



武广龙,赵静,何海军,等.陶瓷催化滤管烟气污染物一体化脱除技术研究进展[J].能源环境保护,2020,34(5):1-5.
WU Guanglong, ZHAO Jing, HE Haijun, et al. Research process on integrated removal technology of flue gas pollutants by ceramic catalytic filter tube[J]. Energy Environmental Protection, 2020, 34(5):1-5.

移动扫码阅读

陶瓷催化滤管烟气污染物一体化脱除技术研究进展

武广龙,赵 静,何海军,曾 鑫,苏 鹏

(中煤科工清洁能源股份有限公司,北京 100013)

摘要:针对陶瓷催化滤管烟气污染物一体化脱除技术,介绍了脱硫、脱硝、除尘原理与特点,分析了该技术的研究现状和工业应用情况。分析认为:该技术具有工艺流程短、系统简单、运行成本低、无二次污染等优点,但投资成本高,对于单台 40 t/h 燃煤锅炉,该工艺的设备投资是传统工艺的 1.5~2 倍;成熟的商业化陶瓷催化滤管采用钒钛系脱硝催化剂,该催化剂工作温度区间为 350~420 ℃,脱硫、除尘、脱硝过程都是在高温烟气中进行。

关键词:陶瓷催化滤管;脱硝;除尘;脱硫;一体化脱除

中图分类号:X701

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2020)05-0001-05

Research process on integrated removal technology of flue gas pollutants by ceramic catalytic filter tube

WU Guanglong, ZHAO Jing, HE Haijun, ZENG Xin, SU Peng

(China Coal Technology & Engineering Clean Energy Co.,Ltd., Beijing 100013, China)

Abstract: Based on the integrated removal technology of flue gas pollutants by ceramic catalytic filter tube, the principle and characteristics of desulfurization, denitrification and dust removal were introduced. The research status and industrial application of this technology were analyzed. The analysis finds that this technology has the advantages of short process flow, simple system, low operation cost and no secondary pollution. However, the equipment investment cost of this technology is 1.5~2 times of that of traditional process for a 40 t/h coal-fired boiler. The mature commercial ceramic catalytic filter tube adopts V-Ti denitrification catalyst with the working temperature range of 350~420 ℃, so the process of desulfurization, dust removal and denitrification are all carried out in high temperature flue gas.

Key Words:Ceramic catalytic filter; Denitrification; Dedust; Desulphurization; Integrated removal

0 引言

为适应越加严格的烟气污染物排放标准,一般燃煤锅炉的尾部烟气超净排放处理系统采用技术成熟的石灰石-石膏湿法脱硫、SCR 脱硝、布袋除尘、湿式电除尘等系统联合脱除工艺,存在系统复杂、占地面积大、SCR 催化剂堵塞中毒、催化剂危废处理、空预器 ABS 腐蚀、脱硫废水处理等二次

污染问题,对于中小型燃煤工业锅炉来讲,环保设备的投资、运行、维修等费用越来越高^[1-6]。

干法多种污染物一体化工艺由于可以排除上述工艺存在的诸多问题,因此已经成为控制烟气污染的研发热点。近几年,以陶瓷催化滤管为核心部件的烟气污染物一体化干法脱除技术受到环保行业广泛关注^[7-8]。陶瓷滤管除尘器已成功应用于工业锅炉/窑炉尾部烟道中粉尘颗粒的脱除,

具有耐高温、抗氧化、抗腐蚀性、机械强度高、过滤精度高等优点,有助于脱除烟气中的微细颗粒。借助陶瓷滤管自身物理特性,可利用脱硝催化剂使其活化,同时脱除粉尘和 NO_x ^[9-13]。

本文主要分析总结基于陶瓷催化滤管烟气污染物一体化脱除技术的基本原理、试验研究以及工业化运用等方面现状,并对该技术后期的发展进行探讨。

1 陶瓷催化滤管技术简介

作为多污染物一体化脱除工艺的核心部件,陶瓷催化滤管主要是由低密度硅酸铝纤维制作而成,其粉尘过滤机理主要分为惯性冲撞、拦截分离和扩散,过滤机制示意图如图 1 所示^[9-10]。除尘

