, China; 2. Institute of Adsorption Separation Technology, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: A developed flue gas desulfurization and dust removal process with a cross-flow moving bed filled with activated coke (AC) was tested on a pilot scale with the gas treatment capacity of $1\,000\text{ mg}\cdot\text{h}^{-1}$. The results show that a easy-operating and stable running pilot-scale testing equipment can be reached, and under the conditions of testing space velocity, the feed gas temperature of $120\text{ }^\circ\text{C}$, SO_2 concentrations of $3\,232\sim 6\,006\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ and dust concentration of $89.3\sim 1\,599.7\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, the high efficiency of flue gas desulfurization and dust removal is reached with the purity of dust less than $50\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$. In the technology, the spent AC was regenerated by heating, and the SO_2 concentration in the desorption gas is about 40.1% , which can be efficiently recovered as a sulfur resource. Favorable economy benefit can be reached by using the process.

Key words: activated coke; moving bed; desulfurization; dust removal

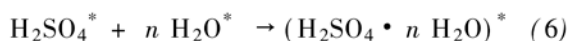
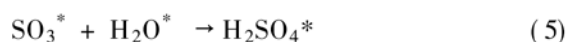
烟气脱硫是当前环保的重要课题之一. 目前普遍采用钙系脱硫剂脱硫的湿法或半干法工艺, 但仍存在二次污染、成本高等缺陷. 活性焦干法烟气脱硫技术具有脱硫效果高, 无二次污染, 可同时脱除多种污染物(NO_x 、烟尘粒子、汞等重金属、二噁英等)和可回收硫资源等优点而广受关注.

移动床活性焦干法烟气脱硫技术在德国和日本已建成 4 套工业示范装置和 8 套工业化脱硫脱氮装置, 最大烟气处理量达到 $165\text{ 万 m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ [1~3]. 上世纪 90 年代我国已经掌握烟气脱硫专用活性焦的生产技术, 但工业化装置目前还没有问世. 因此, 开发具有自主知识产权的活性焦干法脱硫装置, 控制二氧化硫和烟尘排放、回收硫资源, 具有重要意义.

1 活性焦脱硫及再生原理

活性焦是以煤炭为原料生产的 1 种新型吸附材料, 活性焦脱硫是基于 SO_2 在焦表面的吸附和催化

氧化. 在氧气和水蒸气存在的前提下, 活性焦表面的某些含氧络合物基团是二氧化硫吸附及催化氧化的活性中心, 而其发达的比表面积和丰富的孔结构有利于分子传递^[4]. 目前, 普遍采纳如下脱硫机理^[5~7]:



式中, * 表示吸附态.

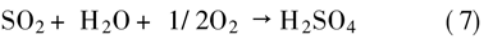
其中(1)~(3)式为吸附过程, (4)式为催化氧化

收稿日期: 2005-03-18; 修订日期: 2005-05-09

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2001AA527020)

作者简介: 翟尚鹏(1975~), 男, 硕士, 工程师, 主要研究方向为废气治理和资源化利用.

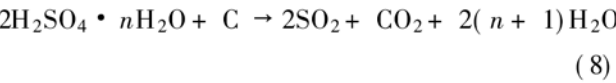
过程, (5)、(6) 式为水合、稀释过程. 总反应式可表示为:



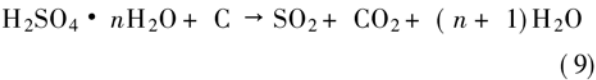
张守玉等研究表明^[8], H₂O 在活性焦脱硫过程中并不单单地起着水合 SO₃ 和稀释硫酸的作用, 更重要的是其提供了反应历程所需的质子, 同时赋予 SO₂ 还原性.

吸附饱和的活性焦采用加热再生. 高温下, 活性焦表面的稀硫酸与活性焦发生如下化学反应, 释放出 SO₂.

主反应:



副反应:



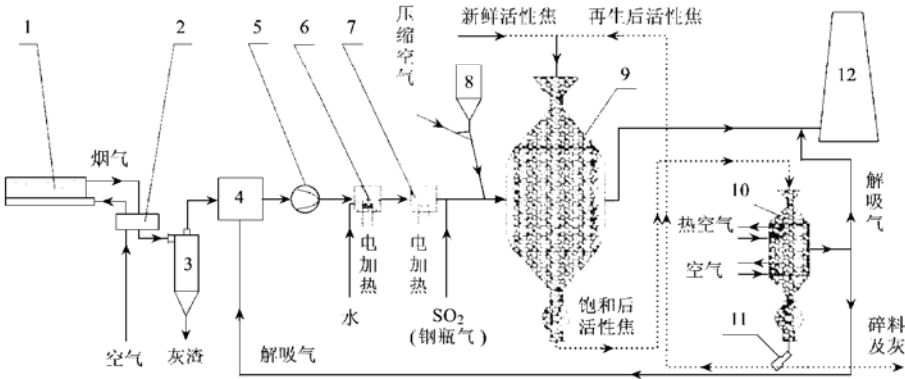
再生解吸气中二氧化硫体积分数达到 30% ~ 50% (干基), 可用于生产硫酸或单质硫等.

