

可资源化回收利用的活性半焦烟气脱硫 (脱硝)一体化技术



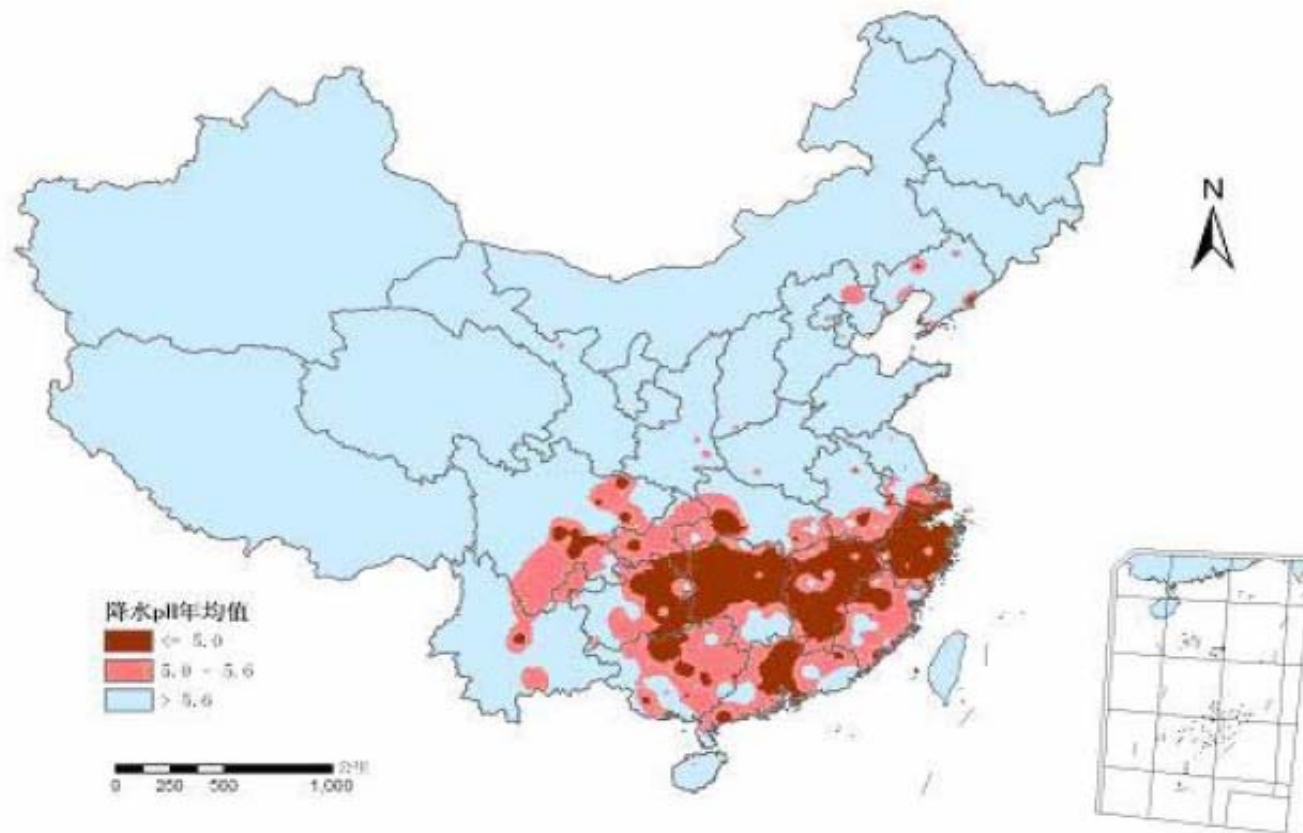
中国海洋大学化学化工学院
Ocean University of China

李春虎(Li ChunHu) 博士, 教授, 博导

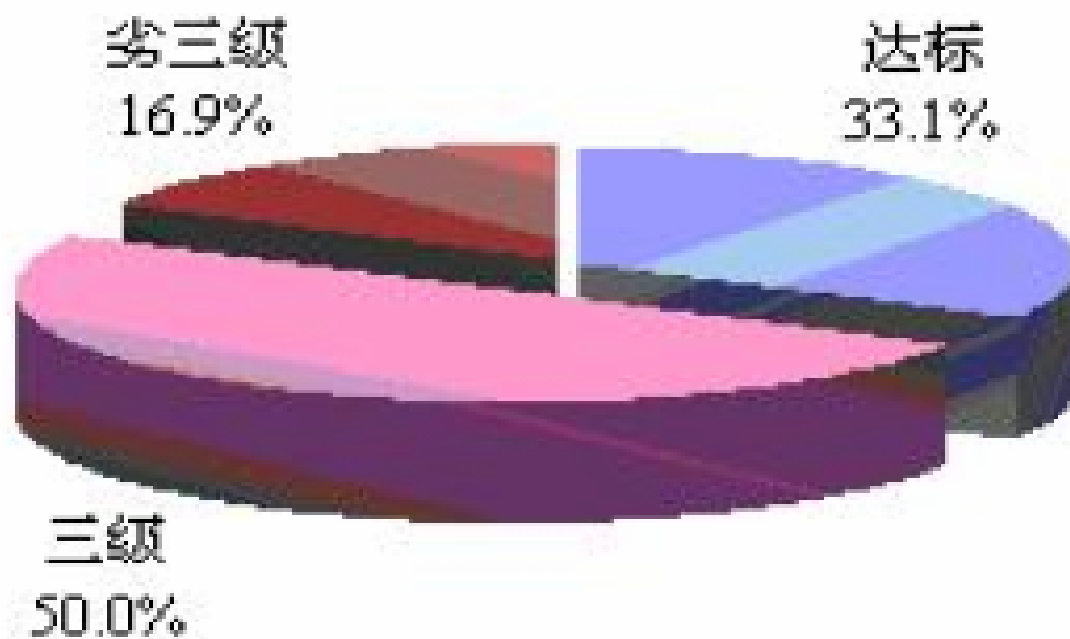
内容与要点

- 中国的能源结构与环境污染现状
- 现有脱硫技术与示范工程的经济指标、特点
- 资源化回收利用的活性半焦烟气脱硫（脱硝）技术设计、特性
- 活性半焦的制备与表征
- 电厂侧流试验

