

燃煤烟气污染物干式高效脱除技术

柴树¹, 王倩², 孟丽¹, 朱维群^{1,2}

(1. 山东大学 化学与化工学院, 山东 济南 250100; 2. 国家胶体材料工程技术研究中心, 山东 济南 250100)

摘要: 为了避免湿法脱硫造成的大量可溶性盐排放, 提出了一种燃煤烟气污染物干式高效脱除技术。在 75 t/h 和 220 t/h 循环流化床锅炉进行脱硝试验, 在 170 t/h 煤粉炉进行脱硫试验, 计算了 170 t/h 煤粉炉脱硫技术的经济性。结果表明, 脱硫剂脱硝剂分别与 SO_2 、 NO_x 发生气相反应, SO_2 排放浓度从 4 200 mg/m^3 下降至 20 mg/m^3 , NO_x 排放浓度下降至 15 mg/m^3 , 满足超低排放标准; 粉煤灰中硫含量为 0.73%, 满足国家对粉煤灰做掺合料的标准; 脱硫脱硝环保装置投资成本约 100 万元, 运行成本 358.2 万元/a, 少缴纳的排污费和获得的电价加价为 1 313.9 万元/a。该技术无水耗, 使水汽所携带的可溶性盐排放大为降低, 具有污控装置投资少、操作维护成本低等优势, 是降低雾霾的一种脱硫脱硝方法。

关键词: 燃煤烟气; 干式; 脱硫脱硝; 可溶性盐

中图分类号: X701.3

文献标志码: A

文章编号: 1006-6772(2018)06-0083-05

Dry high-efficiency technology for coal-fired flue gas pollutants control

CHAI Shu¹, WANG Qian², MENG Li¹, ZHU Weiqun^{1,2}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China;

2. National Engineering Research Center of Colloidal Materials, Jinan 250100, China)

Abstract: In order to avoid water soluble salt emission from wet flue desulfurization brume in coal-fired power plant, a dry high-efficiency technology for coal-fired plants flue gas pollutants control was proposed in this paper. Pilot scale desulfurization test was carried out in a 170 t/h pulverized coal fired boiler, and the denitrification tests were implemented in 75 t/h pulverized coal fired boiler and 220 t/h CFB boilers. Products quality and tech-economic were also analyzed. Results show that the concentration of SO_2 after treated decreases to 20 mg/m^3 from 4 200 mg/m^3 , and the content of NO_x reduces to 15 mg/m^3 . Sulfur content in products is 0.73%, which meets the national standard. Investment cost is 1 million and running cost of desulfurization and denitrification in a 170 t/h pulverized coal fired boiler is 3.582 million/year, meanwhile the revenue is 13.139 million/year due to electricity price compensation and economizes in charges for disposing pollutants. Further, the technology features lower the water consumption, none water soluble salt emission, less equipment investment and maintenance costs, thus it is thought be a appropriate approach to solve haze problem in China.

Key words: coal-fired flue gas; dry technology; desulfurization and denitrification; soluble salt

0 引 言

我国火电行业耗煤量巨大^[1], 燃煤烟气中 SO_2 、 NO_x 、细颗粒物等污染物对空气质量造成了严重危害。新的超低排放标准^[2]要求 SO_2 、 NO_x 、烟尘的排

放浓度分别 <35、<50 和 <5 mg/m^3 (其中低热值煤发电机组烟尘排放浓度 <10 mg/m^3)。自 2014 年实施以来, 各地进行了 SCR/SNCR 脱硝、除尘技术、湿法脱硫与高效除雾为主要手段的超低排放技术改造。但近年来的雾霾程度并没有因此得到有效缓解, 其

收稿日期: 2018-05-29; 责任编辑: 张晓宁 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.18052902

基金项目: 山东省科技发展计划资助项目(2014GSF117044); 山东省重点研发计划资助项目(2017CXGC1008)

作者简介: 柴树(1995—), 男, 山东曹县人, 硕士研究生, 主要从事燃煤电厂烟气脱硫的研究。E-mail: 15628765575@163.com。通讯作者: 朱维群, 山东定陶人, 教授, 从事燃煤污染物控制方面的研究。E-mail: zhuwq@sdu.edu.cn

引用格式: 柴树, 王倩, 孟丽, 等. 燃煤烟气污染物干式高效脱除技术[J]. 洁净煤技术, 2018, 24(6): 83-87.

