

正脉冲电晕和氨水对 SO_2 、 NO 脱除的实验研究*

宁 成

李 劲 周文俊

(华中理工大学煤燃烧重点实验室, 武汉 430074)

(华中理工大学动力系)

韩才元

(华中理工大学煤燃烧重点实验室)

摘要 采用 SO_2 、 NO 和空气混合而成的模拟烟气和纳秒级脉冲电源进一步研究正脉冲电晕和氨水对 SO_2 、 NO 的脱除情况, 以了解脱除效率与氨水添加量、电晕和温度之间的关系。实验获得了 95% 的脱硫效率, 即使烟气温度较高, 也可以适当增加氨投入量而获得 95% 的脱硫效率。脉冲电晕促进了氨对硫氧化物的吸收, 并使产物的热稳定性提高。氨水本身对 NO 没有脱除作用。电晕对 NO 的氧化效率达到 31%。

关键词 脉冲电晕, 脱硫脱硝, 二氧化硫, 一氧化氮, 氨水。

酸雨已成为严重的环境问题。70 年代提出的电子束方法^[1]和 80 年代提出的脉冲电晕方法^[2]都是利用高能电子使烟气中的 SO_2 、 NO_x 、 H_2O 、 O_2 等分子激活、电离甚至裂解, 产生强氧化性的活性粒子或自由基如 O 、 O_3 、 $\text{OH}^\cdot$ 和 $\text{HO}_2^\cdot$ 等, 对 SO_2 、 NO_x 进行氧化, 在有氨存在的情况下, 生成相应的铵盐而沉降下来。电子束方法需要大功率的、长期连续稳定工作的电子枪, 且运行、维护要求技术高, 又需要辐射屏蔽, 而脉冲电晕法克服了这些缺点, 并且可能通过改造现有的静电除尘器而同时实现脱硫脱硝、除尘和除去重金属, 因此, 脉冲电晕方法具有诱人的工业应用前景。

国外对脉冲电晕方法的外特性^[2,3]和机理^[4]进行了研究, 研究结果肯定了该方法的可行性和优越性, 而国内刚开始该方法的研究^[5]。本文采用模拟烟气, 进一步研究正脉冲电晕和氨水对 SO_2 、 NO 的脱除情况。以了解脱除效率与氨水添加量、电晕和温度之间的关系。

1 实验装置

实验装置由脉冲电压源、加热器、引风机、 SO_2 和 NO 气体和 SO_2 及 NO 浓度检测仪等组成。图 1 是实验装置及流程。

脉冲电压源为纳秒级脉冲电源, 能产生前后

沿都很陡、脉宽为 50ns 左右的电压脉冲, 重复频

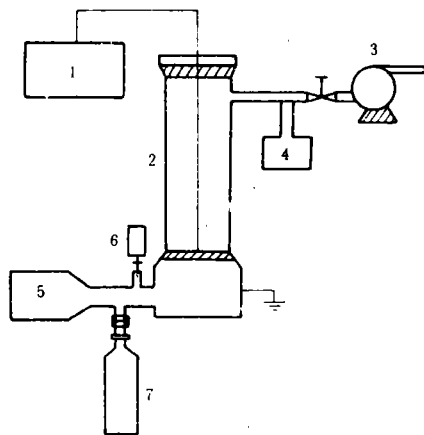


图 1 实验装置及流程

1. 脉冲电压源 2. 反应器 3. 引风机 4. SO_2 或 NO 浓度检测仪 5. 加热装置 6. 添加剂 7. SO_2 或 NO 气体率可调, 本实验选用 190Hz。反应器采用线-筒电极结构。筒中央为不锈钢丝做的电晕线 ($\phi_1 = 1\text{mm}$), 有效长度为 1000mm, 外筒是不锈钢圆筒 ($\phi_2 = 97\text{mm}$)。烟气在反应器中的流速为 0.5m/s。使用便携式检测仪测定 SO_2 浓度。它既可以测定出口浓度, 亦可测定入口浓度 (没有电压和添

* 本课题得到煤燃烧国家重点实验室开放基金和湖北省自然科学基金资助

1993 年 5 月 23 日收到修改稿

加剂时的出口浓度)。

SO₂ 或 NO 气体和从加热器中进入的空气、加入的添加剂(水、氨水或粉尘等)混合后,一起进入反应器。在反应器中,SO₂、NO 及添加剂在电晕的作用下被全部或部分脱除。净化后的模拟烟气中 SO₂ 浓度和 NO 浓度分别由 SO₂ 浓度检测仪和 NO 浓度检测仪测定,并由引风机排出反应器外。烟气在反应器中停留时间由引风机风速