2004 年全国降水酸度分布



不同空气质量状况下人口比例



全国近年废气中主要污染物排放量 单位:万吨

项目	二氧化硫排放量			烟尘排放量			工业粉尘 排放量
	合计	工业	生活	合计	工业	生活	
2000	1995.1	1612.5	382.6	1165.4	953.3	212.1	1092
2001	1947.8	1566.6	381.2	1069.8	851.9	217.9	990.6
2002	1926.6	1562	364.6	1012.7	804.2	208.5	941
2003	2158.7	1791.4	367.3	1048.7	846.2	202.5	1021
2004	2254.9	1891.4	363.5	1095	886.5	208.5	904.8
年度增减率 (%)	4.5	5.6	-1	4.4	4.8	2.9	-11.4

表2 煤炭利用造成的污染

污 染 物	SO ₂	酸 雨	烟 灰	NO _x	CO	CO ₂
所 占 比 例 (%)	85	82	70	60	71	85



面临的现状与挑战

- 中国SO₂排放量已超过美国和欧盟总和成为全球最大的排放国
- SO₂排放量造成的损失每年高达1000亿元（世界银行估计为5000亿元）
- SO₂排放量超过环境自净能力的2 - 3倍，如不治理，有可能是生态环境达到不可逆转的程度。
- 消减SO₂排放量,降低SO₂排放浓度,已成为我国当今及今后相当长时期环境领域内一项艰巨任务

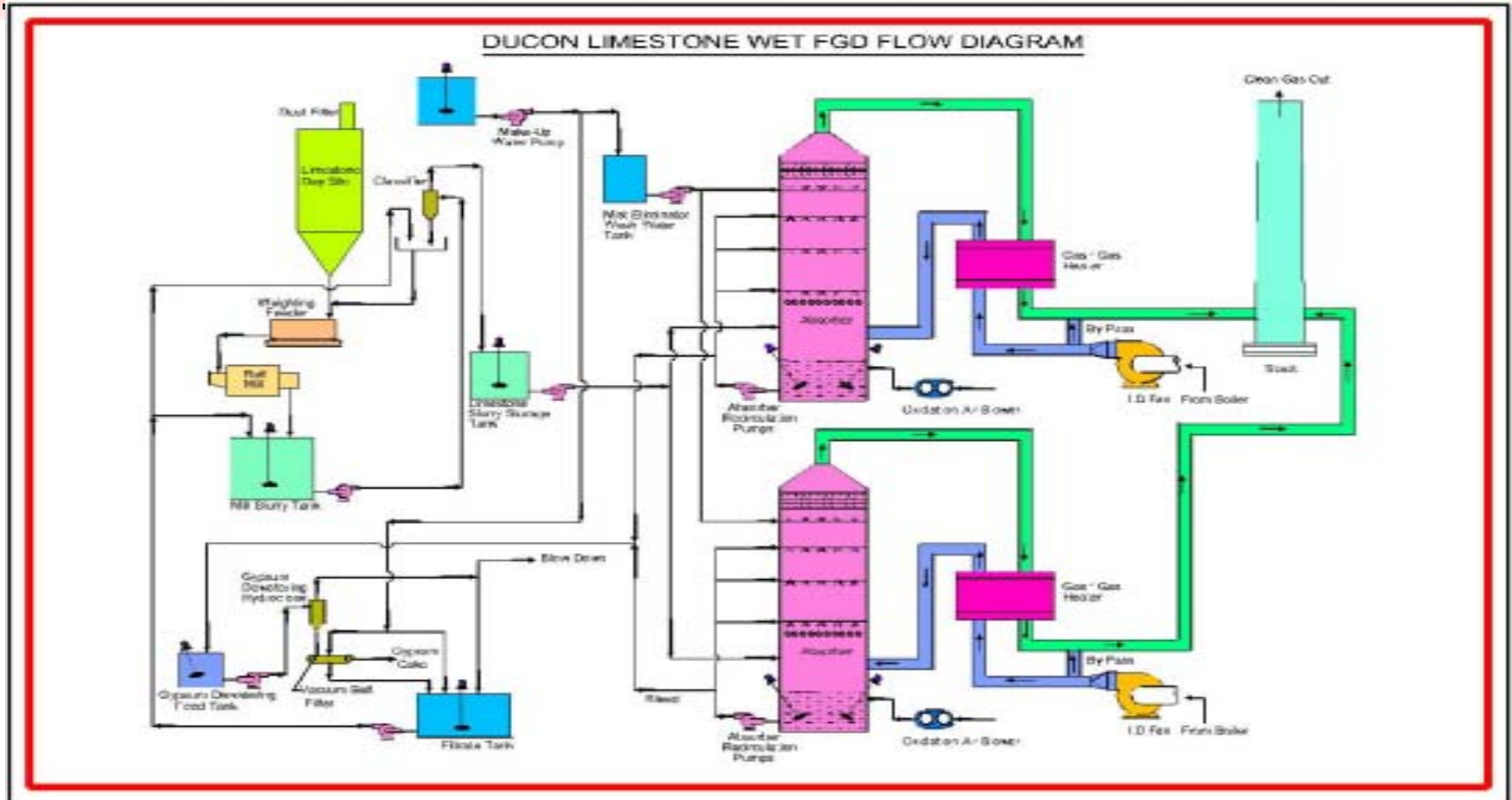
技术市场状况

- 几乎所有烟气脱硫跨国公司均在中国进行示范性工程研究，寻求开拓技术市场。其中70%来自日本，这些技术要么投资大、运行费用高；要么是脱硫后废脱硫剂难以二次利用，有二次污染，要么与中国的现实情况不服，很难近期内在中国大规模推广应用。
- 开发有自主知识产权、高效廉价的资源化全回收利用的半焦烟气脱硫（脱硝）一体化技术是中国当前环境领域面临的主要挑战。

