

物理场在燃煤烟气脱硫脱硝工艺中的应用

张琦,徐生荣

南京师范大学能源与机械工程学院,江苏 南京 210042

[摘要] 综述了高、中、低能量物理场在燃煤烟气脱硫脱硝工艺中的应用。高能量物理场(如高能辐射化学法、微波诱导等离子体法、微波放电法、微波加热法等)通常直接改变脱硫脱硝反应机理;中、低能量物理场包括静电喷射器法、荷电干式喷射器法、磁固定床法、磁流化床法、低温磁性铁基 SCR 脱硝技术、微波诱导催化还原脱硫脱硝技术等通常改变脱硫脱硝反应的物理过程。烟气脱硫、脱硝效率随物理过程的改进而提高。

[关键词] 高能物理场;中、低能物理场;强化机理;烟气脱硫;烟气脱硝;磁场;电场;微波场

[中图分类号] TE991.1

[文献标识码] A

[文章编号] 1002-3364(2012)04-0006-04

[DOI 编号] 10.3969/j.issn.1002-3364.2012.04.006

APPLICATION OF PHYSICAL FIELDS IN FLUE GAS DESULPHURIZATION AND DENITRIFICATION PROCESS

ZHANG Qi, XU Shengrong

College of Energy and Mechanical Engineering, Nanjing Normal University, Nanjing 210042, Jiangsu Province, PRC

Abstract: The application of high - energy physical field, as well as medium - and - low energy physical fields, in coal - fired flue gas desulphurization and denitrification has been summarized up. The high - energy physical fields, such as the high - energy radiation chemical method, the micro - wave induced plasma method, the micro - wave discharging method, and micro - wave heating method etc. , are commonly used for directly changing the reaction mechanism in desulphurization and denitrification, however, the medium - and - low energy physical fields, including the electrostatic sprayer method, the charge drying sprayer method, the magnetic fixed bed method, the magnetically fluidized bed method, the low - temperature iron - base SCR denitrification technology, and the micro - wave induced catalytic reduction desulphurization and denitrification technology etc. , are commonly used for changing the physical process of desulphurization and denitrification. Along with the modification of physical process, the efficiency of flue gas desulphurization and denitrification can be further enhanced.

Key words: high - energy physical field; medium - and - low energy physical field; flue gas desulphurization; flue gas denitrification; magnetic field; electric field; micro - wave field

收稿日期: 2011-05-18

基金资助: 江苏省普通高校自然科学研究计划资助项目(2009112TSJ0131)

作者简介: 张琦(1978-),女,毕业于东南大学,博士,现为南京师范大学讲师。

E-mail: qz_mail@163.com

截至 2010 年底,我国发电装机容量达 96 219 万 kW,其中火电装机容量占 73.44%,并且以燃煤发电为主。燃煤烟气中含有以 SO_2 和 NO_x 为代表的多种污染物,对环境危害显著,2010 年燃煤 SO_2 排放量出现增加趋势^[1]。同时,烟气脱硝还未完全进入产业化阶段。开发新型高效的脱硫脱硝技术,对燃煤烟气治理具有重要意义。

引入电场、磁场和微波场等物理场开发新型高效的烟气净化工艺,可以取得良好的效果。这些物理场对脱硫、脱硝过程的强化作用机理复杂,本文重点分析物理场的作用机理和实际效果,为物理场在烟气净化工艺中的应用奠定基础。

1 高能辐射化学法

高能辐射化学法的基本原理是利用高能电子束辐照烟气,产生辐射化学反应,使烟气中的 H_2O 、 O_2 等气体分子被激活、电离、裂解,产生多种活性基团,如 OH 、 HO_2 、 O 、 O_3 等氧化烟气中的 SO_2 和 NO 生成的 H_2SO_4 和 HNO_3 与 NH_3 反应生成 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NH_4NO_3 ^[2]。按照高能电子产生方式的不同,高能辐射化学法分为电子束照射法(EBA)和脉冲电晕等离子体法(PPCP) 2 种。

1.1 电子束照射法

电子束照射法利用电子加速器加速阴极发射电子,形成 500~800 keV 的高能电子束。烟气在高能电子束的辐照下产生非平衡等离子体,生成活性自由基,氧化脱除 SO_2 和 NO_x 。该法的优点是:工艺简单,脱硫、脱硝效率高,分别在 90%和 85%以上;脱硫过程无需处理废水;反应副产品可作为化肥的原料;占地面积小,适合于旧厂改造。其缺点为:需要庞大严格的放射线防护设施,电子加速器价格昂贵,电子能量损失大,维护工作量大。该技术的耗电量占厂用电 2%左右^[3]。成都热电厂电子束法脱硫工程设计烟气处理量为 $30 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{h}$ (标准状态,下同),耗电量为 1 900 kW,即脱硫能耗为 $6.3 \text{ W} \cdot \text{h}/\text{m}^3$ 。实际脱硫率为 86.8%,脱硝率为 17.6%^[4]。

