

活性炭床加微波辐射脱硫脱硝的研究

马双忱, 赵毅, 马宵颖, 郭天祥
(华北电力大学 环境学院, 河北保定 071003)

摘要: 简要介绍了微波加热原理和微波化学的发展, 对微波脱硫脱硝进行了综述。利用微波装置和活性炭研究了模拟烟气同时脱硫脱硝, 利用此技术可以将 96% 的一氧化氮和二氧化硫进一步分解为环境友好的氮气和可以回收的有价值的单质硫。分析了微波诱导催化还原脱硫脱硝机理, 指出微波作用能降低脱除反应的活化能, 这表明微波不仅以其热效应促进了反应的进行, 更发挥了它的催化作用。

关键词: 微波; 脱硫; 脱硝; 诱导催化还原; 活性炭

中图分类号: X511

文献标识码: A

1 引言

微波技术是近代科学技术发展的重大成就之一, 发展极为迅速。最近, 微波在环保领域中的研究也越来越活跃, 微波辐射技术已被成功地用于环境监测、废气治理、污水处理和固体废弃物处理等各个环境工程研究领域, 相信随着微波辐射技术的不断完善, 其在环境工程领域中必将具有更广阔的应用前景。

微波是指频率为 300 MHz ~ 300 GHz, 波长为 1 mm ~ 1 m, 能量为 1.02×10^{-5} eV 的电磁波, 目前微波加热所采用的指定频率为 915 MHz 和 2 450 MHz, 对应的微波波长分别为 0.326 557 m 和 0.121 959 m。微波电场对于带电粒子产生作用力使之迁移或旋

转, 吸收微波的极性分子在高频磁场中快速转向和定向排列, 分子或原子的电子云发生偏移导致偶极子发生运动, 呈现正负极性。在 2 450 MHz 的电场中, 偶极子以 4.9×10^9 次/s 的速度快速摆动, 从而产生振动和分子间的高速摩擦, 迅速产生很高的热能。这就是微波加热的基本原理^[1]。

微波化学是研究在化学中应用微波的一门新兴的前沿交叉学科。1986 年, 加拿大 Gedye 教授发表了第一篇微波催化化学合成的论文, 把微波电磁场作为加速化学反应的手段, 引起了世人广泛的关注。1992 年 9 月在荷兰召开了第一次世界微波化学会议, 正式采用了微波化学这个术语。它是在人们对微波场中物质的特性及其相互作用的深入研究基础上发展起来的。其目的是利用微波加速化学反应速度和获得具有独特性质的产物。微波化学的基本原理是利用微波进行介质加热, 改变化学键, 改变反应活化能以加速化学反应速度或是一些新的化学反应得以发生, 从而获得新的产物^[2]。

目前微波化学的应用已扩展到工业、食品、医药、石油化工、环境保护和环境分析等领域, 并显示出诱人的前景^[3-4]。

本文旨在介绍微波技术在烟

气污染控制领域所取得的进展和活性炭加微波辐射诱导催化还原脱硫脱硝的研究以及对其机理分析。

2 微波脱硫脱硝技术

2.1 微波脱硫技术

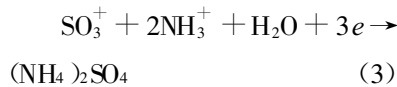
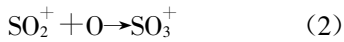
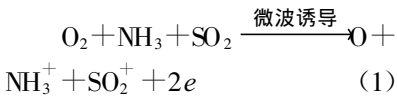
微波脱硫目前分为两种工艺。一种是燃烧前脱硫, 即通过对原煤加微波的预处理将其中的无机和有机硫分脱除。其常规工艺是用微波辐照原煤, 利用微波的选择性加热的特点将原煤中的导热性介质加热, 使煤中的黄铁矿 (FeS_2) 快速热解产生非化学计量的磁黄铁矿和陨硫铁新相, 而新相具有磁性, 在适当破碎原煤后可以用磁选法将其去除。在处理过程中还可以加入提浸剂 (如 NaOH), 加速反应和浸出其中的可溶硫分^[5-6]。微波预处理原煤可以有效地去除原煤之中的无机和有机硫分, 是有效的洁净煤技术, 但因其处理大量的原煤需要耗用很大的能源并使用额外的化学试剂, 因此难以作为燃煤电厂的脱硫工艺而大规模工业应用。