2 中试试验装置

图 1 为烟气处理量为 1 000 m³·h⁻¹ 的活性焦烟气脱硫与除尘中试装置工艺流程. 该装置主要由烟气发生系统、吸附系统和解吸系统组成.

2.1 烟气发生系统

1t 链条式燃煤锅炉每 h 约产生 1 000 m³ 烟气, 经空气预热器降温、旋风除尘器除尘后进入混气室.



1. 1t 链条式燃煤锅炉 2. 空气预热器 3. 旋风除尘器 4. 混气室 5. 引风机
6. 浅水盘控湿器 7. 烟气加热器 8. 灰斗 9. 吸附塔 10. 解吸塔 11. 滚桶筛 12. 烟囱

图 1 错流移动床中试装置工艺流程

Fig. 1 Schematic process flow diagram of the pilot-plant testing

烟气在混气室内与解吸塔解吸出的含高浓度 SO₂ 的气体混合, 提高烟气中 SO₂ 浓度. 之后由引风机抽出, 经过浅水盘控湿器增湿、烟气加热器加热后送入吸附塔. 必要时还可根据实验要求, 向进入吸附塔前的烟气中添加 SO₂ (市售液态二氧化硫) 和电厂粉尘, 进一步调节烟气成分. 控制进入吸附塔的烟气各项主要参数如表 1 所示.

表 1 脱硫前烟气主要参数¹⁾

Table 1 Main parameters of feed gas

温度/℃	静压/Pa	流量/m ³ ·h ⁻¹	含湿量/%
120±10	±2 000	1 000±100	> 4

1) SO₂ 浓度和烟尘浓度根据实验要求调节, 必要时由外部加入

2.2 吸附系统

吸附系统由吸附塔、星型下料器和加料提升机组成. 吸附塔结构为错流移动床, 烟气流通截面为矩

形. 活性焦由顶部加入, 靠重力自上向下缓慢下移, 同时, 烟气由活性焦层的一侧连续错流穿过焦层. 烟气与活性焦接触时, 烟气中的 SO₂ 被活性焦吸附脱除. 含尘气体通过该床层时, 活性焦床层相当于一台颗粒过滤器, 其过滤作用能除去大部分烟尘.

活性焦是 1 种燃点和机械强度 (耐压、耐磨损、耐冲击) 比活性炭高、比表面积比活性炭小的炭质吸附材料. 用于移动床工艺, 经济效益更好. 本试验所用活性焦为南京电力自动化设备总厂与北京煤炭科学研究院自主开发的脱硫专用活性焦. 其吸附性能及物理性能见表 2. 由表 2 可见, 试验所用活性焦具有良好的脱硫性能和机械强度.

2.3 解吸系统

解吸系统包含解吸塔、星型下料器和换热系统. 解吸塔结构为列管式换热器, 换热面积为 0. 125~

表 2 活性焦的吸附性能和物理性能

Table 2 Characteristics of AC

碘值 /mg·g ⁻¹	比表面积 /m ² ·g ⁻¹	SO ₂ 吸附量 /mg·g ⁻¹	堆比重 /g·mL ⁻¹	强度/%
400~ 500	200~ 350	40~ 180	0.6~ 0.7	99.0

0.5m²·(kg·h)⁻¹. 吸附饱和的活性焦采用机械方式加入解吸塔, 活性焦靠重力向下移动的过程中与热空气换热, 被加热至 300~ 600℃, 解吸出活性焦微孔中的 SO₂. 解吸后的活性焦经空气冷却后由解吸塔底部排出. 解吸再生的活性焦采用滚筒筛筛除碎料及灰后送至吸附塔循环使用. 筛出的碎料及灰作

为燃料送至炉膛与煤掺烧.

考虑到中试装置活性焦再生时产生的解吸气气量较少, 且 SO₂ 回收工艺已很成熟(如硫酸工艺), 故中试试验未考虑硫资源回收问题. 解吸塔抽出的解吸气一部分返回烟气系统循环利用, 富余部分由烟囱排空.