1.2 脉冲电晕等离子体法

脉冲电晕等离子体法基于电子束照射法,其需要的高能电子通过强电离放电过程获取,克服了电子束照射法存在的电子射线污染、需要电子加速器等缺点。

脉冲电晕法利用上升沿陡、脉冲超窄(纳秒级)的高压电源,峰值电压达 100~200 kV、频率为 20~200 Hz。其与电晕反应器组合,在电晕与电晕反应器电极的气隙间放电,使迁移率高的电子在自由程中受到突发强电场的加速而获得足够的能量(高于 8.4 eV)来电离烟气,在常温下获得非平衡等离子体,进而对 SO_2 和 NO_x 进行氧化去除。该法的脱硫率可达 90%,能耗低于 $9 \text{ W} \cdot \text{h}/\text{m}^3$,脱硝率达到 80%~85%^[5]。

2 静电场辅助技术

2.1 静电喷射器法

静电场强化作用的机理是随电压的升高,雾化浆液滴直径减小, SO_2 的气相、液相传质阻力均减小。由于 SO_2 吸收过程受传质控制,其吸收速率随传质阻力的降低而上升,脱硫效率得以提高。Binlin Dou 等以 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 为吸收剂,在静电喷射吸收器中进行烟气脱硫^[6]。由 N_2 、 SO_2 组成的压缩气体和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 浆液分别通过不同的通道进入喷嘴混合后喷出,在静电场中雾化形成细小浆液滴并完成脱硫反应。在浆液流量为 35 mL/min,压缩空气流量为 2 L/min,液气比为 6.0 时,静电场电压从 0 增至 10 kV, SO_2 吸收速率从 63%增至 74%左右。

2.2 荷电干式喷射法

吸收剂高速通过高压静电电晕充电区后,其表面形成静电荷,由于吸收剂颗粒带同种电荷,互相排斥,很快在烟气中扩散,形成均匀的悬浮状态,增加了与 SO_2 的反应,使脱硫效率达到 70%以上。该法耗电量占发电机组额定发电量的 0.2%左右。但是,该法对脱硫剂要求较高,一般的石灰难以满足使用要求,限制了其推广应用范围^[7]。

3 磁场辅助技术

采用磁性物质作脱硫剂或脱硝催化剂时,外加磁场可促进磁性物质的反应活性、改变磁性物质表面结构或者提高烟气和磁性物质的接触几率,从而提高脱硫和脱硝效率。磁固定床烟气脱硫技术采用废铁屑作为脱硫剂,低温磁性铁基选择性催化还原(SCR)烟气脱硝技术采用 Fe_3O_4 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 作为催化剂。将磁流化床技术应用于烟气脱硫,采用铁磁颗粒作为流化床填料,覆盖在铁磁颗粒表面的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 浆液通过酸碱

中和反应脱硫。

3.1 磁固定床烟气脱硫技术

Jiang Ju Hui 等在磁固定床中利用废铁屑脱除烟气中的 SO_2 ^[8], 脱硫过程中废铁屑被含硫烟气锈蚀, 生成 Fe(III)-S(IV) 体系, 发生铁离子催化 S(IV) 自氧化反应, 最终生成 FeSO_3 和 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, 该反应遵循自由基反应机理^[8]。当温度在 $50\text{ }^\circ\text{C}$, 外加磁场强度为 15 mT , 废铁屑高度为 25 mm 时, 脱硫效率可达 80% 。磁场的引入使废铁屑表面的脱硫产物变得松散, 含硫烟气和铁粉的接触更加充分, 提高了脱硫效率。

3.2 磁流化床烟气脱硫技术

磁流化床烟气脱硫技术是结合磁场辅助流态化技术和喷雾干燥法烟气脱硫技术而开发的一项新型半干法烟气脱硫技术, 将 Ca(OH)_2 浆液雾化后喷入磁流化床黏附在磁性颗粒表面, 在外加磁场的影响下, 脱硫剂和磁性颗粒共同完成 SO_2 的脱除^[9]。当烟气流量为 $50\text{ m}^3/\text{h}$, Ca/S 比为 1.5 , Δt_a 为 $18\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 仅采用 Ca(OH)_2 , 脱硫效率为 52% ; 加入铁磁颗粒和 Ca(OH)_2 共同作用, 脱硫效率为 71% ; 再引入 20 mT 的外加磁场, 使床内达到磁稳流化状态时, 脱硫效率为 83% ^[10]。外加磁场的引入增加了气、固接触几率, 提高了铁磁颗粒反应活性, 减小了 SO_2 气相和液相传质阻力。因此, 磁流化床的应用能显著提高半干法烟气脱硫效率^[11]。