决定。通过调节引风机电压和调节阀控制风速。

2 实验结果

2.1 SO₂ 的脱除实验

2.1.1 氨水对 SO₂ 脱除效率的影响

在不加脉冲电压情况下,氨水对 SO₂ 的脱除情况见表 1。从表 1 可以看出,在室温下,随着氨浓度的提高,SO₂ 的脱除量和脱除效率都相应提

表 1 氨水对 SO₂ 的脱除效率

次数	烟气平均温度(℃)	氨浓度(ppm)	入口 SO ₂ 浓度(ppm)	出口 SO ₂ 浓度(ppm)	脱除量(ppm)	脱除效率(%)
1	16.7	508	640	398	242	37.8
2	16.7	642	660	352	308	46.7
3	16.7	1179	638	80	558	87.5
4	16.7	1564	635	20	615	96.9

表 2 不同温度下氨水对 SO₂ 的脱除效率

次数	烟气平均温度(℃)	氨浓度(ppm)	入口 SO ₂ 浓度(ppm)	出口 SO ₂ 浓度(ppm)	脱除量(ppm)	脱除效率(%)
1	16.7	1179	638	80	558	87.5
2	79	1458	648	56	592	91.4
3	112	1939	698	18	680	97.4
4	141	1474	624	7	614	98.9

高。当氨浓度达到 1.6×10^3 ppm(已将氨水浓度为氨(NH₃)浓度,文中的 ppm 浓度均指体积比浓度)时,SO₂ 的脱除效率达到了 96.9%。理论分析计算表明,若所有的 NH₃ 分子都能与 SO₂ 反应,则当氨浓度达到 SO₂ 浓度的 2 倍时,SO₂ 的脱除效率应达到 100%。

表 2 是不同温度下氨水对 SO₂ 的脱除效率。从表 2 可以看出,当烟气温度的 140℃ 高温(相当于电站锅炉排烟温度),入口 SO₂ 浓度为 6×10^2 ppm,氨浓度达到 1.5×10^3 ppm 时,SO₂ 的脱除效率仍然达到了 98.9%。但此时的氨浓度都较大于理论氨浓度(SO₂ 浓度的 2 倍)。在这种情况下,没有发现脱硫效率在高温下有下降的迹象。但当氨浓度低于理论氨浓度,在烟气平均温度为 79℃ 时,出现了脱硫效率下降的趋势。笔者还观察了在添加氨水后出口 SO₂ 浓度随时间的变化。结果如图 2 所示。在 t=0 时添加氨水,添加后 SO₂ 浓度迅速下降,但下降到一定程度后,SO₂ 浓度开始上升即脱硫效率下降。说明此时出现了产物的高温分解反应(由于检测取样的

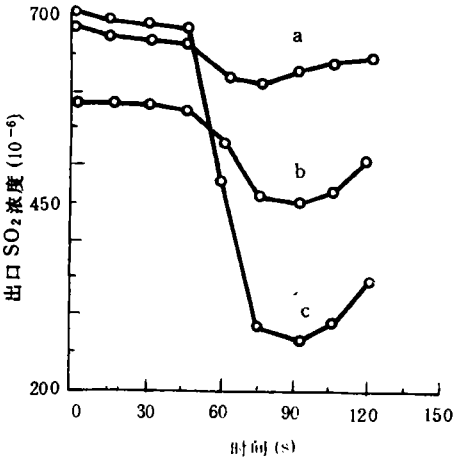


图 2 添加氨水(t=0)后,出口 SO₂ 浓度随时间的变化
烟气平均温度:79℃ R.H.=75% 脉冲电压峰值:0kV
氨浓度(ppm): a. 248 b. 310 c. 814

管路较长,实际上反应器中的高温分解反应已于前些时刻开始)。实验还发现,SO₂ 浓度回升的时间迟早和幅度与烟气温度和氨浓度有关。温度和入口 SO₂ 浓度相同时,氨浓度越高(但低于理论

