

综述与专论

烟气多污染物控制技术研究

孙 岩

(华能新疆能源开发有限公司,新疆 乌鲁木齐 830017)

摘要:本文主要研究燃煤电厂烟气多污染物一体化控制技术(MPC),与单独进行脱硫或脱氮工艺相比,MPC 技术具有很大的优势和发展前景。文章对目前应用的主要多污染物控制技术做了简短的工艺介绍,并对其污染物去除机理,应用发展状况作了简略分析,着重介绍了电催化氧化法(ECO)、高活性吸收剂(HAA)、活性炭吸附法(AC)等新兴技术在多污染物控制中的优越性能。

关键词:多污染物控制(MPC);燃煤电厂;ECO;HAA;AC

中图分类号:X701.2

文献标识码:B

文章编号:1006-8759(2014)06-0015-04

NO_x 和 SO₂ 是主要的大气污染物质。目前,国内外常用的脱硫工艺是湿式石灰石-石膏法,脱硝工艺是选择性催化还原法(SCR)和选择性非催化还原法(SNCR)。SO₂ 与 NO_x 的分项治理,不仅占地面积大,而且投资和运行费用高。随着法规对重金属排放的控制愈来愈严格,对烟气中汞等重金属的控制已逐渐提上日程。为满足日益严格的环保标准,同时降低烟气净化的费用,开发烟气多污染物一体化控制技术是当今烟气治理的总趋势^[1-4]。

多污染物一体化脱除 (multi-pollutant control)即在同一装置将 SO₂、NO_x 和汞等多种污染物一次性全部脱除。目前,对燃煤电厂,应用最简单的多污染物控制装置就是联合脱硫脱氮工艺,但是随着环保标准的日益严格,新技术将不断涌现,MPC 向联合脱除粉尘、SO₂、NO_x 和有毒重金属等方向发展。与单污染物控制技术相比,多污染物联合脱除技术脱除效率高,投资费用低、占地面积小、技术改造相对容易,可控水平高等优点,能够达到日趋严格的环保排放标准。

1 目前的烟气多污染物控制技术

联合脱硫脱氮是现阶段的烟气多污染物控制技术的主要方向,根据美国电力研究所(EPRI)的统计,联合脱硫脱氮新技术已经超过 60 种,有

的技术已经实现了工业化。联合脱硫脱氮可分为炉内去除和烟气去除两种工艺。循环流化床及增压循环流化床是较好的炉内同时脱硫脱氮技术;烟气中同时脱硫脱氮技术主要有电子束法、脉冲电晕等离子法等。下面介绍这几种典型的联合脱硫脱氮技术。

1.1 循环流化床燃烧技术(CFB)

循环流化床燃烧技术,即把煤和吸收剂(石灰石)加入燃烧室的床层中,从炉底鼓风使床层悬浮,进行流化燃烧。由于流化形成湍流混合条件,从而提高了燃烧效率。而燃烧时加入的石灰石则起到固硫作用,从而减少了 SO₂ 的排放。由于流化床床层的燃烧温度较低(只有 900℃左右),在这种温度条件下,空气中的 N₂ 在燃烧过程中很稳定,不会转换成 NO_x。排放的 NO_x 只是来自燃料本身所含的有机氮氧化物,因此大大减少了 NO_x 的排放量。

循环流化床有投资费用较低,脱硫装置不需要太大空间,固硫剂产物以固态排放,不会产生二次污染等优点^[5],2001 年我国在四川白马电厂 300 MW 机组建示范工程。

1.2 组合法(FGC)

FGC 方法是用石灰石石膏法湿式脱硫和选择性催化还原法脱硝相组合,德国、日本、美国等国家多数采用这种方法。该组合技术中湿法脱硫效率高(90%~98%),吸收塔自身紧凑,但存在耗水量大且必须进行排水的深度处理;生成的大量副

收稿日期:2014-01-28

作者简介:孙岩(1982-)男,工程师,硕士研究生学历,研究方向:能源领域(火电、煤炭、煤化工、新能源)规划发展、基建工作。

产品石膏应用率较低,烟气在进入烟囱前需要加热,脱氮的催化剂寿命维护比较麻烦,工艺中生成的胺化合物有堵塞系统的弊病^[6]等一系列问题,因此使该组合法的推广应用受到影响。

