

低温常压等离子体分解有害气体 SO_2 和 NO_x

白希尧 依成武 张芝涛 白敏冬 邵志勇 张艳玲

(鞍山静电技术研究设计院,鞍山 114011)

摘要 介绍了在常压低温条件下,用前后沿陡峭的超高压脉冲电晕放电产生非平衡高能等离子体,打开 NO_x 、 SO_2 气体分子化学键,在定向作用下,使其分解为无害单原子分子 O_2 、 N_2 和单质固体微粒 S 的技术。 NO_x 分解率为 94.1%; SO_2 分解率为 86.7%。单质硫全部吸附在反应器壁上,可以作为工业用硫原料。该技术为治理酸雨效应提供一种有效、可行、低成本、占地少、耗能低和不用外加化学药品的新技术。它的一次投资和日常维护费仅为世界上最先进技术——电子束法和毫微秒高压脉冲电晕放电产生等离子体化学法的 1/10。

关键词 低温常压,脉冲放电,等离子体, SO_2 , NO_x 。

近 30—40 年,各国科学家致力于脱硫、脱硝的技术研究,日本首次把湿式石灰、石膏法脱硫和氨接触还原法脱硝达到实用化。1976—1984 年日本住友重机械株式会社又研究成功活性碳干式脱硫、脱硝技术^[1]。1983 年美国能源部提供资金,由日本荏原国际公司以印第安纳州发电厂排烟 (SO_2 1000—2000ppm、 NO_x 300—400ppm) 做实验,使用 2 台电子加速器 (800keV · 100mA)、处理 2400Nm³/h 烟气,加入氨,然后用电子照射,生成硫酸铵、硝酸铵粉体,脱硫、脱硝率达 80—90%。1987 年国际原子能机构 (IAEA) 应西德、美国、瑞典和加拿大等要求,召开了电子射线处理烧煤烟气的国际会议,决定加以推广^[2]。日本福井工业大学校长增田闪一教授研究成功“毫微秒高压脉冲电晕放电产生等离子体化学技术”(PPCP) 激活了烟气气体与外加氨 (NH_3) 气体产生硝酸铵、硫酸铵和其复盐的微粒,再用电收尘器捕集其微粒^[3,4],处于工厂试验阶段。当前各国学者认为高压电子射线或脉冲电晕放电产生等离子体脱硫、脱硝是最可取的方法。

鞍山静电技术研究设计院最近研究成功,在常压低温条件下,用前后沿陡峭的高压脉冲放电在任何反应器内产生非平衡等离子体,其中活性粒子具有的能量足以能打开任意有害污染气体 (SO_2 , NO_x) 分子化学键,使其成为无害单原子气体分子和固体微粒。将为治理“酸

雨”、“臭氧洞”、“等温层”效应提供一种有效、可行、低成本的方法。

1 常压非平衡等离子体产生条件和方法

低温等离子体在等离子体化学中应用最为普遍,它是在低压 (真空度 1.33×10^{-1} — 1×10^{-4} Pa) 条件下产生的。电子从外界电场、磁场获得足够的动能后与气体分子发生非弹性碰撞,经历电离、激电、分解过程产生新的激发态、亚稳态游离粒子及各种离子、电子和光子,其化学性质都比基态气体分子活跃,能为化学反应提供丰富的必需的活性粒子。电子温度 (数万度) 远高于气体温度 (室温或高至 100℃), 形成非平衡等离子体^[5,6]。如果气体压力增加到常压 (10^5 Pa) 时,电子和原子 (分子) 间发生频繁碰撞,导致电子和气体温度趋近一致,形成平衡等离子体。为了在低温 (确切说是常温), 常压 (10^5 Pa) 条件下获得非平衡等离子体, 必须满足下述两个必不可少的基本条件:

(1) 在低温常压条件下,外界的电场、磁场只对气体中电子给予足够动能,增加电子温度,使电子能在 10ns 内突然得到加速,获得动能;气体中其它原子 (分子) 及各种粒子得到极低能量,气体温度才能远低于电子温度。这才能在低温常压状态下,抑制住气体温度升高。