微波脱硫的另一种工艺是微波烟气脱硫。比较典型的有微波诱导等离子体法烟气脱硫^[7]。微波诱导等离子法反应过程中产生的固体废物是硫酸铵, 不产生二次污染, 因此具有较好的应用

收稿日期: 2005-09-21; 修订日期: 2006-03-31

作者简介: 马双忱 (1968-) 男, 满族, 辽宁大连人, 华北电力大学副教授, 博士研究生。

前景。其原理是在含有 SO₂ 的烟气中加入 NH₃, 则烟气中的 SO₂ 分子、NH₃ 分子和少量空气中其它气体分子在微波诱导等离子区被高能电子撞击形成自由基或离子(O、e、SO₂⁺、NH₃⁺ 等)进而形成硫酸化肥。其反应机理如下:

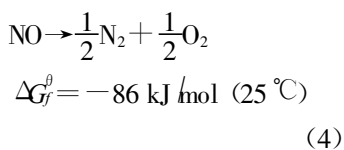


此技术的脱硫效率在 96% 以上, 并且可以变废为宝回收有用资源, 用做电厂烟气脱硫工艺具有很高的环保和经济价值, 具有良好的应用前景。但此技术目前尚处于实验室研究阶段。

2.2 微波脱硝技术

目前微波脱除 NO 的技术主要有微波放电法直接分解 NO 和微波加热法直接分解 NO。

NO 的反应分解为:



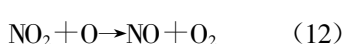
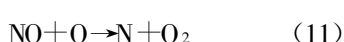
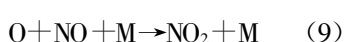
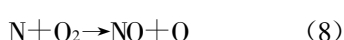
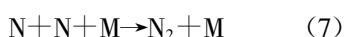
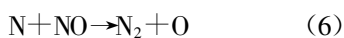
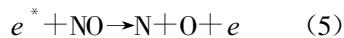
其反应活化能为: $E_a = 364 \text{ (kJ/mol)}$, 从反应热力学上可以看出, 吉布斯自由能变为负值反应是可行的。但是从动力学来看, 反应活化能很高, 就使得反应难以进行了^[8]。

2.2.1 微波放电法分解 NO^[9]

微波放电能导致电子在高频交变电磁场中回旋共振, 产生高能电子, 形成非平衡放电状态。微波放电是将微波能量转化为气体分子的内能, 使之激发、电离产生电子、正负离子、激发态分子(原子)等物种。在这些物种中, 电子的质量很小, 其几何半径也最小。当微波能量馈入等离子体

中后, 电子和离子都可以通过高频震荡的电磁场将微波能量转化为自己的动能。但是由于电子较小的几何半径使其在电磁场中加速运动时受到的阻碍几率小, 因而其自由程最长, 故易获得最大的微波能量。当电子与重粒子(指质量比电子大得多的其它离子)碰撞时, 其能量要么损失不大, 要么全部传递给重粒子。这样在微波放电的过程中, 微波能量最终大部分被质量大的粒子吸收, 从而在气相中就很容易形成具有高能量的活性物种。微波放电下, 反应气体中的电子温度可以达到几千甚至几万度, 由于重粒子温度很低, 从而整个气体的平均温度很低。当 NO 在微波放电下与高能电子碰撞时, 前者将会变成 N、O 自由基和激发态的 NO_x^{*}, N 自由基可以直接生成 N₂。当加入适当的催化剂后激发态的 NO_x^{*} 被吸附到催化剂上, 形成了预活化的吸附物种。

唐军旺对于微波放电分解 NO 的反应机理进行了研究^[8], 反应过程如下:



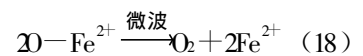
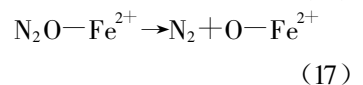
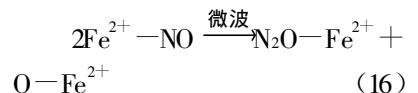
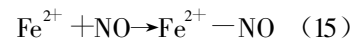
其中: e^{*} 和 e—高能电子和低能电子; M—反应中的第三体物质, 它相对于反应物具有体积大、稳定性强的特点, 在反应中它可以起到吸收能量的作用。