1.3 电子束辐射技术(EBA)

电子束脱硫脱硝工艺开发于20世纪70年代的日本,后在美国和德国也有研究,经过多年的研究开发,已从小试、中试和工业示范逐步走向工业化。该法系统简单,操作方便,对于煤种和烟气量的变化有较好的适应性,可达到90%以上的脱硫效率和80%以上的脱硝效率。

电子束辐射技术脱硫脱硝的工艺流程是燃煤锅炉排出的烟气经除尘后,进入冷却塔,在塔中由喷雾水冷却到65℃~70℃。在烟气进入反应器之前,注入接近化学计量比的氨气,然后在反应器中接受高能电子束照射,使烟气中的 N_2 、 O_2 和水蒸气等发生辐射反应,生成大量的自由基、原子、电子和各种激发态的原子、分子等活性物质,它们将烟气中的 SO_2 和 NO 氧化为 SO_3 和 NO_2 。这些高价的硫氧化物和氮氧化物与水蒸气反应生成雾状的硫酸和硝酸,这些酸再与事先注入反应器的氨反应,生成硫酸铵和硝酸铵,净化后的烟气经烟囱排放。

在美国能源部(DOE)的资助下,荏原国际公司进一步开发这项技术。在气体进入辐照反应室之前,添加化学当量配比的 NH_3 ,能够辐照除去100%的 SO_2 和85%~90%的 NO_x ,产物为含90%的 $(NH_4)_2SO_4$ 和 NH_4NO_3 的混合物,能用做肥料和碱性土壤的改良剂。我国成都热电厂利用日本荏原技术建立了电子束脱硫脱硝示范工程。

1.4 脉冲电晕等离子法(PPCP)

脉冲电晕放电法于20世纪80年代中后期从电子束法发展而来,是利用上升前沿陡、窄脉冲的高压电源(上升时间:10~100 ns;拖尾时间:100~500 ns;峰值电压:100~200 kV;频率:20~200 Hz)与电源负载——电晕电极系统(电晕反应器)组合,在电晕与电晕反应器电极的气隙间产生流光电晕等离子体,而使 SO_2 和 NO_x 从烟气中脱除的过程,其脱硫脱氮机理与电子束法基本相同,两者主要区别是脉冲电晕放电法利用快速上升的窄脉冲电场加速而得到高能电子,形成非平衡等离子体状态,产生大量的活性粒子,而驱动粒子的能耗极小,因而较电子束法能量利用率高,同时获得较高的脱硫脱氮效率,实验表明,该工艺的脱硫脱氮效

率均可达到80%以上,除尘效果也优于传统的静电除尘方式。

然而,尽管国内外近年来对脉冲电晕脱除 SO_2 和 NO_x 技术进行大量的实验研究并且进行了较大规模的中间试验,但仍然有很多问题有待研究解决,主要问题是:(1)实验研究不充分。脉冲电晕放电和添加剂对脱除 SO_2 和 NO_x 的作用的相对大小不清楚、电晕极性对脱除率的影响没有取得一致的认识,实际烟气中存在的过饱和水蒸气和大量的 CO_2 对脱除率的影响没有进行研究,脉冲电晕脱硫脱硝和除尘之间的相互影响仍然没有研究清楚。(2)由于脱除过程非常复杂以及研究时间尚短, SO_2 和 NO_x 脱除的化学反应动力学的研究不够深入。如:确定自由基存在的种类,确定添加剂、飞灰、水蒸气和 CO_2 存在时的脱除反应过程和自由基产生率的影响以及计算脱除率和能耗等。(3)脉冲电源的性能还有待改善。

1.5 其他一些联合脱除工艺

1.5.1 SNRB(SO_x - NO_x - RO_x - Bo_x)烟气净化工艺

SNRB是一种新型的高温烟气净化工艺,该工艺的特点是:利用高温布袋除尘器达到一台设备同时脱硫脱氮和除尘的目的,烟气中的 SO_2 通过在布袋除尘器前的烟道内喷入钙基或钠基脱硫剂并利用布袋外表的过滤层脱除; NO_x 的脱除通过向烟道内喷入氨气,然后由设置在布袋内部的选择性催化还原剂(SCR)来实现,除尘则是通过布袋的自身特性完成的。在适当条件下,该法的脱硫效率和脱氮效率分别可达80%和90%。