CHAI Shu, WANG Qian, MENG Li, et al. Dry high-efficiency technology for coal-fired flue gas pollutants control[J]. Clean Coal Technology, 2018, 24(6): 83-87.



移动阅读

成因仍需进一步分析。

燃煤电厂采用的湿法脱硫技术会排放一定量的可溶性盐。Yao等^[3]研究表明,湿法脱硫技术会导致水溶性离子排放浓度的升高。胡月琪等^[4]对北京市燃煤锅炉的水溶性离子排放进行了研究,结果表明其特征离子为 SO_4^{2-} ,占水溶性离子总排放量的63.8%~81.0%。梁云平等^[5]研究表明,湿法脱硫排放的 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 等水溶性离子占据了总颗粒物的32.4%~63.7%,这些水溶性盐排放到大气中构成了气溶胶的一部分。

为了更经济有效地控制燃煤烟气污染物的排放,干式脱硫脱硝技术逐渐成为研究热点^[6]。脱硫脱硝技术主要有溶液吸收法^[7-8]、固相吸附法^[9-11]、氧化物氧化法^[12-13]、等离子体法^[14-15]等。固态吸附剂或液态吸收剂与烟气发生气-固/液相反应,速率较慢,可能导致水汽排放;氧化物氧化法和等离子体法的成本较高。目前干式脱硫脱硝技术因为技术问题和高成本,仍不能取代传统的脱硫脱硝技术^[16]。因此,开发干式高效脱硫脱硝技术对燃煤电厂污染物控制具有重要意义。

本文分析了湿法脱硫造成的可溶性盐排放,并提出了无水耗且为气相反应的干式高效脱硫脱硝,并耦合干式分级除尘,是新型的燃煤烟气污染物干式高效脱除方法。

1 湿法脱硫烟气中可溶性盐的分析

石灰石/石膏法烟气脱硫过程中,石灰石浆液经雾化喷淋后与大量烟气接触并反应,形成细微雾滴和水气,而除雾器对15 μm以下的雾滴无法拦截^[17],也不能去除饱和水气的水溶性盐,因此烟气中不仅带有大量水分^[18],而且含有大量水溶性盐。脱硫吸收塔内反复循环利用的脱硫浆液需不断补充、更新,且有大量脱硫废水需要排放处理^[19-20]。脱硫循环液中含有大量以 SO_4^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 F^- 和 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 为主的可溶性盐^[21],其粒径为 $\text{PM}_{2.5}$ 粒子的 10^{-4} 。脱硫循环液与烟气的比例约10 L/m³,烟气含水量约150 g/m³。

在烟气以3 m/s左右速度流动的情况下,脱硫液中可溶性盐和水分子被夹带到烟气中,因此脱硫液变成水气的过程中不是一个纯粹的蒸发过程,而是平衡过程,即烟气中的水气和水溶性盐与脱硫浆液中的水溶液组成相近,不能被湿法脱硫后加装的

高效除雾器有效去除,导致可溶性盐随烟气被排放到大气中。

选取某燃煤电厂石灰石/石膏湿法脱硫的脱硫循环液,过滤不溶性颗粒后分析其可溶性盐的质量分数约为1.4%^[22],可推算出烟气携带到大气中的可溶性盐可达2 100 mg/m³。全国湿法脱硫水气排放量约40亿t,由此估算出我国每年排放到大气中的可溶性盐总量可达5 600万t。这些水溶性无机盐在一定的气象条件下会形成雾霾。

湿法脱硫作为世界燃煤发电烟气处理的主流技术,经过了40多年的研究、开发及应用。全世界范围内湿法脱硫所占比例约85%,其中日本98%、美国92%、德国90%,但这些国家的雾霾天气情况远没有中国严重,可以认为其主要原因在于中国燃煤量大,湿法脱硫工程量远超其他国家。以中国东部为例,单位国土面积煤炭消耗是世界平均值的12倍^[23],京津冀地区煤炭消耗空间密度是全球平均值的30倍。湿法脱硫对雾霾天气的影响发生了从量变到质变。与汽车尾气、民用散煤等其他大气污染源相比,工业燃煤量巨大,排放的可溶性盐是导致雾霾天气的主要因素。

2 干式高效脱除技术

2.1 技术原理

采用固体粉末状的脱硫剂与脱硝剂,在气力作用下喷射到高温烟道中,脱硫剂、脱硝剂迅速气化并在烟气的湍流作用下快速扩散,分别与烟气中的 SO_2 、 NO_x 发生气相反应。反应后的烟气经干法分级除尘去除大部分细颗粒物,实现超低排放。