效率的功效主要来自于极细的陶瓷纤维,其滤管内壁的纤维直径约 2~3 微米。在陶瓷滤管外表面的粉尘一方面通过压缩空气反吹脱离滤管,也有因重力作用而发生沉降脱离滤管。陶瓷催化滤管的脱硝催化作用则是在原陶瓷滤管上浸渍复合钒钛系列脱硝催化剂来实现的。陶瓷催化滤管的电子显微照相(SEM)图像如图 2 所示,图中针状物为纳米催化剂粒子,纳米粒径等级的催化剂可以增加活性表面积及反应效率^[14]。催化剂均布于纤维滤管上,接触面积大,使停留时间及去除效率最大化。如图 3 所示,只需在陶瓷催化滤管除尘器上游烟气中喷入脱硝剂和脱硫剂,则在除尘器中即可实现烟气的一体化脱硫、除尘、脱硝过程。

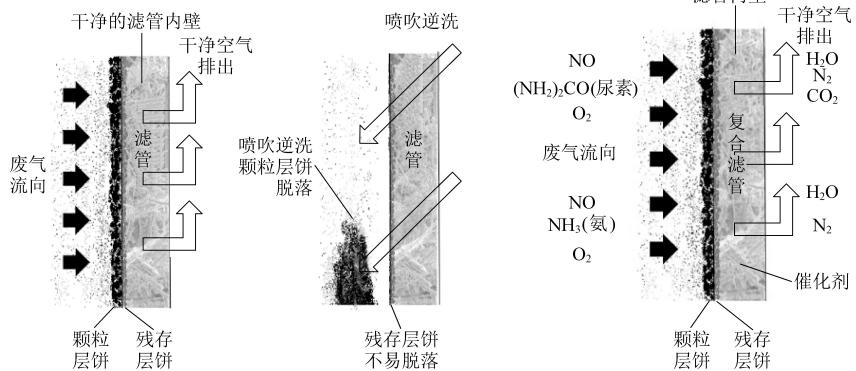


图 1 陶瓷催化管过滤催化机制示意图

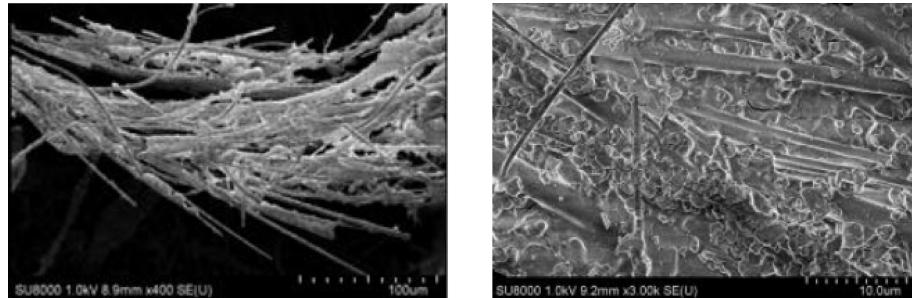


图 2 陶瓷催化滤管扫描电镜

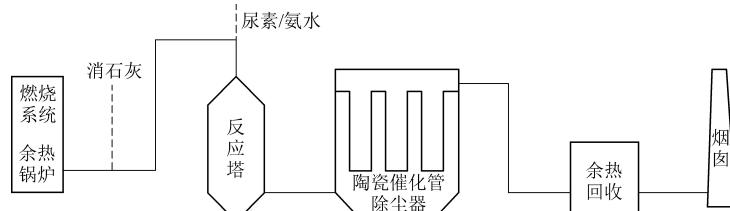


图 3 陶瓷催化滤管一体化脱除工艺流程

陶瓷催化滤管烟气污染物一体化脱除技术工艺流程短,系统简单,不仅避免了传统工艺技术带来的二次污染问题,而且其运行成本也相对较低。某生物质锅炉烟气超低排放项目在采用陶瓷催化

