粉尘对介质阻挡放电脱硫脱硝效率 影响的研究

干雪涛 干沛迪 刘 予 仟建兴

(上海电力学院能源与机械工程学院,上海 200090)

摘 要 火电厂燃煤中排放的硫氮氧化物造成大气污染的主要成分之一,介质阻挡放电是一项有效的同时脱硫脱硝技术,研究了粉尘在介质阻挡放电空间中的电场荷电与扩散荷电;分析粉尘对脱硫、脱硝效率的影响,得出粉尘本身对脱硫有促进作用 提升脱硫效率 3% 左右 粉尘对 NO 没有脱除作用 随着输入电压提高 粉尘荷电造成的能量消耗影响减小 粉尘消耗多余能量降低放电空间温度使脱除率有所提升。

关键词 介质阻挡放电 粉 脱硫脱硝 中图法分类号 TQ534.9; 文献标志码 B

我国能源以燃煤为主 2013 年全国能源消费总 量为 37.5×108 t 标准煤 其中煤炭消费占能源消费 总量的比重为66%[1] 并且很长的一段时间里我国 的能源结构不会有大的改变。氮氧化物是大气的主 要污染物之一 其溶于水会形成硝酸与亚硝酸 这是 形成酸雨的主要成分; 另外汽车尾气中的氮氧化物 与碳氢化合物经紫外线照射发生反应形成的有毒烟 雾 称为光化学烟雾 光化学烟雾具有特殊气味 刺 激眼睛,伤害植物,并能使大气能见度降低。2013 年全国工业氮氧化物排放为 1 545.6 × 10⁴ t ,火电行 业共排放 964. 6×10^4 t,占工业排放的 62. $4\%^{[1]}$, 2012年01月01日正式实施的《火电厂大气污染物 排放标准》(GB 13223-2011) 更为严格的限制了氮 氧化物的排放量: 燃煤锅炉的氮氧化物排放限值 (以 NO₂ 计) 为 100 mg/m³ ,重点地区更是严格限制为 50 mg/m^{3 [2]}因此找到一种有效的脱硝技术是非 常有必要的。介质阻挡放电是一种新兴的污染物处 理技术,能同时脱除硫、氮氧化物与粉尘颗粒,是一 种高效的污染物联合处理技术。

1 介质阻挡放电粉尘的荷电

1.1 电场荷电

电场荷电是指在电场中空气背景气体分子被介 质阻挡放电放电所产生的自由电子碰撞而形成正负

2015 年 4 月 20 日收到 上海市科委部分地方院校能力 建设项目(13160501000)、上海发电环保工程技术 研究中心(11dz2281700)资助

第一作者简介: 王雪涛 (1991—) 男 山东德州人 硕士研究生。研究方向: 火电厂污染物控制与节能。E-mail: 865866456@ qq. com。

离子 产生的离子被电场加速而与颗粒物碰撞 从而使颗粒物荷电的方式^[3]。当粉尘粒子进入电场后,受其影响 周围的电力线会发生偏移 最终集中到粉尘粒子自身。同时 ,沿电力线运动的离子由于电场力的存在会向粉尘粒子集中。当粉尘粒子荷电后 ,其附近的电场会对离子继续向其运动产生阻力^[4]。随着荷电量的增加 ,粒子周围的排斥电场将逐渐增大 ,当其足够大时 ,离子受排斥力的作用不能到达粒子表面 ,此时粉尘粒子就达到饱和荷电状态^[5]。

空间粒子表面电场:

$$E_{\rm rs} = \frac{3\varepsilon_{\rm d}}{\varepsilon_{\rm d} + 2} E_{\rm g} \cos\theta + \frac{q}{\pi d^2 \varepsilon_0} \tag{1}$$

当粉尘粒子的荷电量增大到 $\theta = -\pi$ 处 E_{rs} 为零时 粉尘达到饱和荷电量:

$$q_{\text{max}} = \frac{3\varepsilon_{\text{d}}}{2 + \varepsilon_{\text{d}}} \pi \varepsilon_0 d^2 E_{\text{g}}$$
 (2)

式(2) 中 q 为粉尘带电荷量; $\varepsilon_d imes \varepsilon_0$ 分别为粉尘相对介电常数和真空介电常数; E_g 为介质阻挡放电气体间隙场强; d 为球形颗粒物直径。

