

文章编号 :1002-1124(2009)05-0051-05

脉冲电晕脱硫脱硝 除尘一体化的机理研究

王丽敏

(大庆师范学院 化学化工学院 黑龙江 大庆 163712)

摘 要 本文介绍了脉冲电晕脱硫脱硝的发展趋势。脉冲电晕放电是产生等离子体的方法之一,目前已达到工业性试验阶段,它是一种集脱硫、脱硝为一体的干法脱硫脱硝技术。这种方法是利用脉冲等离子体产生的高能电子,将 HO-H 及 O-O 键打开,使之成为自由基和活化粒子,在有 NH₃ 等添加剂存在时,与 SO₂ 及 NO_x 反应,生成(NH₄)₂SO₄ 和 NH₄NO₃,然后由布袋过滤器或静电除尘器收集作为化肥用,该法具有显著的脱硫脱硝效果,成为目前的研究前沿。

关键词 脱硫 脱硝 除尘 脉冲电晕 烟气

中图分类号 X701.3

文献标识码 A

Study of mechanism on the pulse corona plasma in simultaneous desulphurization and denitrogenation and dedust

WANG Li-min

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Daqing Normal College, Daqing 163712, China)

Abstract: This paper reviewed the development of the pulse corona plasma desulphurization and denitrogenation technology. Pulse corona discharge is one of the methods, which produce plasma in industrial test stage. It is a kind of dry methods for desulphurization and denitrogenation technology, which contain the two process in one installation. This kind of method is using high-energy electron produced by pulse plasma, rupture the chemical bond of HO-H and O-O, become radicals and activation particles. When NH₃ additive existed, they respond with SO₂ and NO_x, and generate (NH₄)₂SO₄ and NH₄NO₃. Then passing cloth bag filter or electric dust collector, it is collected as chemical fertilizer. This method have notable desulphurization and denitrogenation effect, which has become the forward position of research now.

Key words: desulfurization, denitrogenation, dedust, pulse corona, flue gas

随着烟气脱硫和脱硝技术的发展,各国都开展了烟气同时脱硫脱硝技术的研究^[1-5],目的是开发具有低于传统 FGD 和 SCR 组合工艺费用的新的 SO_x/NO_x 联合脱硫技术,目前大多数新工艺处在开发阶段,尚未得到商业应用。粉尘是重要的污染源之一,燃煤锅炉排出的尾气中含有大量的 SO₂、氮氧化物,还含有大量的烟尘,所以在脱硫和脱氮的同时,必须考虑除尘。除尘和脱硫脱氮一体化指在同一反应器内同时除尘和脱硫脱氮,它比单独脱硫脱氮节约成本,是近年来研究开发的主要方向^[6-8]。

电场在环保上较多应用于除尘,忽略了烟灰富含多种金属氧化物,它正是好的脱硫剂,而且静电除尘设备投资也不小。特别是运转费用更不能忽略

不计,烟气含尘量通常情况下为 20000mg·m⁻³。其中有脱硫作用金属氧化物占 50%左右。这也是可观资源,但没有被有效利用。烟灰中 32%左右的 Al₂O₃ 和 CaO、MgO、K₂O、TiO₂ 等碱性氧化物与脱硫液 H₂SO₃ 中和产生亚硫酸盐,又有 9.6%的三价铁与脱硫液中 H₂SO₃ 反应产生 Fe₂(SO₃)₃,Fe₂(SO₃)₃ 易水解成 Fe(OH)₃,它不仅是硫的吸收剂,也是的还原剂。既有这些资源就为脱硫脱硝除尘一体化提供了条件。

1 脉冲电晕脱硫脱氮的反应机理

二十世纪 80 年代初期日本、美国等学者^[9-11]提出了脉冲电晕产生常压非平衡等离子体技术。与其他放电方式相比,脉冲电晕还具有以下优点:(1)脉冲电晕可在较高的脉冲电压下操作,而不像直流电晕那样在稍高的电压下易过渡到火花放

收稿日期 2009-02-01

作者简介 王丽敏,主要从事无机化学的教学与科研工作。

电,其活性粒子浓度可比直流电晕提高几个数量级;(2)由于在高电压作用下电晕区较大及放电空间电子密度较高,同时空间电荷效应也较明显使电子在反应区内分布趋于均匀,所以其活性空间也比直流电晕大得多;(3)由于电子密度大、分布广,反应器可以设计为较大空间,可以允许反应器的制造误差要求放宽。

