

生物型 SO_2/NO_x 排放控制剂 Biolime 的研发前景及其经济和环保意义

Prospects for Biolime R& D and Its Significance of Economy and Environmental Protection

王述洋

(东北林业大学生物能技术研究与发展中心, 教授 哈尔滨 150040)

一、问题的背景及其必要性

1. 酸雨已成为威胁我国经济可持续发展和生态环境安全的大敌

酸雨对人类赖以生存的森林生态系统、土地、水资源具有极大的破坏力和毒害。频繁、严重的酸雨是造成大面积森林死亡、生物物种灭绝、土壤日趋贫瘠、农业粮食大幅度减产、水资源毒化、建筑物破坏和人类疾病的罪魁祸首, 是全球性灾害, 被称之为当今世界的超级“空中死神”。近年来, 我国的酸雨灾害非常严重, 已到了十分危险的量级, 酸雨治理已刻不容缓。

首先, 随着我国经济建设的高速发展, 我国燃煤、石油能源产品的消耗量和随之而来的 SO_2/NO_x 排放量不断攀升。据中央电视台“走进科学”节目 2001 年 11 月 18 日报道: 我国 2000 年 SO_2 排放总量已接近 2 000 万吨, 是目前世界上 SO_2 排放总量最多的国家。到本世纪 30 年代, 我国的 SO_2 、 CO_2 排放总量将是现在的 2.0 倍。

第二, 我国酸雨灾害发展速度之快为世界罕见, 其严重性已跃居世界第三。据报道, 我国实施酸雨监测的 254 个城市中, PH 小于 5.6 的有 92 个(占 36.2%)、PH 在 4.1~7.7 的有 158 个(占 61.8%), 全国酸雨区面积已达国土总面积的 40%, 现已成为世界上继欧洲、北美之后的第三大重酸雨区。其中我国的江西、贵州、福建、四川、广东、广西、山西、天津、海南、河北、吉林、浙江等省市均已成酸雨受灾区。我国酸雨面积扩大之快、降水酸化之高, 在世界上也是罕见的, 就连过去很少见到酸雨的北方候马、丹东和图们等地最近几年也出现了酸雨。

第三, 我国酸雨危害越来越严重, 许多地区酸雨出现频率已达到 70% 以上, 每年由于酸雨造成的损失十分严重。例如, 重庆南山 1 800 多公顷的森林因酸雨已死亡过半; 浙江省近年来因频降酸雨, 农

业土地明显贫瘠化, 农业、渔业水产大幅度减产, 每年仅因酸雨所造成的农业直接经济损失就高达 20 多亿元人民币; 杭州市的古建筑“白塔”由于受酸雨的侵蚀, 近 20 年的腐蚀量比过去 1 000 多年腐蚀量的总和还多。这意味着, 如不及时进行有效治理, 我国的古文化将因酸雨灾害很快毁灭; 经济建设成果将在很大程度上被酸雨灾害损失所抵消, 中华民族的安全生存将遭受威胁。

第四, 治理酸雨任务艰巨。鉴于酸雨灾害的严重性, 依据我国于 1995 年颁布的新修订的《大气污染防治法》, 在全国范围内确定了酸雨控制区和 SO_2 控制区(即“二控区”)。1996 年又明确提出了对酸雨的重点治理要求, 最近又提出到 2005 年将 SO_2 排放总量减少 20%(接近年减少 SO_2 390 万吨以上)的要求。然而, 由于我国现有 SO_2/NO_x 控制技术落后、成本过高, 一般企业无力承担过高的 SO_2/NO_x 控制费用。如一个年耗煤 115 万吨的 23 万 kW 的燃煤热电厂, 正常发电年排放 SO_2 2 万吨, 若采用现有脱硫技术脱除 95% 的 SO_2 , 仅技术改造费一项就耗资 4.9 亿元人民币; 每脱 1 吨 SO_2 需耗资 5 000 多元。这是一般经济实力的企业所无法承担的。