当粉尘达到饱和带电量 q_{max} 之后,由于其自身荷电产生的场强足够大,使得带电粒子很难再撞击到该粉尘颗粒上。

1.2 扩散荷电

对于粒径小的粉尘颗粒物来说,电场荷电的效果不明显,在小粒径段的细颗粒物荷电上起重要作用的是扩散荷电^[3]。由于离子做不规则热运动与粒子碰撞而导致粒子荷电的方式被称为扩散荷电,它不依赖外加电场,只与气体热运动决定的离子运动速度以及粒子附近的离子密度有关^[6],颗粒的扩散荷电量计算为:

$$q = \frac{2\pi\varepsilon_0 dkt}{q_e} \ln\left(1 + \frac{N_0 dq_e^2}{2\varepsilon_0 \sqrt{2m\pi KT}}t\right)$$
 (3)

式(3) 中 N_0 为未收到干扰处离子的密度; t 为荷电时间; K 为玻尔兹曼常数.

理论上 扩散荷电与电场荷电相同 随着颗粒物的荷电量逐渐增大,该荷电颗粒物自身产生的电场也在逐渐增大,由于其产生的反向电场的库仑力的影响,其他带电粒子将被该荷电颗粒物排斥。这种状态下,颗粒物在扩散荷电作用下所带的电量也趋于饱和^[3] 其饱和荷电量:

$$Q = \frac{\pi \varepsilon_0 dKT}{e} \tag{4}$$

试验中粉尘粒径在 $0.201~\mu m$ 以下所占比例很小,而当颗粒物粒径小于 $0.201~\mu m$ 的时候扩散荷电才起主导作用^[3],所以试验中粉尘;荷电主要为电场荷电。

2 试验装置与方法

实验系统图如图 1 所示, 脱硫系统主气成分采

用引风机抽取空气,NO、SO。采用大连大特有限公 司 99.9% 的气瓶 通过玻璃转子流量计控制流量与 配比,以达到试验所需SO。浓度。在脱硝系统中,为 了排除空气中 O。对 NO 氧化的影响,不使用引风 机 使用 N。体系进行试验 将配比的 N。与 NO 先冲 入橡胶囊内进行混合 再用泵吸入混气瓶 与烟尘注 入器注入的烟尘混合后进入 DBD 反应器。DBD 反 应器采用单介质阻挡放电同轴式反应器,等离子放 电宽度 150 mm 单边放电间隙 3 mm 外电极为外径 Φ 25 mm 内径 Φ 20 mm 的陶瓷管 内电极为齿状不 锈钢电极 ,凹槽直径 Φ 11 mm ,凸起直径 Φ 14 mm。 高频电源采用南京苏曼公司的 CTP-2000K ,电压 可调0~30 kV 频率0~10 kHz。示波器使用北京 普源静电科技有限公司的 DS1104z 数字示波器 ,使 用深圳市吉达安科技有限公司的 JSA9-M3 烟气分 析仪进行气体的检测。加入飞灰的粒径分布使用丹 东百特仪器有限公司的 Bettersize2000LD 激光粒度 分布仪进行测量。反应器尾部接入 30% NaOH 以 对尾气进行吸收净化 防止污染环境。

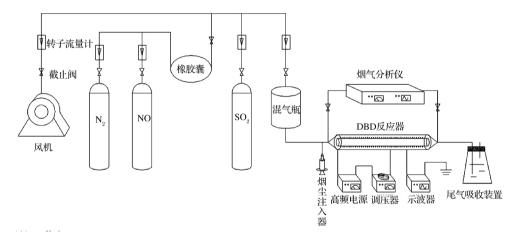


图1 实验装置系统

Fig. 1 The experiment equipment system

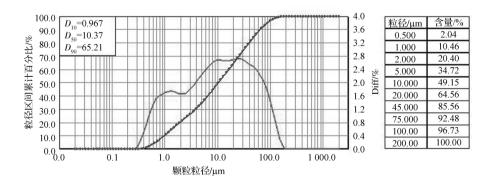


图 2 粉尘粒径分布

Fig. 2 The dust particle size distribution

3 结果与分析

3.1 粉尘下介质阻挡放电脱硫

在空气工况下介质阻挡放电脱硫时添加 D_{50} = 10. 37 μ m 的粉尘进行测试 ,其测量粒径分布见图 2。粉尘体积平均径 [4 β]: 22. 88 μ m; 面积平均径 [3 2]: 3. 071 μ m; 跨度(SPAN): 6. 19 μ m; 长度平均径 [2 μ]: 0. 886 μ m; 比表面积(SSA): 0. 723 μ m g。在有无粉尘的情况下 μ 测量介质阻挡放电脱硫结果见图 3。