氨浓度),则回升得较迟,幅度也较小;氨浓度(低于理论氨浓度)和入口 SO₂ 浓度相同时,温度越高,则回升得较快,幅度也较大。

以上结果表明,在烟气温度较低时,仅添加氨水就可以达到很高的脱硫效率(但当效率达到 95%以后,再增大氨浓度,效率提高不大);烟气

温度升高(大于 70℃),脱硫效率要下降,但可以通过继续增大氨浓度而达到高的脱硫效率。

2.1.2 正脉冲电晕和氨水对 SO₂ 脱除率的影响

表 3 是在正脉冲电晕和氨水的作用下对 SO₂ 的脱除情况。从表 3 可以看出,在氨浓度低于理论氨浓度时,达到 100%的脱硫效率。说明

表 3 氨水和正脉冲电晕对 SO₂ 的脱除效率

次数	烟气平均温度 (℃)	脉冲峰值 (kV)	输入功率 (W)	氨浓度 (ppm)	入口 SO ₂ 浓度 (ppm)	出口 SO ₂ 浓度 (ppm)	脱除量 (ppm)	脱除效率 (%)
1	12.8	43.1	136	1034	697	0	697	100
2	12.8	42.4	128	1008	668	0	668	100
3	15.7	41.7	90	1324	973	185	788	81
4	112	33.4	66	1215	671	8	663	98.8

电晕提高了脱除效率。电晕一方面促进了氨对 SO₂ 的吸收,另一方面对 SO₂ 氧化。同时从表 3 还可以看出,在烟气平均温度为 112℃,入口 SO₂ 浓度为 6.7×10^2 ppm,氨浓度为 1.2×10^3 ppm(低于理论氨浓度)时,达到了 98.8%的脱硫效率,而在同一烟气温度没有电晕时(见表 2),氨浓度远大于理论氨浓度方达到 97.4%的脱硫效率。从而可以得出结论:脉冲电晕的作用使生成物的热稳定性提高了,能在较低的氨浓度下达到较高的脱硫效率。

冲电晕能提高脱硫效率。

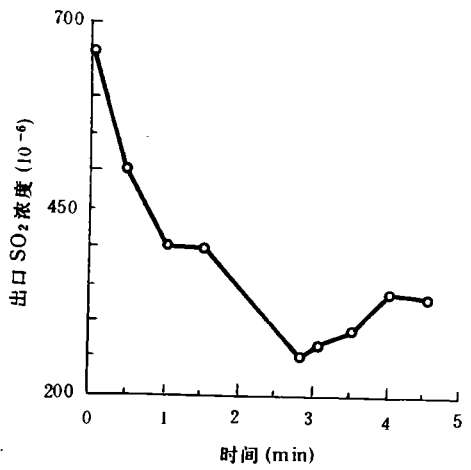


图 4 出口 SO₂ 浓度随时间的变化

烟气平均温度:119℃ R. H. = 61%

脉冲电压峰值($t=1.5$ min 开始加电压):33.9kV

氨浓度($t=0$ 开始添加氨水):482.4ppm

较高温度下氨浓度较低时,出口 SO₂ 浓度随时间的变化见图 4。添加氨水($t=0$)后,SO₂ 浓度迅速下降,1min 后基本稳定,1.5min 开始加脉冲电压(峰值 33.9 kV),浓度又开始直线下降,到 2.75min 后浓度开始回升,直到 4min 后才开始稳定。浓度回升,脱硫效率下降。说明仍然存在着产物的高温热分解反应,重新放出 SO₂。但氨浓度较高时,观察不到浓度的回升,脱硫效率不降低。

2.2 NO 的脱除实验

2.2.1 氨水对 NO 的脱除

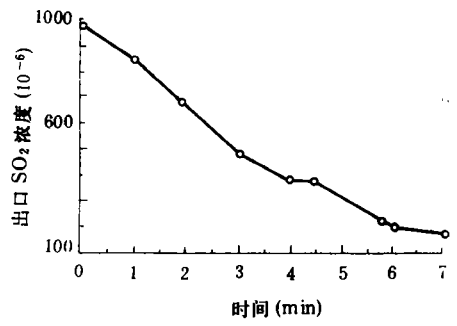


图 3 出口 SO₂ 浓度随时间的变化

烟气温度:15.7℃ R. H. = 49%

脉冲电压峰值($t=4.5$ min 开始加电压):41.7kV

氨浓度($t=0$ 开始添加氨水):1323.7ppm

图 3 表示 SO₂ 浓度随时间的变化。添加氨水($t=0$)后,SO₂ 浓度直线下降,4min 后基本稳定,4.5min 开始加正脉冲电压(41.7kV),浓度又开始直线下降,6min 后开始稳定。这清楚地表明脉