2. 控制工业领域燃煤、燃油锅炉 SO_2 、 NO_x 排放是治理酸雨危害的关键

我国工业领域燃煤、石油锅炉排放的 SO_2 、 NO_x 超标, 是造成我国酸雨灾害频繁发生和日趋严重的最根本原因。例如, 我国每年排放 SO_2 的总量达 2 000 万吨, 其中有 1 600 多万吨是来自工业领域燃煤、燃油锅炉。因此, 治理酸雨, 必须从工业领域各种燃油、燃煤锅炉的 SO_2 排放入手, 其核心和关键问题是要有先进、高效和低成本的 SO_2/NO_x 排放控制剂。

综上所述, 虽然我国政府十分重视酸雨的治理, 但如果没有先进的、企业在经济上可接受的新技术, 只靠国内现有技术, 是不可能实现的。这也正是目前全国燃煤企业单位为什么只有 2% 采用脱硫

技术的缘故。可见,如何尽快研究和开发出高效能、低成本的新型 SO_2/NO_x 排放控制产品及其生产技术,是十分重要的。

二、国内外 SO_2/NO_x 排放控制技术的研究、应用状况

到目前为止,世界上有关 SO_2 排放控制的方法已有 200 多种。但是能工业化应用的方法并不多,大约只有十几种。就使用的 SO_2/NO_x 排放控制剂形态而言,主要有两大类:一类为湿法,即采用液体吸收剂,如用水或碱性溶液等洗涤除去烟气中的 SO_2 ; 另一类为干法,即采用粉状或颗粒等吸附剂、吸收剂,或催化剂来脱除烟气中的 SO_2 ,如将石灰石直接喷入锅炉。干法脱硫具有处理后烟气温度下降较少、工艺过程不产生废水、处理后的烟气从烟囱中排出时易于扩散、不污染附近地面等优点;缺点是设备庞大、占地面积大、建设投资大、工作时易堵塞等。湿法脱硫具有设备小、占地少、投资省、脱硫率高、易操作控制等优点;缺点是存在大量废水的后处理问题和洗涤过程中烟气温度下降太大,以至烟从烟囱排放时不利于扩散、易造成附近污染等。

就脱硫剂使用的阶段而言,又可分为燃料脱硫、炉内脱硫和烟气脱硫 3 种类型。

1. 燃料脱硫 在燃料阶段进行脱硫,主要指对煤或重油燃料采用物理的、化学的或微生物法脱硫,如洗煤、洁净煤技术等。

2. 炉内脱硫 炉内脱硫主要采用型煤固硫、炉内喷钙、循环流化床燃烧等方法。

(1) 型煤固硫 在煤中加入石灰等固硫剂和粘结剂,将煤挤压成型即为型煤。燃烧时脱硫剂与其反应,生成硫酸盐,从而将硫固定于灰渣之中。型煤燃烧固硫技术简单、投资和运行费用也较小,固硫率可达到 70%~80%。但脱硫剂利用率较低,一般只有 50%,常用于火床燃烧锅炉,如小型工业锅炉和民用炉灶。

(2) 炉内喷钙 即向炉内喷入脱硫剂固硫。脱硫剂有钙基或钠基、干粉或浆液,喷入部位为炉膛、炉膛出口或尾部烟道。20 世纪 80 年代,芬兰 Tampella 公司和 IVO 公司开发了内喷射石灰石粉和尾部烟道增湿活化的联合工艺 (LIFAC),该工艺设备简单、投资少、耗电量小、维修方便、占地面积小、脱硫率较高 (60%~90%)。

(3) 循环流化床燃烧法 循环流化床 (CFB) 锅炉是 20 世纪 80 年代发展起来的一种介于火床炉与煤粉炉之间的锅炉。CFB 锅炉脱硫率较高,脱硫反应比燃烧反应慢。 SO_2 必须与脱硫剂有较长的接触时间 (3~4s),脱硫剂利用率高, $\text{Ca}/\text{S}=1.5\sim 2.5$,脱硫率可达 90%。其缺点是: Ca/S 较高;由于低温燃