现有脱硫技术与示范工程的经济指标

- 亚硫酸铵法
- 柠檬酸盐法
- 活性炭湿法脱硫
- 湿法脱硫生产磷氨复合肥
- 电子束法脱硫
- 石灰-石膏法脱硫

石灰-石膏法脱硫





石灰-石膏法脱硫的特点

- 处理1吨SO₂要排放0.7吨CO₂。采用这种方法脱硫，每年要新增排放CO₂几千万吨，远超过自然光合作用和海水吸收淡化的能力。 **2015年后中国要尽京都议定书义务.**
- 该技术的高水耗也对我国广大中西部缺水地区的技术推广和应用造成很大的困难，而这些地区又是我国燃煤电厂最多的区域。
- 石膏副产品,由于质地松散，其优点无法与矿产石膏相比，所以导致脱硫石膏被抛弃处理，占用了上百万亩的土地。而且脱硫石膏长期堆放会释放有毒物质，造成二次污染。中国是石膏矿大国。
- 中国是硫和硫酸需求大国。
- 虽然目前湿法脱硫技术应用广泛，但由于其自身的局限性，中国许多学认为应开发替代它的新型脱硫技术。



半焦烟气脱硫最初概念设计

- 我国的三大含碳能源与原料（天然气、石油、煤）在可预见的未来只有煤可稳定、可靠的保障供给。
- 半焦是煤在较低温度下（600~700℃）热解的产物。采用投资低的直立炉生产，单一弱粘结性，无须焦煤。
- 半焦与焦炭相比，未热解完全，内部含较多的氧和氢有利于化学改性。
- 山西、贵州、陕西和内蒙古这些贫油富煤的省份都蕴藏大量弱粘结性煤和产能过剩的半焦厂。半焦价格每吨仅150~300元。因此，从环境与洁净煤利用上考虑，以及开发大西北的战略考虑，都亟待开发活性半焦新新产品。
- 众所周知，上世纪是“硅材料”世纪。本世纪则很可能是“炭材料”的世纪，含碳材料广泛应用于航空、电子、汽车、医药、体育器械、化工、能源、环境和超导材料等诸多方面。目前，世界上最硬的东西是金刚石，最软的固体是石墨，他们都是含碳材料，物理化学性质却差别如此之大。因此，含碳材料的改性空间很大，用途很广。



半焦烟气脱硫最初概念设计

- 半焦经加压水热化学等工艺改性后，比表面积和孔容可提高5-24倍，比表面积普遍可达400-1000m²/g,
- 半焦表面酸碱性可调控，能极大的提高对烟气中污染物的吸附催化能力。
- 考虑到经多次吸附/再生后的半焦吸附催化脱硫剂可用作优质的锅炉“含炭”燃料（吸附有机质如油等后的半焦吸附剂，发热量更大，挥发份更高），实际成本会更低，经济上更合算、合理。
- 半焦进一步改进也可制成脱硝催化剂，从而，形成脱硫（脱硝）一体化技术。



