

烟气脱硫脱氮技术综述

林晓芬¹, 张军², 尹艳山², 盛昌栋²

(1. 福建船政交通职业学院, 福建 福州 350007;

2. 东南大学 能源与环境学院, 江苏 南京 210096)

摘要: 本文主要介绍了烟气中二氧化硫和氮氧化物的脱除技术。目前二氧化硫的脱除技术有燃烧前脱硫、燃烧中脱硫和燃烧后脱硫三种。燃烧后脱硫技术又称为烟气脱硫技术。烟气脱硫技术有湿法、干法和半干法三种, 其中湿法应用最为广泛。NO_x 的控制技术有选择性催化还原法、选择性非催化还原法、烟道气循环法、低 NO_x 燃烧器法。其中, 选择性催化还原法是应用最多、技术最成熟的一种烟气脱氮方式。此外, 还有 SO₂ 和 NO_x 的一体化脱除技术。

关键词: SO₂; NO_x; 脱硫技术; 脱氮技术

中图分类号: X701.3

文献标识码: A

文章编号: 1006-8759(2014)01-0001-04

DISCUSSION ON TECHNIQUES OF GAS DESULFURIZATION AND DENITRATION

LIN Xiao-fen¹, ZHANG Jun², YIN Yan-shan², SHENG Chang-dong²

(1. Fujian Chuanzhen Communications College, Fuzhou Fujian, 350007, China;

2. College of Energy and Environment, Southeast University, Jiangsu Nanjing, 210096, China)

Abstract: The Treatment techniques of gas desulfurization and denitration have been discussed. The three techniques of desulfurization are before combustion desulfurization, between combustion desulfurization and after combustion desulfurization. The after combustion desulfurization is called gas desulfurization also. The three methods of gas desulfurization are wet method, dry method and half dry method. And the wet method is most widely used. The techniques of denitration are selective catalytic reduction, selective non-catalytic reduction, flue-gas recycle and light nitrogen burn. And the selective catalytic reduction method is most widely used. The sulfur dioxide and nitrogen oxide in the gas can be desorbed at the same time.

Keyword: sulfur dioxide; nitrogen oxide; desulfurization; denitration

燃料燃烧是烟气的来源, 而烟气中含有的烟尘、二氧化硫(SO₂)、氮氧化物(NO_x)等有害物质是造成大气污染、酸雨问题的主要根源。2000年我国二氧化硫的排放量约为1995万t。根据中国的

环保“十五”(2001年-2005年)计划, 到2005年时, 二氧化硫的排放量要在2000年水平上削减10%, 在二氧化硫排放控制区和酸雨控制区内则要削减20%。“十五”期间, 我国计划投入967亿元巨资用于二氧化硫和酸雨污染防治。据统计, 我国二氧化硫排放量的90%、氮氧化物排放量的70%来自燃煤, 而其中的50%左右来自火电厂。如何经济有效地去除烟气中的SO₂和NO_x已经引起世

收稿日期: 2013-05-18

基金项目: 国家重点基础研究专项经费(2006CB200300), 华中科技大学煤燃烧国家重点实验室开放基金(200502)

作者简介: 林晓芬(1981-), 女, 福建龙岩人, 硕士研究生, 研究方向为生物质炭的脱硫脱氮性能, 热能工程。

界各国研究者的重视^[1]。

1 二氧化硫的脱除

1.1 SO₂ 的危害

目前,SO₂ 已经成为我国空气最主要的污染物之一。SO₂ 的排放对人体有害,大气中的 SO₂ 会导致多种呼吸器官疾病和诱发心血管疾病。SO₂ 在环境中形成的酸沉积会引起酸雨,会导致江河湖泊的酸化,从而对植物和农作物造成损害。此外,酸沉积会加速大气各种建筑物及金属物的腐蚀^[2]。

1.2 SO₂ 的控制技术^[3,4,5,6]

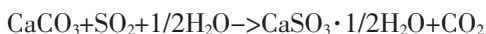
煤燃烧利用是大气中 SO₂ 的主要来源,并已有许多控制技术。这些技术按脱除的位置可分为三大类,即燃烧前脱硫,燃烧中脱硫和燃烧后脱硫(即烟气脱硫),其中烟气脱硫技术是目前燃煤电厂控制二氧化硫排放最有效和应用最广的一项脱硫技术。按照脱硫的方式和脱硫产物的处理方式,烟气脱硫技术又可以分为干法、半干法和湿法三类。

