

# 电子束氨法协同脱硫脱硝技术的研究进展

李盼宋<sup>1</sup> 李建军<sup>1,2</sup> 贺尧祖<sup>1</sup> 张 序<sup>1</sup>

(1. 四川大学建筑与环境学院, 四川成都, 610065;

2. 国家烟气脱硫工程技术研究中心, 四川成都, 610065)

## 摘 要

目前  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$  的处理仍是环境处理的重点和难点, 近年来研究者们通过不断的努力, 开发出了很多新型技术。而这其中电子束氨法协同脱硫脱硝技术因其系统简单、操作方便、过程易于控制等特点成为目前备受关注的同时脱硫脱硝技术。本文简要介绍了其技术原理以及影响其脱硫脱硝效率的因素, 并对其目前所出现的问题以及针对这些问题所提出的解决方案进行了阐述。

关键词: 电子束氨法协同脱硫脱硝技术 原理 影响因素

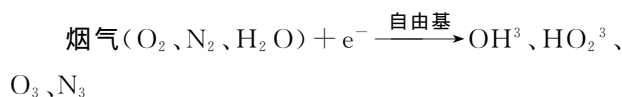
二氧化硫和二氧化氮作为目前大气中的主要污染物是形成酸雨等自然灾害的主要原因。其中火电厂二氧化硫和二氧化氮的排放是其主要来源。随着大家环保意识的增强, 二氧化硫和二氧化氮日渐受到研究者的重视并开发出来很多有效脱除二氧化氮和二氧化硫的方法。脉冲电晕同时脱硫脱硝技术<sup>[1]</sup>、臭氧同时脱硫脱硝技术<sup>[2]</sup>、次氯酸钠湿法同时脱硫脱硝技术<sup>[3]</sup>、循环流化床同时脱硫脱硝技术<sup>[4]</sup>和电子束氨法协同脱硫脱硝技术。在这些方法中电子束氨法<sup>[5]</sup>以其系统简单、操作方便、过程易于控制和对不同含硫量的烟气和烟气量的变化有较好的适应性和负荷跟踪性等特点受到了广泛关注。

## 1 电子束氨法协同脱硫脱硝技术的原理

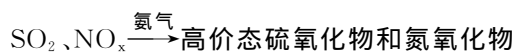
电子束氨法协同脱硫脱硝技术(简称 EA-FGD)是利用电子能量为 800keV-1MeV 的电子束照射烟气, 将烟气中的二氧化硫和氮氧化物转化成硫酸铵和硝酸铵的一种烟气同时脱硫脱硝技术。烟气在受到电子束的照射处理后, 发生了能量转移。电子损失了能量而烟气分子获得了能量。电子能量损失的方式主要是通过同原子的核外电子作用损失能量, 使烟气中的气体分子发生电离和激发。H. Matzing<sup>[6]</sup>的研究表明烟气中的氮气、氧气、水蒸气和二

氧化碳等主要成分吸收了 99% 以上的电子能量。反应机理如下:

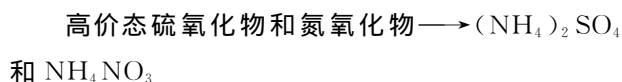
(1) 烟气中的主要成分在电子束的作用下被电离或激发, 产生大量氧化性很强的自由基( $\text{OH}^3$ 、 $\text{HO}_2^3$ 、 $\text{O}_3$ ):



(2) 自由基与烟气中的二氧化硫和氮氧化物以极快的速度反应生成高价态的硫氧化物和氮氧化物:



(3) 高价态的硫氧化物和氮氧化物与烟气中的水分及反应器中注入的氨反应, 生成  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  和  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  等。



国外对于电子束技术的研究起源于上个世纪七八十年代。20 世纪 80 年代末期, 日本原子能研究所和荏原制作所用电子射线照射烟道气体发现可以同时脱硫脱硝。但由于需要大容量的电子加速器、功率大、耗电高、价格昂贵等因素限制了其应用范围。后来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  $\text{NH}_3$ 。能够辐照除去 100% 的  $\text{SO}_2$  和 85%~90% 的  $\text{NO}_x$ 。产物为含 90% 的  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  和  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  的混合物,能用作肥料和碱性土壤的改良剂。