SNBR工艺费用分析表明,该工艺比传统的湿式洗涤器,与布袋结合的SCR系统的应用范围更广泛(主要指机组容量和燃煤含硫量而言)。

1.5.2 固相吸附再生技术

这类技术利用固体吸附剂来吸附废气中的 SO_2 和 NO_x ,然后在不同的条件下把 SO_2 和 NO_x 分别脱附出来再进行转化。可用的吸附剂很多,如活性炭、活性氧化铝或者分子筛为载体负载钠、氧化铜、碳酸钾等的吸附剂。 SO_2 在这些吸附剂上以硫酸盐形式存在,然后在再生期间用还原气体还原生成较高浓度的 SO_2 或以 SO_2 、 H_2S 混合物的形式存在。 NO_x 最终被还原成 N_2 。固相吸附再生技术包括炭质材料吸附法、氧化铜吸附法、 NO_x SO法以及Pt/BaO/r- Al_2O_3 的存储还原技术等。

目前的烟气多污染物控制技术还处于初级阶

段,有许多问题仍待深入研究,同时要考虑到联合脱除时能否最大限度的降低安装费用,减少占地面积和利用现有装置进行改造的可行性,但以上几种技术在这些方面都有所不足。随着科学技术的发展,大量最新的工程理论及技术被引入烟气治理领域,下面将详细介绍几种在国内外公认具有很大发展前景的烟气多污染物控制技术。

2 几种具有发展前景的多污染物控制技术

2.1 ECO 法

ECO(Electro-Catalytic Oxidation)电催化氧化技术是 Powerspan 公司在 First Energy's R.E Burger Plant 和美国能源部(DOE)达成合作协议的情况下研究出的一项旨在去除汞的多污染物控制技术。这项技术通过电催化氧化作用(ECOTM),能从燃煤电厂的废气中同步地去除其中的汞和其他重金属以及超细的颗粒物(PM)、氮氧化物(NO_x)和二氧化硫(SO₂)。

ECO 技术的主要原理过程如下:ECO 处理烟道气体经历三个阶段从而达到去除多种污染物的目的。第一步是在一个放电的反应器中将气体污染物氧化到高价氧化物,例如,一氧化氮被氧化成二氧化氮和硝酸,一小部分二氧化硫转变成硫酸,而汞则被变为氧化汞。接着放电容器的后面是氨水洗涤器,它可以在放电容器中产生的却没有转化的二氧化硫和二氧化氮去除。再接下来的是湿式静电除尘器,它和氨水洗涤器一起,吸收在放电容器中形成的烟雾态的酸以及超细的颗粒物质和氧化汞。且其副产品可以进行回收,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结晶状或颗粒状肥料^[7]。

由于 ECO 装置可以有效的减少 SO₂,NO_x,PM_{2.5},Hg 的排放量,实现多污染物控制一体化,副产品可以回收利用,投资费用相比较低,占地面积少,因而对于燃煤电厂烟气多污染物控制来说将具有很大的吸引力。

2.2 高活性吸收剂(HAA)

高活性吸收剂(High active absorbent,HAA),是以粉煤灰为主要原料,利用粉煤灰的火山灰性质,在一定的温度下,加入工业石灰,消化一段时间,制备出多孔型的类似分子筛的物质,并加入一些具有氧化性能的添加剂而生成为一种“富氧型”吸收剂。赵毅^[8]等人通过一系列的试验,确定了制备