1.1 电晕放电过程

要使气流中的尘粒荷电,必须要有大量的离子来源,而这些离子的产生是利用放电电极周围的“电晕”现象来实现的。

在通常情况下,气体是不导电的。但在外界能量(如宇宙射线、雷电、高强度电场)作用下,少数气体分子能发生电离,产生出极少量的电子和离子。

若在正负两极间加上直流电压,并使极线为负极,这时气体分子电离所产生的正、负离子要向不同的电极移动,形成电流。见图 1。

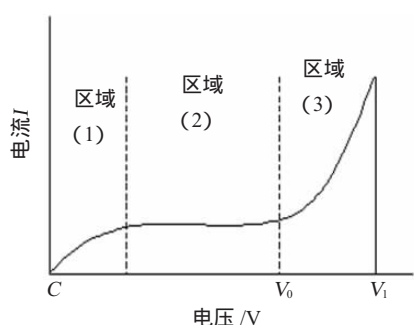


图 1 电晕在气体中的放电特性

Fig.1 Flash-over characteristic in gas of corona

随着电压的增加,电流变化分为 3 个不同的区域。区域(1)随着电压的增加,气体中离子被加速,一部份离子到达电极。

区域(2):气体离子全到达电极成为饱和状态。当电压升到 V_0 时,形成区域(3),此时在放电电极附近具有相当高的电场强度,气体所含固有的少量电子被其加速到足够的速度并具有足够的能量,当与中性气体分子碰撞时,将中性分子中的电子碰出,从而使中性分子又电离出正离子和自由电子。如此重复多次,放电电极周围会集聚大量的自由电子和气体离子。这一过程称为“电子雪崩”,见图 2。在“电子雪崩”过程中伴随着光的闪射,且时常发出响声,这一现象称为“电晕现象”。电晕发生在放电电极附近的区域,此区域称为电晕区,放电电极又称为电晕极。发生电晕的最低电压(V_0)称起始电晕电压。

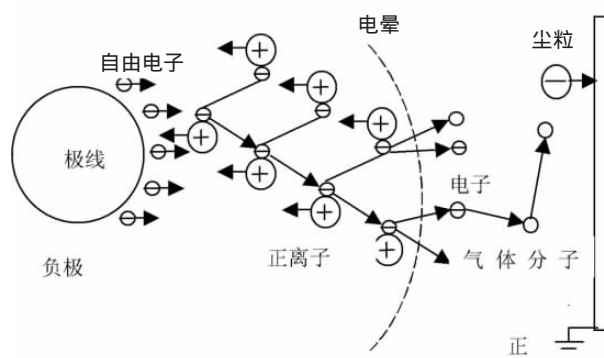


图 2 气体的电离

Fig.2 Electroionization of gas

电子的加速度是电场强度的函数。随着放电电极距离的增加,电场强度急剧减小;在离电晕电极一定距离后,电子由于与中性分子碰撞不断的损失能量,而在该处的电场强度弱到不足以使其重新获得足够的能量来电离中性分子。因此,从该处起“电子雪崩”过程就停止,电晕现象随之消失,电晕区域一般在极线周围半径约 $2\sim 3\text{mm}$ 范围内。

电晕区以外的空间称为电晕外区,在这一区域内不发生气体的电离。在正常情况下,电子与某些中性气体分子碰撞后被这些气体所“吸住”,形成气体负离子,它们或向正极迁移到达极板,或与尘粒碰撞使尘粒荷电,但值得注意的是,如果中性分子“吸住”电子的过程不能很快进行,多数自由电子则在电场力作用下直接跑向正极(集尘极),由于电子的迁移速度相当快(约为气体离子的 1000 倍),会使两极间形成很大的电流,产生频繁的火花放电,其情形与电容器被高电压所击穿相类似。结果使电晕放电被破坏,电离过程不能稳定进行,从而不能进行除尘。若电场中存在有电负性的气体,如 O_2 、水蒸汽、 CO_2 、 O_3 或 SO_2 等,这些气体分子能很快“吸住”快速跑向正极的电子,并以较慢的速度一起移向正极,从而就不会形成大电流,保证了电离过程的稳定性。由此可见,在电晕极为负极的负电晕放电情况下,电负性气体的存在是十分重要的。工业上处理的气体中大多含有电负性气体。如果在实际过程中没有电负性气体,则可向气体中加入一定量的电负性气体。