(2) 外界电场、磁场具有只挑选电子进行加速外, 还要把对电子施加能量的时间控制在极短时间内, 最好在 μs — ns 范围内。在此时间内电子得到很高的加速度, 其它一些粒子只处于刚刚起动态, 此时外界提供的能量终止了。外界供给能量时间要远远小于停止供给能量时间; 才有可能把气体温度传导出去, 降低气体温度。防止因离子与中性原子(分子)碰撞使气体温度上升, 发生火花、弧光放电, 因而过渡到热等离子体状态。

低温等离子体的重粒子温度很低, 接近常温, 电子温度很高, 电子密度也远远超出平衡数值, 非平衡等离子体粒子能在低温条件下进行多种化学和物理反应。低温等离子体必须在真空度为 10^{-1} — 10^{-3}Pa 的低压条件下才能获得, 因而不能用气相之间的化学反应, 限制了低温低压等离子体一些研究成果应用。

为了实现在低温常压条件下, 能产生非平衡等离子体, 用前沿陡峭的高电压脉冲电晕放电产生非平衡等离子体。省去常规方法产生非平衡等离子体的真空系统和具有严格密封的真空钟罩的反应器, 可以在常压下对任何气体, 在任意反应容器中得到非平衡等离子体。

2 有害气体分解机理与实验结果

应用前后沿陡峭高压脉冲放电产生非平衡等离子体技术, 在常压容器中使有害气体直接分解成无害单原子气体分子或固体微粒。实验装置如图 1, 它是由电晕极和金属容器接地成接地极组成反应器, 由 NO_2 气体发生装置供给反应器 NO_2 气体, 或者其它气体。对电晕极施加的高电压脉冲复合电源(图 2), 电压的

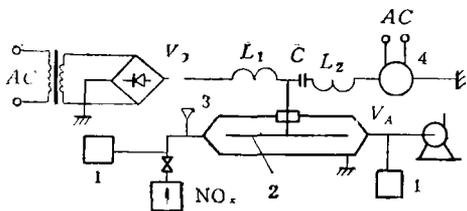


图 1 高电压脉冲电晕放电产生非平衡等离子体实验装置
1. NO_2 测试装置 2. 电晕极
3. 流量计 4. 高压脉冲复合电源

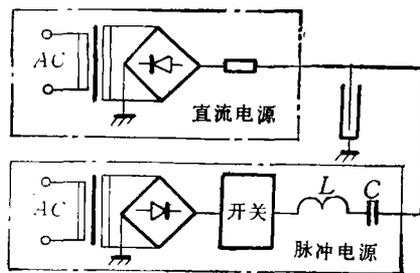


图 2 产生非平衡等离子体电源

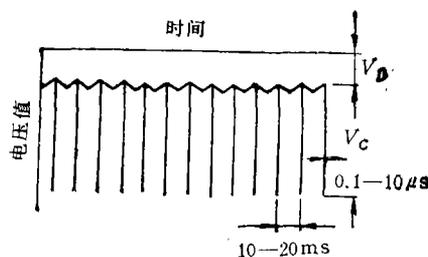
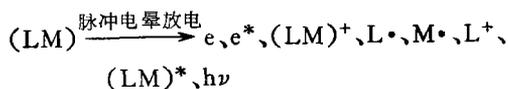


图 3 高压脉冲叠加在直流高电压的波形

波形图如图 3 所示, 直流高电压 V_D (20 — 80kV) 叠加脉冲电压 V_C , 幅值为 40 — 200kV , 频率周期为 $100\mu\text{s}$ 左右, 脉冲宽度为 1 — $10\mu\text{s}$, 脉冲前后沿约为 80 — 200ns 。由于脉冲前后沿陡峭峰值高, 使电晕极附近发生激烈、高频率的脉冲电晕放电, 使基态气体获得足够大能量, 发生强烈的辉光放电, 使空间气体迅速成为高浓度等离子体。



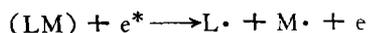
高浓度等离子体中含有大量的激发态, 亚稳态、游离粒子及各种离子、电子和光子, 其化学性质比基态气体分子活跃多了, 为化学反应提供丰富的活性粒子, 它们的能量值列于表 1^[7]。

当气体分子处于高能激发态, 在定向突变

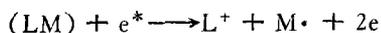
表 1 等离子体中各种粒子的能量值

| 活性粒子的种类 | 能量 (eV) |
|---------|---------|
| 电子 | 0—20 |
| 离子 | 0—2 |
| 亚稳态粒子 | 0—20 |
| 光子能量 | 3—40 |

电场作用下,获得能量大于分子键结合能时,气体分子分解为游离基:



伴随发生电离:



在定向突变脉冲电场作用下,电子与离子相碰撞,在第三体参与下才能复合.