在不加脉冲电压作用的情况下,仅添加氨水对 NO 没有脱除作用。说明氨不能同 NO 反应,使 NO 浓度降低,NO 是化学性质很稳定的。

2.2.2 正脉冲电晕和氨水对 NO 脱除率的影响

模拟烟气中仅有 NO,没有 SO₂。实验发现,正脉冲电晕对模拟烟气中的 NO 有氧化脱除作用,氨水既没有促进电晕对 NO 的氧化脱除作用,也没有产生明显的不利影响。图 5 是出口 NO 浓度在电晕和氨水作用下随时间的变化。加氨水($t=0$)后,出口 NO 浓度没有下降的趋势,但加正脉冲电压($t=1.5\text{min}$)后,NO 浓度直线下降,待浓度稳定后,撤去氨水($t=3.25\text{min}$)仍然保持稳定不变。此时 NO 的脱除效率为 31%。

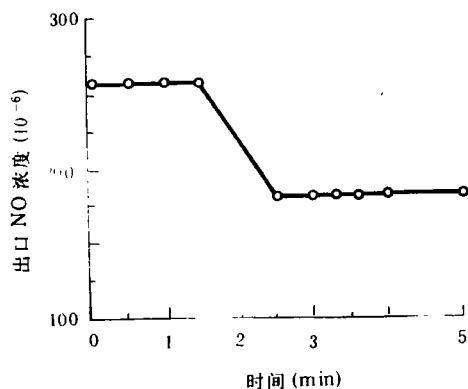


图 5 出口 NO 浓度随时间的变化

烟气温度:12.3℃ R.H.=63%,

脉冲电压峰值($t=1.5\text{min}$ 开始加电压):45.3kV

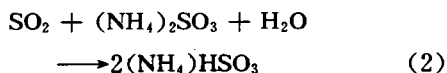
氨浓度($t=0$ 开始添加氨水, $t=3.25\text{min}$ 撤去):505.7ppm

3 讨论

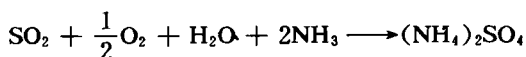
氨水可以直接同 SO₂ 反应:



(NH₄)₂SO₃ 还可能进一步同 SO₂ 反应:



在发生电晕放电的情况下,出将发生下面的反应:



(3)

(实际存在的气体电化学反应要复杂得多)。因

此,虽添加氨水就可以脱去 SO₂,甚至达到很高的脱硫效率,但生成物 (NH₄)₂SO₃ 和 (NH₄)HSO₃ 的热稳定性较差,特别是 (NH₄)HSO₃,高温易分解,重新释放出 SO₂,产生二次污染,不能用作肥料。而当氨浓度较高(较大于理论氨浓度)时,热分解释放出的 SO₂ 和逆反应产生的 SO₂ (NH₃ 浓度的增加,能抑制逆反应的反应速度)可以继续同剩余的氨反应,从而不降低脱硫效率。这是以通入过量的氨为代价的,不够经济。当有电晕发生时,反应产物中将有相当量的 (NH₄)₂SO₃ 存在,因此,反应产物的热稳定性提高了,从而使脱硫效率提高、生成物可以利用。

NO 很稳定,只有电晕场对它进行激活、氧化后才能同氨反应。因此,在烟气净化中,脱氮要比脱硫困难。

4 结论

(1)没有脉冲电压作用,仅添加氨水就可以达到 95% 以上的脱硫效率,即使烟气温度较高 (140℃),也可以通过增大氨投入量而达到 95% 以上的脱硫效率,但此时的生成物的热稳定性较差,不好利用。

(2)有脉冲电压作用,生成物的热稳定性提高了,可以用作肥料,能以较低的氨投入量获得较高的脱硫效率。即使在较高温度下 (110℃),也可以适当增加氨投入量而达到 95% 以上的脱硫效率。

(3)较佳的烟气温度为 70℃ 左右。温度过高,则要求氨投入量增大,过低则不利于净化后的烟气排放扩散。

(4)氨水本身不能脱除 NO。电晕对 NO 脱除作用是氧化脱除作用。获得 31% 的脱氮效率。

参考文献

- 1 Kawamura K et al. J. Atomic Energy Soc. Japan. 1978,20:359
- 2 Mizuno A, Clements J S, Davis R H. IEEE Transactions on Industry Applications. 1986,IA-22(3):516
- 3 Clements J S et al. IEEE Transactions on Industry Applications. 1989,25(1):46
- 4 Chang J S Masuda S. IEEE IAS Annu. Conf. Pittsburgh; 1988; 1628
- 5 吴彦等. 环境科学学报. 1989,9(4):381