1.2.1 湿法

湿法烟气脱硫即采用液体吸收剂洗涤烟气,吸收烟气中所含的 SO₂。湿法脱硫效率高,技术也最为成熟,但投资、运行费用高。

湿法脱硫主要有石灰石法、磷铵肥法、碱式硫酸铝法、水和稀酸吸收法、双碱法、钠盐循环法、氧化镁法等方法。目前应用最为广泛的是石灰石/石膏湿法烟气脱硫,占烟气脱硫的 80%以上。

石灰(石)法:将石灰石粉末和水调制成浆状,吸收烟气中的 SO₂,生成难溶的 CaSO₄ 或者 CaSO₃。主要的反应为:



亚硫酸钠盐循环法(Wellman-Lord 法):利用亚硫酸钠与 SO₂ 反应生成亚硫酸氢钠,亚硫酸氢钠经过热分解放出高浓度的 SO₂ 气体,SO₂ 气体可以制成液体 SO₂ 而回收,同时亚硫酸钠被再生和循环利用,SO₂ 的去除率可以达到 97%以上^[5]。其反应原理为:



1.2.2 半干法

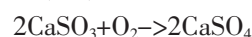
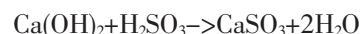
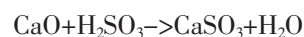
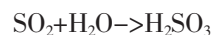
半干法是将中和剂事先溶于水或以悬浮液形

式喷入烟气,与 SO₂/SO₃ 发生化学反应,其工艺特点是反应在气、固、液三相中进行。该法既有湿法脱硫反应速度快、脱硫效率高的优点,又具有干法无污水和废酸排出、脱硫后产物易于处理的优点^[4],脱硫效率可达 80%。主要有旋转喷雾干燥法、炉内喷钙增湿活化法和半干半湿法等。

旋转喷雾干燥法:利用喷雾干燥的原理,将吸收剂浆液雾化喷入吸收塔。在吸收塔内,吸收剂在与烟气中的二氧化硫反应的同时,烟气中的热量使得吸收剂中的水分蒸发干燥。脱硫反应后的废渣以干态排出。旋转喷雾脱硫工艺通常采用的是生石灰(主要成分为 CaO)作为吸收剂。生石灰经熟化后变成具有较好反应能力的熟石灰(主要成分为 Ca(OH)₂)浆液。熟石灰浆液经过雾化喷射器喷射成浆滴,形成直径小于 100μm 且具有很大的分散微粒。微粒与烟气接触,发生强烈的化学反应和热交换,浆滴中的水分被迅速蒸发,浆滴被加热干燥成粉末状后,随着烟气进入除尘器。

炉内喷钙尾部增湿活化法:该法是在炉内喷钙的基础上发展起来的。传统的炉内喷钙工艺的脱硫效率只有 20%~30%。而该法在空气预热器和除尘器建加装了一个活化反应器,利用雾化液滴增湿活化来自炉膛的还未反应的 CaO 颗粒,进行二次烟气脱硫,使得最终的脱硫效率达到 70%~75%。

半干半湿法:其烟气脱硫原理是烟气进入脱硫塔前同脱硫剂[CaO 或 Ca(OH)₂ 粉末]混合,入塔后同塔内水雾反应生成亚硫酸钙和硫酸钙。反应如下:

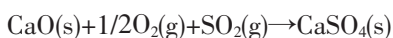


1.2.3 干法

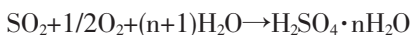
干法采用粉状和粒状物质作吸收剂、吸附剂或催化剂来脱除烟气中的 SO₂。该方法的特点是反应在无液相介入的完全干燥的状态下进行。优点是流程短,无废水、废酸排出。但是干法脱硫效率低,工业应用困难。

吸收法烟气脱硫:该法常用石灰石作脱硫剂,其原理是向燃烧区加入石灰石,首先发生的是石灰石的高温分解,分解产物为 CaO,CaO 颗粒在 O₂ 过量条件下,与 SO₂ 发生反应生成 CaSO₄。相关的

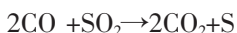
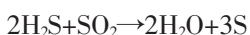
反应为:



吸附法烟气脱硫: 该法常用的吸附剂是活性炭, 其对 SO_2 的吸附包括物理吸附和化学吸附, 在其表面进行催化氧化反应。在有氧和水蒸气存在的条件下, 化学吸附反应式可以表示为:



催化还原法: 该法使用还原气体(如 CO 、 H_2 、 H_2S 、 CH_4 等)将烟气中的 SO_2 直接还原为单质硫。相关的反应有:



等离子体法: 该法利用电子加速器产生的能量为 400~850keV 的电子束对烟气中的 N_2 、 O_2 和 H_2O 进行照射, 产生出自由基和原子, 它们把烟气中的 SO_2 和 NO_x 氧化成各自的酸物质, 并与加入的 NH_3 中和成为硫酸铵 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 及硝酸铵 NH_4NO_3 。

除此之外, 还有生物烟气脱硫技术, 包括生物过滤法、生物吸附法和生物滴滤法。

2 氮氧化物的脱除

2.1 氮氧化物(NO_x)的危害

氮氧化物的种类很多, 包括: N_2O_5 、 N_2O_4 、 N_2O_3 、 N_2O_2 、 N_2O 、 NO 、 NO_2 等, 总称为 NO_x 。污染大气的主要是 NO 、 NO_2 。 NO 为无色无臭的气体, 很容易与血液中的色素结合, 造成血液缺氧而引起中枢神经麻痹。 NO_2 的毒性是 NO 毒性的 5~10 倍, 是 CO 毒性的 5000~10 000 倍, 对人体的危害极大, 还会诱发光化学烟雾和导致酸雨的形成。

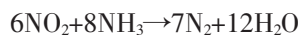
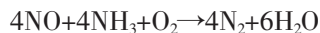
2.2 氮氧化物的脱除技术^[7,8]

一般认为在燃烧反应中产生的 NO_x 有两种产生途径: 一是 NO_x 由空气中的氮分子与氧结合而生成, 称为热 NO_x 。热 NO_x 一部分是在火焰周围的高温产生的, 一部分则是在火焰带内快速产生的; 另一是 NO_x 由燃料中含有的氮氧化物在燃烧时氧化而生成, 称为燃料 NO_x 。要降低烟气中的氮氧化物的浓度, 可以采用燃烧控制和烟气脱氮的方式。下面介绍的四种方法中, 前两种属于烟气脱氮方式, 后两种属于燃烧控制方式。

2.2.1 选择性催化还原法

选择性催化还原(selective catalytic reduction

SCR)是国际上应用最多, 技术最成熟的一种烟气脱氮技术, 是在催化剂存在的条件下, 添加还原剂将 NO_x 还原为 N_2 , 还原剂一般使用氨。根据催化剂的类型, 工作温度范围在 300℃~590℃之间变换。该法 NO_x 的脱除效率可以达到 99.0%。主要的反应式如下所示:



2.2.2 选择性非催化还原法

选择性非催化还原法(selective non-catalytic reduction, SNCR)通过喷入的 NH_3 将烟气中的 NO_x 还原为 N_2 。该法的优点是技术含量低, 运行费用低, 缺点是对温度的依赖性强。其操作温度高于 SCR 法, 在此法中, 要求控制好操作温度, 防止温度过高, 而造成 NH_3 被氧化成 NO_x 。SNCR 法的 NO_x 脱除效率为 50%~60%。

2.2.3 烟道气循环法

烟道气循环法(flue-gas recycle, FGR), 是一种将一部分的烟气抽回与燃料或者空气混和, 然后再一起进入燃烧室的技术。该法可以降低火焰温度, 减少燃烧用氧量, 从而能够阻止热 NO_x 的形成。

2.2.4 低 NO_x 燃烧器法

低 NO_x 燃烧器法(light nitrogen burn, LNB)是一种简便且费用不高的燃烧技术。燃烧器分段进燃料, 燃烧时的火焰比较短。燃烧时, 由于空气分段进入, 在第一燃烧段内空气含量不足, 火焰的温度较低, 所以能够阻止热 NO_x 的形成, 同时燃料中的氮氧化物在这样的氛围下更多地转化为 N_2 , 而不是 NO_x 。

3 SO_2/NO_x 的一体化处理技术^[8,9]

烟气脱硫脱氮的方法有很多, 近年来联合脱硫脱氮技术是燃料烟气治理的发展方向之一, 目前国际上将可同时脱硫脱氮的过程称为 NO_xSO_2 过程, 已经有很多国家的政府和大型企业资助这个项目。