在定向脉冲电场作用下,气体分子处于激发态,当气体分子获得能量大于分子键结合能时(表 2),分子键断裂后分成单原子气体分子

和固体粒子.例如有害气体 $(AB)_g$ 、 $(CD)_g$ 在脉冲电场作用下,激发进行分解反应:

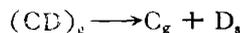


表 2 气体分子结合能

| 气体种类 | 键的结合能 (eV) |
|------------------|------------|
| CO | 11.12 |
| CO ₂ | 16.56 |
| NO | 6.56 |
| NO ₂ | 6.17 |
| H ₂ S | 3.80 |
| SO ₂ | 5.43 |

表 3 分解 NO_x、CO 气体实验测试数据表

| 实验对象 | 气体种类 | 压力 (atm) | 温度 (°C) | 气体浓度 (mg/m ³) | 直流电场强度 (kV/m) | 脉冲幅值 (kV) | 脉冲宽度 (μs) | 脉冲频率 (kHz) | 气体浓度 (mg/m ³) | 分解率 (%) |
|------|-----------------|----------|---------|---------------------------|---------------|-----------|-----------|------------|---------------------------|---------|
| 柴油机 | NO _x | 1.01 | 12.5 | 400 | 800 | 24.9 | 25 | 8.9 | 110 | 72.5 |
| | CO | 1.01 | 12.5 | 370 | 800 | 24.4 | 25 | 8.9 | 120 | 67.2 |
| 电焊机 | NO _x | 1.01 | 26.7 | 2.5 | 666 | 36.5 | 25 | 5.0 | 0 | 100.0 |
| | CO | 1.01 | 26.7 | 9.5 | 666 | 36.5 | 25 | 5.0 | 0 | 100.0 |
| 气体 | NO _x | 1.01 | 12.5 | >400 | 800 | 24.9 | 25 | 5.0 | 0 | 100.0 |

分解成无害气体分子 A_g、B_g、C_g 及固体粒子 D_s.

应用活性粒子的能量可以使一些有害气体污染物 NO_x、SO₂、CO 等分解成无害单原子气体分子及固体微粒,用 12 马力柴油机尾气中 NO_x、CO 作为实验用气源,通过图 1 实验装置反应器(直径为 110.5mm,长度为 480mm),电晕线为星形线,电场中气体风速为 2.4m/s. 实验条件和实验测试数据列于表 3. 从实验数据表明,可以把 NO_x 大部或全部分解成无害单原子气体分子,由于尾气通过反应器速度太快(2.4m/s 以上),分解率低些.

电焊时产生有害气体 NO_x、CO 等,只在 CO₂ 保护(0.8mm)电焊枪上加一个 φ40mm(截面积为 φ10mm)等离子体发生环,在电焊熔池上形成了等离子体雾,除了把焊烟抑制在工件上之外,还对有害气体 CO、NO_x 进行分解成无害单原子气体分子,实验条件与其测试结果见表 3. 该项技术已达到实用阶段.

近期又对 NO_x 进行模拟工业性实验,实验装置如图 4 所示. 产生 NO_x 浓度分别为 1861.8、2446.6mg/m³,风速为 0.12m/s,处理气体风量为 81.38L/min. 反应器直径为 120

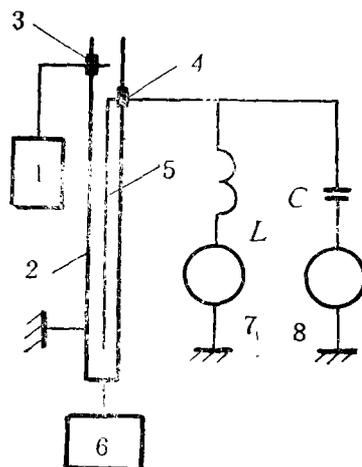


图 4 分解 NO_x 气体实验装置

- 1. NO_x 气体检测仪器
- 2. 反应器
- 3. 测气孔
- 4. 绝缘子
- 5. 电晕极
- 6. NO_x、SO₂ 气体发生器
- 7. 高压直流电源
- 8. 高压脉冲电源