3.3 低温磁性铁基 SCR 烟气脱硝技术

姚桂焕等对磁性铁基 SCR 辅加磁场试验结果表明: Fe_3O_4 的 SCR 活性较差, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的活性较好。 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 在 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 以上会氧化氨, $200\sim 250\text{ }^\circ\text{C}$ 是 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 催化剂的最佳催化温度区间。在 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 以下, 外加磁场 (18.5 mT) 能促进 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 对 NO 的吸附, 提高脱硝效率; 在 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 以上, 脱硝效率则降低^[12]。

4 微波辐射技术

微波化学的基本原理是利用微波对介质加热, 改变化学键, 改变反应活化能以加速化学反应速度或发生新的化学反应, 从而获得新的产物^[13]。

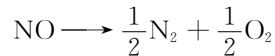
4.1 微波诱导等离子体法脱硫技术

微波诱导等离子体法和脉冲电晕等离子体法相

似, 均通过一定手段产生高能电子束, 使烟气和 NH_3 发生电离生成高能活化自由基, 将 SO_2 氧化为 H_2SO_4 , 最终生成 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 。试验表明, 此法脱硫效率可达 96% ^[14]。

4.2 微波放电法与微波加热法脱硝技术

微波放电法和微波加热法烟气脱硝技术均将 NO 直接分解为 N_2 :



该反应的吉布斯自由能为 -86 kJ/mol ($25\text{ }^\circ\text{C}$), 反应活化能为 364 kJ/mol 。过高的反应活化能制约了反应的进行。在微波场中, 高能电子能量为 $3\sim 10\text{ eV}$, NO 的解离能为 6.4 eV , 微波放电能够将 NO 解离, 产生大量的 N 和 O 自由基, 其中具有高活性的 N 自由基与 NO 反应, 产生 N_2 , 该法脱氮率超过 90% ^[15]。在某些催化剂的辅助作用下, 通过微波加热可以直接分解 NO。催化剂 Fe(20\%)/NaZSM-5 吸附 NO 后, 经过微波作用, NO 可以被直接分解, 生成 N_2 。

4.3 微波诱导催化还原同时脱硫脱硝技术

微波诱导催化还原同时脱硫脱硝技术采用活性炭或 NH_4HCO_3 和沸石等材料作氮、硫氧化物的吸附载体, 在微波场的作用下, 将 SO_2 还原为单质 S, NO 还原为 N_2 。采用活性炭作吸附载体, 在温度为 $470\text{ }^\circ\text{C}$, 微波功率为 250 W 时, SO_2 和 NO 脱除效率可达 96% 。当微波辐射到活性炭后, 活性炭上形成众多局部热点, 这些热点成为还原反应的活性中心。同时, 微波还具有催化剂的作用, 微波分解反应的活化能为 18 kJ/mol , 远低于常规的热化学反应的活化能^[16]。以 NH_4HCO_3 和沸石作为氮、硫氧化物的吸附载体, 在温度为 $200\sim 250\text{ }^\circ\text{C}$, 微波功率为 $211\sim 280\text{ W}$ 时, 脱硫效率可达 99.1% , 脱硝效率可达 86.5% 。在该技术中, NH_4HCO_3 和沸石起到协同作用^[17]。

5 结 语

脱硫、脱硝过程是结合传热、传质和化学反应的单元操作过程。高能物理场通常改变了脱硫脱硝的化学反应机理, 降低了特定反应的活化能, 提高了脱硫脱硝的反应速率; 中、低强度的物理场通常改变了反应物的接触效率, 提高了反应物的反应几率, 同时在一定程度上增强反应物的反应活性, 以达到提高脱硫脱硝效率

的目的。在开发新型脱硫脱硝的过程中,应在深入分析物理场强化作用机理的基础上,综合考虑能耗和效率 2 方面因素,进一步发挥物理场的作用。

[参 考 文 献]

[1] 国家环境统计局,国家环境保护总局. 2010 中国环境统计年鉴[M]. 北京:中国统计出版社,2010.