3.1 SO_2 氧化结合选择性催化还原技术

烟气的净化系统由 3 个部分组成: 烟气经过除尘设备后进入脱除 SO_2/NO_x 的一体化反应器, 以 SCR 选择性催化还原法除去 NO_x , 并结合催化

剂将 SO_2 氧化成为 SO_3 , 然后再经过三级喷淋吸收, 得到符合市场要求的硫酸。

3.2 利用废弃的碳素物去除 SO_2 和 NO_x 的一体化技术

采用固体废弃物(煤渣和锯末等)制备炭基吸附剂, 从燃烧气中去除大部分的 SO_2 。使用过的吸附剂可以再生也可以抛弃。富 SO_2 气在 $100^\circ\text{C}\sim 200^\circ\text{C}$, 经过 Claus 过程, 制得单质硫或者直接制成 H_2SO_4 。去除了 SO_2 的烟气温度冷却至 $25^\circ\text{C}\sim 50^\circ\text{C}$, 处于这个温度范围内的氮氧化物(主要是 NO_2)被吸附剂吸附。然后将 NO_2 在 $200^\circ\text{C}\sim 350^\circ\text{C}$ 的温度范围内解吸, 产生含有 CO_2 、 NO 、 N_2 和 CO 的气流。产生的 NO 则能在 CO 的作用下被催化还原。

4 结论

(1) 燃煤燃烧产生的 SO_2 和 NO_x 是大气污染的主要来源, 目前已经有许多 SO_2 和 NO_x 的控制技术。

(2) 按照 SO_2 的脱除位置, SO_2 控制技术可以分为燃烧前脱硫, 燃烧中脱硫和燃烧后脱硫三种。燃烧后脱硫又称为烟气脱硫。烟气脱硫技术是目前燃煤电厂应用的最广泛和最有效的一项技术。

(3) 烟气脱硫技术又可以分为干法、半干法和湿法三种。湿法脱硫效率高, 技术也最为成熟, 但

投资、运行费用高。干法脱硫效率低, 工业应用困难。

(4) NO_x 的控制技术有选择性催化还原法、选择性非催化还原法、烟道气循环法、低 NO_x 燃烧器法。其中, 选择性催化还原法是应用最多、技术最成熟的一种烟气脱氮方式。

(5) SO_2 和 NO_x 的一体化脱除技术有 SO_2 氧化结合选择性催化还原技术和采用废弃的碳素物去除 SO_2 和 NO_x 。

参考文献

- [1] 王琼, 胡将军, 邹鹏. NaClO_2 湿法烟气脱硫脱硝技术的研究[J]. 江西电力, 2004, 28(6): 14-16.
- [2] 刘伟军, 马其良. SO_x 污染控制技术的现状与发展[J]. 能源研究与信息, 2003, 19(1): 1-9.
- [3] 武秀文. 烟气脱硫技术的研究[J]. 上海化工, 2003(2): 7-9.
- [4] 王雷, 章明川, 周月桂, 等. 半干法烟气脱硫工艺探讨及进展[J]. 锅炉技术, 2005, 36(1): 70-74.
- [5] 蒋欣, 黄玲, 武秀文, 等. 烟气脱硫技术的应用研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2003, 4(3): 82-84.
- [6] 韩宇. 烟气脱硫新工艺研究进展 [J]. 节能与环保, 2005(2): 16-19.
- [7] 刘雪岩. 脱氮技术及其在燃煤电厂中的应用[J]. 电力标准化与计量, 2005(52): 36-40.
- [8] 黄军左, 顾立军, 刘宝生, 等. 脱除工业烟道 SO_2 和 NO_x 的技术[J]. 现代化工, 2004, 21(12): 44-47.
- [9] 彭会清, 胡海洋, 赵根成, 等. 活性炭材料用于烟气脱硫脱氮的研究现状及展望[J]. 炭素技术, 2003(6): 31-35.

(上接第 7 页)

- [2] 刘永龄. 从运转角度浅议城市污水处理厂的设计[J]. 中国给水排水, 1995(10).
- [3] 张晓明. 污水处理设计中需探讨的问题 [J]. 山西建筑, 2003, (29) 1: 131-132.
- [4] 国家环境保护局. 水污染防治及城市污水资源化技术[M]. 北京: 科学出版社, 1993.
- [5] 杭世王君. 城市污水处理工程设计中值得探讨的几个问题[J]. 给水排水, 2004, (30) 1: 15-21.

- [6] 吴慧芳, 孔火良. 城镇小型生活污水处理设备及其展望[J]. 工业安全与环保, 2003, 29(5): 17-20.
- [7] 唐受印, 戴友芝等主编. 水处理工程手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [8] 周金全. 城市污水处理工艺设备及招标投标管理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [9] 翟云波, 魏先勋, 等. 城市污水处理厂污泥资源化利用途径探讨[J]. 工业水处理, 2004(2): 8-11.