滤管一体化技术前后的环保运行成本如表 1 所示,与传统工艺技术相比,陶瓷催化滤管一体化技术运行费用只占传统工艺技术运行费用的 50% 左右,运行成本大大降低。

表1 烟气净化工艺运行成本

序号	项目	用量单位	传统工艺技术		陶瓷催化滤管一体化技术	
			用量	费用/元	用量	费用/元
1	氨水	kg·h ⁻¹	195	156	83	66.4
2	脱硫剂	kg·h ⁻¹	120(石灰石)	90	87(小苏打)	179.2
3	耗电量	kWh·h ⁻¹	598	448.5	215	161.3
4	压缩空气	m ³ ·h ⁻¹	348	48.7	100	14
5	工艺水	m ³ ·h ⁻¹	18	90	0	0
6	日费用	元	—	19 996.8	—	10 101.6
7	年费用	元	—	6 598 944	—	3 333 528

注:表中传统工艺技术采用的是 SCR 脱硝+布袋除尘+湿法脱硫+湿电除尘工艺。

2 技术研究现状

陶瓷催化滤管烟气污染物一体化脱除技术源于煤气化高温除尘技术,在煤气化联合循环发电系统中需要在高温条件下有效地去除煤气中的颗粒物以保护下游设备的运行安全以及满足当地的烟气环保排放标准^[15~18]。陶瓷滤管作为最具有发展潜力的高温烟气除尘设备,该项技术最早在上个世纪 40 年代被美国的研究人员首先提出。虽然国内相关研究起步较晚,但是近年来该技术也逐渐成为研究热点。

在陶瓷催化滤管除尘器中,随着投入运行时间的增加,其滤管表面会逐渐有细微颗粒进入滤管的气体通道,增加除尘器压差,因此需要及时进行脉冲反吹,通过压缩空气来除掉堵塞在滤管气体通道内的细微颗粒。其中,影响反吹效果的主要因素有喷嘴型式、反吹压力以及反吹距离^[19]。在正常工作状态下,烟气流在陶瓷滤管内腔底部气速较低,内腔上端气速较高;当进行反吹时,随着反吹压力的增加,滤管顶部的压力差会先增加后逐渐稳定在一个水平,而滤管底部的压力则会随着反吹压力的增加而线性增加^[20]。陶瓷滤管与除尘布袋不同之处在于陶瓷滤管具有一定的刚性,在反吹过程中为降低低温压缩空气对陶瓷滤管造成的热冲击,还需要反吹具有一定引射性。通过引射作用,压缩空气与净烟气进行混合升温后再进入到滤管内部进行反吹过程。但是,试验发现引射功能也不是越大越好,引射作用越强,喷嘴附近造成的负压越大,当负压区延伸到滤管内部时,导致滤管顶部表面的粉尘无法清除^[21],在设计陶瓷滤管除尘器的反吹系统时,需要选择合适的反吹参数。在除尘器设计参数选择上,陶瓷滤管除尘器的过滤风速一般取值较小,当过滤速

度为 1~3 m/min,入口粉尘浓度为 50~80 g/m³时,出口烟气的粉尘浓度<1~2 mg/m³,在同等条件下,可实现细粒径粉尘的高效脱除,其除尘效果要好于已经被广泛使用的布袋除尘器^[14,22~25]。

在催化脱硝方面,陶瓷催化滤管脱硝效率高的主要原因有:1)接触面积大,由于陶瓷催化滤管采用的是纳米颗粒浸渍技术,催化剂相对于传统的蜂窝式、板式脱硝催化剂等面接触的方式来比,体接触的方式大大提高了接触面积;2)接触反应时间长,传统 SCR 工艺中反应器的设计烟气流速一般都在 4~6 m/s 左右,而在陶瓷催化滤管除尘器中进行催化反应时烟气流速一般在 1 m/min,烟气流速大大降低,烟气与催化剂的接触时间大大增加;3)不利影响因素少,由于烟气先经过了脱硫、除尘过程,与传统 SCR 脱硝工艺相比,粉尘、重金属、SO₃等影响催化剂催化效果的不利影响均得到了有效地避免。随着使用时间的增加,烟气中极为细小的颗粒避免不了会进入到陶瓷催化滤管的内部,堵塞气流通道的同时还与催化剂接触,颗粒中的碱金属致使催化剂失活,出现“中毒”现象,导致脱硝效率降低。但是在 260~380 ℃ 较宽的温度区间内,其脱硝效率都能保证在 95% 以上^[14,26~28]。

