

化学团聚促进燃煤细颗粒物脱除的研究进展

徐爱杰¹, 齐永锋^{2*}, 吴江¹, 王妹婷², 王子倩², 蒋婷婷²

(1. 上海电力学院能源与机械工程学院, 上海 200090;

2. 扬州大学水利与能源动力工程学院, 江苏 扬州 225127)

摘要:介绍了化学团聚技术在促进细颗粒物团聚长大成易于脱除的大颗粒方面研究进展,分析了团聚效果的影响因素和存在的不足,并提出了未来研究趋势和应用前景。

关键词:细颗粒物;化学团聚;除尘效率;煤燃烧

中图分类号:X513

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)09-0036-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.09.009

Research progress of removal of fine particulate matter from coal combustion removal by chemical agglomeration

XU Ai-jie¹, QI Yong-feng^{2*}, WU Jiang¹, WANG Mei-ting², WANG Zi-qian², JIANG Ting-ting²

(1. College of Energy and Mechanical Engineering, Shanghai University Of Electric Power, Shanghai 200090, China; 2. School of Hydraulic, Energy and Power Engineering, Yangzhou University, Yangzhou 225127, China)

Abstract: Chemical agglomeration technology can aggregate fine particles into larger particles which is easy to be removed. The research progress of chemical agglomeration technology is introduced. The existing problem and factors affecting agglomeration efficiency are also analyzed. The research trends and application prospect are put forward as well.

Key words: fine particulate matter; chemical agglomeration; dust removal efficiency; coal combustion

PM_{2.5}指大气中空气动力学当量直径 $\leq 2.5 \mu\text{m}$ 的颗粒物,也称为可吸入肺颗粒物,是一种成分十分复杂的大气污染物^[1]。颗粒物是当前我国大气环境的主要污染物^[2],其面积大、粒径小、活性强,容易附着有毒、有害物质^[3],且人体容易吸入,因此对人体健康的危害很大。PM_{2.5}能通过吸收太阳辐射和散射直接影响气候,也能间接影响气候,这是由于PM_{2.5}能够通过云凝结核的形式来改变云的分布和云的光学性质^[4]。同时细颗粒物也是引起臭氧层破坏和烟雾事件等环境问题的重要原因^[5]。

我国是燃煤大国,燃煤产生的细颗粒物是PM_{2.5}的主要来源之一。目前,我国燃煤电厂大部分使用静电除尘器来脱除烟尘,电除尘器总的除尘效率虽然可高达99%以上,但脱除细颗粒物的能力较低,以颗粒物数量计算的话,仍有90%以上的细颗粒物无法脱除从而排入大气中^[6]。因此开展提高燃煤细颗粒物脱除效率的研究势在必行。团聚技术通过物理或者化学方法使细颗粒物团聚为易于脱

除的大颗粒,再利用现有除尘设备高效脱除,是有效减少细颗粒物排放的技术。其中,化学团聚因其高效经济等优点受到了研究者的广泛关注。

1 主要团聚技术及其存在的问题

细颗粒物团聚促进长大预处理技术是目前国内外研究的热点方向之一,研究的团聚技术主要有电团聚^[7]、声团聚^[8]、热团聚^[9]、磁团聚^[10]、蒸汽相变团聚^[11]和化学团聚等。电团聚能有效提高细颗粒物团聚效率,但是需要消耗大量的电能,而且当极板上的颗粒物达到一定数量后,效率就大为降低,需要用燃烧法再生;声团聚的研究由来已久,但产生高频的声波不但要消耗很多电能,还会产生噪声污染;热团聚的过程比较缓慢,影响其工业应用;磁团聚对细颗粒物的团聚效率较高,但对于团聚弱磁性颗粒和如何解磁附着在上面的颗粒还有待于进一步研究;蒸汽相变团聚环境要求比较苛刻,需要较高的过饱和蒸汽,而且和烟气脱硫同时使用时会使效果减弱;化学团聚法不仅可以提高细颗粒物的脱除效率,而

收稿日期:2016-03-13;修回日期:2016-06-22

基金项目:国家自然科学基金项目(51106133);江苏省科技支撑计划(社会发展)项目(BE2014682);国家星火计划项目(2015GA690279);江苏省高校自然科学研究面上项目(10KJB70010,12KJB510032);扬州市重点研发计划项目(YZ2015043)