Abstracts

Chinese Journal of Environmental Science

Emission of Isoprene from Deciduous Forest. Zhang Fuzhu, Miao Hong, Lu Chun (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(1), 1994, pp. 1—5

A measurement of isoprene emission from deciduous forest was finished in North China. Three groups were classified according to their isoprene emission rates. The high emission species, Liaodong Oak, was found to have an obvious variation from day to night. There were the maximum emission rates ($1.92\mu\text{g/g} \cdot \text{h}$) at 14:00 and the minimum (-0) at 2:00. In several environmental factors, light has significant correlation ($r=0.86$) with the emission rates of Liaodong Oak. Factors could be ranked by the following order in terms of the degrees of their impacts on plant emission: light > leaf temperature > ambient temperature > humidity. In deciduous broadleaf forest, the concentration of isoprene varied from 13.6×10^{-6} to 26.7×10^{-6} with time and height. By the energy balance ratio method, the flux of isoprene above canopy was about $4800 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ in the morning. This research collected a new gas analysis system. Using GC-PID gas chromatograph, the untreated air samples could be measured directly.

Key words: isoprene, emission, deciduous forest.

Determination of Toluene and Xylene using a Piezoelectric Crystal Sensor Coated with Crown Ethers. Huang Zaifu, Xie Yuhua et al. (Department of Environmental Science, Wuhan University 430072); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(1), 1994, pp. 6—9

The vibrational frequency of a piezoelectric crystal will be decreased as a gaseous pollutant is absorbed on its coat, and under the test conditions, the decrease of frequency is proportional to the concentration of the gas. In this paper, three of the crown ethers were used as a coat for monitoring toluene and xylene first, and they can selectively adsorb the particular gas, the concentration of that gas can be determined quantitatively. The absorption-desorption is reversible process rapidly, the response sensitivity is quite good. The low molecular hydrocarbons do not interfere with this determination.

Key words: crown ether, piezoelectric crystal, toluene, xylene.

Metabolic Model of Plankton Communities in Eutrophication Classification in The Waters of Shanghai. Yin Haowen, Zhao Huaqing (Shanghai Research Institute of Environmental protection, Shanghai 200233); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(1), 1994, pp. 10—14

Under the standard conditions, the oxygen production rates (P) and respiratory rates (R) of natural plankton communities were measured. Meanwhile, chemical and biological characteristics were tested in water, such as T-N, T-P, CHLa. Data sets were handled by means of variance analysis, correlation analysis, and multiple regression. The F value, $\text{SQRT}(P \times (P/R))$, was determined as the suit metabolic rate index in evaluating eutrophication. Having based on probability, the opening classification with F and a judgement model which could partition nutrient type were set up quickly and accurately.

Key words: plankton communities, eutrophication, judgement model, waters of Shanghai.

Experimental Studies on Removal of SO_2 and NO by Positive Pulse Corona and Ammonia Spirit. Ning Cheng, Li Jin et al. (Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(1), 1994, pp. 15—18

Pulse corona for removing SO_2 and NO from Coal-burning exhaust gas is a newly developed technology. Removal of SO_2 and NO from a simulated flue gas, which was made by combining SO_2 and NO with air, was studied to understand the relationship between removal efficiency, the amount of added ammonia spirit, corona, and temperature, by utilizing high voltage positive pulse produced by a nanosecond pulse voltage generator. Removal efficiency for SO_2 was 95%. The same efficiency can be obtained even if the gas temperature is higher by increasing amount of injected ammonia spirit. Pulse corona enhanced the reaction of ammonia and sulfur oxides and raised the stability-heat of by products. NO can't be removed by ammonia alone. Oxidation efficiency of NO was 31% by using pulse corona.

Key words: pulse corona, SO_2 , NO, ammonia spirit.

Study and Preparation of Environmental Soils Standard Reference Materials. Li Baomin (Environmental Monitoring Centre of Heilongjiang Province); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(1), 1994, pp. 19—24

The samples of sandy soil, dark soil and dark brown podzolic soil were collected, dried at 120°C for 30 hours, and then ground in a high-alumina ceramic ball mill. X-ray fluorescence spectrometry was used to test the homogeneity of Cu, Zn, Fe, Mn, Ti, Sr, V, Zr, etc. A two-level nested variance analysis and comparison, F-test and t-test were carried out. The results showed that the samples were homogeneous. Eighteen different techniques were used for certification, including plasma spectrometry, atomic