

# 低温等离子体烟气脱硫脱硝技术的研究进展

王晓臣<sup>1</sup> 刘向宏<sup>2</sup> 商克峰<sup>3</sup>

(1.辽宁省大气污染防治管理中心 辽宁沈阳 110033 2.辽宁省工业经济信息中心 辽宁沈阳 110033 ;

3.东北大学秦皇岛分校, 河北秦皇岛 066004)

**摘 要 :**低温等离子体烟气处理技术具有工艺简单、可同时去除多种污染物、占地面积小等优点,是目前烟气处理技术的研究热点之一。主要介绍了研究规模最大的3种低温等离子体烟气处理技术(电子束、脉冲等离子体、直流电晕等离子体)的发展历程和现状,分析了其优点及存在的问题,并简要讨论了其发展方向。

**关键词 :**电子束 脉冲放电等离子体 直流电晕等离子体 烟气 脱硫 脱硝

**Abstract :**Non-thermal plasma technologies (NTPTs) for flue gas treatment possess the advantages of simple process, simultaneous removal multi-pollutants, small installation area and so on, which makes NTPTs become one of hot research topics on flue gas treatment. The development and current status of top three large-scale NTPTs for industrial flue gas treatment were reviewed, and the advantages and drawbacks of these NTPTs were also evaluated. Finally, the later research directions were proposed and discussed.

**Key words :**electron beam pulsed discharge plasma; dc corona plasma; flue gas  $\text{SO}_2$   $\text{NO}_x$

中图分类号:X701.3

文献标识码:A

文章编号:1674-1021(2009)07-0026-03

## 1 引言

自从工业革命以来,由于化石燃料使用的与日俱增,尤其是燃煤电厂、工业锅炉、机动车等排放源排放的含 $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$ 和 $\text{VOC}_s$ (挥发性有机物)等废气,使大气环境日趋恶化。 $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$ 等酸性气体的排放不仅严重影响人体健康,还会引起降水酸化,破坏全球的生态系统。因此,世界各国对 $\text{SO}_2$ 和 $\text{NO}_x$ 的排放制定了越来越严格的标准,各国科研人员积极研究各种烟气处理工艺以应对越来越严峻的形势。目前比较成熟的烟气治理工艺如石灰石/石灰法、选择催化还原等脱硫、脱硝费用较高,且这些工艺一般不具备同时脱除 $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$ 、 $\text{VOC}_s$ 的能力。低温等离子体(NTP)烟气治理工艺是20世纪70年代开始出现的新技术,该技术投资少,占地面积小,可同时处理 $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$ 、 $\text{VOC}_s$ 等污染物,因此近年来得到广泛研究,并显示出较好的应用前景。本文主要讨论目前工业研究规模较大的3种等离子体烟气处理技术——电子束(EB)工艺、脉冲电晕放电工艺(PCDP)和直流电晕放电工艺的发展历程和工业应用现状。

## 2 低温等离子体烟气处理技术的发展和工业应用现状

### 2.1 电子束烟气脱硫脱硝技术

电子束辐照烟气处理技术于1970年由日本荏

原(Ebra)公司首先提出,并于1972年开始与日本原子力研究所合作进行实验研究。1974年,荏原公司在日本藤泽中央研究所建成了烟气处理量为1000  $\text{m}^3/\text{h}$ 的中试厂。1977年,荏原公司和新日本钢铁公司合作,在九州八幡钢厂建成了烟气处理量为1万  $\text{m}^3/\text{h}$ 的示范装置,初步证明了电子束烟气脱硫脱硝的工业应用可行性。此后,电子束工艺烟气处理的规模向工业应用发展。90年代,日本分别建造了1000  $\text{m}^3/\text{h}$ (垃圾焚烧炉)、5万  $\text{m}^3/\text{h}$ (隧道)、1.2万  $\text{m}^3/\text{h}$ (热电厂)电子束辐照烟气处理示范装置,均达到了预期效果<sup>[1]</sup>,证明了电子束法对处理对象和应用场合具有较强的适应性。1997年,中日合作在成都建造了一座烟气处理量为30万  $\text{Nm}^3/\text{h}$ 的电子束装置,用以处理一个100 MW工业锅炉产生的烟气,脱硫率达到80%以上<sup>[2]</sup>。2001年,波兰北部什切青的Pomorzany电站建造第一座烟气处理量为27万  $\text{Nm}^3/\text{h}$ 的电子束烟气脱硫、脱硝工业应用装置,用以处理65 MW和100 MW 2个锅炉产生的烟气<sup>[3]</sup>, $\text{SO}_2$ 和 $\text{NO}_x$ 脱除率分别达到95%和70%。