作者简介:徐爱杰(1990-),男,硕士生;齐永锋(1978-),男,博士,副教授,研究方向为燃烧热物理及污染物排放控制,通讯联系人,yfqi@yzu.edu.cn。

且具有实现烟气多种污染物协同脱除的潜力,对现有除尘设备的运行影响不大,具有较大的研究价值。

2 化学团聚技术研究状况

2.1 燃烧中化学团聚技术

由于燃煤细颗粒物主要经过汽化-成核-凝结-聚合过程而形成,在燃烧室中添加吸附剂能为细颗粒物的凝结或者反应提供较为有效的条件,是一种有效抑制细颗粒物形成并促进其团聚长大的方法。与此同时,还可在一定程度上减少痕量金属元素的排放。近些年来,已经展开了许多关于用吸附剂捕集富含金属的细颗粒物的研究,富含的金属中包括碱金属和痕量有毒重金属镉、汞、铅等,采用的吸附剂主要为高岭土、铝硅酸盐、矾土、熟石灰、铝土矿和石灰石等。

美国辛辛那提大学 Zhuang 等^[12]开展了添加气相吸附剂抑制煤粉燃烧产生的细颗粒物的实验研究,实验结果发现,超细颗粒物的粒径明显得到增大,特别是粒径 100 nm 以下的超细颗粒数量明显较少。日本 Ninomiya 等^[13]通过采用滴管炉煤粉燃烧系统进行了加入镁基或钙基物质以降低 PM_{2.5} 排放的研究,研究发现添加镁基或钙基物质后,PM_{2.5} 排放浓度有所下降,具体的效果和煤中矿物质成分及燃烧的温度有关,在 1 723 K 时效果最为明显。Takuwa 等^[14]在煤燃烧过程中添加高岭土,结果发现,高岭土的加入可以抑制钠化合物的生成,并有效地捕获细颗粒物。Torben^[15]研究了团聚形成和高剪切搅拌器熔融团聚生长机制可能的影响因素,可能是因为浸润机制造成团聚的形成,或者是分配机制,2 种机制相互共同作用也有可能。

国内周英彪等^[16]进行了粉煤滴管炉实验,在燃煤过程中添加 TiO₂ 抑制细颗粒物的生成,并研究了温度对吸附剂效果的影响,证明了吸附剂抑制细颗粒物形成的有效性和分析了吸附剂的作用机理及其影响因素。华中科技大学长期从事化学团聚的研究,提出一种燃烧过程减少细颗粒物和有害金属排放的方法^[17]。在燃烧装置的高温尾部烟气喷入粉末吸附剂,通过化学反应和物理吸附共同作用,烟气中的细颗粒物被吸附剂吸附,转化成空气动力学当量直径大于 2.5 μm 的颗粒物,进而被传统除尘器有效脱除,PM_{2.5} 排放有望减少 50%。

2.2 燃烧后化学团聚技术

化学团聚的方法虽然比较多,但是其核心是在燃烧后区常规除尘装置的入口烟道喷入化学团聚

剂,利用絮凝作用使细颗粒物之间的液桥力和固桥力增大,从而促进细颗粒物团聚长大,通过现有除尘设备高效脱除,降低 PM_{2.5} 排放浓度。

Durham 等^[18]将降比电阻剂和特殊黏性剂喷进烟道使之与烟气混和,改变了颗粒物的比电阻和黏性,进而提高了静电除尘器对细颗粒物的脱除效率。此技术已经在电厂做了相应的应用试验,结果表明,此方法对电厂低温和高温侧的静电除尘器较为适用。Durham 等^[19]认为带有极性基团的高分子链将黏性剂和颗粒物相连接,从而使细颗粒物团聚长大成易于捕集的大颗粒,黏性剂的分子极性对细颗粒物的团聚影响很大。Rajniak^[20]研究了团聚剂溶液的黏度、液滴大小和密度对细颗粒团聚效果的影响,并测得了团聚体的大小,从而得到与团聚剂溶液浓度的关系。Mao 等^[21]对促进细颗粒物团聚长大和协同脱除 SO₂ 展开了理论分析,Gao 等^[22]也从理论上分析了化学团聚的机理和影响团聚效果的因素。

