

烟气多污染物控制技术研究进展

高永华

(太原理工大学 环境科学与工程学院, 山西太原 030024)

摘要:介绍了美国俄亥俄州 R.E.Burger 燃煤电厂采用电催化氧化(ECO)技术控制多种污染物排放的示范项目。该 ECO 系统可以有效减少 SO₂, NO_x, PM_{2.5}, Hg 的排放量, 实现多污染物控制一体化, 副产品可以有效利用, 投资费用低, 占地面积少。

关键词:烟气; 多污染物; 汞; 电催化氧化;

中图分类号: X701.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1006-8759(2010)04-0004-04

PROGRESS OF FLUE GAS MULTI-POLLUTANT CONTROL TECHNOLOGY RESEARCHMENT

GAO Yong-hua

(Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Introduce the program of flue gas multi-pollutant control technology with electro-catalytic oxidation in a coal-fired power plant of the state Ohio in American. The system reduces the emissions of sulfur dioxide, nitrogen oxides, fine particulate and mercury. It provides multi-pollutant control with a single installation. Moreover, its byproduct produce commercial fertilizer. The technology invests low and has a much small footprint.

Keywords: flue gas; multi-pollutant; mercury; electro-catalytic oxidation

从 20 世纪 70 年代到现在, 国内外烟气脱硫氧化物和氮氧化物的研究现状及进展大体为脱硫、脱氮、同时脱硫脱氮法, 其中脱除烟气硫氧化物的技术有钙法、碱法、活性炭吸附法, 氨法, 电子束脱硫法, 生物脱硫法等; 脱除氮氧化物的技术有烟道气循环法, 低氮氧化物燃烧器法, 选择性催化还原法(SCR), 非催化选择性还原法(NSCR), 催化助热燃烧技术等, 特别是新型的硫氧化物/氮氧化物一体化处理技术即 NOXSO 技术, 对硫氧化物和氮氧化物有很大的脱除效果, 是近年来的发展方向。

烟气多污染物的一体化研究是目前国际上研究热点问题。在这方面主要的研究成果有美国环境保护署(EPA)研究的电催化氧化技术(ECO),

先进干法烟气脱硫(Advanced FGD), 煤处理技术 K-燃料(K-Fuel)。

1 脱硫现状以及研究进展

目前脱硫项目比较普遍, 而且技术上基本趋于成熟, 实际运行基本能达到国家排放标准。主要的技术、脱除效率及其优缺点见表 1^[1]。

表 1 6 种脱硫法的技术参数比较

	石灰石石膏法	海水脱硫法	喷雾干燥法	炉内喷钙尾部增湿活化法	电子束法	CFB 法
投资	1	4/5	2/3	1/2	4/5	1/4
占地面积	1	3/2	2/3	1/3	1	1/4
吸收剂	石灰石	海水	熟石灰	石灰石	氨水	熟石灰
钙硫比	1.03	-	1.3~1.6	2.5	-	2.0
脱硫效率/%	>84	>90	>85	75~85	>90	>90
运行成本	高	较高	较高	较低	高	高
处理烟气量	大	较大	中	中	中	较大
副产品可用性	较好	-	差	较差	好	差

国内示范工程北京一热西总电厂白马电厂下关电厂成都电厂高坝电厂

2 脱氮研究进展

NO_x 主要是煤等化石燃料燃烧时生成的,其主要成分一般为 NO>90%,NO₂<10%。NO_x 不仅是酸雨形成的主要原因,而且可与碳氢化物等反应形成光化学则雾。总的看来,目前工业上应用的方法主要是选择性催化还原法、选择性非催化性还原法,电子束照射法脉冲电晕等离子体法。

