



移动扫码阅读

单良,尹荣强,王彬,等.三维分级陶瓷催化滤管的性能与玻璃炉窑中试研究[J].能源环境保护,2021,35(1):13-17.

SHAN Liang, YIN Rongqiang, WANG Bin, et al. The performance of 3D graded Catalytic Ceramic-fiber Filter and the pilot test of glass furnace[J]. Energy Environmental Protection, 2021, 35(1): 13-17.

三维分级陶瓷催化滤管的性能与玻璃炉窑中试研究

单良^{1,2}, 尹荣强², 王彬³, 周清清^{1,2}, 王志强^{1,2}, 徐杰^{1,2},
孟令坤³, 陈建军^{1,2,*}, 张志刚³, 李俊华^{1,2}

(1.清华大学盐城环境工程技术研发中心,江苏盐城 224000; 2.清华大学烟气多污染物控制技术与装备国家工程实验室,北京 100084; 3.中建材环保研究院(江苏)有限公司,江苏盐城 224051)

摘要:为了进一步实现工业烟气污染物超低排放,分析了三维分级陶瓷催化滤管的特性、工艺流程以及玻璃炉窑中试平台工艺参数。结果表明:以三维分级陶瓷催化滤管为核心的烟气污染物脱除一体化技术具有工艺流程短、运行费用少、使用寿命长等特点;炉窑出口烟气 $\text{SO}_2 < 10 \text{ mg/m}^3$ 、颗粒物 $< 3 \text{ mg/m}^3$, $\text{NO}_x < 23 \text{ mg/m}^3$,为治理工业烟气的超低排放提供技术支撑。

关键词:干法脱硫;三维分级;陶瓷催化滤管;除尘脱硝;一体化;玻璃窑

中图分类号:X701

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2021)01-0013-05

The performance of 3D graded Catalytic Ceramic-fiber Filter and the pilot test of glass furnace

SHAN Liang^{1,2}, YIN Rongqiang², WANG Bin³, ZHOU Qingqing^{1,2}, WANG Zhiqiang^{1,2}, XU Jie^{1,2}, MENG Lingkun³, CHEN Jianjun^{1,2,*}, ZHANG Zhigang³, LI Junhua^{1,2}

(1. Tsinghua-Yancheng Environmental Engineering Technology Research and Development Center, Yancheng 224000, China; 2. National Engineering Laboratory for Flue Gas Pollutants Control Technology and Equipment, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 3. CNBM Environmental Protection Research Institute (Jiangsu) Co., Ltd., Yancheng 224051, China)

Abstract: In order to further achieve ultra-low emission of industrial flue gas pollutants, the characteristics of the 3D graded Catalytic Ceramic-fiber Filter, process flow and the key design parameters of the glass furnace pilot platform were analyzed. The results show that the integrated technology for flue gas pollutant removal with 3D graded Catalytic Ceramic-fiber Filter as the core had the characteristics of short process flow, low operating cost and long service life. The outlet emission concentrations of flue gas reached $\text{SO}_2 < 10 \text{ mg/m}^3$, dust $< 3 \text{ mg/m}^3$ and $\text{NO}_x < 23 \text{ mg/m}^3$. This study could provide technical support for the treatment of industrial flue gas to reach ultra-low emission.

Key Words: Dry desulfurization; 3D grade; Catalytic Ceramic-fiber filter; DeNO_x and Dedust; Integration; Glass furnace

0 引言

由于玻璃行业在生产过程中多采用石油焦

粉、天然气、重油等燃料,燃烧后产生了大量的硫化物、氮氧化物以及颗粒污染物等^[1],这些污染物不仅破坏了生态环境系统,也严重影响着人类

收稿日期:2021-01-03;责任编辑:金丽丽

基金项目:国家自然科学基金项目(52070114);佛山-清华产学研合作协同创新专项(佛山创新专项)资金资助(2019THFS0101)