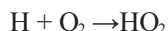
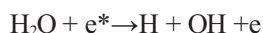
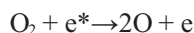
对于电晕极为正极的正电晕放电情况与负电晕放电相类似,只是由于正电晕放电产生的是大量的气体正离子,不需电负性气体存在就能保证放电过程的稳定进行。负电晕的起始电晕电压较低而击穿电压较高,电压运行范围宽,且在相向电压下,负电晕的电流大,因此,在工业性除尘中,广泛采用负

电晕放电的形式。正电晕由于产生的臭氧比负电晕少得多(约为负电晕的 1/10),从维护人体健康考虑,离子空气调节的小型除尘器多采用这种形式。

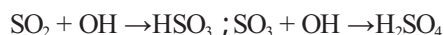
1.2 反应机理

脉冲电晕放电法是从电子束法发展而来的烟气脱硫脱硝技术,其机理与电子束法基本相同^[12-15]。脉冲电晕等离子体法是靠脉冲高压电源在普通反应器中形成等离子体,产生高能电子(5~20eV)。两者主要区别是:后者利用快速上升的窄脉冲电场加速而得到高能电子形成非平衡等离子体状态,产生大量的活性粒子,而驱动离子的能耗极小,因而较前者能量利用率高,同时获得较高的脱硫脱硝效率。

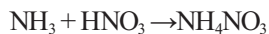
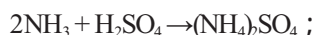
对脉冲电晕放电法反应机理的研究结果列举如下:通过脉冲放电产生的等离子体中含有大量高能电子、离子、激发态粒子和具有很强氧化性的自由基,其中活性粒子的平均能量高于气体分子的键能。这些活性粒子和有害分子碰撞的结果:一方面打开气体分子键生成一些单原子分子和固体微粒;另一方面产生大量 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{OH}_2$ 、 $\cdot\text{O}$ 等自由基和氧化性极强的 O_3 。由这些单原子分子、自由基和 O_3 等组成的活性粒子所引起的化学反应最终将废气中的有害物质变成无害物质。



以上活性粒子使同样被电晕放电激活的 SO_2 、 NO 分子,经过一系列以活性粒子或自由基为基体的复杂的电化学反应:



在添加氨的条件下,生成终产品铵盐



脉冲电晕放电与电子束相比,由于脉冲电晕只提高电子温度,而不提高离子温度,能量效率比电子束照射法高两倍。脉冲电晕等离子体法设备简单、操作简便,投资较电子束照射法低40%。对烟气进行脱硫脱硝一次性治理所消耗的能量比当前治理任何一种气体所要消耗的能量要小得多,因而成为国际上脱硫脱硝的研究前沿。

2 脉冲电晕放电的影响因素

2.1 电子吸附对 SO_2 的脱除的影响

电子吸附现象被作为静电除尘器中脱除气体污染物的首要机理来研究^[16],据电子的能量等级,电子吸附有两种途径:三体吸附和分解吸附。发生这两种吸附的机理取决于电子的能量,气体分子结构和电子与分子间的亲和能。该领域的大部分工作都不完善,因为分子亲和能的数据目前了解的很少。在三体吸附中3~15kV的电晕放电产生低能电子,当电子与有害气体分子(比如 SO_2 与 NO)相遇时,可形成负离子,这些负离子与 O_2 作用氧化成高价的氧化物 SO_3 ,这些高价的氧化物与烟气中水蒸汽反应生成酸。若烟气中通入碱性吸附剂,生成的酸即被中和,最终生成硫酸盐。当发生分解吸附时,高能电子打开气体分子,污染物分子直接被分解,污染物被解除。

背景气体分解可产生自由基,自由基和污染物发生氧化或还原反应。Chang等人^[17]研究发现,离子间分重组也能产生自由基。Chang还发现,离子反应在放电化学中占很重要的地位,分子-离子相关的反应速率为自由基-分子之间反应速率的 $10\sim 10^8$ 倍,因此虽然离子浓度比自由基浓度低的多,但是起反应效率可以和自由基反应效率相比。