(1) 催化还原法^[2]是在催化或非催化条件下,用 NH₃、C 等还原剂将 NO_x 还原为无害 N₂ 的方法;催化还原法分为选择性催化还原法(Selective Catalytic Reduction,SCR)和非选择性催化还原法(NSCR)两类。其中 SCR 技术应用最广,已在欧、美、日等国家燃煤电厂中商业应用,没有副产物,并且装置结构简单,所以该法适用于处理大气量的烟气。国际上对 SCR 脱硝的催化反应机理、反应动力学、催化剂性能改进等进行了大量的研究,目前的研究仍很活跃。国内在这方面的研究仍处于起步阶段。

NSCR 是在一定温度和催化剂(一般为贵金属 Pt、Pd 等)作用下,废气中的 NO₂ 和 NO 被还原剂(H₂、CO₂、CH₄ 及其他低碳氢化合物等燃料气)还原为 N₂,同时还还原剂还与废气中 O₂ 作用生成 H₂O 和 CO₂。反应过程放出大量热能。在 SNCR 中温度的控制是至关重要的,该法燃料耗量大,需贵金属作催化剂,还需设置热回收装置,投资大,国内未见使用,国外也逐渐被淘汰,多改用选择性催化还原法。SNCR 法的除硝效率为 50%~60%,低于 SCR 法^[3]。而 SNCR 的费用(包括设备费和操作费用)仅为 SCR 的 1/5 左右。SCR 可在较低温度范围内反应,而且催化剂的选择范围广,脱氮效率高(可达 90%),该技术将在今后的脱氮工艺中占主导地位。随着环保要求的日益严格、科技水平的提高,选择性催化还原技术在我国将有很大的发展前景。

(2) 电子束照射法脉冲电晕等离子体法是利用高能电子产生自由基将 NO 氧化为 NO₂,再与 H₂O 和 NH₃ 作用生成 NH₄NO₃ 化肥并加以回收,可同时脱硫脱硝^[4]。

3 同时脱硫脱氮过程

等离子体脱硫脱硝的研究始于 20 世纪 70 年代初期的用电子束辐照烟道气,以降低、去除其中

的 SO₂ 和 NO,1970 年,Kawamura 等人利用 1 台 6 MV 的电子直线加速器,对重油燃烧后产生的烟气进行电子束辐照^[5]。1978 年,日本钢铁公司建立了第一个中间规模试验装置,处理能力为 10 000 m³/h。在美国能源部的资助下,荏原公司进一步开发这项技术,目前已建立了一批示范点,其中包括我国四川成都热电厂的电子束烟气脱硫示范装置。欧美等国家也相继开展了这方面的研究,这些国家的示范工程已表明,电子束系统去除 SO₂ 的总效率通常超过 95%,NO 去除效率达到 80%~85%。虽然电子束法具有很好的降解效果,但它也存在着一些缺陷。近年来等离子体脱硫、脱硝技术越来越引起人们的重视。和传统的脱硫、脱硝方法相比,等离子体烟气脱硫、脱硝是一种高效率、低成本的新方法,也是国际上公认的最有前途的新一代脱硫、脱硝技术^[5-7]。目前,有希望获得大规模工业应用的等离子体烟气脱硫技术为电子束烟气脱硫、脱硝技术和脉冲电晕放电烟气脱硫、脱硝技术。

4 一体化研究进展

由 Powerspan 公司开发的电子催化剂氧化技术 Electro-Catalytic Oxidation(ECOTM)多种污染物测试技术,已在美国俄亥俄州 First Energy 公司 R E Burger 电站燃高硫烟煤的 150 MW 机组烟气出口旁路上采用^[8]。

4.1 ECO 过程

ECO 将多种可靠技术结合在一起,只需一次处理,就可以达到同时去除 NO_x、SO₂, 细颗粒物 PM_{2.5},汞 Hg 及其它重金属,细颗粒物(PM_{2.5}),氮氧化物(NO_x),及 SO₂,此技术也可以降低别的空气毒性化合物和酸性气体如砷,铅,HCl,它的副产品可以用作肥料,降低了操作成本,减少了垃圾废物的处置。它的成本是分别安装各种污染物控制设备的一半^[9]。通过用烟煤和次烟煤混合进行试验发现:ECO 系统可以去除 95%以上的 SO₂,90%的 NO,PM_{2.5} 的排放量降低了 96.6%,汞的去除率也超过了 80%,Hg 排放量降低到可探测的最低水平,即低于 1.2 mg/m³^[10]。该结果由独立的空气测试公司采用 EPA29 方法得以证实。