第一作者简介:单良(1987-),男,江苏盐城人,硕士研究生,工程师,主要研究方向为大气污染控制技术-环保除尘脱硝催化材料。

E-mail: shanliangsir@126.com

通讯作者简介:陈建军(1981-),男,山东济南人,博士,副研究员,主要研究方向为大气污染控制技术-中低温脱硝、细颗粒物过滤。

E-mail: chenjianjun@tsinghua.edu.cn

生产及生活活动。随着国家及地方出台的环保标准对行业中污染物的排放控制越来越严格^[2],为了提标改造,传统的玻璃炉窑串联式脱除技术逐渐呈现出一些弊端,如占地面积大、系统庞大复杂、设备成本高、除尘脱硝效率低等^[3-5]。因此,开发低成本、短流程、多污染物协同脱除材料和技术,成为非电行业中小型工业燃烧设备烟气净化领域发展的新方向。其中,耦合催化脱硝活性组分的过滤材料为核心的烟气污染物一体化技术成为国内外广泛关注的应用前景较好的新技术^[6-12]。

目前,制备出的三维分级陶瓷催化滤管,不同的催化功能层分级分布于陶瓷滤管梯度内层,具有低过滤阻力,高脱硝效率的显著优点,特别适合中小锅炉企业的烟气脱硫、脱硝及除尘的净化需求。该技术可广泛应用于焦化、垃圾焚烧、陶瓷玻璃、生物质锅炉、耐火材料炉窑、水泥等行业,实现工业烟气经济高效深度治理。

1 三维分级陶瓷催化滤管的特性

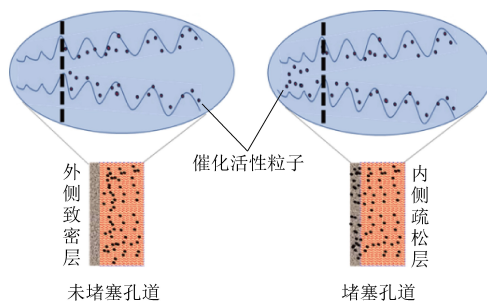
利用真空定向涂覆法将催化功能粒子高度分散并紧密结合于陶瓷纤维表面制备三维分级陶瓷催化滤管,规格参数如表 1 所示,它可以有效地避免传统滤管粒子团聚的弊端^[13]。如图 1 显示,该技术的核心是可以控制涂覆陶瓷纤维滤管催化层厚度,保留滤管外表面致密层,保证了除尘效率,同时催化功能粒子均匀分散在陶瓷管内壁纤维上,从而免受重金属及碱金属毒化,保证了陶瓷纤维滤管上催化剂的使用寿命。因此它具有过滤阻力更低、除尘效率更高、脱硝效率更强等优点。它能够在同一净化装置中同时脱除烟气中两种或多种污染物,大大缩短了工艺流程,提高了治理效率,降低了投资与运行成本。

表 1 三维分级陶瓷催化滤管规格参数

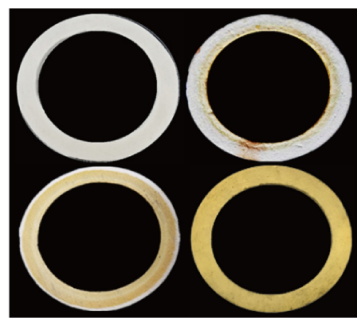
Table 1 Specifications of three-dimensional graded ceramic catalytic filter tube

项目	单位	尺寸
催化滤管外径	mm	150
催化滤管内径	mm	110
法兰面外径	mm	195
法兰面高度/厚度	mm	30
催化滤管总长	mm	3 000, 3 500
催化滤管过滤面积	m ²	1.4, 1.6