在脱硫方面,研究发现,在采用石灰/消石灰作为脱硫剂,且 Ca/S 为 2 时,随着烟气温度(200~500 ℃)的升高,陶瓷催化滤管工艺的脱硫效率越高,一般都能保证在 80% 以上,最高在 95% 左右,比传统的干法脱硫工艺的脱硫效率较高^[26];而当采用小苏打作为脱硫剂,且 Na/S 为 1 时,该工艺的脱硫效率即可到达 85% 以上,相应的烟气温度比采用石灰/消石灰作为脱硫剂时要低。

3 工业应用现状

虽然目前还未有陶瓷催化滤管一体化技术用

于燃煤锅炉处理烟气污染物的业绩报道,但是该项技术已被应用于玻璃、水泥、焦化、生物质、垃圾焚烧等行业^[10]。

在我国,该项技术在玻璃炉窑烟气净化处理中应用地最为广泛,从事该项业务的公司有上海杜尔、台湾富利康、永耀琦泉、北京中天威尔等。玻璃炉窑采用重油为燃料,烟气出口温度在400℃左右,NO_x原始排放浓度约800~1 200 mg/m³,SO₂原始排放浓度约1 200 mg/m³,含尘量原始排放浓度为300 mg/m³,经余热锅炉后出口烟气温度约350~360℃,在余热锅炉和反应塔之间的烟道上布置脱硫剂喷嘴,目前采用的脱硫剂为消石灰粉或小苏打。脱硫剂与烟气在烟道和反应塔内反应,未反应的脱硫剂混在烟气中在滤管表面形成尘饼,可进一步地进行脱硫反应,提高脱硫效率。在反应塔上布置脱硝剂—氨水的喷嘴,氨水在反应塔中雾化,烟气最后进入陶瓷催化滤管除尘器,经陶瓷管过滤除尘,在催化剂作用下与烟气中NO_x反应,最终实现脱硫脱硝除尘一体化脱除。经处理后的烟气排放浓度颗粒物<5 mg/m³、SO₂<100 mg/m³、NO_x<50 mg/m³。

安徽紫朔环境工程技术有限公司在淮北矿业临涣焦化股份有限公司一年产220万t焦炉上进行了该技术的首次应用,代替了传统的(SCR脱硝+半干法/湿法脱硫+布袋除尘)焦炉烟气处理工艺,脱硫剂采用小苏打、脱硝剂采用氨水,采用陶瓷催化滤管脱硫脱硝除尘工艺流程实现“三合一”,系统更加稳定、设备布置紧凑、占地面积大大降低。经过调试,系统烟气可达到超低排放限值:颗粒物≤10 mg/m³、SO₂≤30 mg/m³、NO_x≤50 mg/m³^[11],且无传统烟气处理工艺带来的“白色烟羽”等二次污染问题^[29~31]。

永耀琦泉环保科技有限公司的某生物质锅炉烟气净化项目同样采用了陶瓷催化滤管烟气污染物一体化脱除技术。该项目将烟气自高温省煤器出口引出,依次经过小苏打喷射器、混合器、氨水喷嘴、陶瓷催化滤管除尘器净化处理后再引回二级省煤器处烟道进行余热利用。脱硫系统主要包括小苏打粉仓、供料、研磨设备,小苏打经过研磨后喷入烟道,后经一段等径拉瓦尔管和静态混合器促进脱硫剂和烟气混合。脱硝系统主要是氨水喷射,喷射位置在脱硫剂喷射点后面位置。在烟气原始排放浓度颗粒物100~400 mg/m³、二氧化硫150~180 mg/m³、氮氧化物300~400 mg/m³的