国内张军营和杨林军主持的课题组^[23-24]近年来一直致力于超细颗粒化学团聚技术的研究,取得了较好的成果,并研究在提高细颗粒物脱除效率的同时实现多种污染物联合协同脱除的可能性。刘加勋^[25]根据快速沉降理论,提出一种细颗粒物化学凝聚模型。董勇等^[26]研究发现将化学团聚剂加入流态化脱硫塔中,显著提高了脱硫灰对细颗粒物的团聚捕集效果。刘勇等^[27]开展了化学团聚降低 WFGD 系统 PM_{2.5} 排放的试验研究,发现添加了团聚剂后脱硫塔出口细颗粒物的数量浓度降低,粒径分布峰值也移向大粒径区域。

3 化学团聚效果的影响因素

3.1 团聚剂种类

常用的团聚剂一般是高分子化合物,因为团聚剂分子在溶液中是以高分子链的形式存在的,因此可以通过分子中的活性基团吸附在极性相反的细颗粒物上,在细颗粒物之间起到架桥的作用,使细颗粒物团聚长大。由于不同团聚剂的分子链结构有所不同,因此团聚效果也有差异。刘勇等^[27]和李海龙等^[28]通过对几种团聚剂的试验研究,结果发现,非离子型聚丙烯酰胺对细颗粒物的团聚效果最佳。

3.2 团聚剂浓度

总体来说团聚剂溶液浓度越大团聚效果越明显,因为团聚剂溶液浓度增大,团聚剂分子数目就越多,团聚剂分子与颗粒结合的概率也就越大,因此团

聚效果越明显。但当浓度大到一定程度时,团聚剂分子会使细颗粒物表面饱和,导致无法吸附空位,而且考虑到成本问题,实际应用中应综合考虑确定最佳浓度。

3.3 溶液 pH

pH 对团聚效果影响较大,因为它可以改变颗粒物表面的电性和双电层的厚度组成,进而影响团聚剂对颗粒物的吸附,此外它还可以改变溶液中团聚剂高分子的形状,刚性伸展或卷曲分子链的团聚效果不如柔性伸展的分子链。pH 对不同团聚剂的作用效果不同,适当降低 pH 可以增强 CMC、FSAF、PG 和黄原胶的团聚效果,却会减弱聚丙烯酰胺的团聚效果^[23-24,27]。

3.4 烟气浓度

当化学团聚剂情况保持一定时,随着烟尘浓度的增加,一定体积内的细颗粒物数量增加,颗粒物与团聚剂液滴碰撞的概率增大,因而团聚效果增强,但一定量的团聚剂所能够团聚的超细颗粒数量是有一个极限值的。

3.5 团聚温度

在一定范围内,随着温度的升高,团聚效果也增强。温度升高增强了团聚剂的吸附活性,团聚剂液滴与颗粒物间的黏接力也随之变大,因此能吸附更多的细颗粒;而且当温度较高时,团聚剂的分子链可以进一步柔性伸展,因此能够团聚更多的细颗粒物,降低烟尘的排放浓度^[23]。

4 结语与展望

细颗粒物污染严重危害着人们的健康和环境质量,雾霾日益引起人们的高度关注,化学团聚技术能有效促进细颗粒物团聚长大,进而被现有除尘设备有效脱除,降低烟尘的排放浓度。这种技术不改变现有除尘设备,成本低廉,环保无毒,具有广阔的应用前景。

目前化学团聚技术的研究尚处于试验探索阶段,能实现工程运用的很少,其研究也主要集中于宏观特性的分析上,缺乏深层次的理论探究。而且团聚过程本身很复杂,其不确定、未探明的问题还有待于进一步研究。开发出高效经济环保的团聚剂,实现多种污染物协同脱除是未来化学团聚技术研究的趋势。

参考文献

[1] Zhang N, Cao J, Liu S, *et al.* Chemical composition and sources of

PM_{2.5} and tsp collected at Qinghai Lake during summertime [J]. *Atmospheric Research*, 2014, 138(3): 213-222.