表 4 电场分解 NO_x、SO₂ 实验测试数据

| 气体 | 压力 (atm) | 温度 (°C) | 气体浓度 (mg/m ³) | 直流电场强度 (kV/m) | 脉冲幅值 (kV) | 脉冲宽度 (μs) | 脉冲频率 (Hz) | 气体浓度 (mg/m ³) | 分解率 (%) |
|-----------------|----------|---------|---------------------------|---------------|-----------|-----------|-----------|---------------------------|---------|
| NO _x | 1.01 | 26 | 2446.6 | 666.7 | 42 | 100 | 5000 | 244.4 | 90.0 |
| NO _x | 1.01 | 26 | 2446.6 | 691.7 | 160 | 10 | 50 | 143.2 | 94.1 |
| NO _x | 1.01 | 26 | 1861.8 | 691.7 | - | - | - | 1107.9 | 40.5 |
| SO ₂ | 1.01 | 16 | 10419.0 | 766.7 | 140 | 10 | 50 | 3078.0 | 70.5 |
| SO ₂ | 1.01 | 14 | 8788.0 | 8000.0 | 150 | 10 | 50 | 1894.0 | 78.5 |
| SO ₂ | 1.01 | 12 | 3552.0 | 833.3 | 160 | 10 | 50 | 474.0 | 86.7 |

注: SO₂ 的实验刚刚开始,实验条件需优化。

mm, 长度为 750mm, 电晕线长度为 600mm。

实验电源在负直流高压电压(场强 666.7—691.7kV/m) 上叠加脉冲频率 50—5000Hz, 脉宽为 0.1—10μs, 脉冲幅值为 42—160kV, NO_x 通过电场 6.25s 后, NO_x 浓度降到 244.6 mg/m³、143.2mg/m³。分解率达到 90%、94%。具有丰富高次谐波的静电场也有一定分解作用,分解率可达 40.5%。初步实验证实,对 SO₂ 也有很强分解作用,SO₂ 浓度从 3552mg/m³ 降到 474mg/m³, 分解率达 86.7%。实验结果见图

表 4。电场电压对分解率影响甚大,如图 5 所示。

从实验数据表明,应用脉冲放电可以在低温常压条件下产生非平衡等离子体,由于在脉冲宽度时间(10μs)内,对基态气体施加极强脉冲(20—200kV),只有电子突然获得爆发性脉冲能量,使在极短时间(10μs)内产生丰富的高能量活性粒子,足以打开气体分子键,产生一些新的单原子分子和固体微粒。由于超强电场强度作用时间极短,只对电子进行加速,其它一些粒子由于质量重,惯性大,没有加速起来,气体中电场强度降下来了。不可能过渡到火花、弧光放电。由于脉冲占空比极大,气体温度变化不大,基本保持在室温或稍高至 100°C 状态。

该项技术有效地分解有害气体,可以用于消除火力发电、汽车、柴油机,焚烧垃圾炉排放有害气体(脱硝、脱硫、消除水银蒸汽及各种有害气体),为解决“酸雨”提供有效治理方法。

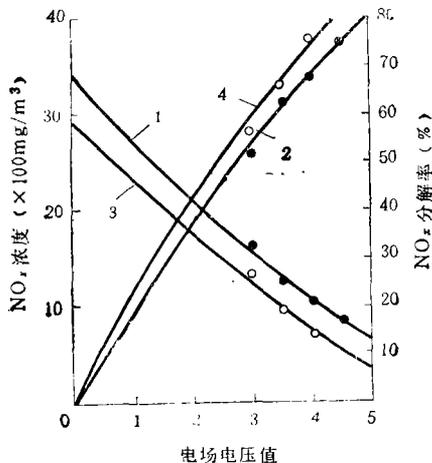


图 5 电场电压值与 NO_x 浓度、分解率关系曲线

- 1.3. 电场电压值与 NO_x 浓度关系曲线
- 2.4. 电场电压值与 NO_x 分解率关系曲线
- × [10kV(直流)+50kV(脉冲)]
- × [10kV(直流)+10kV(脉冲)]