2.2 自由基与 SO_2 的反应

当烟气中发生电晕放电时,即产生大量活性电子。活性电子通过碰撞把能量传递给主要的气体分子(N_2 、 O_2 、 H_2O 和 CO_2),这些碰撞产生初始自由基(O 、 N 和 OH)等,正负离子和激发态分子。形成初始自由基后,电子-离子,离子-离子反应和离子中电子分离产生更多的二次自由基(O_2 和 HO_2 等)。电晕放电可产生大量的 O 、 N 、 OH 、 O_2 和 HO_2 等自由基,在烟气中这些自由基可氧化 SO_2 和 NO ,或与它们反应形成气溶胶。在有 O_2 和水蒸汽条件下,如果电除尘器的运行电场强度达到 $4.5\sim 9.0\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$, SO_2 可被氧化成为 SO_3 和 S ,据报道,有67%的 SO_2 被 O_3 氧化,剩下的33%被类似 OH 、 O 之类的自由基氧化,但详细的反应机理还不清楚。

2.3 其他碱性物质对 SO_2 的脱除效率的影响

最初人们用 NH_3 作为吸收电晕放电过程产生的酸性产物的中和剂,后来Masuda^[1]发现氨气产生自由基,参与了自由基物理化学过程, NH_3 与 SO_2 反应有两个途径:一种途径是还原 SO_2 ;另一种途径是与氧化形成的酸中和形成相应的硫酸盐。在传统的

SCR 法中, NH_3 被广泛用作还原剂。在等离子体诱导自由基脱除 SO_2 反应中, 氨基自由基 NH_2 可由 NH_3 或尿素产生。Masuda 认为, 在电晕放电过程中, 形成氨基自由基最重要的途径是分解 NH_3 , 然后 NH_3 会和 SO_2 或 SO_3 相应的生成 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 另外, Maduda 等人还发现一个重要的现象。在有氮氧化物和 SO_2 共存系统的情况下, 可以观察到 NO_2 - NH_3 反应与 SO_2 - NH_3 反应之间存在竞争, SO_2 只有在 NO_2 被脱除之后才能有效脱除, 这表明 NO_2 的反应速率比 SO_2 反应速率快。

由于 NH_3 作为酸性产物的吸收剂存在费用高, 运输存储不方便, 容易造成 NH_3 泄露等缺点, 人们就想到用其它的碱性物质作为吸收剂。在干式脉冲电晕系统中, 喷干燥的熟石灰不影响 SO_2 的脱除效率, 而且还可以把 SO_2 的脱除效率提高一倍, 但这种方法对氮氧化物的脱除效果不明显, 而且会使除尘器的负荷增加。喷碱液可以提高 SO_2 的吸收效率, 在脉冲电晕湿式静电除尘器中, 可以通过喷 NaOH 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 等碱性溶液来提高 SO_2 的脱除效率。

2.4 气相中的 O_2 、 CO_2 和水蒸汽

在电晕放电中, O_2 和水蒸汽可大大提高 SO_2 的氧化效率和脱除效率。离子的迁移速率会随湿度的增加而降低, 因此, 电晕电流在湿空气中较低。水对 SO_2 的吸收率由于电晕的存在而提高, 或者说, 电晕放电中 SO_2 的脱除效率因为水蒸汽的存在而提高, 当液相水通过电化喷嘴喷出时, 它对 SO_2 的吸收能力急剧提高。电化喷嘴中的带电水滴能够脱除大量的 SO_2 和一定量的氮氧化物, 脱除量远超过饱和吸收量。电负性气体的存在, 尤其是 CO_2 , 会降低氮氧化物的脱除效率, 因此, 它减小了放电电流。

2.5 温度因素

在湿式系统中, 水对 SO_2 和氮氧化物的溶解速率随温度升高而降低。在干式系统中, SO_2 在低温下脱除效率更高。ENEL 发现, 温度升高会降低 SO_2 的脱除效率, 但是氮氧化物的脱除效率不变, 其他研究表明, 在干式氮氧化物的脱除过程中, 温度的影响可以忽略, 在有 NH_3 和水蒸汽的情况下, NO 的脱除效率与温度的升高成正比。温度升高会降低气体的密度, 并限制某些形成自由基的反应, 臭氧密度也会降低, 因为在高温下臭氧分解成氧气的反应速率会升高该反应与臭氧和氮氧化物的反应竞争。后来的实验表明, 在负电晕中, 温度达到 270°C 时 O_3 浓度减少 80%; 在 500°C 时 O_3 浓度变为 0; 热的电晕电极不仅减少 O_3 浓度, 而且导致 SO_3 的生成, 最