燃煤电厂飞灰由酸性氧化物(SiO,、Al,O,、 TiO₂) 和碱性氧化物(Fe₂O₃、CaO、MgO、Na₂O、K₂O) 组成。飞灰表面能吸附 SO。,使其同飞灰中某些成 分反应而沉降下来,因此飞灰本身就有脱硫作用。 加尘前后出口 SO。浓度变化与脱除效率见图 3。 SO₂ 初始浓度为(600×10⁻⁶ PPM),在无尘工况下, 输入电压达 6 kV 以前反应器微放电不明显 几乎没 有 SO。被脱除,但在加尘下可以看到 SO。出口浓度 降低3%左右,证明粉尘本身具有一定脱硫作用。 输入电压达到 9 kV 左右时, 空气工况的脱除率超过 了加尘工况,原因是随着输入电压增加,DBD 反应 器内微放电逐渐产生,反应器的脱除超过了粉尘本 身的脱硫作用 而因为有粉尘荷电的存在 粉尘颗粒 物与自由电子碰撞而荷负电 同时 荷负电的粉尘颗 粒会产生与介质阻挡放电相反方向的电场,抑制高 能电子的运动。高能电子与空气碰撞产生大量强氧 化性自由基和正负离子是其脱硫的主要原因[78]:

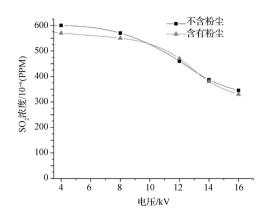
$$e^* + H_2O \longrightarrow H^- + OH, k = 7.2 \times 10^{-11}$$
 (5)
 $e^* + O_2 \longrightarrow e + O^* + O^*$ (6)
 $SO_2 + OH^* + M \longrightarrow OHSO_2 + M, k \approx 8 \times 10^{-12}$

$$0^* + SO_2 + M \longrightarrow SO_3 + M \ k \approx 5 \times 10^{-14}$$
 (8)

所以在反应器内 "启动电压^[9]"段 粉尘的荷电消耗了用于脱除 SO_2 的能量 ,可以看做是增加了脱除所需的活化能 ,导致加尘工况脱除曲线整体后移 ,在前期反应器内能量密度低的时候影响尤为明显。随着输入电压的升高到 16~kV 左右 ,反应器内能量增大 ,在粉尘荷电之后仍有足够的能量进行 SO_2 的脱除 ,此时粉尘的存在使 SO_2 碰撞并吸附到矿尘上的机率增加 ,进而增加了使 SO_2 被氧化的异构过程 [10] 高了脱除率 ,粉尘工况脱硫率超过空气工况。电压 16~kV 时无粉尘工况脱硫率为 42.5% ,粉尘工况脱硫率为 45% 。

3.2 粉尘下介质阻挡放电脱硝

粉尘对 NO 脱除的影响如图 4 所示。与对 SO。



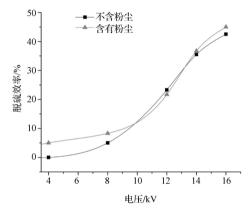


图 3 粉尘对 SO。脱除的影响

Fig. 3 Dust on the influence of SO₂ removal

的影响不同,单纯粉尘的添加对 NO 没有脱除作用。同样因为粉尘的荷电对电场的削弱作用会造成脱除效率曲线峰值点的后移。在电场下,高能电子与粉尘直接的碰撞属于一级碰撞,造成直接的相互作用,而高能电子对 NO 的作用是间接的。首先,高能电子与背景气体中 N_2 碰撞,产生活性粒子 N^* ,之后再由 N^* 对 NO 进行还原作用 [11,12]:

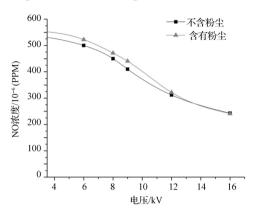
$$e + N_2 \longrightarrow e + N^* + N^*$$
 (9)

$$N^* + NO \longrightarrow N_2 + O^*$$
 (10)