[2] 张虎,佟会玲. 燃煤烟气同时脱硫脱硝机理概述[J]. 环境科学与技术,2006,29(7):103-106.

[3] 宋增林,王丽萍. 火电厂锅炉烟气同时脱硫脱硝技术进展[J]. 热力发电,2005,36(2):6-9.

[4] 韩慧,白敏冬. 脱硫脱硝技术展望[J]. 环境科学研究,2002,15(1):55-58.

[5] 陈伟华,任先文. 脉冲放电等离子体烟气脱硫脱硝工业试验研究[J]. 环境污染治理技术与设备,2006,7(9):21-26.

[6] Binlin Dou. Flue gas desulfurization with an electrostatic spraying absorber[J]. Energy and Fuels,2008,22:1041-1045.

[7] 钟秦. 燃煤烟气脱硫脱硝的工艺技术原理与工程实例[M]. 北京:化学工业出版社,2002.

[8] Juhui Jiang, Yahong Li. Experimental and mechanism research of SO₂ removal by cast iron scraps in a magnetically fixed bed [J]. Journal of hazardous materials,2008,153:508-511.

[9] 张琦,归柯庭. 磁流化床强化烟气脱硫反应机理研究[J]. 工程热物理学报,2007,28(4):628-631.

[10] Qi Zhang, Keting Gui. Removal of SO₂ using magnetically fluidized bed in the semi-dry flue gas desulfurization process: Roles of ferromagnetic particles and applied magnetic field in the desulfurization reaction[J]. Chemical Engineering and Technology,2008,31:537-541.

[11] Qi Zhang, Keting Gui. A novel semidry flue gas desulfurization process with the magnetically fluidized bed reactor [J]. Journal of hazardous materials,2009,39(3):1161-1164.

[12] 姚桂焕,张琦. 低温磁性铁基 SCR 烟气脱硝的实验研究[J]. 环境科学,2009,30(10):2852-2857.

[13] 马双忱,赵毅,马宵颖. 活性炭床加微波辐射脱硫脱硝的研究[J]. 热能动力工程,2006,21(4):338-342.

[14] 秦华,徐岩. 微波诱导等离子体法对燃煤烟气脱硫的研究[J]. 煤质技术,1999(5):27-28.

[15] 曹春梅,赵晓初. 微波直接分解脱除 NO 的数值模拟研究[J]. 华北电力大学学报,2010,37(4):96-100.

[16] 钟丽云,吴光前. 微波辐照活性炭烟气脱硫技术的研究状况与展望[J]. 能源环境保护,2008,22(4):1-4.

[17] Zaishan Wei, Zhehang Lin, Hejingying Niu. Simultaneous desulfurization and denitrification by microwave reactor with ammonium bicarbonate and zeolite [J]. Journal of hazardous materials,2009,165(2-3):837-841.

(上接第 5 页)

3 结 语

通过优化的热电函数模型,较直接地反映了热负荷与电负荷的关系。对于热电厂,可以根据机组运行情况,较准确地掌握发电负荷,实现机组的高效运行;对于电网公司,可以根据热电厂的供热情况,制定合理的购电计划,提高公司运营效率。

[参 考 文 献]

[1] 田枫. 热电联产机组的供热盈亏分析及合理热价函数的确定[J]. 山西电力,2006,34(4):42-44.

[2] 张晓东,郑永刚,王修彦. 热电联产企业生产过程经济分析的热经济学方法[J]. 热力发电,2005(11):6-11.

[3] 叶学民,李春曦,高正阳. 热能利用过程的热电分摊模型[J]. 华东电力,2004,32(6):4-6.

[4] 何永秀,张培基,张一星. 热电联产项目供热、供电成本分摊机制的研究[J]. 中国电力,2004(6):63-66.

[5] 张晓东,张乃强,王清照. 热经济学结构理论在热电联产机组分析中的应用[J]. 现代电力,2003,20(1):8-12.

[6] 李勤道,严俊杰,刘继平,等. 热电厂热负荷分配方法的研究[J]. 动力工程,2001,21(1):1078-1081.

[7] 尚玉琴,崔朝英,宋之平. 关于热电联产电厂热电单耗分摊的讨论[J]. 动力工程,2000,20(6):992-995.

[8] 荆有印. 热电联产热、电按质分摊数学模型的建立及修正方法[J]. 热能动力工程,1999,79(14):51-52.

[9] 冯霄,钱立伦,蔡颀年. 热电联产中热、电分摊比的合理确定[J]. 工程热物理学报,1997,18(4):409-412.