这样的微波放电可以将 NO 直接分解为环境友好的 N₂, 转化

率超过 90%。还可以加入其它气体作为催化剂(如 CH₄)使反应温度大大下降。

2.2.2 微波加热分解 NO^[10]

在某些催化剂的辅助作用下微波辐射可以直接分解 NO, 在特殊的催化剂 Fe(20%) NaZSM-5 上吸附 NO 后, 经过微波作用, NO 可以被直接分解。微波加热促进了 Fe²⁺ 的生成, 在 Fe(20%) / NaZSM-5 上 NO 的吸附会形成 Fe²⁺-NO 的新物种, 在微波的辐射下 NO 就会直接分解成 N₂。其反应机理可能如下:



此外, Cha 公司对微波脱除燃煤烟气中的 SO₂ 和 NO_x 进行了研究^[11], 利用碳床将 SO₂ 和 NO_x 吸附后, 在微波加热作用下将 SO₂ 和 NO_x 分别被碳还原为单质硫和氮气, 去除率接近 98%, 回收的单质硫可作为化工原料重新利用。与传统的湿式石灰法相比, 微波脱硫脱硝具有工艺简单、处理效率高、无二次污染等优点; 与电子束法相比, 具有投资小、装置简单、能耗低等优点。吉林大学张达欣等人报道了一种不用催化剂采用微波—炭还原技术处理二氧化硫和氮氧化物的新方法^[12-13], 对气体流量、反应器温度、微波功率和施加微波时间对二氧化硫、氮氧化物和活性炭发生还原反应的影响进行了研究, 在连续施加微波时, 二氧化硫、氮氧化物的去除率可达 95% 以上。目前烟气的脱硫脱硝技术

的竞争已由过去的追求控制效率和可靠性转向经济效益的竞争。鉴于微波的这些优点,微波技术在燃煤电厂烟气脱硫脱硝领域将具有广阔的市场应用前景。

3 微波诱导催化还原脱硫

脱硝机理研究

3.1 微波诱导催化还原脱硫脱硝简介

微波诱导催化还原(ICR-MW)脱硫脱硝技术是采用活性炭作为硫氮氧化物的吸附载体,当含有SO₂、NO的混合气体通过活性炭床层时,SO₂、NO被吸附于活性炭的内部孔隙之中。在向活性炭床施加微波能的条件下,在微波能诱导催化作用之下,SO₂被还原为单质硫,NO被还原为氮气,从而达到同时脱硫脱硝的目的。文献[14~15]的研究表明,活性炭对汞有一定的脱除作用,因此本工艺还可望实现一部分脱汞功能。本人在实验室建立的微波脱硫脱硝试验台上进行的实验表明,在470℃条件下,采用微波诱导催化还原法SO₂和NO脱除效率可达96%。图1为典型工况条件下(温度470℃,活性炭质量52.0g,微波功率250W)SO₂和NO的脱除效率曲线。

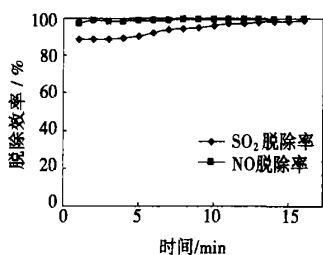


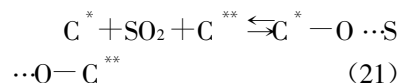
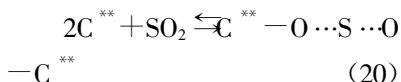
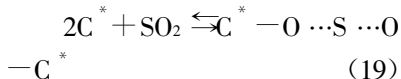
图1 SO₂和NO的脱除曲线

3.2 微波诱导催化还原脱硫脱硝机理

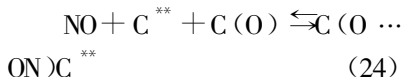
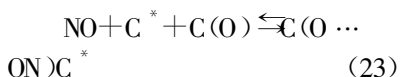
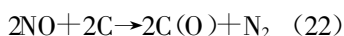
3.2.1 工艺吸附原理