2.2 工艺流程

燃煤烟气污染物干式高效脱除技术的工艺流程如图1所示,主要分为控制模块、输送模块和反应模块。在线监测系统根据锅炉烟气排放量与 SO_2 、 NO_x 浓度计算出排放量,自动控制模块按照一定反应比例将一定质量的脱硫脱硝剂在气力作用下持续输送到喷入点,脱硫剂和脱硝剂在高温烟气中迅速气化,生成的活性单体分别与 SO_2 、 NO_x 反应,之后根据排放烟气中的 SO_2 、 NO_x 浓度动态反馈至控制模块对所需剂量进行控制。脱硫脱硝后的烟气经干法分级除尘(静电除尘、袋式除尘或配套使用)排放到大气中,产生的脱硫产物混杂在粉煤灰中在除尘设备收集。

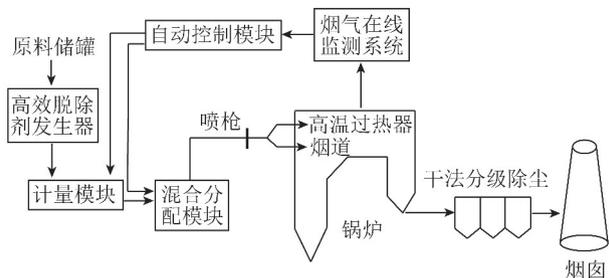


图1 干式高效脱除技术工艺流程

Fig. 1 Processes of dry high-efficiency technology

2.3 试验结果与分析

2.3.1 脱硫试验结果

在170 t/h煤粉炉上进行脱硫中试试验,锅炉参数见表1。

表1 170 t/h煤粉炉基本参数

Table 1 Basic parameters of 170 t/h pulverized coal fired boiler

额定蒸发量/ ($t \cdot h^{-1}$)	额定蒸气压力 (表压)/MPa	排烟温 度/ $^{\circ}C$	烟气温 度/ $^{\circ}C$	烟气量/ ($Nm^3 \cdot h^{-1}$)
170	9.8	130 ~ 135	980 ~ 985	206 504

从脱除剂喷射开始计时,通过烟道出口的 SO_2 浓度测试仪检测排放浓度,其脱硫效果如图2所示。

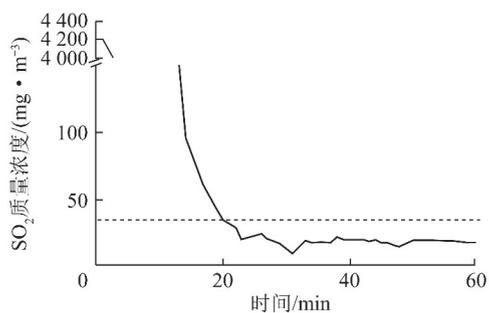


图2 170 t/h煤粉炉脱硫结果

Fig. 2 Results of 170 t/h pulverized coal fired boiler desulfurization

从图2可知,锅炉烟气 SO_2 原始质量浓度约为 $4\ 200\ mg/m^3$ 。加入脱除剂后, SO_2 浓度持续下降,稳定在 $20\ mg/m^3$ 左右,脱硫效率为99.5%,烟气 SO_2 排放浓度满足超低排放的标准。

2.3.2 脱硝试验结果

在75 t/h和220 t/h循环流化床锅炉上进行脱硝试验,该脱硝技术无需进行锅炉改造,按氨氮比1:1加入脱硝剂,结果如图3所示。

由图3可知,锅炉烟气 NO_x 原始质量浓度均在

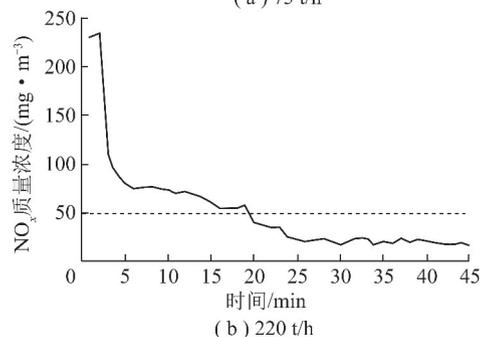
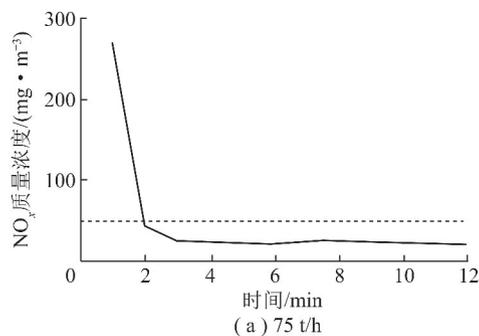