烧, NO_x 排放量高 ($50\sim 200\times 10^{-6}\text{m}^3/\text{m}^3$); 运行耗电量; 固体颗粒对锅炉部件磨损严重等。

3. 烟气脱硫 主要有石灰石/石灰浆液吸收法、双碱法、喷雾干燥法和催化氧化法。

(1) 石灰石 (石灰) 浆液吸收法 用石灰石或石灰制成浆液,吸收烟气中的 SO_2 ,生成亚硫酸钙及硫酸钙,有时回收石膏,有时将生成物抛弃。此方法工艺简单、原料易得,脱硫率可达 95%。其缺点是,由于吸收剂和生成物为固体,流程中设备易发生结垢、堵塞。

(2) 双碱法 双碱法又叫钠碱法,通常是采用钠化合物 (氢氧化钠、碳酸钠或硫酸钠) 溶液吸收烟气中的 SO_2 ,再用石灰/石灰石将吸收液再生,并生成固体产物亚硫酸钙或硫酸钙。此法特点是吸收器内的钠化合物水溶液为吸收剂,不会结垢,从而克服了石灰石 (石灰) 浆液吸收法的结垢、阻塞问题;另外 SO_2 吸收率也很高,可达 90% 以上。缺点是,硫酸钠不易消除。这样,一方面使吸收剂减少,需不断补充新鲜吸收剂;另一方面由于硫酸钠的存在使石膏质量降低,实际生产中较难推广应用。

(3) 喷雾干燥吸收法 喷雾干燥吸收法属干法脱硫工艺,实际上是湿法与干法相结合的方法。前述湿法的缺点有:泥浆不易处理;增湿降温后的烟气不利于排放扩散等。干法虽无这些缺点,但固体吸收剂与低浓度的气体二氧化硫不易反应。喷雾干燥吸收法是把 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 或 Na_2CO_3 等制成水溶液,用喷雾装置喷入雾化干燥反应器,烟气通过时,碱性液滴吸收 SO_2 ,同时,烟气热量使水分蒸发、干燥,在反应器出口形成固体颗粒,其中包括反应产物、未反应物和飞灰,此后用袋式除尘器将固体颗粒分离。该法脱硫率为 85%~90%。该法吸收剂使用要过量,实际用量与理论计算量之比:石灰法为 2.3~3.0;钠法为 1.0~1.2。该法辅助设备过多、费用大。

(4) 催化氧化法 该法是在催化剂作用下,将 SO_2 氧化为 SO_3 ,进而转化为硫酸加以收集。催化氧化法有干式和湿式两种,即气相催化氧化和液相催化氧化。干式催化氧化法是美国 Monsanto 电厂使用的烟气法,即先将烟气除尘,然后进入催化转化器,以 SiO_2 为载体的催化剂 V_2O_5 (五氧化二钒) 分数层置于塔内。该法转化效率为 80%~90%,可得到浓度为 80% 左右的硫酸。湿式催化氧化法原理是利用溶液中的 Fe^{2+} 或 Mn^{2+} 等金属离子,将 SO_2 转化为硫酸。主要特点是操作简单、二次污染少、无设备结垢堵塞问题。缺点是吸收塔体积大、液气比高、吸收液用量大、运行耗电多、设备有腐蚀问题。

根据上述分析,目前烟气脱硫 (FGD) 技术的主要困难仍是需要处理的烟气体积大、 SO_2 浓度低。由于烟气中 SO_2 浓度一般为 0.1%~0.4% (体积),因