改性活性半焦的特点

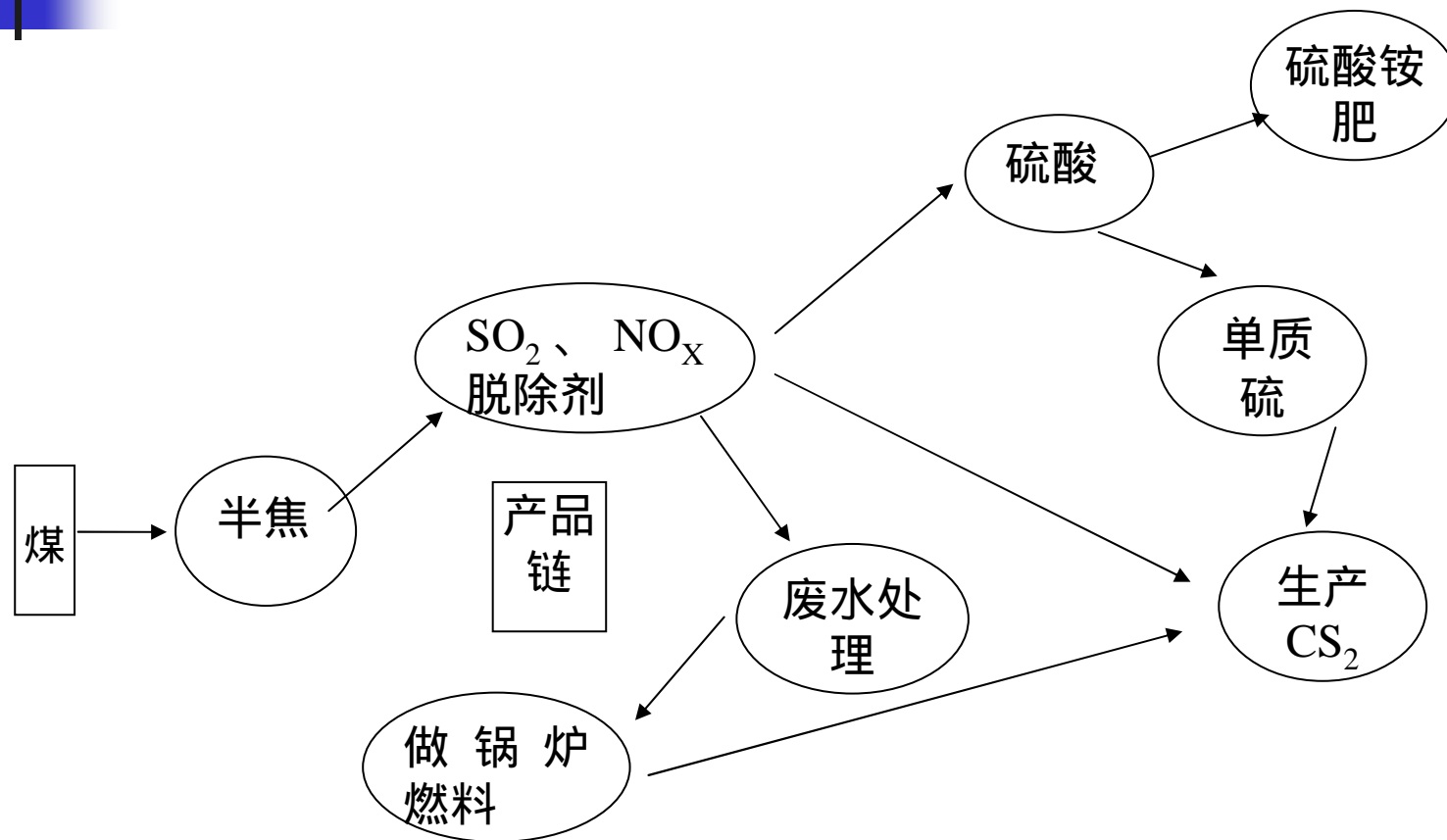
活性半焦来源广泛、价格低廉，每吨仅为150～300元。

经加压水热化学和其他化学方法改性后，其比表面、孔容、孔径分布、表面官能团可在一定程度定向制备调节，使其吸附催化能力不亚于优质活性炭，但价格大大低于活性炭。

改性半焦表面酸碱性可以调节，比表面积和孔容亦可调节，从而，可用于脱出不同化学性质的污染物，性能必定优于粉煤灰。

废半焦可用做废水处理剂、油回收剂，也可直接与煤掺烧用作锅炉燃料或民用；无堆放、填埋等二次污染。

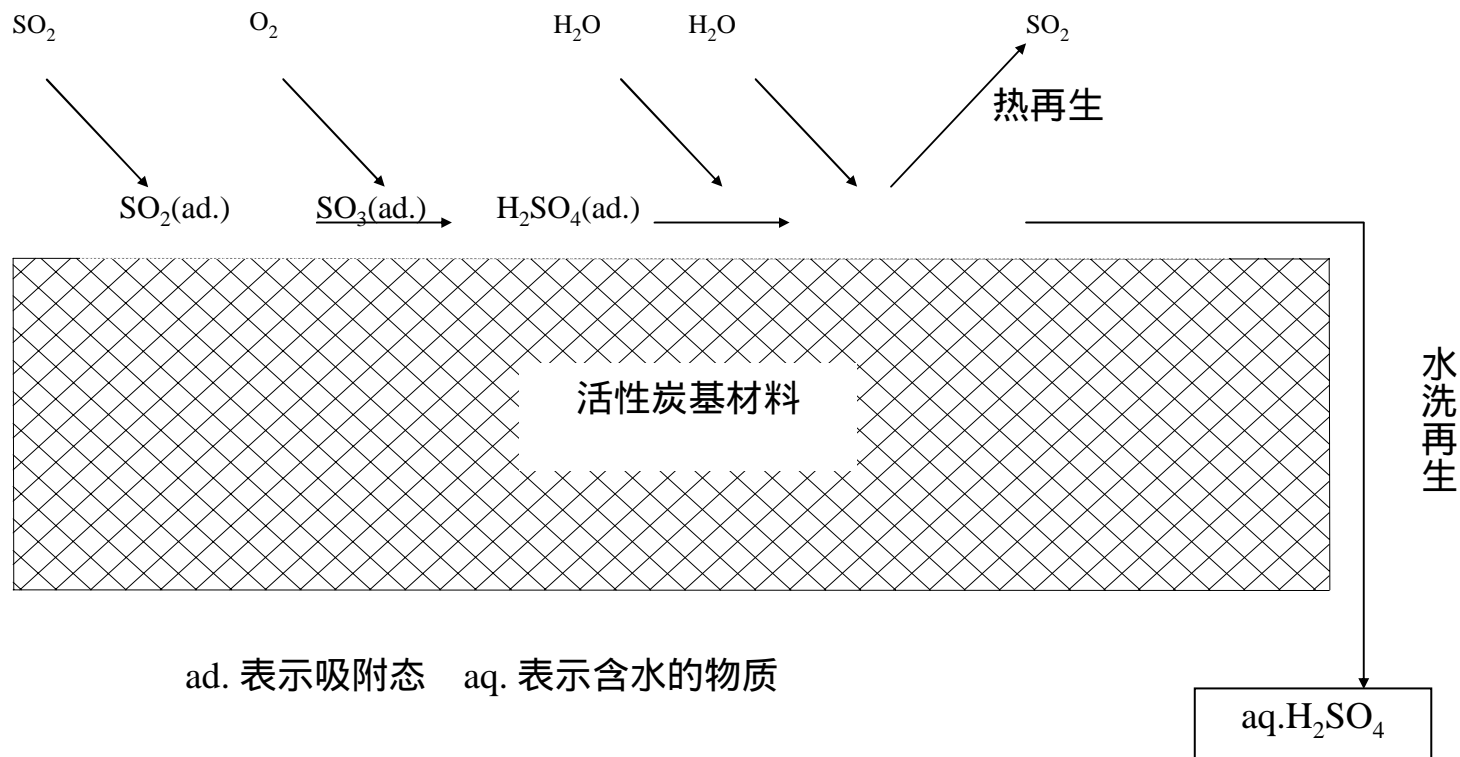
半焦循环利用概念设计图



半焦烟气脱硫反应方程式如下

- $\text{SO}_2 \longrightarrow \text{SO}_2^*$ (1) 物理吸附过程
- $\text{O}_2 \longrightarrow \text{O}_2^*$ (2) 物理吸附过程
- $\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}^*$ (3) 物理吸附过程
- $\text{SO}_2^* + \text{O}_2^* \longrightarrow \text{SO}_3^*$ (4) 化学吸附催化过程
- $\text{SO}_3^* + \text{H}_2\text{O}^* \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4^*$ (5) 化学吸附催化过程
- $\text{H}_2\text{SO}_4^* + n\text{H}_2\text{O}^* \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (6) 化学吸附催化过程
- 总反应式可表示成：
- $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$

反应机理





不同半焦的物化性质

表6 各种半焦的元素分析