由于反应发生在较高温度下,SO₂与NO在活性炭表面的吸附主要以化学吸附为主,生成非常规可辨别的化合物,导致某些化学键强度变差,表现为活性炭的表面催化作用。

SO₂被吸附之后,在活性炭的表面S-O键强度削弱,C-O键强度增强。主要过程为:



NO被吸附之后,在活性炭的表面N-O键强度削弱,C-O键强度增强。主要过程如下所示:



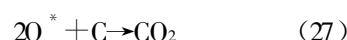
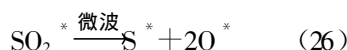
其中:C^{*}与C^{**}—活性炭表面不同种类的碳的活性基团,在相同的外部条件下,它们会形成不同种类的碳氧化物(CO、CO₂);C(O)—活性炭表面的碳—氧基团;“...”—由于活性炭的表面催化作用而导致强度减弱的化学键。

活性炭表面存在各种官能团,如含氧官能团、含氮官能团等,经过微波辐射后的活性炭表面含氧基团(主要是一COOH等的酸性基团)被破坏掉,酸性、氧化性减弱,还原性增强,使活性炭表面形成还原性气氛,有利于SO₂和NO的还原。

3.2.2 局部热点效应

微波作用于活性炭,活性炭上附着的无机与有机极性分子被加热,形成局部热点,由于局部热

点的存在,床层整体温度不高时(如500℃时)局部热点就已经达到了很高的温度,在热点上促进活性炭的催化还原反应。当将活性炭置于微波能量场中时它的温度会迅速提高,在气相和固相中形成很高的温度梯度。气相中的SO₂与NO与微波能量场中的活性炭接触时,炭能迅速夺取这些氧化物中的氧,夺取氧的速率比没有微波能量场存在时快的多。SO₂被碳还原的主要过程可用以下方程式表示:

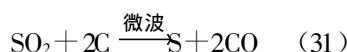
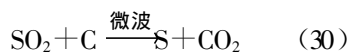


其中:SO₂^{*}—吸附态的SO₂;O^{*}—吸附态的O;S^{*}—吸附态的S。在较低温度下式(27)比较容易发生,在较高温度下式(28)比较容易发生。

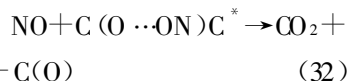
若反应器内的温度超过S在常压下的沸点(444.6℃)则吸附态的S^{*}成为S蒸汽,在烟气的携带下从活性炭表面脱附出来。



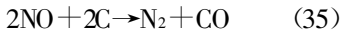
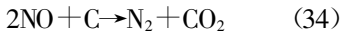
若在反应器后安装冷凝设备,则可以使S以固体或液体的形式从气相中分离出来,这样不仅可以实现SO₂的去除,更可以实现单质的形式回收有用的S资源。为了表述方便总的方程式可写为:



NO被碳还原的主要过程可以用以下方程式表示:



总的方程式可以写为:



3.2.3 反应活化能的变化

反应式(30)、式(34)和式(35)这3个反应在常规条件下是难以进行的,而在活性炭吸附和微波辐射的条件下却可以发生,说明活性炭的表面催化作用和微波的诱导催化作用促进了反应的发生。

化学反应速率可由 Arrhenius 动力学方程描述:

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (36)$$

其中: k —化学反应速率常数; E_a —反应活化能, kJ/mol ; R —摩尔气体常数, $R = 8.314 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$; A —给定反应的特征参数,与碰撞频率有关; T —热力学温度, K 。微波提高反应速度的原理在于微波能对于反应物进行选择加热和改变反应的活化能。

在一定的反应温度之下,反应的活化能越小则反应速率越大。当微波辐射到活性炭后,在活性炭上形成了很多局部热点,这些局部热点成为还原反应的活性中心,高温下,分子速率加快,分子间碰撞频率加大热化学反应的速度大大加快。在这些活性中心上,碳元素与 SO_2 、 NO 发生了催化还原反应。微波能与 SO_2 或 NO 分子的转动能相匹配后,可以使它们最大限度地吸收微波能,提高分子的转动动能,降低反应活化能,促使 $\text{S}-\text{O}$ 键、 $\text{N}-\text{O}$ 键发生断裂。在常规反应条件下 $500 \sim 650 \text{ }^\circ\text{C}$ 的温度区间内, $\text{NO}-\text{C}$ 还原反应的活化能为 $64 \text{ kJ/mol}^{[15]}$,而在微波辐射之下, NO