## 2 电子束氨法协同脱硫脱硝技术脱硫脱硝效率的影响因素

### 2.1 吸收剂量对 $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$ 脱除的影响

$\text{SO}_2$  的脱除效率受吸收剂量的影响,是因为烟气在受到电子束的照射后会产生大量自由基,而增加电子束投加剂量可以增加自由基的产生量。根据反应 2 可知自由基量的增加又促进了氧化反应的进行。进而提高了  $\text{SO}_2$  的脱除率。Tokunaga 等<sup>[8]</sup>对不同体系(从简单体系  $\text{NO}-\text{N}_2$  到复杂体系  $\text{NO}-\text{SO}_2-\text{H}_2\text{O}(\text{g})-\text{O}_2-\text{N}_2$ )下电子束辐照脱除  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$  作了研究,明确提出:在氨气存在条件下, $\text{SO}_2$  的浓度随吸收剂量的增加而减少,在吸收剂量大于 2kGy 时, $\text{SO}_2$  浓度的减少已趋于缓慢。当吸收剂量达到 9kGy 时, $\text{SO}_2$  的脱除效率为 90%。同样的,自由基的增加对  $\text{NO}_x$  的氧化也有促进的作用,但由于部分自由基对  $\text{NO}_x$  也有还原作用所以在获得相同脱除率的情况下用于脱除  $\text{NO}_x$  的吸收剂的用量比脱除  $\text{SO}_2$  大。同样达到 90%,根据 Norman Frank 等人<sup>[9]</sup>的研究结果显示:消耗的吸收剂量多达 27.0kGy。

### 2.2 反应器入口温度对 $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$ 脱除的影响

二氧化硫的脱除反应实质是在电子束诱导下的中和反应,总体上是一个放热过程。所以温度的提高对二氧化硫的脱除有一定的抑制作用。另外,如果入口温度太高,会加剧离子的热运动,使得电子束的很大一部分能量损失在离子的相互碰撞上。根据 Norman Frank 等人<sup>[9]</sup>的研究结果显示:反应器入口烟气温度以 62—76℃ 为佳。

### 2.3 反应器入口湿度对 $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$ 脱除的影响

水分子在受到电子束激发后会产生  $\text{OH}$  和  $\text{HO}_2$  自由基,而上面已经提到自由基对于  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_x$  的氧化起着主要作用。而根据白俄罗斯的 Nichipor 等人<sup>[10]</sup>的研究表明:烟气中 30% 的  $\text{OH}$  自

由基是由  $\text{H}_3\text{O}^+$  发生的分子-离子反应产生的。所以适当提高湿度有利于反应的进行。另外,水的出现增加了液相反应机率,促进气溶胶的成核和生长。

### 2.4 氮氧化物和硫氧化物初始浓度对 $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$ 脱除的影响

范学友等人<sup>[11]</sup>对影响电子束法协同脱硫脱硝的影响因素进行研究得出: $\text{NO}_x$  的脱除效率随着  $\text{NO}_x$  浓度的升高而降低,且  $\text{NO}_x$  的浓度越低, $\text{NO}_x$  的脱除效率越高。 $\text{SO}_2$  的脱除效率随着  $\text{NO}_x$  的升高而降低。随着  $\text{SO}_2$  浓度越高, $\text{NO}_x$  的脱除率有所下降。

### 2.5 其他因素对 $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$ 脱除的影响

凌志凌等人<sup>[12]</sup>通过对电子束投加方式进行研究得出:相比于单级辐照两级辐照使  $\text{NO}_x$  脱除率提高 10%,但三级辐照对  $\text{NO}_x$  脱除效率提高的贡献相对较小。Paur 和 Matzing 等人<sup>[13]</sup>曾对电子与烟气中主要成分的作用及自由基的形成机理做了大量的研究,认为该法工艺中的关键设备为电子加速器和电子束反应器:前者用于产生电子束,后者促发高能反应来脱除  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$ 。