Table 6 The elemental analysis of raw semi-cokes

样品	C/%	H/%	O/%	N/%
无烟煤半焦	83.53	1.48	14.59	0.40
褐煤半焦	72.33	0.82	26.28	0.58
阳曲半焦	81.59	1.85	25.99	0.57



不同半焦的物化性质

表7 各种半焦的工业分析

Table 7 The proximate analysis of raw semi-cokes

样品	Wf /%	Af /%	Vf /%
无烟煤半焦	2.27	11.42	7.88
褐煤半焦	7.80	7.19	17.28
阳曲半焦	3.44	3.72	6.40



水热活化改性

表 9 原样及水蒸气活化后的孔容结果

Table 9 Pore volumes of raw semi-cokes and semi-cokes activated with vapor

样品代号	孔容cm ³ /g	样品代号	孔容cm ³ /g
A	0.2224	B	0.0984
A (270)	0.2476	B (270)	0.1256



水热活化改性

表 10 H₂O₂活化制备的活性半焦比表面积一览表

Table 10 Specific surface area of activated semi-cokes prepared by H₂O₂

样品	比表面积/m ² /g	样品	比表面积/m ² /g
B	11.865	A	73
B (270)	315.741	A (270)	131.260
B (270)	334.852	A (270)	94
B (270)	202.447	A (270)	160
B (270)	250.410	A-1HO (270)	163
B (270)	283.016	A-2HO (270)	95
B-1HO (270)	209.763(w)	A-3HO (270)	—
B-2HO (270)	250.934(w)	B-3HO (270)	201.380(w)

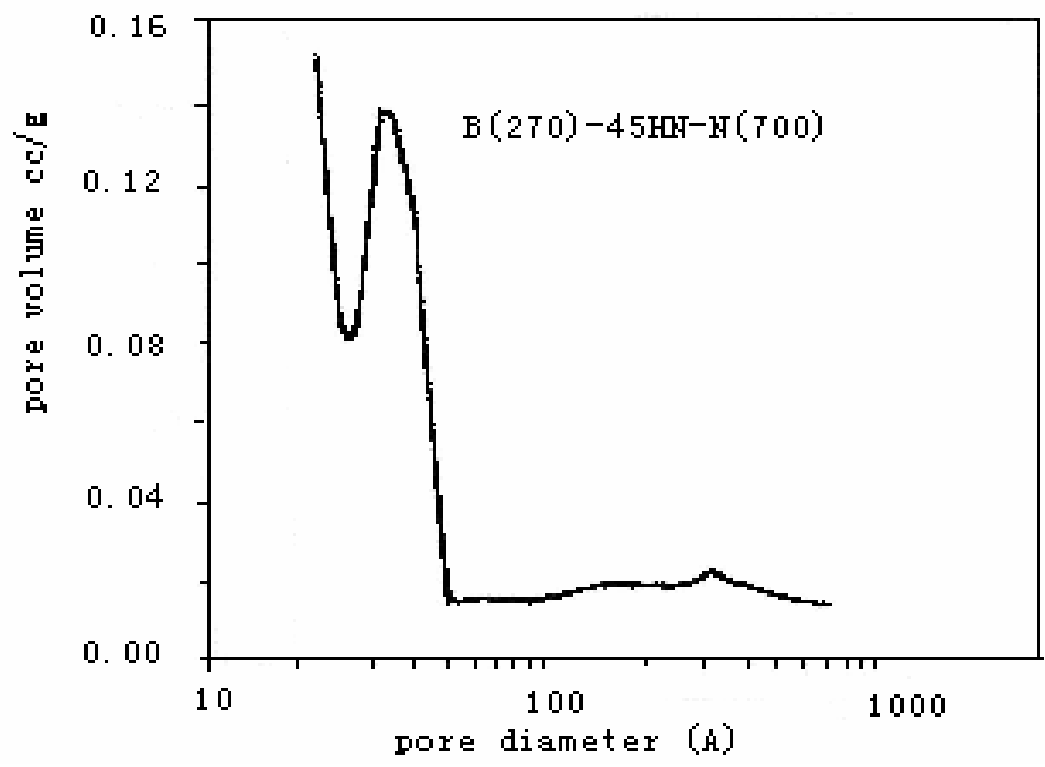
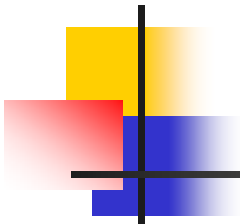