此烟气脱硫装置的初投资及运行费用都很高。目前烟气脱硫大多数应用于电站锅炉, 中小型工业锅炉尚不能承受。

综上所述, 目前几乎没有能够同时既能脱硫、又可脱 NO_x 的方法和排放控制剂; 各种方法的脱硫率高低为: 烟气脱硫 > 炉内脱硫 > 煤脱硫。

对上述 SO_2/NO_x 排放控制技术的初投资调研结果表明: 烟气脱硫 > 炉内脱硫 > 煤脱硫; 烟气脱硫装置投资一般为整个电厂投资的 10%~20%, 炉内脱硫投资为整个电厂投资的 5%~12%。用上述现有方法脱硫, 费用一般在 5 000 元左右/吨。

三、生物石灰的优点及其生产方法

用生物型 SO_2/NO_x 排放控制剂 Biolime 脱除 SO_2/NO_x 方法, 是英国的 Dynamotive Technologies 公司最近几年才推出的高效、低成本的高新技术。其中, 所使用的 Biolime(生物石灰) 是一种低成本、具有高附加值的全新的 SO_2/NO_x 排放控制产品。

据国外资料, 生物型 SO_2/NO_x 排放控制剂 Biolime 是用生物燃油 (bio-oil) + 石灰, 在一定的温度、压力条件下制成的一种复杂的有机钙盐类物质, 生产原料配比大致为 1: 0.80~0.95, 生物燃油生产成本一般为 1 700~1 800 元/吨, 石灰一般按 130 元/吨即可购入。如果在生物燃油生产线终端直接配置反应器生产生物石灰乳产品, 其生产成本不超过 2 000 元/吨。其基本生产流程如图 1 所示。

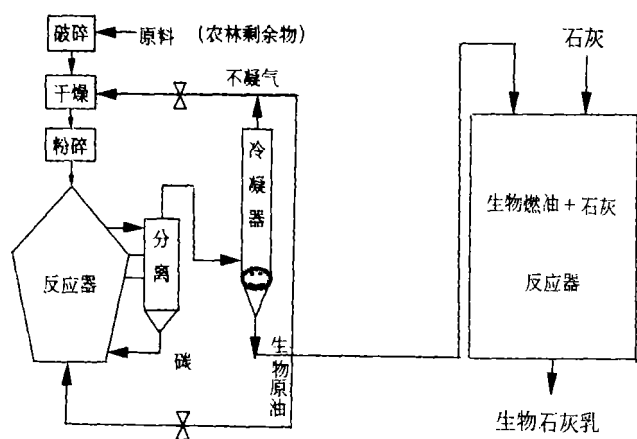


图 1 用废弃生物质生产生物石灰的工艺流程图

几年前, Dynamotive Technologies 公司与加拿大温哥华市合作, 在加拿大建起了一座日产 25 吨的 Biolime 生产工厂, 并进行商业化生产。实践证明, 基于生物石灰 Biolime 的 SO_2/NO_x 排放控制技术是目前世界上有关 SO_2/NO_x 排放控制剂技术中最先进

的技术, 具有以下突出的优点。

(1) 污染脱除率高。用 Biolime 作为 SO_2/NO_x 排放控制剂时, 当用喷射机将 Biolime 喷射到锅炉燃烧室内时, 乳状的 Biolime 立刻脱水、溶化, 并伴随释放出大量燃气, 体积急剧膨胀扩大, 瞬间形成巨量的多孔性、极微体积的石灰颗粒。它是以海量面积与烟气中的 SO_2/NO_x 接触和反应, 脱硫率可达到 95%~96%、脱 NO_x 率可达 55%, 这是一般同类产品难以达到的效能指标。

(2) SO_2/NO_x 排放控制成本低。用 Biolime 作为 SO_2/NO_x 排放控制剂时, 工艺设备主要为 Biolime 乳喷射机和除尘设备, 与现有传统技术相比, 所需设备构造简单、数量少, 整个排放控制工程流程设备设施造价低、运行费用低。目前若用其他技术脱硫, 每脱 1 吨 SO_2 需耗资 5 000 多元, 而用这种方法脱硫, 每脱 1 吨不超过 3 000 元, 较传统方法大约可节省资金 2/5。