另外,只有当高能电子与 N_2 形成有效碰撞,即电子需要有足够的能量与背景气体碰撞才会产生 N^* 自由基,而粉尘的存在会消耗一部分电子的能量 使得电子完成有效碰撞的几率降低,从而产生自由基的效率也随之降低,导致微放电大幅产生之前脱除效率下降了 4% 。但是随着输入电压的升高达到 14~kV 左右,高能电子的能量密度逐渐超过 NO 气体分子的数目 粉尘荷电消耗能量带来的不利影响逐渐降低 粉尘荷电带来能量消耗的阻碍对高密度的电子能量来说可以忽略,反而消耗了一部分过剩的能量,抑制了多余热量转变为热量散失而使得放电空间内温度升高。大多数 NO 分子都被 N^* 高

能粒子还原成 N_2 分子 在这个还原反应中会产生少量的 O^* 自由基 O^* 会将 NO 氧化成 NO_2 ,放电空间内温度的升高会导致 NO_2 向 NO 逆转变的速率增大 降低脱除效率 O^* ,因此在电子密度提高到过剩的时候含有粉尘工况脱除效率有上扬的趋势 ,电压 O^* ,电不含粉尘工况脱硝效率为 O^* ,含有粉尘工况脱硝率为 O^* ,

$$NO_2 + O^* \longrightarrow NO + O_2$$
, $k \approx 9.4 \times 10^{-12}$ (11)



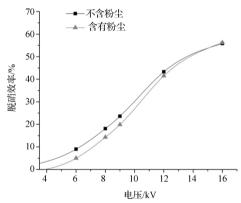


图 4 粉尘对 NO 脱除的影响 Fig. 4 Dust on the influence of NO removal

5 结论

- (1) 粉尘在介质阻挡放电反应器中的荷电分为电场荷电和扩散荷电,当粉尘粒径小于 0.201 μm以下时扩散荷电在占主要作用,电厂灰中主要为大于 0.201 μm 的粉尘,所以电厂粉尘在介质阻挡放电中主要是电场荷电。
- (2) 粉尘本身对 SO_2 脱除有促进作用 SO_2 吸附 到粉尘上 ,通过异构过程被氧化成硫酸盐 ,可提升 3% 左右脱除效率。电压 $9\sim13~kV$ 时粉尘荷电所造成的能量消耗带来的不利影响超过其自身对 SO_2 的脱除 ,此时脱硫效率低于无粉尘工况 ,当电压超过 13~kV 时 粉尘荷电所造成的能量消耗影响减小 ,电压 16~kV 时 ,无粉尘工况脱硫率 42.5%; 粉尘工况脱硫率 45%。

(3) 粉尘对 NO 没有脱除作用,但在能量输入增多时 粉尘荷电消耗能量带来的不利影响逐渐降低,反而粉尘通过消耗多余能量降低反应器内温度抑制 NO₂ 向 NO 的转变导致脱除效率的提升,电压 16 kV时无粉尘工况脱硝率为 55.8%; 粉尘工况脱硝率为 56.2%。

参考文献

- 1 中华人民共和国环保部 . 2013 年环境统计年报 . http://zls.mep. gov. cn/hjtj/nb/2013tjnb/201411/t20141124_291871. htm [2011-1-24]
 - People's Republic of China Ministry of Environmental Protection. Environment Statistical Yearbook 2013. http://zls.mep.gov.cn/hjtj/nb/2013tjnb/201411/t20141124_291871. htm. [2011 11 24]
- 2 GB 13223—2011 , 火电厂大气污染物排放标准 GB 13223—2011 , Power plant air pollutants emission standards
- 3 赵 磊.脉冲电晕放电烟气中细微颗粒物协同.杭州:浙江大学,2013
 - Zhao L. Research on simultaneous removal of $PM_{2.5}$ and NO_x from flue gas by pulsed corona discharg. Hangzhou: Zhejiang University 2013
- 4 郝 明,刘汝兵,王萌萌,等.火花放电等离子体射流耗电特性研究. 科学技术与工程,2015; 15(4): 226—228