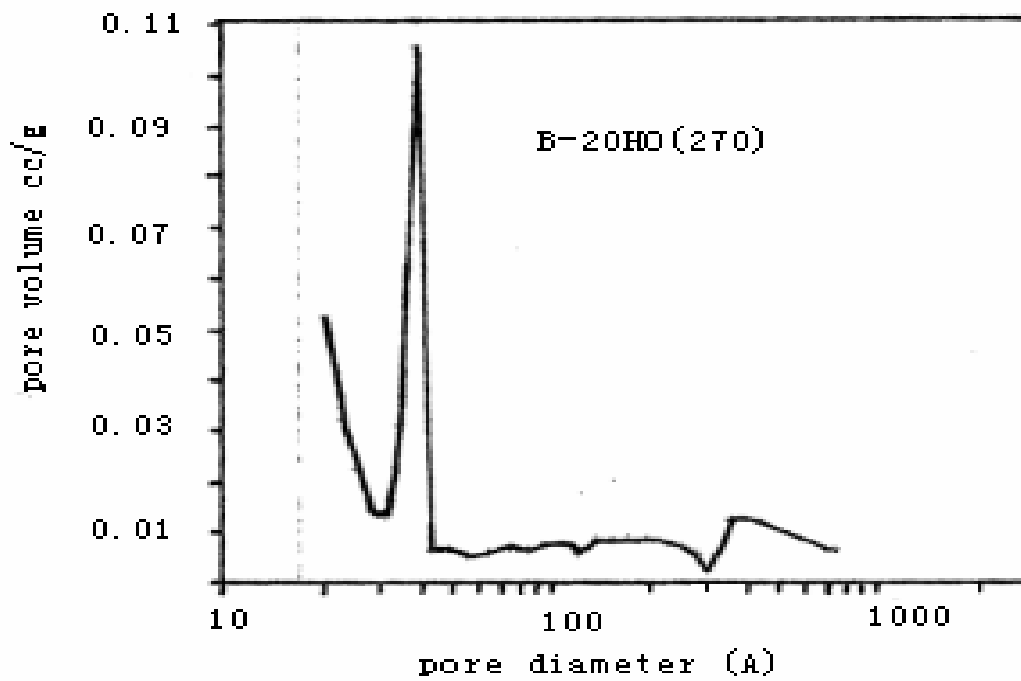
半焦的孔径分布

表 11 不同样品的平均孔径

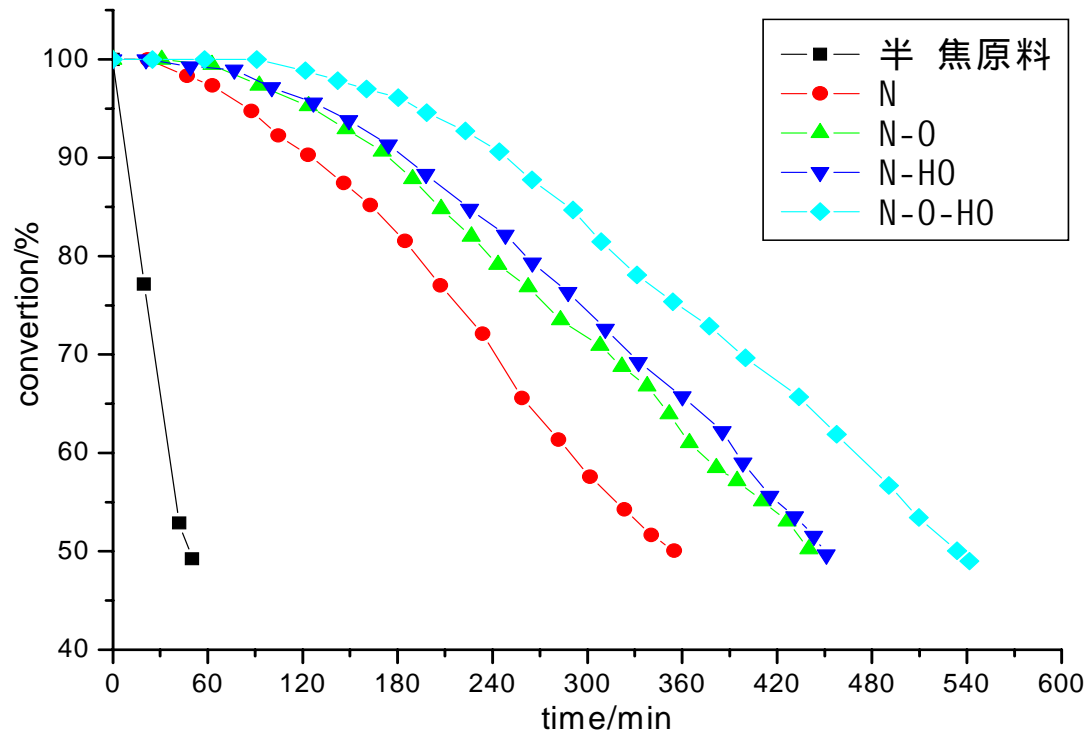
Table11 The average pore diameter of a series of samples

样品代号	平均孔径/Å	样品代号	平均孔径/Å
B-10HO(270)	22.4246	B-30HO(270)	20.2927
B-2HO(270)	21.0179	B(270)-HN-N	20.2164
B-2HO(270)-2Cu	20.9925	B(270)-HN+4Cu-N	19.6391
B-2HO(270)-4Cu	20.1725		