(3) 具有能同时脱除 SO_2/NO_x 的功能, 而一般同类产品不具备这种“双脱”功能。

(4) 可避免现有其它方法的缺点和不足。用此法脱 SO_2/NO_x 过程不用水, 不存在水污染问题。

(5) 生产原料一是普通石灰, 二是采用由农、林废弃生物质快速热解加工生产的“生物燃油”, 其原料资源丰富、价格低廉, 在一般农村乡镇即可设点加工, 便于广泛推广和生产。

(6) 对生产条件要求不高, 不用水, 一般有动力电的房屋等即可安装设备连续生产。

(7) 生产过程中对工人的要求不高, 易于掌握和推广。

(8) 是一种高附加值的产品, 可有效地提升我国农村、林区经济建设和人民的收入水平。

四、推广应用前景和效益分析

首先, 我国目前使用脱硫技术的燃煤、燃油单位不足 2%, 其障碍主要是脱 SO_2/NO_x 成本太高, 因此, 先进、高效、成本较低的 Biolime 新产品, 其市场空间巨大, 推广应用前景广阔。

第二, 用基于 Biolime 的控制技术脱除 1 吨 SO_2 , 成本比现有同类技术可少耗资 2/5 (约 2 000 元)。这相当于 1 个年用煤 120 万吨的热电企业 (每年产生 20 000 吨 SO_2) 每年可节约污染排放控制费用 4 000 万元; 而如果用传统技术, 仅设备投入就要 3~4 个亿。另外, 现阶段我国每年 SO_2 排放总量为 1 995 万吨, 其中工业生产排放的 SO_2 占 1 600 万吨, 如果全部用该技术进行排放控制, 则每年可节约资金的经济效益就达 $1\,600 \times 10^4 \times 2 \times 10^3 = 320 \times 10^8 = 320$ 亿元人民币。另外生产 Biolime 的原始原料来源丰富、低廉。因此, 不论是对生物型 SO_2/NO_x 排放控制

剂 Bioline 的生产者,还是对该产品的最终用户而言,与其它类型 SO_2 / NO_x 排放控制剂相比,更容易接受和易于推广。

第三,以每天生产 25 吨 Bioline 的成套装置为例,则每年可生产 Bioline 8 350 吨。我国现时年 SO_2 排放量为 1 995 万吨,若将其减少 30%,则每年需要 Bioline 1 000 万吨,需要日产 25 吨 Bioline 的成套生产装置 1 200 套。若新产品每套按获利 8.5 万元计,则全部设备销售可实现毛利 3.26 亿元(尚未考虑经济发展、燃料消耗增加所导致的 SO_2 排放高速增长)。

第四,由于原始原料来源丰富、成本低,故新产品销售效益较高。生物燃油的生产成本一般为 1 700~1 800 元/吨,出厂售价一般为 2 000 元/吨。若按 2 050 元/吨批量购入生物燃油,石灰按 130 元/吨批量购入,则每 1.95 吨乳化 Bioline 生产成本为 2 180 元,相当于 2 236 元/2 吨,市场售价可定为 2 650 元/2 吨,按此计算乳化成品 Bioline 毛利约为 414 元/2 吨。因为,每脱除 1 吨 SO_2 需要 2 吨乳化成品 Bioline,若全国工业领域排放的 1 600 万吨 SO_2 全部用该技术,则需要乳化 Bioline 3 200 万吨,可获得销售毛利约 66 亿元人民币。

概括而言,研究和开发用农林废弃生物质生产生物石灰产品的生产技术,一则可以将以往年复一年浪费的生物质转移成有效的社会财富,实现“变废为宝”;二则可获得巨大的经济利益,增加国家和