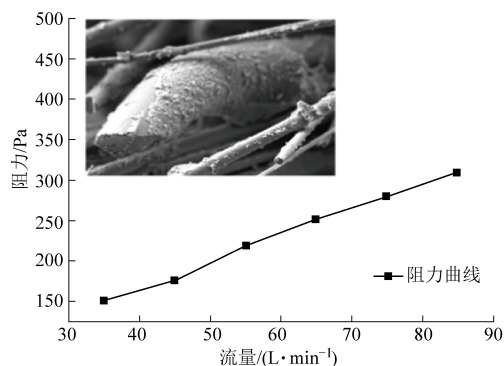
与传统的商业陶瓷催化滤管相比,三维分级



(a) 定向涂覆原理图



(b) 不同催化层涂覆厚度



(c) 滤管过滤阻力曲线

图 1 三维分级陶瓷催化滤管特性

Fig.1 Characteristics of three-dimensional graded ceramic catalytic filter tubes

陶瓷催化滤管具有以下特点:

(1) 粉尘过滤精度高:保留了滤管外层致密层,保证了除尘过滤精度在 99.9% 以上,排放浓度可达到超低排放。

(2) 烟尘过滤阻力低:催化活性组分高度分散于陶瓷纤维表面及孔道内,未发生团聚现象,保证了滤管的孔隙率及透气性能。

(3) 脱硝性能更高:催化活性组分高度分散,接触面积远大于传统 SCR 催化剂,活性组分被充分利用,温度窗口在 230~420 °C 时,脱硝效率可达 96% 以上,满足宽温度范围的 NO_x 与颗粒物减排需求。

(4) 适用寿命更长:功能性催化粒子均匀分布于滤管内层,免受重碱金属毒化,大大延长了使用

寿命,可长达 5 年以上。

(5) 技术适用范围广:不改变原有除尘工艺和设备,对工业炉窑不同负荷变化适应性强。

2 中试平台工艺路线

传统的炉窑烟气治理工艺为先脱硝、后除尘脱硫:采用喷水、换热器或者余热锅炉等方法使烟气温度低于 $380\text{ }^{\circ}\text{C}$,再通过高温电除尘器降低粉尘浓度后与氨气或氨水混合进入 SCR 脱硝反应器。脱硝后的烟气进入干法或湿法脱硫系统后经烟囱直排^[14]。

本中试平台工艺路线如图 2(a) 所示主要包括干法脱硫喷射装置、一体化反应器、喷吹装置、卸灰装置以及电器控制系统等。一体化反应器结构如图 2(b) 所示,一体化技术以三维分级陶瓷催化滤管为核心,现场安装图可见图 2(c),它可高效脱除 NO_x 和颗粒物的同时,通过干法脱硫可以有效去除 SO_2 、 SO_3 及其他非常规污染物 HF、HCl 等^[5]。具体运行包括以下几个步骤:

(1) 玻璃炉窑中高温烟气先经换热器降温至最佳脱硝温度($340\sim 380\text{ }^{\circ}\text{C}$),再经过余热锅炉处理后引出旁路烟气用于试验,入口烟气温度可达 $300\sim 330\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