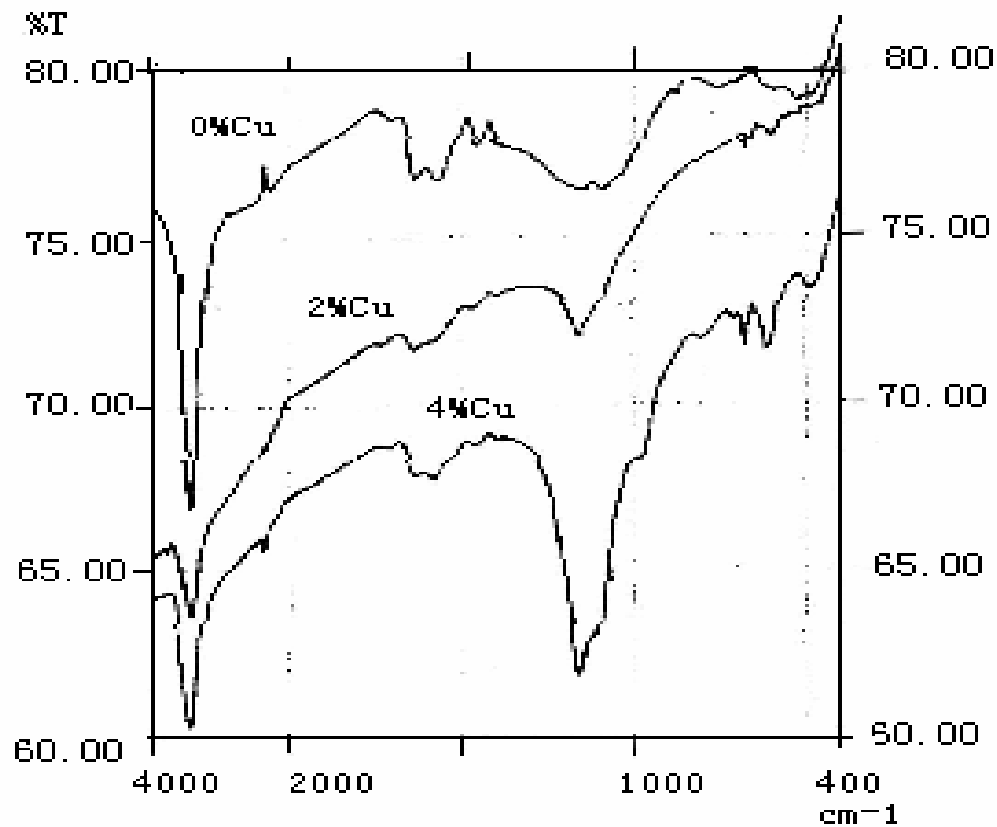




改性方法对活性半焦脱硫性能的影响



活性半焦的FTIR图



整体工艺技术的创新性和先进性

- 活性半焦脱硫制备工艺独特、采用加压水热化学法炭损失少，几乎无烟尘和废水排放。
- 活性半焦脱硫温度（90 - 150 ）正好与锅炉排烟温度相匹配，无须增设换热设备。
- 活性半焦脱硫无二次污染，废活性半焦脱硫剂由于挥发份高，灰分低，发热量大，可直接回锅炉燃烧，且还可用于生产CS₂等多种化工产品(李春虎教授已研制成功并在山西文水兴华化工厂应用)，产品链长。
- 生产活性半焦脱硫剂的资源丰富，全国内蒙、山西、甘肃、云南、陕西等均有，对原料没有较强的地区依赖性。（仅鄂尔多斯就有340万吨/年半焦）。



整体工艺技术的创新性和先进性

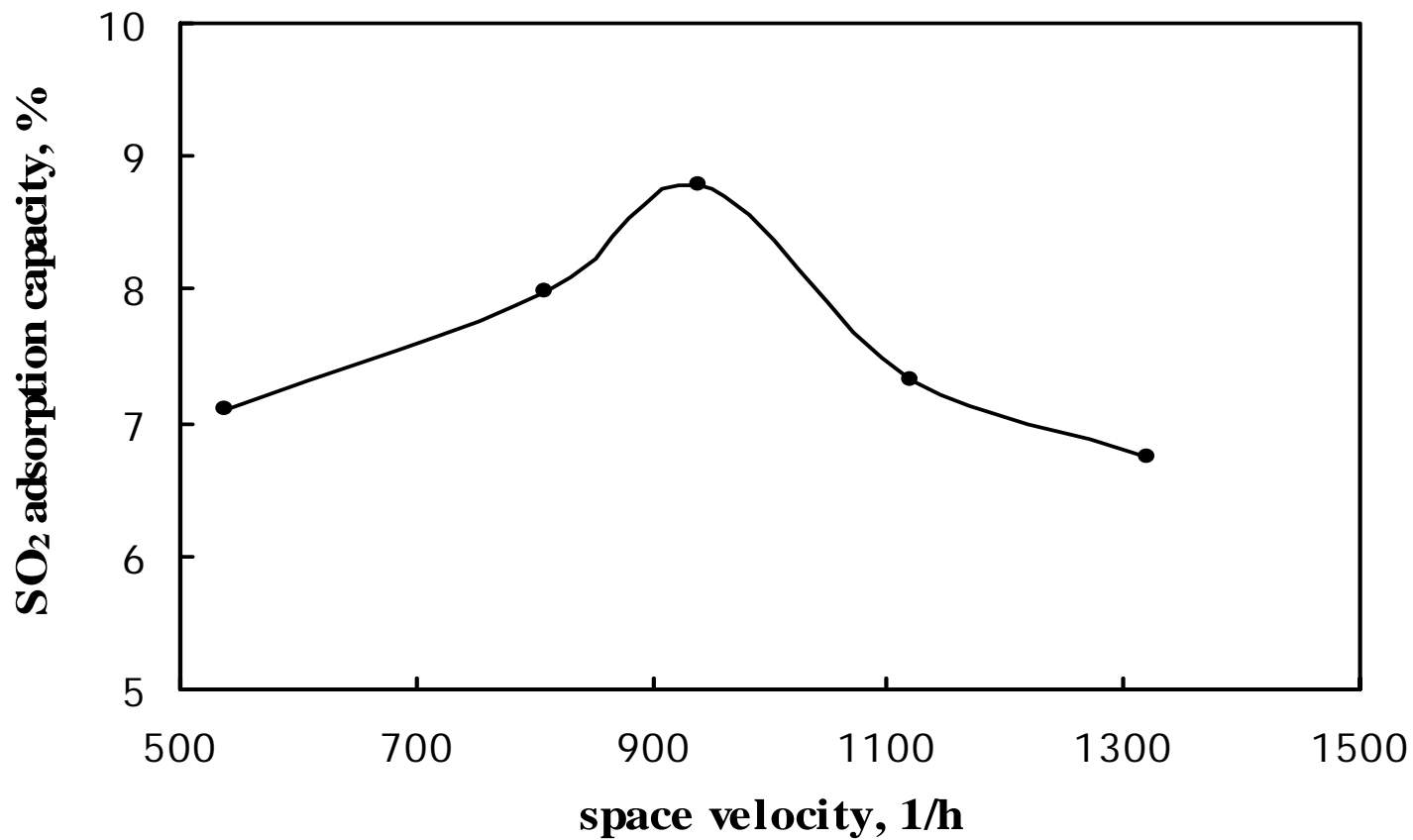
- 活性半焦无需添加任何金属化合物就可达到比活性炭还高的脱硫效率和硫容，因而不存在脱硫剂多次再生后表面金属化合物流失而活性下降的问题。
- 活性半焦脱硫可同时脱除烟气中的 NO_x （20%）、降低烟气TSP和重金属含量。
- 稍做改进也可作为脱硝催化剂。