图3 循环流化床锅炉脱硝效果

Fig. 3 Results of CFB boiler denitrification

$200\ mg/m^3$ 以上,加入脱硝剂后, NO_x 浓度在2 min内迅速下降,最终 NO_x 质量浓度稳定在 $15\ mg/m^3$ 左右,符合超低排放中低于 $50\ mg/m^3$ 的标准。

2.4 产物品质分析

脱硝产物呈无毒无害的气态,随烟气排放到大气中,不会对大气环境产生危害。经过电除尘系统,脱硫产物大部分会在二、三级电除尘器中收集。对收集后脱硫产物的含硫量进行分析,结果见表2。

表2 脱硫前、后粉煤灰的含硫量分析

Table 2 Analysis of sulfur content of fly ash before and after desulfurization

取样时间	取样点	颜色	含硫量/%
脱硫前	电除尘器前	灰色	0.12
	电除尘器后	灰色	0.51
脱硫后	电除尘器前	灰色	0
	电除尘器后	灰色	0.73

粉煤灰做掺合料的品质要求是其I、II、III级中 SO_3 含量均 $\leq 3.0\%$,折合硫含量为1.2%,由表2可知,含硫粉煤灰满足做掺合料对硫含量的要求。

2.5 工艺经济性分析

以170 t/h煤粉炉(25 MW机组)为例,假设每年运行7 200 h,烟气中原始 SO_2 质量浓度为 $4\ 200\ mg/m^3$,脱硫后为 $20\ mg/m^3$, NO_x 原始质量浓度为 $275\ mg/m^3$,脱硝后为 $15\ mg/m^3$ 。

1) 脱硫脱硝成本

主要包含投资成本和运行成本^[21]。干式高效脱除技术的投资成本主要是工艺和装置设计费,气力输送装置(图4)及相关控制装置的购买、安装费和烟道开孔费用,由图4可看出,整个设备的配套较为简易,投资成本仅为100万元左右。



图4 气力输送装置

Fig. 4 Image of pneumatic conveying device

运行成本主要有设备折旧成本、脱硫脱硝剂原料费用、人工费、动力费等。该技术脱硫脱硝为同一套设备,在计算运行成本时,原料费用加和,其他费用均合为一项。 SO_2 和 NO_x 浓度不同,因此将总运行成本用千瓦时成本表示,即每发电单位度电所需的脱硫脱硝成本(表3)。

表3 单位减排量运行成本

Table 3 Unit emission reduction operation cost

项目	脱除每吨 SO_2	脱除每吨 NO_x
	成本/元	成本/元
设备初装均摊	20 ~ 30	20 ~ 30
原料费用	2 000	3 300
折旧费	2 ~ 3	2 ~ 3
动力费	95 ~ 105	95 ~ 105
人力成本	15 ~ 30	15 ~ 30
维护费	5 ~ 10	5 ~ 10
其他费用	10 ~ 20	10 ~ 20
运行成本	2 117 ~ 2 168	3 417 ~ 3 468
运行总成本/(元· kWh^{-1})	0.019 9	

每吨 SO_2 脱除成本约 2 150 元,每吨 NO_x 脱除成本约 3 150 元,运行总成本 0.019 9 元/ kWh ,得出 170 t/h 煤粉炉的脱硫脱硝年运行成本为 358.2 万元。某电厂超低排放改造的湿法脱硫和 SCR 脱硝的投资成本分别为 2.2 亿元和 1.3 亿元,合 355 元/ kWh 和 224 元/ kWh ,运行成本分别为 6 401 元/t 和 4 581 元/t (0.024 3 元/ kWh 时和 0.009 1 元/ kWh),2 套装置串联,投资成本和运行成本中不