ECO 过程对多污染物的去除包括 4 个步骤^[10]。第一步,电晕放电反应器将污染物氧化成高价氧化物。例如,NO 和 NO₂ 被转化成 HNO₃,一部分

SO₂ 被转化成 H₂SO₄, Hg 被氧化成 HgO。第二步为氨洗涤器, 用来脱除屏障放电器中未转化的 SO₂ 和 NO₂。第三步为湿式静电除尘器(WESP), 它用来捕获放电反应器产生的酸性气溶胶, 细颗粒物和氧化汞。也可以捕获氨洗涤器产生的气溶胶。氨洗涤器产生的液体流包括溶化的硫酸铵, 硝酸铵(ASN), Hg, 捕获颗粒物。第四步回收系统, 它被送入一副产品回收体系, 包括过滤去除灰与活性炭吸附去除 Hg。经过处理的副产品硫, 不含有 Hg 和灰, 能够用于形成硫酸铵或硝酸铵(ASN) 结晶状或颗粒状肥料。一些固体, 包括灰分和不可溶的金属化合物, 通过过滤均可去除, 然后通过活性炭吸附床, 再用硫浸渍, 和汞化合物反应, 能够被吸附床强烈吸附。据估计汞用活性炭去除的预计成本为每英镑汞 733 美元^[10], 包含媒介和处置费。

4.2 汞的控制技术

美国能源署 2000 年 12 月宣布要控制电厂的水银排放量, 计划在 2003 年制定法规, 2004 年底推出, 2007 年实施。此外已有几个州宣布开始本州的限制水银排放司法。目前俄亥俄州的 First Energy Corp.'s R.E. Burger Plant 燃用东方烟煤在一 50MW 的 slipstream 单元实现商业规模试验。2004 年 8 月试验结果表明性能已经超越了绝大多数商业技术(见表 2)^[10]。烟气中的全汞和气相汞通过由 PS Analytical Ltd. (Kent, UK) 生产的 Sir Galahad Hg 半连续的 Hg 排放监视仪(SCEMs) 测量^[11]。此工厂排放数据表明燃烧烟煤产生物中氧化态汞占主要地位, 用空气污染控制装置如 SO₂ 洗涤器很容易收集。然而, 由于亚烟煤或褐煤的使用而产生的元素汞却不能高效地被这些装置收集。因此, 电站锅炉还需将 Hg 氧化成 HgO, 这将会大大降低

表 2 ECO 过程污染物去除效率

污染物	去除效率/%	条件
SO ₂	98-99	任何入口条件
NO _x	90	达到 250ppm 或约为 0.450lb/MMBtu ²
Hg	80-90	任何条件
细粒子	95	出口小于 0.004lbm/MMBtu

Hg 脱除标准。为了这一目的, Powerspan 公司发起了实验室初步试验方案来进一步促进光化学氧化法(PCO)商业化^[12]。PCO 过程即用紫外光技术(UV), 即波长为 254nm 的紫外光照射烟气将元素 Hg 转化为氧化态汞, 如氧化汞, 硫酸汞, 氯化汞。