典型的电子束烟气脱硝、脱硫工艺流程如图1所示。锅炉烟气经静电除尘器除尘后进入喷雾冷却塔降温冷却,冷却后的烟气进入电子束辐射反应器进行污染物脱除反应(脱硝、脱硫反应需要的氨气添加剂经过氨气发生器后从电子束辐射反应器前端的

收稿日期:2009-03-20;修订日期:2009-06-03。

基金项目:河北省科学技术研究与发展指导计划项目(07276755)。

作者简介:王晓臣,男,1979年生,工程师,主要从事大气污染防治技术管理工作。

管路加入), 脱硫、脱硝生成的铵盐副产物经过电除尘器收集后回收, 而净化后的烟气引入到烟囱排空。

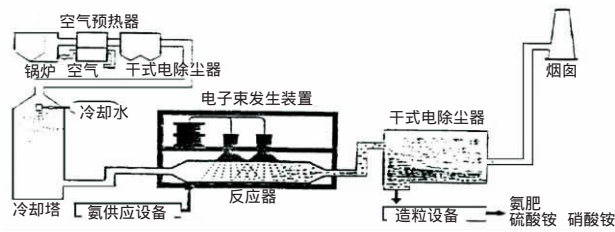


图1 电子束烟气脱硫、脱硝工艺示意图<sup>[2]</sup>

电子束工艺是目前等离子体烟气治理技术中研究规模最大的, 该技术具有干法处理、不产生废水废渣, 可同时获得较高的脱硫脱硝效率, 工艺简单、操作方便, 对烟气物性的改变适应性较强, 副产物是可资源化的硝酸铵、硫酸铵等产物, 占地面积小等优点; 但该技术需要昂贵的加速器以及 X 射线防护设备, 且加速器的靶窗很容易受到气体的低温腐蚀而缩短寿命, 因此该工艺技术管理难度较大。80 年代, 各国学者开始研究采用更为廉价的低温等离子体发生技术, 以取代价格昂贵的电子加速器设备, 脉冲电晕放电等离子体烟气处理技术是各国学者广泛关注的研究方向之一。

## 2.2 脉冲等离子体烟气脱硫脱硝工艺

80 年代, 日本学者报道了脉冲等离子体烟气同时脱硫、脱硝技术的可行性。1986 年, Masuda 和 Mizuno 等<sup>[4-5]</sup>根据电子束法的特点, 提出了用高压脉冲电源代替电子束加速器产生等离子体的脉冲电晕法, 证明该方法的有效性。此后, 脉冲电晕法进入工业试验和工业示范阶段。1987 年, 意大利国家电气委员会(ENEL)在威尼斯附近的 Marghera 电厂进行了 1 000 Nm<sup>3</sup>/h 的脉冲电晕放电等离子体烟气脱硫脱硝的实验研究, NO<sub>x</sub> 的脱除率达到了 50%~60%, SO<sub>2</sub> 的脱除率达到了 80%, 然而脱硝、脱硫能耗高达 12 Wh/Nm<sup>3</sup><sup>[6]</sup>。1996 年, 大连理工大学在“九五”重点科技攻关基金的支持下, 建造了 3 000 Nm<sup>3</sup>/h 的脱硫装置<sup>[7]</sup>。1999 年, 中国工程物理研究院环保中心同国内有关单位合作, 设计建造了烟气处理量为 1.2 万—2 万 Nm<sup>3</sup>/h 的工业中试装置, 此后又扩大到 4 万—5 万 Nm<sup>3</sup>/h 的烟气处理量, 脱硫率和脱硝率分别达到了 80%和 50%以上, 能耗低于 3 Wh/Nm<sup>3</sup><sup>[8]</sup>。