条件下,经过陶瓷催化滤管一体化工艺净化之后,各污染物浓度:颗粒物<3 mg/m³、二氧化硫<30 mg/m³、氮氧化物<21 mg/m³。

目前,该技术在燃煤锅炉上的应用受限的原因主要有以下两个方面:首先,由于该技术运行的温度区间在350~420℃,对于玻璃、水泥等窑炉,一般在该工艺设备后配置一套余热锅炉来充分利用烟气余热,而对于已建燃煤锅炉,只能从两级省煤器之间将烟气引出,经过陶瓷催化滤管技术处理后再引回省煤器,由于烟气温度高,工况烟气量变大,使得陶瓷催化滤管除尘器体积是布袋除尘器体积的1.5倍以上,对于空间有限的已建锅炉房,设备布置成为一个问题;第二,除新建锅炉外,现有锅炉都已按照前期烟气排放要求进行了环保改造,因此在进行烟气超低排放改造时,为降低投资成本,业主都会选择在保留原有环保工艺系统的基础上进行改造。上述两方面原因在一定程度上限制了该技术在燃煤锅炉上的应用推广。但是,随着后期国家对脱硫废水、烟羽消白等政策的收紧以及环保设备运行成本逐渐增加,该技术的优势会更加展现出来,对于中小型燃煤工业锅炉来讲是一项值得积极推广的技术。

4 前景与展望

当前该项技术的推广应用也存在应用局限,首先是投资成本高,单台40 t/h燃煤锅炉的陶瓷催化滤管烟气污染物一体化脱除技术设备投资基本是传统工艺设备投资的1.5~2倍;第二,比较成熟的商业化陶瓷催化滤管采用的是钒钛系脱硝催化剂,虽然该技术的工艺流程短,但是由于催化剂工作温度区间350~420℃,因此脱硫、除尘、脱硝过程皆是在烟气高温状态进行,除尘器、脱硫反应器等关键设备体积较大,使得本身价格就高的陶瓷催化滤管技术在推广方面更受挑战。为摆脱上述局限,相关技术厂家开始研究低温型的陶瓷催化滤管技术,在可预见的期限内,低温脱硝型的陶瓷催化滤管必定会更加受到市场欢迎。

参考文献

- [1] 中国电力企业联合会. 中国煤电清洁发展报告 [J]. 中国电力企业管理, 2017 (28): 49~51.
- [2] 中国环境科学研究院. 火电厂大气污染物排放标准: GB 13223-2011 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2012.
- [3] 易成, 张晓文, 姚娅, 等. 脱硫脱硝除尘一体化工程节能减排案例分析 [J]. 资源节约与环保, 2016 (9): 9~13.