后与氨中和生成 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 。

2.6 烟气中颗粒因素

飞灰颗粒可以提高 SO_2 的脱除效率。均相气-固表面反应速率在电晕条件下可以得到提高, 带电气溶胶颗粒的气-固反应由气相扩散和内部颗粒扩散控制。在电晕条件下, 电场诱导离子在带电气溶胶颗粒附近飘逸运动, 可以大大提高气-固表面反应速率。因此, 比气相物理扩散更重要, 经过长时间的连续运行, 气溶胶颗粒将沉积在电晕电极上, 这种气溶胶颗粒的沉积使放电变的稳定, 因而可以提高 SO_2 的脱除效率和能量效率, 但原因目前尚不清楚。

3 研究进展

由于脉冲电晕技术中所用设备简单, 可以由常见的静电除尘设备适当改造而成, 在烟气净化方面可集脱硫、脱硝和除尘为一体, 从而大大节省投资和占地面积。因此, 自该技术出现以来已在烟气脱硫、脱硝方面进行了较为广泛的研究。

工业燃煤排放的烟气含有大量的飞灰、 SO_2 和 NO 等有毒有害物质, 对这些污染物的治理通常需要不同的处理方法和设备, 例如 SO_2 脱除可用湿式或干式洗涤, NO_x 可采用低 NO_x 燃烧或 NO_x 催化转化来处理, 飞灰可用静电和布袋除尘器来收集。利用脉冲放电技术对烟气的飞灰、 SO_2 和 NO 的同时处理是其它方法无法比拟的干法烟气治理技术, 它是应用前景最为广阔的方法之一。1985 年 Ohtsuka^[18, 19] 首先对 SO_2 和 NO_x 在脉冲放电场中同时脱除进行了专门的研究, 结果表明在反应器中可产生大量的 $\cdot\text{O}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{HO}_2$ 等自由基, 自由基把 SO_2 和 NO 氧化成 SO_3 和 NO_2 和 N_2O_5 , 氧化量随 O_2 、 H_2O 的浓度和单位体积烟气注入能量增加而增大, 在有碱性物质存在时发生异相反应生成液体或固体盐而被除掉。为了证实脉冲放电烟气脱硫脱硝与除尘的结合性, 1987 年 Musuda 等人在对脉冲供电电除尘器除尘性能研究中发现脉冲放电提高了飞灰粒子的荷质比, 是常规直流电晕放电的 2~3 倍, 这促进了库仑力对粒子的收集作用, 使得脉冲电除尘器收集效率提高很多, 同时抑制了反电晕作用。由于真实烟气排放的温度较高, 通过热交换冷却后温度也在 $70\%\sim 80\%^\circ\text{C}$ 左右, 又含有 $10\%\sim 15\%$ 左右的水份, 在此条件下脉冲放电烟气的除尘和脱硫脱硝以及飞灰在脱硫脱硝中的协同作用尚未见到完善的报道。针对这一问题, 国内大学研究人员^[20]对脉冲放

电烟气的除尘和脱硫脱硝进行实验研究与分析,为真实烟气治理提供理论依据。本文的作者正在对电除尘器的集尘极板进行改装,以达到除尘和脱硫脱氮同时进行,目前正在实验过程中。