氧化态汞可以在下游装置中如 SO₂ 洗涤器, ESP, 布袋除尘器中被捕获。NETL 在试验条件下元素汞氧化率高达 72%^[13]。

汞去除的技术有: 电催化氧化(ECO), 先进的干法烟气脱硫(Advanced Dry FGD), 煤处理技术如 K-燃料(K-Fuel)^[10], 所谓的 K-Fuel 就是预处理煤, 将煤中的汞, 湿度, 灰, 硫以及燃料 NO_x 的一些前体物多污染物去除, 控制进程包括干吸附剂的液体氧化剂的注入, 在一多污染物控制器中完成 SO₂ 脱除, 氧化和去除 NO_x, Hg。汞存在不同的形态(例如 Hg⁰, Hg²⁺, Hg_P) 煤燃烧时, 高温将煤中的汞气化成气态汞(Hg⁰), 随之燃烧冷却过程和气态汞与其他燃烧产物相互作用则产生了氧化态汞(Hg²⁺) 和颗粒态汞(Hg_P), 三种形态总称为总汞(Hg_T)^[14]。汞的形态分布与其去除效率关系很大, 烟气温度对汞分布形态的影响如图 1^[14], 燃煤电厂汞的主要分布形态如图 2 所示^[14]。研究发现燃煤过程中产生的飞灰可吸附一部分的气态汞, 吸附过程也是发生在灰的表面, 原理类似于吸附剂。因此已经有研究在考虑将收集到的飞灰重新注入烟气中来进一步捕集汞, 中试研究结果为, 对燃亚烟煤, 汞的去除率为 84%~86%。对烟煤仅为 10%。用活性炭做吸附剂, 总汞的去除率与 C:Hg 成线性关系^[14]。当 C:Hg 从 2 600:1 变为 10 300:1 时, 去除率由 39% 变为 86%。可用钙吸附剂来替代活性炭。研究发现, 引入钙吸附剂后, 汞的去除效果明显, 另外可除去一部分的 SO₂ 和 SO₃。同样条件下, 注入钙吸附剂可使汞的平均去除率达到 82%。研究者认为若使用颗粒物控制效果更好的 ESP 或者 FF, 汞的去除效率会更高^[15]。

5 结束语

从电催化氧化过程的初步测试和它的经济性观点看, 电催化氧化系统的一些优点使其用于燃煤产生的烟道气流的污染物质的控制更加具有吸引力。总结如下:

(1) 电催化氧化技术的初试结果表明, ECO 的去除能力如下: 入口 NO_x 为 0.4lb/MMBtu 时去除率为 90%; SO₂ 为 97%, Hg 为 80%, 粒径小于 10 μm 的颗粒物为 99.9%^[10]。

(2) ECO 系统能在一个系统内显著地减少 NO_x, SO₂, PM_{2.5} 和 Hg 的排放量, 因此减少了像别的处理系统一样的额外的资金投资。更为特别

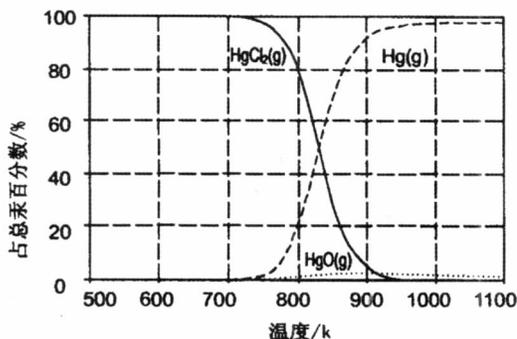


图1 烟气温度对汞分布形态平衡的影响

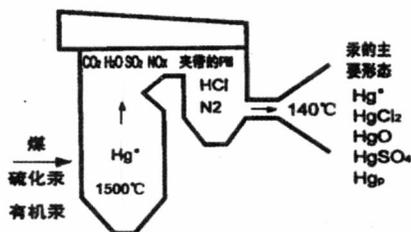


图2 燃煤电厂锅炉烟气汞的主要形态分布

的是它将用于脱除 SO_2 的烟气脱硫技术，用于脱除 NO_x 的 SCR，以及用于去 Hg 的活性炭喷射技术联合使用并且使其各尽其能^[15]。

(3) 据估计 ECO 系统的基本建设费用约 150 美元/kW(不包括电站维修费用),包括操作费用约 1.5mils/kWh。^[16]