- [4] 易成. 一体化脱硫脱硝除尘工艺研究及优化改造 [D]. 衡阳: 南华大学, 2017: 1-13.
- [5] 蔡铁城, 黄志祥. 低碳经济环境下的燃煤电厂脱硫脱硝除尘技术 [J]. 中国战略新兴产业, 2018 (16): 70.
- [6] 王少权, 吕自强, 王辉, 等. 危险废物焚烧烟气净化工艺研究 [J]. 能源环境保护, 2012, 26 (2): 30-32+21.
- [7] 台炳华, 李周龙, 侯德中. 高温陶瓷纤维滤管的试验研究 [J]. 通风除尘, 1993 (4): 2-5.
- [8] 戴绪国, 王乃计. 高温陶瓷管过滤除尘器 [J]. 洁净煤技术, 1997 (4): 52-54.
- [9] 高铁瑜, 张建英, 徐廷相. 刚性陶瓷过滤元件的过滤机理研究 [J]. 西安交通大学学报, 2002, 36 (3): 233-236.
- [10] 李进中, 李建光. 危险废物焚烧烟气净化系统优化分析及应用 [J]. 工程建设, 2020 (1): 68-73.
- [11] 向晓东, 柯了英, 杨振兴, 等. 高温烟尘陶瓷纤维过滤技术特性及其应用评述 [J]. 发电与空调, 2008, 29 (1): 78-82.
- [12] 姬忠礼. 高温陶瓷过滤元件的研究进展 [J]. 化工装备技术, 2000 (3): 1-6.
- [13] 田维, 税安泽, 柯善军. 高温烟气过滤陶瓷的研究及应用现状 [J]. 佛山陶瓷, 2016, 26 (12): 5-8.
- [14] 牛国平, 谭增强, 邱长彪, 等. 一体化高效脱除 NO_x 和粉尘实验研究 [J]. 热力发电, 2019, 48 (10): 71-76.
- [15] 杨国锋, 陈峰. 浅谈高温高压陶瓷过滤管国产化的可行性 [J]. 科技信息, 2011 (35): 7.
- [16] 蒋受宝, 沈育敏. 一种高温烟气除尘脱硝一体化装置: CN106731787A [P]. 2017-05-31.
- [17] 向文国, 狄藤藤, 肖军, 等. 新型煤气化间接燃烧联合循环研究 [J]. 中国电机工程学报, 2004, 24 (8): 170-174.
- [18] Smith D, GoodarzAhmadi. Problems and progress in hot-gas filtration for pressurized fluidized bed combustion (PFBC) and integrated gasification combined cycle (IGCC) [J]. Aerosol Science & Technology, 1998, 29 (3): 163-169.
- [19] 于亮. 刚性陶瓷滤管的脉冲反吹性能研究 [J]. 节能, 2010 (4): 21-25.
- [20] 姚卓飞. 高温陶瓷过滤器的设计与数值模拟研究 [D]. 北京: 华北电力大学, 2015: 46-69.
- [21] 周万亩, 孙宁, 赵森, 等. 高精度过滤陶瓷管除尘器在焦亚硫酸钠生产中的应用 [J]. 山东化工, 2016, 45 (12): 123-125.
- [22] 王德富. 多孔陶瓷过滤元件在窑头废气处理中的应用试验 [J]. 水泥, 2016 (2): 14-17.
- [23] 林庚, 倪文, 陈德平, 等. 陶瓷无机膜过滤除尘器的高温除尘机理研究 [J]. 中国矿业, 2007, 16 (1): 105-107.
- [24] 姬宏杰, 杨家宽, 肖波. 陶瓷高温除尘技术的研究进展 [J]. 工业安全与环保, 2003 (2): 17-20.
- [25] JooHong Choi, YangGon Seo, JaeWha Chung. Experimental study on the nozzle effect of the pulse cleaning for the ceramic filter candle [J]. Powder Technology, 2001, 114 (1): 129-135.
- [26] Choi J. I, Mun S. H, Kim S. T, et al. Simultaneous removal of particulates and NO_x using catalyst impregnated fibrous ceramic filters [C]. 5th International Symposium on Gas Cleaning at High Temperatures, Morgantown, 2002.
- [27] Nacken M, Heidenreich S, Hackel M, et al. Catalytic activation of ceramic filter elements for combined particle separation, NO_x removal and VOC total oxidation [J]. Applied Catalysis B Environmental, 2007, 70 (1-4): 370-376.
- [28] 姬忠礼, 刘佳明, 史方军, 等. 高温陶瓷过滤器循环过程的热态实验研究 [J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2006 (6): 92-97.
- [29] 黄国兴. 焦化企业脱硫脱硝技术应用及运行效果、存在问题交流 [J]. 煤化工, 2018, 46 (4): 73-77.
- [30] 杜小龙, 张玉玉, 马国强. 焦炉烟道气脱硫脱硝除尘技术应用 [J]. 山西化工, 2019 (2): 139-141.
- [31] 李树华. 焦炉烟气脱硫脱硝余热回收一体化研究应用 [J]. 燃料与化工, 2019, 50 (1): 53-56.