吸收剂的最佳条件,且运用于循环流化床工艺,可以去除 96% 以上的 SO₂,脱硝率达到 65%,同时脱硫脱氮效果很好。

利用粉煤灰和消石灰制备的高活性吸收剂脱除烟气中的二氧化硫和氮氧化物效果很好,但其反应机理是相当复杂的。孙小军^[9]通过扫描电镜发现对于未加石灰活化的粉煤灰,其玻璃体光滑致密;粉煤灰与消石灰活化后的粉煤灰表面粗糙,而且表面积增大,气孔结构改善,有凝胶物生成。这样的物质结构对于吸附反应是非常有利的。从吸收剂的生成机理-分子筛合成原理来分析也可以得出脱硫脱氮过程一定有吸附过程。另外,粉煤灰中有一些微量元素,对脱硫脱硝反应也起到了催化氧化的作用。

此外国外有学者研究利用钙基吸附剂(CaO、Ca(OH)₂、CaCO₃、CaSO₄·2H₂O)来脱除汞。刘松涛^[10]等进行了富氧型的高活性吸收剂同时脱硫脱硝脱汞实验研究,取得了多污染物很好的去除效果。

2.3 CT-121 技术

CT-121 工艺是日本千代田公司在第一代烟气脱硫工艺 CT-101 工艺的基础上于 1976 年开发出来的,已列入美国 DOE CCT 计划中的示范项目。该工艺的核心是 JBR 反应塔,它改变了传统湿法脱硫工艺吸收塔中的吸收方式,使吸收剂成为连续相而吸收质成为分散相,从而大大降低了传质阻力,加快了反应速度,增大了设备处理能力。同时,SO₂的吸收、氧化、结晶和除尘可在一个吸收塔内完成。截至到 90 年代末,世界上已有 13 套 CT-121 脱硫系统投入运行,并取得了很好的效果。

与传统湿式石灰石-石膏系统作比较,由于 CT-121 系统吸收塔处理流程短,不设灰浆系统,且不预设除尘器,而带喷雾塔的湿法 FGD 需要配备高性能的除尘器及其他系统才能达到烟尘排放标准,因此,CT-121 系统比同样容量的传统湿法 FGD 系统投资低 20%,占用场地节约 35%,运行费用节省一半等等优点。特别是对中小型锅炉的二氧化硫治理,在技术经济上都占有很大的优势,是一种适合在我国推广的湿式烟气净化技术。特别是随着环保标准的日益严格,国外对烟气中汞和 PM_{2.5} 细颗粒的脱除已提出新要求,JBR 反应器优良的一体化脱除特性在未来会愈加表现出吸引力。根据美国 Black & Veatch 公司的试验结果,

CT-121 可达到 99 % 的 SO_2 去除效率, 在 JBR 反应器上游安装有 SCR 的情况下, 汞的脱除率可超过 43 %, 而且还可以脱除 60 %~90 % 的粒径小于 $1 \mu\text{m}$ 颗粒, 而且对氮氧化物控制也有一定的效果。由于其具有多污染物控制特性, 因而是一种适应未来环保要求的多污染物脱除工艺。

2.4 活性炭法

活性炭是一种具有优异综合吸附性能的含碳物质, 近年来在环保领域越来越多的国家已将活性炭净化作为解决大气、水源污染的主要手段。

最早的用于处理烟气流量为 $30\,000 \text{ m}^3/\text{h}$ 燃煤锅炉的联合脱 SO_2/NO_x 装置, 于 1984 年在日本的大牟田(Omuta)开始运行。 SO_2 和 NO_x 脱除率可分别达到 98 % 和 80 % 左右。活性炭的损失为活性炭流量的 2 % 或 8~9 kg/h, 耗电量为 $142 \text{ kW}\cdot\text{h}/\text{h}$ 。德国于 1987 年就成功地将活性炭联合脱 SO_2/NO_x 工艺用于 Arzberg 燃煤电厂的 5 号和 7 号机组进行脱硫脱硝。机组容量电功率分别为 107 MW($450\,000 \text{ m}^3/\text{h}$) 和 130 MW($660\,000 \text{ m}^3/\text{h}$)。烟气中 SO_2 和 NO_x 的浓度分别为 0.13 % 和 0.035 %。 SO_2 的脱除率可达 95 % 以上, NO_x 的脱除率在 60 % 左右。