参 考 文 献

- [1] Mendelsohn MH, Livengood C D. Stability Studies of Produced in Pilot Plant Testing Using Ferrous- EDTA and Magnesium- Enhanced Lime for Sulfur- Dioxide/Nitrogen Oxides Removal[J]. Water, Air and Soil Pollution, 1998, 101: 105- 121.
- [2] 钟秦. 燃煤烟气脱硫脱硝技术及工程实例[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [3] 冯玲. 烟气脱硫技术的发展及应用现状[J]. 环境工程, 1997, 15(2): 19- 24.
- [4] 雷仲存. 工业脱硫技术[J]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 130.
- [5] 姚雨, 郭占成, 赵团. 烟气脱硫脱硝技术的现状与发展[J]. 钢铁, 2003, 38(1): 59- 63.
- [6] Chements JS, Mizuno A, Finney WC and Davis RH. Combined removal of SO₂, NO_x and fly ash from simulated flue gas using pulsed streamer corona[J]. IEEE Trans. Ind. Appl., 1989, 25(1): 62- 69.
- [7] 王宁会, 赵志斌, 崔岳峰. 脉冲放电烟气脱除尘与除 SO₂ 和 NO_x 的研究[J]. 中国环境科学, 1997, 17(3): 212- 215.
- [8] 姜雨泽, 吴彦, 李柏年. 飞灰和水脉冲放电脱硫作用的研究[J]. 环境工程, 2000, 18(3): 27.
- [9] Masuda S. Control of NO_x by Positive and Negative Pulsed Corona Discharge [A]. IEEE/IAS Annu. Conf. [C]. 1986, 12(8): 1173- 1182.
- [10] Eichwald O, Yousfi M, Hennad A, et al. Coupling of chemical kinetics gas dynamics and charged particle kinetics models for the analysis of NO reduction from flue gas[J]. Journal of Appl. Phys., 1997, 82(10): 4781- 4794.
- [11] Mizuno A. A Method for the Removal of Sulfur Dioxide from Exhaust Gas Utilizing Pulsed Streamer Corona for Electron Energization[J]. IEEE Trans. On Ind. Appl., 1986, 22(3): 512- 522.
- [12] Wu Yan, Wang Nninghui, Zhu Yimin, Zhang Yaobin. SO₂ removal from industrial flue gases using pulsed corona discharge[J]. Journal of Electrostatics, 1998, 44: 11- 16.
- [13] Person J C, Ham D O. Removal of SO₂ and NO_x from stack gases by electron beam irradiation[J]. Radiat Phys Chem., 1988, 3(1- 3): 1- 8.
- [14] Kawamura K, Hirasawa A. Pilot plant experiment of NO_x and SO₂ removal from exhaust gases by electron beam irradiation[J]. Radiat. Phys. Chem., 1979, (13): 5- 12.
- [15] 魏恩宗, 高翔, 骆仲决, 倪明江, 岑可法. 电晕放电烟气脱硝机理探讨[J]. 电站系统工程, 2003, 19(5): 12- 14.
- [16] 李杰, 吴彦, 王宁会, 等. 脉冲电晕放电烟气脱硫的影响因素[J]. 环境科学, 2001, 22(5): 38- 40.
- [17] Chang J S, Maezono I. The effects of electro hydro dynamic flow on a corona torch[J]. Journal of Electrostatics, 1989, 23: 323- 330.
- [18] Ohtsuka K, Yukitake T, and Shimoda M. Oxidation characteristics of nitrogen monoxide in corona discharge field[J]. Proceedings of the institute of electrostatics, 1985, 9(5): 346- 351.
- [19] Ohtsuka K, Kukitake T, and Shimoda M. Removal of SO₂ and NO from gases using wet type electrostatic precipitators[J]. Proceedings of the institute of electrostatics, 1985, 9(5): 352- 358.
- [20] 李谦, 宁成, 李胜利, 等. 脉冲等离子体烟气脱硫和除尘的协同效应[J]. 华中理工大学学报, 1995, 23(1): 13- 17.

(上接第 44 页)

表 1 样品含量测定结果((wt)%, n=3)

Tab.1 Determination results of samples ((wt)%, n=3)

批号 (No.)	五味子醇甲 (schizandrol A)	五味子甲素 (deoxyschisandrin)	五味子乙素 (schisandrin B)
1	0.41	0.09	0.18
2	0.48	0.11	0.20
3	0.52	0.13	0.26
4	0.61	0.15	0.29
5	0.49	0.12	0.22

3 结论

五味子作为常用中药材,在多个复方制剂中均有使用。本方法同样适用于复方制剂中五味子的含

量测定。比如测定了生脉注射液中三者的含量,发现五味子醇甲相对于原药材含量基本一致,但五味子甲素和五味子乙素含量相对于原药材则极低,可能与制剂的制备方法有关。考虑到在治疗不同病症时,五味子在复方中发挥药效的应该是不同的活性成分,因此,应以对应的主要药理活性成分作为指标最为质量控制的依据。

参 考 文 献

- [1] 陈业高, 秦国伟, 谢疏元. 五味子科植物木脂素成分生物活性研究进展[J]. 中药材, 2001, 24(1): 62- 65.
- [2] 李玲, 胡汛, 潘锦荣, 等. 五味子乙素对 MRP 介导的肿瘤多药耐药逆转作用的研究[J]. 同济大学学报(医学版), 2006, 27(1): 19- 23.