参 考 文 献

- 1 渡部辉雄等,住友重机技报,1987,32(1,3,5): 105
- 2 町末男,PPM,1985,20(5):55
- 3 增田闪一,静電気学会誌,1990,6(14): 473
- 4 增田闪一,化学と工業,1987,(40): 108
- 5 榎積啓一郎,化学の領域,增刊,1976(111): 1
- 6 周坤舜,化学通报,1988,1: 54
- 7 松本修,化学工学,1983,7(47): 418

copper can be deposited at the cathode. If the final Cu^{2+} concentration was controlled in the range of 0.2—0.3g/L after electrolysis, an average current efficiency above 80% can be achieved. NO_3^- was found unchanged after the electrolytic process. In addition, from pilot tests, a numerical model for the treatment of copper-nitrate wastewater by the electrolysis process was developed.

Key words: electrolysis, copper-nitrate wastewater, numerical model.

Decomposition of Poisonous Gases SO_2 and NO_x with Plasma Technique at Low Temperature and Normal Pressure. Bai Xiyao, Yi Changwu et al. (Anshan Research and Design Institute of Electrostatic Technology): *Chin. J. Environ. Sci.*, **14**(1), 1993, pp. 37—40

A kind of unbalanced high energy plasma was produced by corona discharge of ultrahigh voltage pulse with steep front and back edges at normal pressure and low temperature conditions. The plasma could break the chemical bonds of NO_x , SO_2 molecules, and under definitely directional action, the gas molecules could be decomposed into non-poisonous mono-molecular O_2 , N_2 and monoplasmaic particle S. The decomposition rate of NO_x was 94.1%, and that of SO_2 was 86.7%. All the monoplasmaic sulphur deposited on the wall of reactor, and may be used as industrial material. This is a new technique providing a kind of effective, feasible way in reducing the risk of "acid rain". It has the advantages of low cost, little land occupation, and low energy consumption. Furthermore, no additional chemicals are needed in the method of treatment of NO_x , SO_2 containing waste gases. In comparison with the world advanced technique of electron-beam and nano high-voltage pulse corona discharge, this technique can cut down the first investment and routine operation cost by about 90 percent.

Key words: pulse discharge, plasma, SO_2 , NO_x .

Application of Immobilized Cells in Wastewater Treatment. Huang Xia, Yu Yuxin, Wang Lei (Dept. of Environmental

Eng., Tsinghua University, Beijing 100084): *Chin. J. Environ. Sci.*, **14**(1), 1993, pp. 41—48
Wastewater treatment with immobilized cells is a newly developed technique of biological treatment. It offers the potential of improving wastewater treatment with following advantages: (1) it is possible to maintain a high concentration of biomass in the bioreactor resulting in an increased loading rate and decreased bioreactor volume; (2) much less amount of sludge is produced, the excess sludge in the immobilized activated sludge is estimated to be 1/4—1/5 of that in the conventional activated sludge; (3) it is possible to selectively immobilize superior microorganism capable of degrading hardly-decomposable organic compounds so as to enhance their degradation rate; and (4) toxic compounds with higher concentration can also be treated. The present paper reviews the recent investigations on the application of the immobilized cells in wastewater treatment. Finally, the perspective of the technique was forecasted.

Key words: immobilized cells, wastewater treatment, activated sludge.

Expert System in Environmental Sciences. Bai Naibin (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085): *Chin. J. Environ. Sci.*, **14**(1), 1993, pp. 49—53

This paper reviews the progress of environmental expert system in China and other countries of the World. It shows that expert system can be used in environmental sciences and will become an useful tool in environmental assessment, planning, management technological design, control of technology process and education. At present, developing the expert system, which can reason out a conclusion from facts, is a main trend in the progress of expert system. The environmental expert system is also a supplement or a improvement for the environmental data base and environmental information system. Finally, the author took his own research work as an example to illustrate the way of integrating the environmental model calculation with the environmental expert system to solve the practical problems in the air quality assessment in a typical city of China.