3 装置运行情况

中试装置连续运行了 250h 以上, 其间活性焦循环量 20~ 80kg·h⁻¹, 进气平均温度 120℃, 维持空速基本稳定. 吸附塔工艺参数随时间变化见图 2, 进出吸附塔烟气 SO₂ 浓度和脱硫效率见图 3.

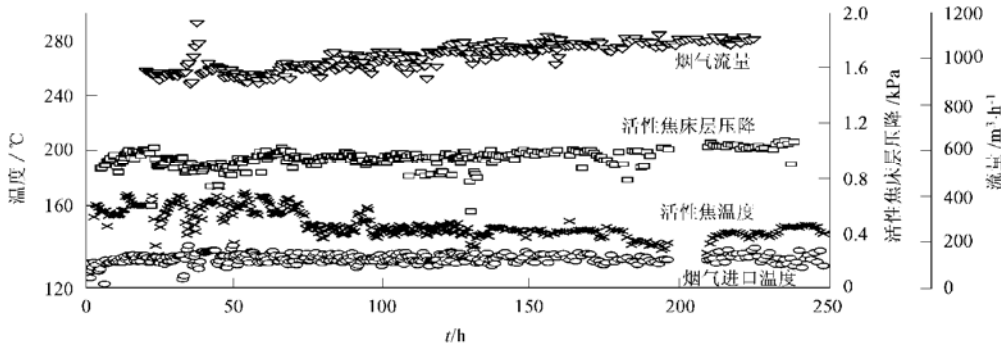


图 2 吸附塔工艺参数随时间的变化

Fig. 2 Variations of flue gas flow, temperatures and AC bed resistance

从图 2 可以看出, 烟气进气流量和温度以及活性焦层的温度和压降均达到相对稳定状态, 说明吸附塔操作运行稳定可靠;

图 2 中活性焦层温度高于烟气进口温度, 主要是由于活性焦脱除二氧化硫时所发生的吸附过程和催化氧化过程均为放热反应; 其中前 60h 数据反映出这一现象更加明显, 因为此时间段活性焦未达到饱和, 图 3 反映出此时间段装置脱硫效率达到 100%, 此时活性焦脱硫活性较高, 吸附放热较多, 导

致活性焦床层温度偏高较多.

从图 3 可以看出吸附塔脱硫效率达到 90% 左右; 实验中发现, 吸附塔出口 SO₂ 浓度随进口 SO₂ 浓度和活性焦循环量的变化而变化; 该工艺对进口烟气 SO₂ 浓度适应性强, 适用于处理燃用高、中、低硫煤的锅炉烟气; 在一定工艺条件下 SO₂ 脱除效率可达 98% 以上.

装置达到连续稳定运行后, 委托国家电力公司电力环境保护研究所对该装置的主要性能进行了鉴定性测试. 测试条件、测试依据、所用仪器及测试结果如下:

(1) 测试条件 ①测试期间, 锅炉负荷大于 70%; ②测试期间锅炉燃用同一煤种, 且燃烧状态始终一致; ③在进行气体测定时, 应稳定 SO₂ 浓度和烟尘含量; ④活性焦循环速度稳定在 20~ 80kg/h.

(2) 测试依据 ①GB/T 5468-91《锅炉烟尘测试方法》; ②GB/T 16157-196《固定污染物排放中颗粒物测定和气态污染物采样方法》; ③HJ/T 碘量法.

(3) 测试仪器 ①用 TH-880IV 型微电脑烟尘采样仪测定烟气含湿量, 再用该仪器采集进、出口灰

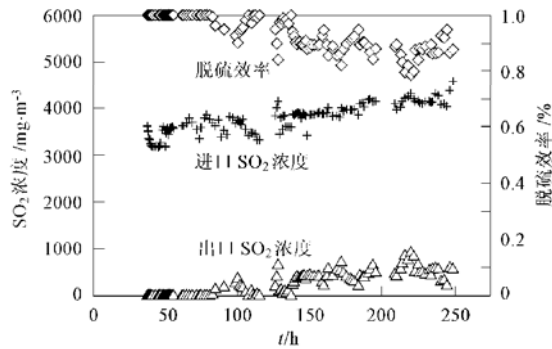


图 3 进、出口 SO₂ 浓度和脱硫效率

Fig. 3 Inlet/outlet SO₂ concentrations and desulfurization efficiency

样; ②用 TH-990 烟气分析仪测定进、出口 SO₂ 的排放浓度和标况烟气流; ③采集解吸气体, 然后分别用碘量法和奥式气体分析仪分别分析解吸气中的高浓

度 SO₂ 以及 CO₂、CO、O₂ 的含量.