- [2] Han L, Zhou W, Li W, *et al.* Impact of urbanization level on urban air quality: A case of fine particles (PM_{2.5}) in Chinese cities [J]. *Environmental Pollution*, 2014, 194: 163-170.
- [3] Manousakas M, Papaefthymiou H, Eleftheriadis K, *et al.* Determination of water-soluble and insoluble elements in PM_{2.5} by ICP-MS [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 493: 694-700.
- [4] Carslaw K S, Lee L A, Reddington C L, *et al.* Large contribution of natural aerosols to uncertainty in indirect forcing [J]. *Nature*, 2013, 503(7474): 67-71.
- [5] Zhou M, He G, Fan M, *et al.* Smog episodes, fine particulate pollution and mortality in China [J]. *Environmental Research*, 2015, 136: 396-404.
- [6] 刘忠, 刘含笑, 冯新新, 等. 湍流团聚器流场和颗粒运动轨迹模拟 [J]. *中国电机工程学报*, 2012, 32(14): 71-75.
- [7] 何剑, 刘道清, 徐国胜. 一体式双极荷电团聚器试验研究 [J]. *中国电机工程学报*, 2013, 33(17): 45-50.
- [8] Markauskas D, Maknickas A, Kačianauskas R. Simulation of acoustic particle agglomeration in poly-dispersed aerosols [J]. *Procedia Engineering*, 2015, 102: 1218-1225.
- [9] 李洋. 雾霾排放源亚微米颗粒物热泳沉积机理研究 [D]. 北京: 华北电力大学, 2012.
- [10] Li Yongwang, Zhao Changsui, Wu Xin, *et al.* Aggregation experiments on fine fly ash particles in uniform magnetic field [J]. *Powder Technology*, 2007, 174(3): 93-103.
- [11] 凡凤仙, 张明俊. 蒸汽相变凝结对 PM_{2.5} 粒径分布的影响 [J]. *煤炭学报*, 2013, 38(4): 694-699.
- [12] Zhuang Y, Biswas P. Submicrometer particle formation and control in a Bench-Scale Pulverized coal combustor [J]. *American Chemical Society*, 2001, 3(27): 510-516.
- [13] Ninomiya Y, Wang Q, Xu S, *et al.* Effect of additives on the reduction of PM_{2.5} emissions during pulverized coal combustion [J]. *Energy & Fuels*, 2009, 23(7): 3412-3417.
- [14] Takuwa T, Naruse I. Emission control of sodium compounds and their formation mechanisms during coal combustion [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2007, 31(2): 2863-2870.
- [15] Torben Schaefer. Growth mechanisms in melt agglomeration in high shear mixers [J]. *Powder Technology*, 2001, 117(s1/2): 68-82.
- [16] 周英彪, 王春梅, 张军营, 等. 煤燃烧超细颗粒物控制的实验研究 [J]. *热能动力工程*, 2004, 19(5): 474-477+547.
- [17] 张军营, 李海龙, 赵永椿, 等. 一种燃煤超细颗粒化学团聚促进剂: CN, 101513583A [P]. 2009-08-26.
- [18] Durham M, Bustard J, Martin C, *et al.* Success with non-traditional flue gas conditioning for hot- and cold-Side ESPs [C] // Proceedings of the US EPA/DOE/EPRI Combined Power Plant Air Pollutant Control Symposium: The Mega Symposium and the A&WMA Specialty Conference on Mercury Emissions: Fate, Effects, and Control, 2001: 1-9.

通过加热反应器使固态温度升高而分解,实现系统的再生,同时使得制冷剂在蒸发器中浓缩,分解过程完成之后又进入新的合成阶段。然而,对于液-气吸收型化学热泵,更适合于连续运行的合成过程,在此类型的化学热泵中,反应物与产物能够持续地填充和移除,化学反应发生在反应物经过催化床的阶段。在液-气吸收型化学热泵中,生产与再生可发生在不同的反应器中,例如,在异丙醇/丙酮/氢气体系中,异丙醇脱氢的吸热反应与丙酮加氢的放热反应是在 2 个反应器中完成的^[2]。

利用 Klaperyon 图($\ln(p) - -1/T$)对化学热泵的工作循环进行分析与系统设计^[3],其数学表达式如下:

$$\ln(p) = -\Delta H/RT + \Delta S/R \quad (1)$$

等式表达的是系统平衡压与平衡温度之间的关系,沿着 Klaperyon 图的平衡线,可以拟合化学热泵的工作循环。根据 Klaperyon 图,可对系统中的工作压力、升温范围、所需的工质量、能源消耗的量以及释放热的量等多方面特征进行预测。针对工作状态呈现间歇性的固-气吸附型化学热泵,可通过系统中平衡态工作流体的蒸气压与吸附温度在 Klaperyon 图进行工作循环的分析^[4]。