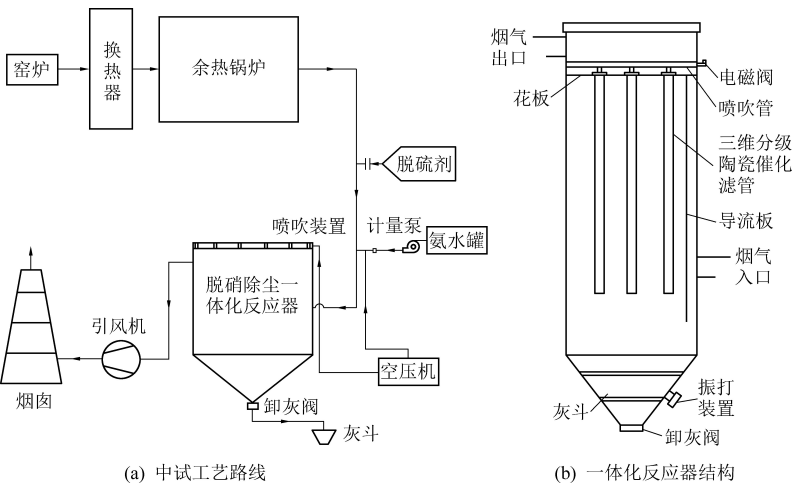


图 2 三维分级陶瓷催化滤管中试试验

Fig.2 Pilot test of three-dimensional graded ceramic catalytic filter tube

3 中试平台试验参数分析

某平板玻璃生产线采用一体化技术处理炉窑烟气,使用小苏打为脱硫反应剂、20%氨水为脱硝还原剂,除尘器设计过滤风速 1 m/min ,炉窑烟气进出口参数详见表 2。

中试平台在出入口处设置了温度传感器、压

(2) 小苏打作为脱硫剂通过给料系统送入烟气管道,在与高温烟气中的 SO_2 充分反应后,固态颗粒生成物及烟气中的颗粒物被阻隔在三维分级陶瓷催化滤管外壁形成滤饼层,达到了脱硫除尘效果。

(3) 氨水经压缩空气进行雾化,通过喷枪喷入烟气管道。

(4) 混合烟气进入一体化反应器,经导流板的作用下,烟气中的 NO_x 和 NH_3 均匀的经过三维分级陶瓷催化滤管内层附着的催化剂进行选择催化还原反应,生成的 N_2 和 H_2O 从陶瓷纤维滤管内侧脱离体系,从而完成烟气脱硝过程。

(5) 三维分级陶瓷催化滤管固定在除尘器内部,设置有压差变送器,随着滤饼层厚度的增加,陶瓷纤维滤管内外压差相应增大,喷吹装置启动定时脉冲清灰,将陶瓷纤维滤管外侧灰尘吹落至灰斗,使得系统阻力维持在较低水平。

(6) 处理后的达标烟气经引风机送至烟囱外排,完成整个脱硫脱硝除尘过程。

烟气污染物脱除一体化技术具有工艺简单、占地面积小、能耗低、投资少以及经济效益高等优势,已成为中小型工业燃烧设备烟气净化领域发展的新方向。

差变送器仪器仪表,并采用烟尘测试仪进行现场实时检测,以便获得准确的试验数据。连续运行数月,运行期间一体化反应器系统的过滤阻力稳定在 $1\ 100\sim 1\ 300\text{ Pa}$ 之间,同时与传统工艺如脱硝反应器、除尘器和脱硫塔串联式工艺相比,一体化技术工艺流程短,在一体化反应器中将硫硝尘等多污染物协同脱除,并且随着陶瓷催化滤管性能

不断提升,过滤阻力越来越低,运行费用约占传统工艺的40%~50%,运行成本大大降低。中试试验过程中三维分级陶瓷催化滤管未出现中毒及堵塞现象,在喷氨量为5.2 kg/h时出口烟气主要性能

指标为 $\text{SO}_2 < 10 \text{ mg/m}^3$ 、颗粒物 $< 3 \text{ mg/m}^3$ 、 $\text{NO}_x < 23 \text{ mg/m}^3$ 、氨逃逸 $< 5 \text{ mg/m}^3$,均达到了工业窑炉超低排放标准。