主要测试数据见表 3~ 表 5.

由表 3 数据可以看出, 活性焦床层可有效过滤

表 3 中试装置除尘性能

Table 3 Dust removal efficiency from pilot-plant

项目	第 1 工况		第 2 工况		第 3 工况	
	入口	出口	入口	出口	入口	出口
烟气含湿量/ %			4.05			
标况烟气流量/ m ³ ·h ⁻¹	1 086	1 020	1 013	1 020	980	951
标况烟尘浓度/ mg·m ⁻³	89.3	4.5	248.4	11.7	1 599.7	27.0
烟尘排放量/ kg·h ⁻¹	0.10	/	0.25	0.01	1.57	0.03
除尘效率/ %	95.41		96.00		98.09	

烟气中的粉尘, 且粉尘浓度越高脱除效率越高. 测试浓度范围(89.3~ 1 599.7 mg/ m³) 基本涵盖目前火力发电厂尾气中粉尘浓度范围, 且经活性焦层过滤除尘后出口烟气含尘浓度均远低于 50mg/ m³, 满足最新国家标准《火电厂大气污染物排放标准》(GB13223-2003) 中有关烟尘最高允许排放浓度的最严格的规定.

表 4 数据表明, 活性焦可高效脱除烟气中的 SO₂. 提高活性焦的循环量可进一步提高脱硫效率.

表 5 数据表明, 解吸塔抽出的解吸气中 SO₂ 体积分数高达 40.1%, CO 浓度很低, 完全能够满足生

产液态 SO₂、硫酸及硫磺等工艺要求, 实现硫资源的回收.

中试试验中发现, 解吸塔进、出口会窜入少量空气, 其中的氧气与高温活性焦反应造成活性焦消耗量增加. 工业装置解吸塔容积要大得多, 再辅以合适的气密性手段, 可以很好地解决这一问题.

4 经济分析

每 kW 工程投入费用和每脱除 1t SO₂ 所需消耗的费用(即脱硫成本) 是目前评价脱硫技术优劣的 2 个主要经济指标. 工程投入费用和脱硫成本与烟

表 4 中试装置脱硫性能

Table 4 Desulfurization efficiency from pilot-plant

项目	入口浓度控制为3 000mg·dm ⁻³		入口浓度控制为4 500mg·dm ⁻³		入口浓度控制为6 000mg·dm ⁻³	
	入口	出口	入口	出口	入口	出口
标况烟气流量/ m ³ ·h ⁻¹	1 009	967	1 009	967	1 009	967
SO ₂ 浓度/ mg·m ⁻³	3 232	143	4 975	247	6 006	600
SO ₂ 排放量/ kg·h ⁻¹	3.26	0.14	5.02	0.24	6.06	0.58
脱硫效率/ %	95.70		95.22		90.43	
大气压/ Pa			100 320			
含湿量/ %			4.05			
烟道截面/ m ²			0.035			

表 5 解吸气成分(脱湿后测试结果) / %

Table 5 Main ingredients of desorption gas/ %

项目	SO ₂	CO ₂	O ₂	CO
测试结果	40.1	27.0	1.6	2.0

气量、二氧化硫浓度、脱硫效率、所处区域资源状况以及副产品的种类等都有很大关系. 对于活性焦脱硫技术而言, 副产品的处理方式对于脱硫成本影响更加明显.

在中试试验的基础上, 进行了某电厂 2×75t 循环流化床锅炉烟气脱硫初步设计. 在副产品为浓硫

酸情况下, 对工程投入费用和脱硫成本进行了测算. 工程基本情况及工程投入费用测算结果见表 6, 脱除 SO₂ 成本测算结果见表 7, 表 8 为其它脱硫技术的脱硫成本和工程投资^[9, 10]. 由表 6~ 表 8 比较可见, 活性焦脱硫技术具有良好的经济效益.