工业应用研究的脉冲等离子体反应器一般采用线—板式结构。典型的工艺流程见图 2, 脉冲放电工艺主要由烟气调质系统、脉冲高压电源系统、等离子体反应器、副产物收集系统、控制系统、氨投加系统和其他辅助装置构成。锅炉烟气经电除尘器除尘后,

进入烟气调质塔调节烟气的温度和湿度, 然后进入等离子体反应器发生脱硫、脱硝反应, 烟气中的 SO<sub>2</sub> 和 NO<sub>x</sub> 与投加的氨气反应, 分别形成硫酸铵和硝酸铵。生成的铵盐副产物采用副产物收集器收集并用作化肥, 洁净的烟气从烟囱排出。

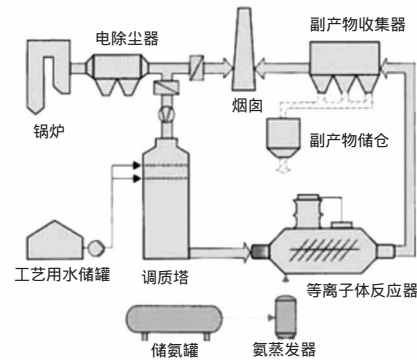


图2 脉冲等离子体脱硫/脱硝工艺<sup>[9]</sup>

脉冲电晕法能同时脱除烟气中的 SO<sub>2</sub> 和 NO<sub>x</sub>, 且可集收尘功能于一体。该法设备简单、操作简便, 投资大大低于电子束照射法。副产物可用作肥料, 不产生二次污染。因此在气态污染物的治理研究方面具有很好的应用前景, 该技术面临的一个主要难点是如何实现开关控制方便的大功率高压脉冲电源。

## 2.3 直流电晕放电等离子体烟气脱硝脱硫技术

相对于高压脉冲电源, 直流电源的造价更为低廉, 技术上更容易实现, 因此一些学者研究采用直流放电工艺处理气相污染物。Ohkubo 和 Chang 等<sup>[9-10]</sup>提出了电晕自由基注入的烟气脱硝方法。试验中, 喷嘴电极采用高压直流电源供电, 氨气从电晕放电的喷嘴喷出并注入烟气脱硝反应器。试验结果表明: 自由基注入工艺可以降低氨气的泄漏, 提高电晕放电烟气脱硝的效率。此后, Chang 等<sup>[10]</sup>采用直流电晕氨自由基注入技术, 进行了 1 000~1 500 Nm<sup>3</sup>/h 工业小试规模烟气脱硝脱硫实验, 脱硫和脱硝率分别达到 99%和 75%, 这是目前已知的规模最大的直流电晕等离子体烟气脱硝、脱硫工业应用研究。

直流电晕法不但具备脉冲电晕法的优点, 同时大功率高压电源容易实现, 该技术存在的主要问题是和脉冲电晕法相比, 其脱硫、脱硝能耗较高。

## 2.4 几种脱硫技术的比较

目前, 石灰石/石灰湿法烟气脱硫工艺占据了国内外绝大部分脱硫市场份额。表 1 以石灰石法为代表, 比较了传统烟气脱硫工艺和工业示范应用阶段的电子束法和脉冲电晕法的脱硫性能和指标。表 1

的数据表明,电子束法和脉冲电晕法在副产物、同时脱硫及脱硝的可行性、占地及推广前景等多个方面占有一定优势。同时,在传统的电除尘器基础上,通过对电源及电极结构进行适当改造,采用脉冲电源供电的电除尘器还可具有实现脱硫、脱硝、除尘一体化的优势。因此,目前低温等离子体技术的研究重点应该放在以下方面:(1)降低烟气脱硫、脱硝的能

耗,这可以从优化反应器—电源的匹配,加入适当的脱硝、脱硫添加剂,调节烟气成分等方面进行研究;(2)通过改进电极结构、放电电极的供电型式等,实现脱硫、脱硝、除尘技术一体化;(3)实现大功率脉冲电源及电子加速器的技术突破,降低一次投资,提高低温等离子体烟气脱硫、脱硝技术的竞争优势。