表2 中试试验平台进出口烟气参数

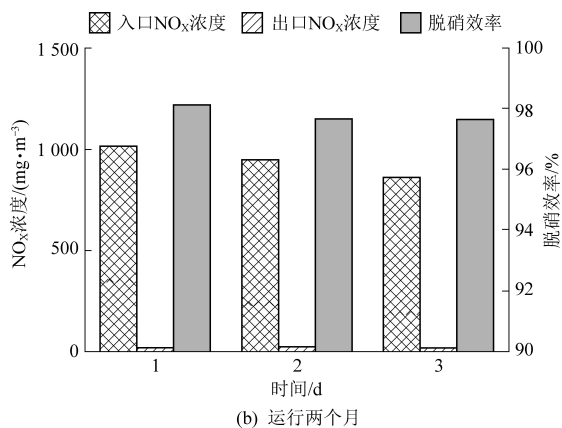
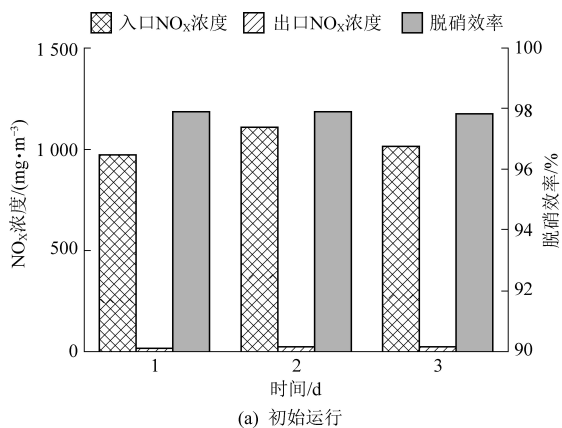
Table 2 The flue gas parameters of the inlet and outlet of pilot test

名称	参数	名称	参数
入口烟气流/($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	3 000	入口烟气温度/ $^{\circ}\text{C}$	300~330
入口 NO_x 浓度/($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	400~1 100	出口 NO_x 浓度/($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	< 23
入口 SO_2 浓度/($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	400~1 300	出口 SO_2 浓度/($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	< 10
入口 H_2S /($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	50~300	出口 H_2S /($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	< 10
入口含尘量/($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	500~50	出口含尘量/($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	< 3

3.1 出入口 NO_x 浓度变化

中试平台入口 NO_x 浓度稳定在 $1\ 000 \text{ mg/m}^3$ 左右,经过一体化反应器后,烟气中的 NO_x 与 NH_3 在三维分级陶瓷催化滤管负载的催化剂的作用下,发生氧化还原反应,图3(a)出口 NO_x 平均排放

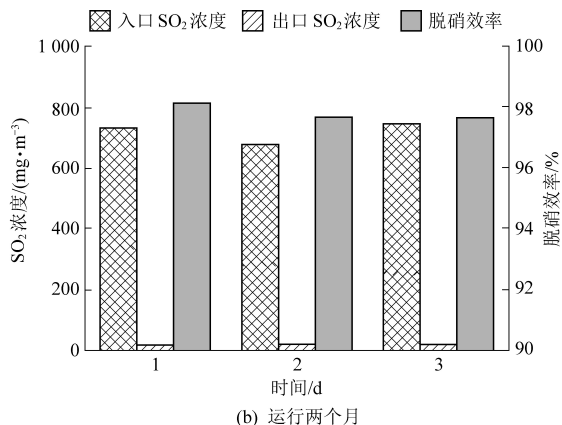
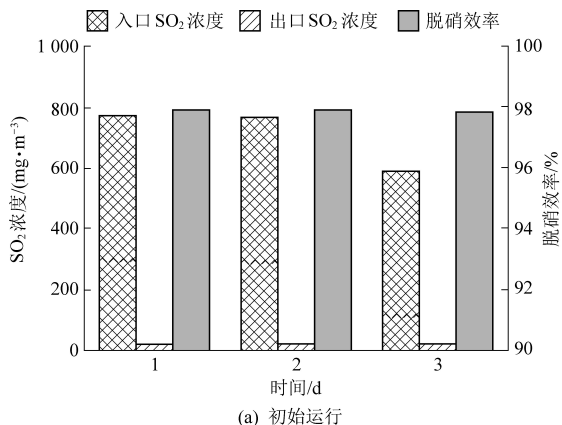
浓度稳定控制在 $< 23 \text{ mg/m}^3$,脱硝效率高达 96% 以上,图3(b)运行两个月后脱硝效率未见明显下降,因此制备的三维分级陶瓷催化滤管展现出优异脱硝性能及稳定性。

图3 中试运行两个月前后 NO_x 浓度变化Fig.3 NO_x concentration before and after two-months-operation