(4) ECO 系统生产的副产品为商业上畅销的硫酸铵硝酸盐肥料 (ASN),从而减少了操作费用,节省了废物填埋处置费用^[10]。

(5) 因为实现了多污染物控制一体化,ECO 系统使对装置进行必需的更新金额降低^[16]。

(6) 与其它传统控制装置相比,ECO 系统占地面积减少了很多。因此对于受面积限制的现有燃煤电站改造,安装此系统将会十分方便^[17]。

参考文献

- [1] 张彦锋,沈天临,任国柱等.国内外主流烟气脱硫技术现状及发展趋势[J].辽宁城乡环境科技.2004,24(5):53~56.
- [2] 张强,许世森,王志强.选择性催化还原烟气脱硝技术进展及工程[J].应用热力发电.2004,33(4):1~6.
- [3] 贾双燕,路涛,李晓芸等.选择性催化还原烟气脱硝技术及其在我国的应用研究[J].电力环境保护.2004,20(1):19~21.

- [4] 滕加伟,宋庆英,于岚,等.催化法脱除 NO_x 的研究进展 [J].环境污染治理技术与设备,2000,1(1):38~45.
- [5] 赵君科,王保健等.脉冲电晕等离子体烟气脱硫脱硝中试装置 [J].环境工程.2001,19(6):43~45.
- [6] 王斌.SCR 脱硝技术及其在燃煤电厂中的应用[J].电力科学与工程.2003 (3):61~63.
- [7] 吴祖良,高翔,魏恩宗等.等离子体气态污染物控制技术的研究进展[J].浙江大学.电站系统工程.2004,20(2) .1~4.
- [8] McLamon, C.R. and M.D.Jones. "Electro-Catalytic Oxidation Process for Multi-Pollutant Control at First Energy's R.E.Burger Generating Station." presented at Electric Power 2000. Cincinnati, OH. April 5.2000.
- [9] James D.Kilgroe, Charles B. Sedman, Ravi K.Srivastava, Jeffrey V. Ryan, C.W.Lee, and Susan A.Thomeloe. Control of Mercury Emissions from Coal-Fired Electric Utility Boilers: Interim Report. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, National Risk Management Research Laboratory, Air Pollution Prevention and Control Division, Research Triangle Park, NC 27711.
- [10] James E. Staudt, Wojciech Jozewicz. Performance and cost of mercury and multipollutant emission control technology application on electric utility boilers. Environmental Protection Agency Office of Research and development Washington, DC 20460. October 2003 National Risk Management Research Laboratory Research Triangle Park, NC 27711. U.S.
- [11] Livengood, C.D, and M.H.Mendelsohn. "Process for Combined Control of Mercury and Nitric Oxide," presented at the EPRI/DOE/EPA Combined Utility Air Pollution Control Symposium, Atlanta, GA, EPRI TR - 113187 - V2, pp 19-30 through 19-41. August 1999.
- [12] Madden, D.A, and M.J.Holmes. "B&W's E-LIDS TM Process Advanced SO_x, Particulate, and Air Toxics Control for the Year 2000," presented at the 1998 EPRI-DOE-EPA Combined Utility Air Pollutant Control Symposium, Washington, DC. August 25-29, 1997.
- [13] Electric Power Research Institute. Evaluation of Flue Gas Mercury speciation Methods, Final Report TR - 108988. Palo Alto, CA, December 1997.
- [14] 杨振宇, 羌宁, 季学李. 美国燃煤电厂锅炉烟气中汞的研究进展 [J]. 能源环境保护. 2003, 17(5), 3~7.
- [15] Boyle P. ECO demonstrates the attractions of multi-pollutant control [J]. Modern Power System, 2002, (5): 39~43.
- [16] Christopher R. McLarnon, Ph.D. Mercury removal in a multi-pollutant control technology for utility boilers. Powerspan Corp. PO Box 219. New Durham, NH 03855.
- [17] US EPA, Office of Research and Development. APPCD. US EPA- Performance and Cost of Mercury and Multipollutant Emission Control Technology Applications on Electric Utility Boilers. November 2003.