活性炭污染物脱除工艺分为两个阶段, 吸收与解吸。首先, 在吸收塔, 活性炭的表面 SO_2 被氧化吸收形成硫酸, 当加入氨后, NO 被氨还原为 N_2 , SO_2 脱除反应一般优先于 NO_x 的脱除反应。烟气中 SO_2 浓度较高时活性炭内进行的是 SO_2 脱除反应, 相反烟气中 SO_2 浓度较低时, NO_x 脱除反应占主导地位。吸收塔由上下两段组成。活性炭在重力的作用下, 从第二段的顶部下降至第一段的底部。烟气由下而上流过, 流经吸收塔的第一段时 SO_2 被脱除, 流经第二段时, 喷入氨除去 NO_x 。其次活性炭吸收 H_2SO_4 、 NH_4HSO_4 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 后, 被送至解吸塔, 在温度约 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 进行加热再生, SO_2 从解吸塔中释放出来, 通过一定的工艺可转换为元素硫或硫酸。再生过的活性炭直接空气冷却后再循环至吸收塔。应该指出, 在脱硫脱氮的同时, 也有一部分重金属污染物如汞等也被脱除。任建莉^[11]等就在活性炭吸附汞的试验中发现, 在开始阶段随着入口汞的含量的增加, 活性炭的吸附量也在增加, 但是烟气中的 SO_2 、 HCl 的浓度以及温度等都对汞的吸收

有一定影响, 还有待进一步的研究。

活性炭联合脱硫脱硝工艺是治理烟气中有害物质的一种有效工艺, 可以同时去 NO_x 、 SO_2 以及烟气中的有毒金属(Hg 等), 并且都具有很高的脱除效率。与传统烟气治理 NO_x 及 SO_2 的工艺相比, 具有耗能小、投资省、工艺简单, 占地面积小等特点, 为多污染物一体化脱除开拓了一种新方法、新工艺, 因而具有很好的商业前景。

3 小结

本文对目前应用的主要多污染物控制技术如循环流化技术, 电子束法、脉冲电晕等离子法及具有发展前景的多污染物控制技术如电催化氧化技术、高活性吸收剂法、活性炭技术同时脱硫脱硝脱汞技术进行研究。分别对各种多污染物控制技术污染物的去除机理, 工艺的优越性, 应用发展状况作了分析, 为烟气多污染物控制技术在我国的的应用提供参考。

参考文献

- [1] LI T. C., NIU H. S. Desulfurization and denitrification using activated carbons [J]. Xinxing Tan Cailiao/New Carbon Materials 2005, 20 (2): 178-182.
- [2] GAO Shi-qiu, NAKAGAWA N, KATO K, et al. Simultaneous SO_2/NO_x removal by a powder-particle fluidized bed [J]. Catalysis Today. 1996, 29(1-4): 165-169.
- [3] 纪晓雯. 燃煤烟气脱硫脱硝一体化技术的研究与应用[J]. 能源与环境, 2004 (4): 53-56.
- [4] 刘清雅, 刘振宇. 蜂窝状堇青石基 $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂用于烟气同时脱硫脱硝的研究[J]. 燃料化学学报, 2004, 32 (3): 257-262.
- [5] 四川省电力工业局. 循环流化床燃烧技术[M]. 中国电力出版社 1998-5-1.
- [6] C. David Livengood, US DOE Rep (CONF-8908146-1) 1989, 34.
- [7] 张巍. 用电催化氧化(ECO)技术控制燃煤电厂多种污染物的排放[J]. 国际电力, 2003 7(3): 70-74.
- [8] 赵毅, 马双忱, 黄建军, 许佩瑶, 汪黎东, 华伟. 高活性吸收剂脱硫和脱硝实验及机理研究 [J]. 中国电机工程学报, 2003, 23(10): 236-240.
- [9] 孙小军. 烟气循环流化床同时脱硫脱氮技术研究[D]. 华北电力大学, 2004.
- [10] 刘松涛, 赵毅, 汪黎东, 藏振远. 富氧型高活性吸收剂同时脱硫脱硝脱汞的实验研究[J]. 动力工程, 2008, 28(3): 420-42.
- [11] 任建莉, 周劲松, 骆仲决, 岑可法. 活性炭吸附烟气中气态汞的试验研究[J]. 中国电机工程学报, 2004, 24(2): 171-175.