$-\text{C}$ 还原反应的活化能为 $18 \text{ kJ/mol}^{[17]}$,这说明微波不仅以其热效应促进了反应的进行,更发挥了它的催化作用。

4 结 论

NO 和 SO_2 的分解实验证实活性炭加微波辐射可以将二氧化硫还原为单质硫,一氧化氮还原为环境无害的氮气,由此,我们得以发展出一种烟气脱硫脱硝的新技术—微波诱导分解二氧化硫与氮氧化物技术。当微波辐射到活性炭后,在活性炭上形成了很多局部热点,这些局部热点成为还原反应的活性中心。微波分解反应的活化能为 18 kJ/mol ,这个值比常规的热化学反应的活化能低许多。这种现象表明,微波不仅起到了加热的作用,还起到了某些催化剂的作用。燃煤燃烧过程中产生的低浓度 SO_2 和 NO 在这种工艺中几乎可以完全被分解,因此,这种方法在防止与减轻空气污染的领域有很好的应用前景。

参考文献:

- [1] 金钦汉. 微波化学[M]. 北京: 科学出版社, 1999.
- [2] 夏祖学, 刘长军, 闫丽萍, 等. 微波化学的应用研究进展[J]. 化学研究与应用, 2004, 16(4): 441-444.
- [3] 杨强. 微波技术在环境保护中的应用[J]. 环境保护, 2001(1): 41-43.
- [4] 池建伟, 魏振承, 徐志宏, 等. 微波技术在食品加工中的应用与发展[J]. 保鲜与加工, 2003, 14(1): 7-9.
- [5] HA YASHI J I. The role of microwave irradiation in coal de-sulphurization with molten caustics[J]. *Fuel*, 1990, 69(6): 739-

742.

- [6] WENG S H, WANG J. Expiration on the mechanism of coal desulphurisation using microwave irradiation and acid washing method[J]. *Fuel Processing Technology* 1992, 31(3): 233-240.
- [7] 秦华, 徐岩, 付俊青. 微波诱导等离子体法对燃煤烟气脱硫的研究[J]. 煤质技术, 2004(5): 27-28.
- [8] 唐军旺. 微波辐射下 NO 转化的研究[D]. 大连: 中国科学院大连化学物理研究所, 2001.
- [9] 胡征, 王喜章, 吴强, 等. 微波放电研究[J]. 化学通报, 2001(1): 56-59.
- [10] TANG J, ZHANG T, LIANG D, et al. Direct decomposition of NO by microwave heating over $\text{Fe/Ni/Al}_2\text{O}_3$ [J]. *Applied Catalysis B: Environmental* 2002, 36(1): 1-7.
- [11] CHA C Y. Microwave induced reaction of SO_2 and NO_x decomposition in the char-bed[J]. *Res Chem Intermed*, 1994, 20(1): 13-28.
- [12] 张达欣, 于爱民, 金钦汉. 微波-炭还原法处理二氧化硫的研究[J]. 微波学报, 1998, 4(14): 342-347.
- [13] 张达欣, 于爱民, 金钦汉. 微波-炭还原法处理一氧化氮的研究[J]. 高等学校化学学报, 1997, 18(8): 1271-1274.
- [14] 任建莉, 周劲松, 骆仲决, 等. 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.
- [15] GROOT DE, WILLIAM F, OSTERHELD T H, et al. Chemisorption of oxygen and of nitric oxide on cellulosic chars[J]. *Carbon*, 1991, 29(2): 185-189.
- [16] 罗永刚, 李大骥, 杨亚平. 活性炭联合脱硫脱硝工艺[J]. 热能动力工程, 2001, 16(4): 444-446.
- [17] KIM JAE, SUEL KIM, DONG SIK, et al. Characteristics of microwave-induced NO decomposition on anthracite bed[J]. *Fuel Science and Technology Int'l* 1993, 11(9): 1175-1183.