地方税收;三可为治理酸雨灾害提供易于推广的关键性支持产品和手段,获得无法用经济价值衡量的生态效益,是一种投入少、产出多、可一举多得的高科技课题,对我国这样一个酸雨灾害严重的农业大国而言,具有特别重要的意义。鉴于此,笔者建议国家有关科技部门将用农林废弃生物质生产生物石灰生产技术的研究与开发工作列入国家“十五”重点科技计划,并在国内选择在生物燃油生产技术研究方面具有良好研究基础的单位进行重点投入和扶持,以便使这项技术早日为国家的经济可持续发展和生态环境保护,发挥其重要作用。

参考文献

- [1] Raymond McAllister. Dynamotive Technologies, develop value added products from Bio-oil, PyNE, ISSUE 3 March 1997.
- [2] JOULE JOR3-CT97-0179. Co-fire of bio-oil with simultaneous SO_x and NO_x reduction, WWW.nf-2000.org/secure/Ec/S842.htm
- [3] Kathie Canning PE Staff. Full Scale Demonstration Planned for SO_x / NO_x Emission Control Technology, www.pollutionengineering.com/archives/1997/po10901.97/9709news0.htm
- [4] 王述洋,谭文英.生物质液化燃油的工业适用性及安全性探讨.林业劳动安全,2001(3)
- [5] 王述洋,谭文英,陈爱军.用废弃生物质快速生产生物燃油新工艺及转级式裂解装置设计.林业机械与木工设备,2000(5) (责任编辑 肖庆山)

科技动态

既能加速又能刹车的汽车两用踏板

据英《新科学家》2002 年 1 月 12 日报道:瑞典的发明家斯文格斯塔夫森发明了一种既能加速又能刹车的两用踏板。现在的汽车上,加速用的油门和减速用的刹车是由分开的两个脚踏板操作的。在遇到紧急情况时,驾驶员的脚从加速踏板移到刹车踏板至少要花 0.2 秒钟,当汽车以每小时 90 公里的速度行驶时,0.2 秒会跑出 5 米远,也就是说,还没等到刹车板踏下去,5 米以内的人和物可能已经倒在车下。但用这种两用踏板,就有可能挽救许多生命。听起来令人奇怪,但瑞典国家公路管理局的官员已对这种新型踏板进行了广泛的公路试验,并已批准使用这种踏板。

在使用两用踏板时,驾驶员的脚必须作两种性质不

同的运动,而不能同时作这两件事。在加速时,驾驶员的脚以踏板的轴枢为中心转动踏板;而在刹车时,是用脚将整个踏板踩下去,向下推动。因此要求加速时运动踝关节;而刹车时是伸长整个腿部。驾驶员可根据路面情况经常从加速转换到刹车。刹车时只要一蹬踏板,就能立即完成刹车动作;而只要一蹬踏板,加速器就会自动转成空转状态。

两用踏板还有一个好处,它可以让驾驶员的整个脚部在踏板上休息,又不妨碍驾驶员对突发事件作出快速反应。当然,使用这种两用踏板要经过一定的训练,以便熟练加速和刹车动作。

(刘先曙)

廉价而灵巧的炸弹

据英《新科学家》2002 年 2 月 9 日报道:现在的智能型炸弹内都装有自动寻找目标的“寻的器”或传感器系统,简称自寻的系统,它命中率高,但价格也太高,即使有钱的美国军队有时也难以承受,因此通常不太愿意使用;为了降低炸弹价格又不影响命中率,美国洛克希德·马丁公司研制了一种新式的“猫头鹰”炸弹,它内部没有昂

贵的传感器系统,而是利用附近飞机上的雷达信号寻找目标。投射炸弹时,“猫头鹰”炸弹展开其弹翼,并向目标滑翔。因为它是利用附近的飞机上的计算机系统连续跟踪目标,因此大大提高了命中率。这种炸弹也可在夜间或天气恶劣的情况下使用,不像激光制导炸弹,会受烟雾或尘埃的干扰,影响命中率。

(刘先曙)