表 6 工程基本情况

Table 6 Flue gas feed and process specifications

烟气流 / m ³ ·h ⁻¹	烟气温度 / °C	SO ₂ 浓度 / mg·m ⁻³	脱硫效率 / %	工程投资 / 元·kW ⁻¹
200 000	160	12 000	95	455.7

表 7 脱除 SO₂ 成本(以 t 计)

Table 7 Cost for removal of SO₂

项目	活性焦	水	电	气	入口蒸汽	出口蒸汽	设备折旧 及维护	人员工资 及其它费用	SO ₂ 收益
单价	3 500 元·t ⁻¹	1 元·t ⁻¹	0.33 元·(kW·h) ⁻¹	0.18 元·m ⁻³	44.25 元·t ⁻³	35.40 元·t ⁻³			600 元·t ⁻³
消耗量	0.16 t	3 t	200 kW·h	180 m ³	12 t	- 12t			- 1
消耗费用/元	560.00	3.00	66.00	180.18	531.00	- 424.8	55.61	15.42	- 600
脱除 SO ₂ 成本/元·t ⁻¹					386.41				

表 8 其它脱硫技术的脱硫成本与工程投资^[9,10]

Table 8 Cost for other processes^[9,10]

脱硫技术名称	用户	脱硫效率/ %	SO ₂ 浓度/ mg·m ⁻³	脱硫成本/ 元·t ⁻¹	工程投资/ 元·kW ⁻¹
常规湿式石灰石法	珞璜电厂	95	10 000	856.80	400~ 500
高速平流石灰石湿法	太原一厂	82.5	5 714	810.9	
半干法- 旋转干燥喷雾	黄岛电厂	72.5	5 714	881	
磷酸复肥法		90	6 000	1 777	
电子束脱硫	成都热电厂	80	5 143	1 632	1 290
LIFAC- 活化喷钙	南京下关电厂	72.5	2 246	900	

5 结论

(1) 移动床活性焦烟气脱硫中试装置具有设备简单、操作与控制容易、运行稳定可靠、脱硫过程基本无水耗和不对环境造成二次污染等优点。

(2) 中试结果表明: 该装置脱硫效率达 98%; 脱硫的同时, 活性焦颗粒床层还可有效过滤烟气中所含烟尘, 除尘效率大于 95%, 不需增加设备投资即可实现脱硫与除尘一体化操作; 该工艺对煤种和烟气含尘浓度适应性强。

(3) 在我国大力推广该项脱硫技术既可解决环境污染问题, 又可回收硫资源, 具有良好的环保效益、经济效益和社会效益。应在此基础上进行工业示范试验研究, 以便使得活性焦烟气脱硫技术尽早在我国推广应用。

致谢: 参加本工作人员还有张文辉、黄涛、刘春兰和夏庆余等, 谨表谢意。

参考文献:

[1] Tsuji k, Shiraishi I. Combined desulfurization, denitrification and reduction of air toxics using actived coke, 2. Process applications and performance of actived coke[J]. Fuel, 1997, **76** (6) : 555~ 560.

[2] 张守玉, 曹晏, 朱廷钰, 等. 活性炭(焦) 脱除烟道气中二氧化硫工艺[J]. 煤炭转化, 1999, **22**(3): 28~ 34.

[3] 王德荣, 林彦奇. 电厂燃煤锅炉同时脱硫脱氮技术与分析[J]. 环境保护科学, 2002, **28**: 6~ 8.

[4] 程世庆, 骆仲决, 施正伦, 等. 脱硫剂微观结构对脱硫性能的影响[J]. 环境科学, 2003, **24**(4): 131~ 135.

[5] Daley M A, Mangun C L, Debarr J A. Adsorption of SO₂ onto oxidized and heat treated activated carbon fibres(ACFs) [J]. Carbon, 1997, **35**(3): 411~ 417.

[6] Richter E. Carbon catalysts for pollution control[J]. Catalysis Today(2), 1990, **7**: 93~ 112.

[7] Rubio B, Izquierdo M T. Low cost adsorbents for low temperature cleaning of flue gases[J]. Fuel, 1998, **77**(6): 631 ~ 637.

[8] 张守玉, 朱廷钰, 王洋, 等. 活性焦脱除电厂烟气中 SO₂ 行为探讨[J]. 电站系统工程, 2004, **20**(1): 47~ 49.

[9] 肖友国, 刘静. YJJ 系列活性焦脱硫脱氮装置的技术与经济分析[A]. 见: 中国环保产业协会电除尘委员会和中国环保产业协会锅炉炉窑脱硫除尘委员会. 第十届全国电除尘/ 第二届脱硫学术会议论文集[C]. 武汉: 武汉科技大学出版社, 2003. 520~ 525.

[10] 袁勤泽, 刘文, 宁俊虎. 活性炭脱硫脱氮工艺评述[A]. 见: 中国环保产业协会电除尘委员会和中国环保产业协会锅炉炉窑脱硫除尘委员会. 第十届全国电除尘/ 第二届脱硫学术会议论文集[C]. 武汉: 武汉科技大学出版社, 2003. 550~ 553.