36Nm³/h电厂烟气模试脱硫侧流试验

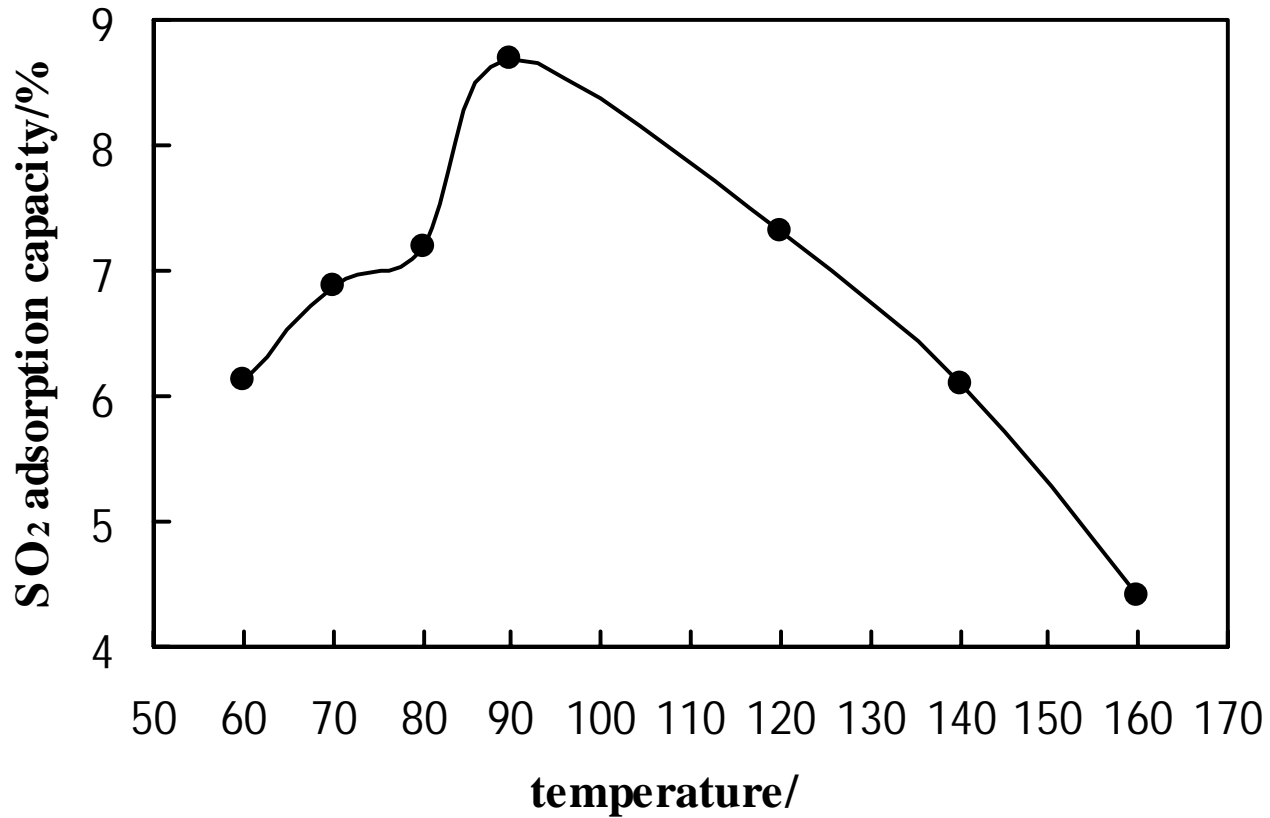
表11 烟气组成

成分	O ₂	CO	No _x	SO ₂
含量	9.5-14.8%	75-435ppm	150-371ppm	500-2600ppm

空速的影响



温度的影响



水蒸气含量的影响

表13 SO₂ 吸附容量与水蒸气浓度的关系

水蒸气含量, v.%	2	5	7
SO ₂ 吸附容量 w.%	4.7	7.9	7.4



36Nm³/h电厂烟气模试脱硫侧流试验

表14 36Nm³/h 烟气脱硫结果

循环次数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
脱硫时间/h	24	28	24	40	24	36	24	40	32	28
硫容/%	16.1	16.02	10.09	16.07	8.62	14.43	10.19	11.87	8.43	11.51

$$V_{sp}=800 \text{ h}^{-1}, T=90 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

实验场地与论证会



山西焦煤集团有限公司煤研石电厂



35-75 t/h 烟气脱硫
试验论证会



Thanks !