含合并项,运行总成本为 0.033 4 元/ kWh ,可见,燃煤烟气干式高效脱硫脱硝方法的固定投资成本远低于传统方式,其运行成本也较低。

2) 经济效益。

经济效益主要包含少缴纳的排污费和电价补贴。该机组年减排 7 200 t SO_2 和 450 t NO_x 。按照补偿治理成本原则,目前废气排污费为 1.2 元/污染当量, SO_2 和 NO_x 的污染当量为 0.95,则减排每吨 SO_2 、 NO_x 可以少缴纳排污费 1 260 元,该机组年少缴纳排污费 963.9 万元。《燃煤发电机组脱硫电价及脱硫设施运行管理办法(试行)》中规定,目前安装脱硫脱硝设施后的燃煤发电机组,其上网电量执行在现行上网电价基础上脱硫和脱硝加价分别为 0.015 元/ kWh 和 0.01 元/ kWh ,年获取电价加价 450 万元。在考虑以上 2 种政策的情况下,相比实施前,其年收益为 1 313.9 万元。

可见,170 t/h 煤粉炉实施干式高效脱除技术后,少缴纳的排污费和获得的电价加价为 1 313.9 万元,因此该技术在超低排放的经济性上优势明显。

2.6 技术特点

燃煤烟气污染物干式高效脱除技术具有以下优点:① 环保装置固定投资和操作运行费用低。不需要脱硫浆液喷雾及循环,不会发生结垢、堵塞等问题,烟气沿程阻力与系统能耗大为降低。② SO_2 、 NO_x 与脱硫剂、脱硝剂均发生气相反应,反应速率快,脱除效率高。③ 脱硫产物易于处理,不会造成二次污染。脱硝产物为无毒无害气体,脱硫产物无毒无害混杂在粉煤灰中,无需进行复杂的处理。④ 无水耗,降低了烟气水汽所含水溶性盐的排放,是一种降低雾霾的烟气处理技术。⑤ 设备改造简易、占地面积小,安全性高,施工周期短,适合于新旧电厂的改造。

3 结 论

1) 湿法脱硫烟气水汽成分与脱硫循环液的水溶液组分相似,其可溶性盐含量可达 2 100 g/m^3 ,全国湿法脱硫的可溶性盐排放量可达 5 600 万 t,是雾霾的一个主要成因。

2) 170 t/h 煤粉炉及 75 t/h 和 220 t/h 循环流化床锅炉中试试验表明,燃煤烟气污染物干式高效脱除技术可使 SO_2 排放浓度达 20 mg/m^3 , NO_x 排放浓度达 15 mg/m^3 ,符合超低排放标准。

3) 脱硫产物混杂在粉煤灰中,粉煤灰含硫量

0.73%,满足做掺合料的国家标准。

4)脱硫脱硝设备投资成本约100万元,170 t/h煤粉炉运行成本为358.2万元/a,经济效益为1313.9万元/a。

5)燃煤污染物干式高效脱除技术无可溶性盐排放,运行成本低,操作方便,稳定可靠,适合于现有电厂或老电厂改造。

参考文献 (References):

[1] 周晓明. 火电行业二氧化硫排放量预测研究[D]. 北京:华北电力大学,2011.

[2] 薛建明,刘涛. 新标准下燃煤电厂环保设施改造技术方案分析[J]. 中国环保产业,2014(10):37-42.
XUE Jianming, LIU Tao. Program analysis on reforming technology of environmental protection establishment in coal-fired power plant based on new standards[J]. China Environmental Protection Industry, 2014(10):37-42.

[3] YAO Sen, CHENG Shuiyuan, LI Jianbing, et al. Effect of wet flue gas desulfurization(WFGD) on fine particle (PM_{2.5}) emission from coal-fired boilers [J/OL]. Journal of Environmental Sciences, 2019, 77:32-42 [2018-05-17]. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1001074217321642? via%3Dihub>.

[4] 胡月琪,马召辉,冯亚君,等. 北京市燃煤锅炉烟气中水溶性离子排放特征[J]. 环境科学,2015,36(6):1966-1974.
HU Yueqi, MA Zhaohui, FENG Yajun, et al. Emission characteristics of water-soluble ions in fumes of coal fired boilers in Beijing [J]. Environmental Science, 2015, 36(6):1966-1974.

[5] 梁云平,王则武,马召辉,等. 燃煤锅炉湿法脱硫烟气中颗粒物排放特征[J]. 中国环境监测,2017(5):35-39.
LIANG Yunping, WANG Zewu, MA Zhaohui, et al. Study on the particle matter emission characteristics of flue gas from coal-fired boilers equipped with wet desulphurization[J]. Environmental Monitoring in China, 2017(5):35-39.