## 3 电子束氨法协同脱硫脱硝技术存在的问题及改进技术

### 3.1 存在的问题

(1)高压直接电源和电子加速器作为电子束脱硫装置的核心设备其可靠性还需进一步提高。

(2)虽然电子束氨法产生的副产品是可以二次利用的资源,但由于他们具备吸湿性和微小粒径特征使其容易从集尘器(无论是布袋还是电除尘器)上逃逸。

(3)目前大部分企业为了节省初步投资,都没在尾气排放部分设置再热系统,导致脱硫后烟气的排放存在问题。

(4)其他问题。氨系统中气氨压缩机多次出现曲轴带液问题,为氨蒸发器产生的氨蒸气进入氨压缩机后冷凝所致,且氨系统存在氨的泄漏问题。

### 3.2 改进技术

(1)研发高稳定性的高压直接电源和电子加速

器。

(2) 设置多级除尘装置。

(3) 加强设计规范化。

(4) 加强氨压缩机的保温性能, 开发智能喷氨系统严格控制氨投加量。

## 4 结语

目前, 烟气脱硫脱硝一体化技术是控制烟气中的  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_x$  的趋势。并且随着科技的进步, 越来越多的烟气脱硫脱硝技术被应用到生产实践。脉冲等离子体法、活性炭法和电子束法都是很有效的烟气脱硫脱硝一体化技术, 尤其是电子束法因其无二次污染、脱硫剂利用率高和产物资源化等优点得到了广泛的关注。但能耗、投资成本和稳定性仍是制约其应用的问题。因此, 在未来很长一段时间内。致力开发低能耗、高稳定性, 低成本的电子束法仍是研究者研究的重点。

## 参考文献

- [1] 赵君科, 任先文, 王保健, 等. 脉冲电晕等离子体法烟气脱硫脱硝技术进展[J]. 四川环境, 2000, 19:6—8.
- [2] 马双忱, 苏敏, 马京香, 等. 臭氧同时脱硫脱硝技术研究进展[J]. 中国环保产业, 2009:29—31.

- [3] 肖灵, 程斌, 莫建松, 等. 次氯酸钠湿法烟气脱硝及同时脱硫脱硝技术研究[J]. 环境科学学报, 2011, 31:1175—1180.
- [4] 李海宗. 烟气循环流化床同时脱硫脱硝技术研究[D]. 华北电力大学(河北), 2005.
- [5] 刘涛, 曾令可, 税安泽, 等. 烟气脱硫脱硝一体化技术的研究现状[J]. 工业炉, 2007, 29:12—15.
- [6] Matzing H. Chemical Kinetic Model of  $\text{SO}_2/\text{NO}_x$  Removal by Electron Beam[J]. Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH.
- [7] 罗雁冰, 任眠. 电子束氨法烟气脱硫脱硝技术[C]// 第十届全国大气环境学术会议 2003.
- [8] Tokunaga O. and N. Suzuki. Radiation Chemical Reactions in  $\text{NO}_x$  and  $\text{SO}_2$  Removal from Flue Gas[J]. Radiat. Phys. Chem. 1984, 24:145—165.
- [9] Norman Frank. EBA RA Electron Beam Process for Flue Gas Clean up: Plant Test Results and Feature Development[J]. Radiat. Phys. Chem. 31 (Nos1—3): 57—82.
- [10] H. V. Nichipor and E. M. Dashouk. Investigation of  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}$  and  $\text{H}_2\text{S}$  Oxidation in Humid Air by Electron Beam[J]. Radiat. Phys. Chem. 1995, 46 (Nos4—6): 1111—1114.
- [11] 范学友, 贾勇, 钟秦. 氨吸收法同时脱硫脱硝的实验研究[J]. 化工进展, 2012, 31:213—216.
- [12] 任志凌, 陈伟华, 毛本将. 影响电子束氨法烟气脱硫效率与脱硝率主要因素的分析[J]. 环境技术, 2006, 24:38—40.
- [13] Matzing H. Dyllanlics of particulate formation in the electron beam dry scrubbing process[J]. J aerosol Sci, 1988, 19(7):883—885.

# The Research Progress of Combined Removal of $\text{NO}_x/\text{SO}_2$ by Electron Beam Method Used $\text{NH}_3$

Li Pansong<sup>1</sup>, Li Jianjun<sup>1,2</sup>, He Yaozu<sup>1</sup>, Zhang Xu<sup>1</sup>

(1. Architecture and Environment College of Sichuan University, Chengdu 610065, Sichuan, China; 2. National flue gas desulfurization Engineering Technology Research Center, Chengdu 610065, Sichuan, China)

**Abstract:** Nowadays,  $\text{SO}_2$  and  $\text{NO}_x$  treatment is still important and difficult in environmental treatment, by the researchers' continuous efforts in recent years, many new technologies have been developed. Which makes electron beam method used ammonia become the focus of the desulfurization denitration technology at the same time is because of its simple system, convenient operation, easy control of the process characteristic. This paper briefly introduces its technical principle as well as the factors that affect the desulfurization and denitration efficiency and the current problems and proposed solutions to solve these problems are expounded.

**Key words:** the electron beam method; principles; affecting factors