(何静芳 编辑)

化工动力多联产系统及其集成优化机理 = **Chemical Engineering Power Polygeneration System and Its Integrated Optimization Mechanism**[刊, 汉] / LIN Ru-mou, JIN Hong-guang, GAO Lin (Research Institute of Engineering Thermophysics under the Chinese Academy of Sciences, Beijing, China, Post Code: 100080) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2006, 21(4). — 331 ~ 337

The theory of system integrated optimization represents a most important scientific issue playing a key role in the development of a polygeneration system. In this regard, relevant research has been carried out under the support of a national major scientific research project. Research results achieved at a substage are described by the authors, including: the basic concept, intrinsic characteristics and specific features of a chemical engineering power polygeneration system along with an exposition of the approaches proposed for the study of the system integration principles as well as the optimization integration means embodying such principles. Moreover, the polygeneration system has been classified into five basic categories on the basis of the system integration structured layers, namely, simple parallel-connected type, synthesized parallel-connected type, simple series-connected type, synthesized series-connected type and series and parallel-connected synthesized type etc. Some specific cases with an analysis of their main characteristics etc. are presented. **Key words:** polygeneration system, chemical engineering and power, integrated optimization, basic types

活性炭床加微波辐射脱硫脱硝的研究 = **A Study of the Desulfuration and Denitration on Active Carbon Beds Provided with Microwave Irradiation**[刊, 汉] / MA Shuang-chen, ZHAO Yi, MA Xiao-ying, et al (Environment College under the North China Electric Power University, Baoding, China, Post Code: 071003) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2006, 21(4). — 338 ~ 341

A brief description is given of the microwave heating principles and the development of microwave chemistry along with an overview of microwave-based desulfuration and denitration. By the use of a microwave device and active carbon, a study of the simulation of flue gas with a simultaneous desulfuration and denitration has been conducted. With the help of this technology, 96% of the carbon monoxide and sulfur dioxide can be directly decomposed into environment-friendly nitrogen as well as valuable and recoverable elementary sulfur. Analyzed is the microwave-induced catalytic reduction-based desulfuration and denitration mechanism, pointing out that the microwave reduces the activation energy of the above-cited removal reactions. This indicates that the microwave not only promotes the process of reactions with its thermal effect but also gives full play to its catalytic action. **Key words:** microwave, desulfuration, denitration, induced catalytic reduction, active carbon

影响冷热电联产系统经济性因素的灰关联分析 = **An Analysis of the Ash Correlation of Various Factors Influencing the Cost-effectiveness of a Combined Refrigeration, Heat and Power Trigeneration System**[刊, 汉] / FENG Xiao-ping (Civil Engineering Department of the Jiangnan University, Wuxi, China, Post Code: 214122), ZHANG Bei-hong (Shanghai Academy of Architectural Science, Shanghai, China, Post Code: 200032), LONG Wei-ding (Sino-German Engineering College under the Tongji University, Shanghai, China, Post Code: 200092) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2006, 21(4). — 342 ~ 344

Multifarious are the factors influencing the operational efficiency of a combined heat and power cogeneration system. To identify the major influencing factor and the dominant/subordinate relationship from among a variety of factors constitute an important task for the cost-effectiveness analysis of a system. Analyzed are the factors influencing the cost-effectiveness of a gas turbine based heat and power cogeneration system in Shanghai region by adopting a mathematic model involving an ash correlation analysis in an ashy color theory. The results show that according to the current price of natural gas, electricity purchase and sales price in Shanghai City, one can conclude that among the five factors, namely, gas turbine efficiency, investment outlays for gas turbines, price of natural gas, electricity purchase price and sales price, the natural gas price is the most conspicuous factor having a maximum impact on the cost-effectiveness of the gas turbine based heat-and-power cogeneration system. **Key words:** Gas turbine, heat and power (refrigeration) cogeneration, cost-effectiveness, ash correlation analysis, correlation degree

前缘气膜孔对涡轮静叶冷却效果影响的数值模拟 = **Numerical Simulation of the Impact of Leading-edge Gas-film Pores on Cooling Effectiveness in Turbine Stator Blades**[刊, 汉] / YANG Fan, ZHENG Hong-tao, LI Zhi-ming (Power and Nuclear Energy Engineering College under the Harbin Engineering University, Harbin, China, Post Code: 150001) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2006, 21(4). — 345 ~ 349