表1 几种脱硫技术的比较

技术性能指标	石灰石—石膏法	电子束法 <sup>[2]</sup>	脉冲电晕法 <sup>[8]</sup>
工艺流程	主流程简单,石灰浆制备复杂	主流程简单,电子枪技术程度高	主流程简单,大功率高压脉冲电源技术程度高
技术指标	脱硫率大于90%(Ca/S: 1.1)	脱硫率大于80%	脱硫率大于80%
同时脱硫脱硝可行性	无	可	可
副产物及收益	CaSO <sub>4</sub> ,目前尚未利用	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ,农用肥	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ,农用肥
副产物效益	无,有二次污染	有	有
烟气再热	需再热	不需再热	不需再热
电耗占发电量的比例	1.5%~2%	3.4%	—
占地情况	多	少	少
FGD占电厂投资	13%~19%	13.3%	—
去除SO <sub>2</sub> 运行成本/(元·t <sup>-1</sup> )	750~1 550	850	≈700 *
推广前景	燃高/中硫煤,当地产石灰石	无地域限制	无地域限制
技术成熟度	国内已商业化引进	工业示范应用	工业示范

\* 根据本文数据进行的核算,包括了氨气费用和电耗,其他动力能耗及硫酸化肥的收益未核算在内。

### 3 结语

本文阐述了3种低温等离子体烟气处理技术的发展历程和现状,从中可以看出:电子束和脉冲等离子烟气处理技术是目前最有工业应用前景的2种低温等离子体工艺,从技术上已经证明是可行的,目前的瓶颈主要是降低电子束加速器的成本和大功率脉冲高压电源的制造技术需要有大的突破。今后,应在降低污染物脱除的能耗,脱硝、脱硫、副产物收集一体化技术,降低电子束加速器和脉冲高压电源的成本等方面加大研究力度,提高该技术工业应用的竞争力。

### 参考文献

- [1]郝吉明,王书肖,陆永琪.燃煤二氧化硫污染控制技术手册[M].北京:化学工业出版社,2001.
- [2]邹德荣,韩宾冰.电子束烟气脱硫技术工业示范工程进展[J].环境科学进展,1999,7(2):125-135.
- [3]Chmielewski A G, Licki J, Pawelec A, Tyminski B, Zimek Z. Operational experience of the industrial plant for electron beam flue gas treatment[J]. Radia. Phys. Chem., 2004, 7(1-2):441-444.

- [4]Mizuno A, Clements J S, Davis R H. A Method for the Removal of Sulfur Dioxide from Exhaust Gas Utilizing Pulsed Streamer Corona for Electron Energization[J]. IEEE Trans. Ind. Appl., 1986, 1A-22(3): 516-522.
- [5]Masuda S, Nakao H. Control of NOx by Positive and Negative Pulsed Corona Discharge[C]. Conf. Rec. IAS Annu. Meet., 1986, 1173-1182.
- [6]Dinelli G, Civitano L, Rea M. Industrial Experiments on Pulse Corona Simultaneous Removal of NOx and SO<sub>2</sub> from Flue Gas[J]. IEEE Trans. Ind. Appl., 1990, 26(3):535-541.
- [7]张彦彬,王宁会,吴彦. 3 000 Nm<sup>3</sup>/h 烟气脱硫实验系统的设计与运行[J]. 大连理工大学学报, 1997, 37(5): 551-554.
- [8]陈伟华,任先文,王保健,等. 脉冲放电等离子体烟气脱硫脱硝工业试验研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2006, 7(9): 21-26.
- [9]Chang J S, Looy P C, Nagai K et al. Preliminary Pilot Plant Tests of a Corona Discharge-Electron Beam Hybrid Combustion Flue Gas Cleaning System[J]. IEEE Trans. Ind. Appl., 1996, 32(1): 131-137.
- [10]Chang JS, Urashima K, Tong Y X et al. Simultaneous Removal of NOx and SO<sub>2</sub> from Coal Boiler Flue Gases by DC Corona Discharge Ammonia Radical Shower Systems: Pilot Plant Tests[J]. Electrostatics, 2003, 57(3-4): 313-323.