3.2 出入口 SO_2 浓度变化

常规干法脱硫工艺 $\text{Ca/S} = 1.5 \sim 2.0$ 时,脱硫效率一般只能达到 65%~80%^[15]。然而一体化工

艺中,高温烟气中的 SO_2 与烟气管道中小苏打反应后,脱硫产物及未及时反应的小苏打附着于陶瓷纤维滤管表层形成滤饼层,进一步增加二氧化

图4 中试平台运行两个月前后 SO_2 浓度变化Fig.4 SO_2 concentration before and after two-months-operation

硫与脱硫剂反应,从而提高了系统脱硫效率,最高达到 98% 左右。中试平台入口 SO_2 浓度稳定在 750 mg/m^3 ,图 4(a) 出口 SO_2 平均排放浓度稳定控制在 $<10 \text{ mg/m}^3$,图 4(b) 运行两个月后脱硫效率未见明显下降,因此该烟气一体化净化系统展现出良好的脱硫优势。

4 结论

通过定向可控涂覆技术将高效催化活性组分锚定于陶瓷纤维滤管内层疏松纤维孔道中,保留外部致密过滤层,从而使得三维分级陶瓷催化滤管具有低过滤阻力,高脱硝效率的特点,同时能够脱除多污染物,且使用寿命长。

三维分级陶瓷催化滤管中试项目通过在玻璃行业建立一套具有工程参考意义的试验装置,运行以来,各项指标稳定 ($\text{SO}_2 < 10 \text{ mg/m}^3$ 、颗粒物 $< 3 \text{ mg/m}^3$, $\text{NO}_x < 23 \text{ mg/m}^3$), 满足超低排放限值。

通过中试平台长时间的稳定运行,表明了以三维分级陶瓷催化滤管为核心的多污染协同脱除技术的可行性,使得工业烟气治理技术更加集成、高效、经济。为后续的在玻璃行业及其他工业炉窑规模化应用奠定了基础,值得在各行业推广。

参考文献

- [1] 包丽萍. 浮法玻璃熔窑烟气污染防治措施的研究 [D]. 呼和浩特: 内蒙古大学, 2014: 1-3.
- [2] 闫伯骏, 邢奕, 路培, 等. 钢铁行业烧结烟气多污染物协同净化技术研究进展 [J]. 工程科学学报, 2018, 40 (7): 767-775.
- [3] 李歌, 王宝冬, 马子然, 等. 烟气多污染物协同处理催化

陶瓷过滤管的研究进展 [J]. 化工进展, 2020 (8): 1-15.

- [4] GB 13223—2011. 火电厂大气污染物排放标准 [S].
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] Kudlac G. A., Farthing G. A., Szymanski T., et al. SNRB catalytic baghouse laboratory pilot testing [J]. Environmental Progress, 1992, 11 (1): 33-38.
- [10] Heidenreich S., Nacken M., Hacke M., et al. Catalytic filter elements for combined particle separation and nitrogen oxides removal from gas streams [J]. Powder Technology, 2008, 180 (1-2): 86-90.
- [11] Choi J. H., Kim S. K., Ha S. J., et al. The preparation of $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ catalyst supported on the ceramic filter candle for selective reduction of NO [J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2001, 18 (4): 456-462.
- [12] 于超, 李长明, 张喻升, 等. 典型陶瓷基体对催化滤芯中催化剂分散及脱硝活性的影响 [J]. 化工学报, 2018, 69 (2): 682-689.
- [13] 沈浩, 朱建, 张立凯, 等. 玻璃炉窑烟气多污染物协同处理新型一体化工艺 [J]. 中国玻璃, 2018 (5): 26-28.
- [14] 何宇翔, 王东歌, 张志刚, 等. 多污染物一体化脱硝技术在平板玻璃行业的应用 [J]. 建材世界, 2018, 39 (4): 61-65.
- [15] 王小明. 干法及半干法脱硫技术 [J]. 电力科技与环保, 2018, 34 (1): 45-48.