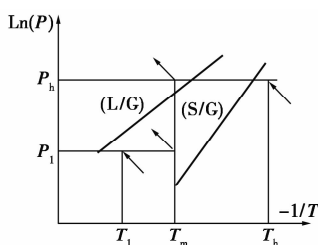


图 2 化学热泵的 Klaperyon

根据热泵的输出形式,化学热泵有 2 种循环模式^[5]:一种是“热泵”模式,该模式是在低温吸热制冷与中温放热;另一种是“热传输”模式,此模式是在中温供热与高温热利用。以“热泵”模式工作时,根据设计的目的,系统可用于加热和制冷,Klaperyon 图中的工作循环按逆时针进行,以氨-氯盐系统为例,首先在高温热源 T_h 下,反应器吸收热量进行氨的再生,然后在中温 T_m 下,高温传来的气态氨在冷凝器中形成液态氨;氨分解完成后,反应器停止加热,温度与压力下降,从冷凝器传输到蒸发器中的液态氨从低温热源 T_l 吸热蒸发,接着在中温 T_m 下,氨蒸气与氯盐反应释放热量,到此 1 个热泵循环完成,另外,Klaperyon 图中也可看出,“热泵”模式是高压分解与低压吸收的 2 个过程。以“热传输”模式工作时,Klaperyon 图中的工作循环按顺时针进行,所以“热传输”模式是低压分解与高压吸收的 2 个过程,此循环中吸收的热量来源于中温,而释放的热量在高温与低温,其作用是将中温提升到高温。

2 化学热泵的技术现状

2.1 工质对

化学热泵系统所采用的工质对都是化学物质,有些工质对是在没有改变本身机械和化学特性的条件下诱导热量的消耗与产生,例如氯盐-氨、沸石-水、碳-氨等;有些工质对是在催化剂的辅助下或是在高温的条件下利用可逆化学反应中化学键能量的变化来储能,例如异丙醇/丙酮/氢气、CaO-水等。Srivastava 等^[6]总结了固-气吸附化学热泵的工质对,在这些热化学过程中大量消耗或释放的热被用于加热和制冷。

(上接第 38 页)

[19] Durham M D, Schlager R D, Ebner T G, et al. Method for removing undesired particles from gas streams; US, US5833736A [P]. 1998-11-10.

[20] Rajniak P. Experiment study of wet granulation in fluidized bed; Impact of the binder properties on the granule morphology [J]. International Journal of Pharmaceutics, 2007, 334(2): 92-102.

[21] Mao D M, Edwards J R, Kuznetsov A V, et al. Three-dimensional numerical simulation of a circulating fluidized bed reactor for multipollutant control [J]. Chemical Engineering Science, 2004, 59(20): 4279-4289.

[22] Gao Jihui, Liu Jiayun, Gao Jianmin, et al. Modelling and experimental study on agglomeration of particles from coal combustion in multistage spouted fluidized tower [J]. Advanced Powder Technology,

2009, 20(4): 375-382.

[23] 洪亮,王礼鹏,祁慧,等. 细颗粒物团聚性能实验研究 [J]. 热力发电, 2014, 43(09): 124-128.

[24] 赵汶,刘勇,鲍静静,等. 化学团聚促进燃煤细颗粒物脱除的试验研究 [J]. 中国电机工程学报, 2013, 33(20): 52-58.

[25] 刘加勋. 燃煤飞灰化学团聚实验研究及机理分析 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2008.

[26] 董勇,齐国杰,崔琳,等. 循环流化床烟气脱硫工艺中颗粒增湿团聚现象的分析 [J]. 动力工程, 2009, 29(7): 671-675.

[27] 刘勇,杨林军,潘丹萍,等. 化学团聚降低 WFGD 系统 PM2.5 排放的试验研究 [J]. 东南大学学报: 自然科学版, 2015, 45(2): 320-327.

[28] 李海龙,张军营,赵永椿,等. 燃煤细颗粒固液团聚实验研究 [J]. 中国电机工程学报, 2009, 29(29): 62-66. ■