[6] 王旭伟,鄢晓忠,陈彦菲,等. 国内外电厂燃煤锅炉烟气同时脱硫脱硝技术的研究进展[J]. 电站系统工程,2007,23(4):5-7.
WANG Xuwei, YAN Xiaozhong, CHEN Yanfei, et al. Research Status and development of the technologies for flue gas combined control of SO_x and NO_x in coal-fired boiler at home and abroad[J]. Power System Engineering, 2007, 23(4):5-7.

[7] BAGREEV A, BASHKOVA S, BANDOSZ T J. Adsorption of SO₂ on activated carbons: The effect of nitrogen functionality and pore sizes[J]. Langmuir, 2002, 18:1257-1264.

[8] ZHAO Y, SUN X, FANG H, et al. Simultaneous removal of SO₂ and NO from flue gas using "oxygen-enriched" highly reactive absorbent[J]. Environmental Engineering Science, 2007, 24:372-382.

[9] WANG Z, ZHOU J, ZHU Y, et al. Simultaneous removal of NO_x, SO₂ and Hg in nitrogen flow in a narrow reactor by ozone injection; experimental results[J]. Fuel Processing Technology, 2007,

88:817-823.

[10] FANG P, CEN C, WANG X, et al. Simultaneous removal of SO₂, NO and Hg₀ by wet scrubbing using UREA+KMnO₄ solution[J]. Fuel Processing Technology, 2013, 106:645-653.

[11] HUTSON N D, KRZYZYNSKA R, SRIVASTAVA R K. Simultaneous removal of SO₂, NO_x, and Hg from coal flue gas using a NaClO₂-enhanced wet scrubber[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2008, 47:5825-5831.

[12] LIU Y, ZHANG J, SHENG C, et al. Simultaneous removal of NO and SO₂ from coal-fired flue gas by UV/H₂O₂ advanced oxidation process[J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 162:1006-1011.

[13] ZHAO Y, HAN J, SHAO Y, et al. Simultaneous SO₂ and NO removal from flue gas based on TiO₂ photocatalytic oxidation[J]. Environmental Technology, 2009, 30:1555-1563.

[14] BAI M, ZHANG Z, BAI M. Simultaneous desulfurization and denitrification of flue gas by OH radicals produced from O₂⁺ and water vapor in a duct [J]. Environmental Science and Technology, 2012, 46:10161-10168.

[15] MA H, CHEN P, ZHANG M, et al. Study of SO₂ removal using non-thermal plasma induced by dielectric barrier discharged[J]. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2002, 22:239-254.

[16] DING J, ZHONG Q, ZHANG S. Simultaneous desulfurization and denitrification of flue gas by catalytic ozonation over Ce - Ti catalyst[J]. Fuel Processing Technology, 2014, 128:449-455.

[17] 程永新,曹佩. 湿法烟气脱硫系统中“石膏雨”问题的分析及对策[J]. 电力建设,2010(11):94-97.
CHEN Yongxin, CAO Pei. Analysis on and solution to the "gypsum rain" problem of wet flue gas desulfurization system [J]. Electric Power Construction, 2010(11):94-97.

[18] 罗丹丹,杨红,高志远,等. 湿法脱硫烟气带水形成机理及防治措施[J]. 化工装备技术,2016(3):24-26.
LUO Dandan, YANG Hong, GAO Zhiyuan, et al. Mechanism analysis and prevention measures of flue gas with water from wet desulfurization [J]. Chemical Equipment Technology, 2016(3):24-26.

[19] 刘海洋,夏怀祥,江澄宇,等. 燃煤电厂湿法脱硫废水处理技术研究进展[J]. 环境工程,2016,34(1):31-35.
LIU Haiyang, XIA Huaixiang, JIANG Chengyu, et al. Research Advances in wet flue gas desulfurization wastewater treatment technology in coal-fired power plant [J]. Environmental Engineering, 2016, 34(1):31-35.

[20] 王敏琪. 火电厂湿式烟气脱硫废水特性及处理系统研究[D]. 杭州:浙江工业大学,2013.

[21] 房亚杰. 石灰石/石膏脱硫液的分析及 H₂NCO 加成反应研究[D]. 济南:山东大学,2017.

[22] 魏昭峰. 电能替代推动能源消费革命[J]. 中国电力企业管理,2015(9):24-25.
WEI Zhaofeng. Electric energy instead of driving energy consumption revolution [J] China Power Enterprise Management, 2015(9):24-25.

[23] 成新兴,武宝会. 燃煤电厂超低排放协同控制技术及其经济性探讨[R]. 北京:[s. n.], 2016.