 Hao Ming Liu Rubing, Wang Mengmeng et al. Investigation on power consumption characteristics of spark discharge plasma jet. Science Technology and Engineering 2015; 15(4): 226—228
- 5 鲍重光. 静电技术原理. 北京: 北京理工大学出版社,1993 Bao Chongguang. Principle of electrostatic technology. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 1993
- 6 曹辰雨. 火电厂燃煤粉尘在交流电场中凝并与脱除的实验研究. 上海: 上海电力学院 2014
 - Cao Chenyu. The experimental research of particullate electric aggomeration in alternating electric field for coal-fired power plant. Shagnhal: Shanghai University of Electric Power 2014
- 7 尹水娥. 介质阻挡放电中烟气相对湿度对脱硫脱硝的影响. 动力工程学报,2010; 30(1): 41—45
 Yin Shuie. Effect of relative humidity on removal of NO and SO₂ from flue gas in dielectric barrier discharge reactor. Journal of Chinese Society of Power Engineering, 2010; 30(1): 41—45
- 8 汤 红,赵国良,沈欣军,等. H₂O 浓度对强电离放电等离子体脱硫影响研究. 环境科学与技术,2005; 28(2): 24—25 Tang Hong, Zhao Guoliang, Shen Xinjun, et al. Effect of H₂O on SO₂ removal using strong ionization discharge. Environmental Science and Technology 2005; 28(2): 24—25
- 9 McLarnon C R , Mathur V K. Nitrogen oxide decomposition by barrier discharge , Ind Eng Chem Re 2000; (39):2779—2787
- Obradovic Bratislav M , Sretenovic Goran B , Kuraica Milorad M. A dual-use of DBD plasma for simultaneous NOx and SO₂ removal from coal-combustion flue gas. Journal of Hazardous Materials , 2011; 185(2): 1280—1286
- 11 余 刚,余 奇,顾 璠,等.介质特性对介质阻挡放电脱除 NO影响试验研究.热能动力工程,2003;(5):475—477 Yu Gang, Yu Qi, Gu Fan, et al. Experimental research on the im-

pact of dielectric characteristics on NO removal by a dielectric-barrier discharge. Journal of Engineering for Thermal Energy and Power, 2003; (5):475—477

12 孙保民 ,尹水娥 ,肖海平. 介质阻挡放电脱硫脱硝过程特性. 化工学报 2010;61(2):72—75

Sun Baomin ,Yin Shui'e , Xiao Haiping. Characteristics of NO and ${\rm SO}_2$ removal in dielectric barrier discharge plasma process. CIESC

Journal 2010; 61(2): 72-75

13 李 谦 宁 成 李 劲 筹. 采用脉冲供能使静电除尘器兼备 烟气净化和除尘功能的可能性研究. 热力发电,1995; (4): 20—25

Li Qian , Ning Cheng , Li Jin , et al. Gas purification and dust collection by using pulse energization. Thermal Power Generation , 1995; (4): 20-25

Investigation on the Effects of Dust on the Desulfurization Denitration Efficiency by Using Dielectric Barrier Discharge

WANG Xue-tao , WANG Pei-di , LIU Yu , REN Jian-xing (College of Energy and Mechanical Engineering Shanghai University of Electric Power Shanghai 200090 , P. R. China)

[Abstract] Sulfur and nitrogen oxides emissions from coal-fired thermal power plants are one of the main components of air pollution. Dielectric barrier discharge is an effective simultaneous desulfurization and denitrification technology. The electric field electrically charged and diffusion charging of in the dielectric barrier discharge space charged was studied. The effect of dust on the desulphurization and denitration efficiency was analysed. It is concluded that dust has promoting effect to desulfurization, improving the desulfurization efficiency is about 3%; dust has no removal effect on the NO. As the input voltage risesing the energy consumption caused by dust has reduced and dust consuming the extra energy to reduce the discharge space temperature result in the increment of De-NO efficiency.

[Key words] dielectric barrier discharge dust desulfurization and denitrification

(上接第177页)

Effects of Temperature on Compressive Property and Ductility of Foamed Cement

HE Sheng-yun^{1 2 3}, TIAN Jun-cang^{1 2 3}, PAN You-chen⁴, LI Hong-bo^{1 2 3}
(College of Civil and Hydraulic Engineering Ningxia University¹; Ningxia Research Center of Technology on Water-saving Irrigation and Water Resources Regulation²; Engineering Research Center for Efficient Utilization of Water Resources in Modern Agriculture in Arid Regions³;

Ningxia Boda New Building Materials CO., LTD⁴, Yinchuan 750021, P. R. China)

[Abstract] As the new building insulation materials , foamed cement has prepared by P. O , hydrogen peroxide , polypropylene fiber and so on in order to solve practical engineering problems of building exterior wall thermal insulation materials whit high fire rating requirements and energy-saving environmental protection. Compressive property and ductility of foamed cement under different temperature were researched. The results showed: The bubble is small and dense in and it is big , bubble spacing is small in foamed cement under 42 °C. Temperature environment of foamed cement preparing has a significant impact on density , compressive property and ductility of foamed cement. The compressive property and ductility of foamed cement under 37 °C are superior to same properties of foamed cement under 42 °C.

[Key words] foamed cement temperature compressive strength ductility density