

水蒸气电晕放电下的烟气脱硫效果

孙明¹, 吴彦²

(1. 上海海事大学基础教学部, 上海 200135; 2. 大连理工大学静电研究所, 大连 116024)

摘要: 采用多针-板式电极, 在 $70 \text{ m}^3/\text{h}$ 烟气流量范围内, 研究了水蒸气浓度、烟气流量、电场强度等因素对不饱和水蒸气正直流电晕放电烟气脱硫率的影响以及水蒸气电晕放电对脉冲放电烟气脱硫率的提高. 研究表明, 实验范围内, 按照 $\text{NH}_3:\text{SO}_2$ 摩尔比为 2:1 添加 NH_3 的条件下, 增加水蒸气流量、增强电场强度、减少烟气流量, 烟气脱硫率能提高 10%, 达到 60% 左右. 同时, 水蒸气电晕放电能使脉冲放电的烟气脱硫率提高 5% 左右, 达到 90% 以上.

关键词: 直流电晕放电; 脉冲电晕放电; 烟气脱硫率; 水蒸气

中图分类号: X701.3 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)07-1282-04

Removal of SO_2 from Flue Gas by Water Vapor DC Corona Discharge

SUN Ming¹, WU Yan²

(1. Division of Basic Courses, Shanghai Maritime University, Shanghai 200135, China; 2. Institute of Electrostatics, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: The influence of several factors on removal rate of SO_2 from flue gas in unsaturated water vapor DC corona discharge was researched. Furthermore, the experiments of the removal rate of SO_2 in pulsed discharge increased by water vapor DC corona discharge plasma were conducted. The experiment system is supplied with multi nozzle-plate electrodes and the flow of simulated flue gas is under $70 \text{ m}^3/\text{h}$. The results show that removal rate of SO_2 can be improved by increasing the concentration of water vapor, intensity of electric field or decreasing flow of simulated flue gas. In unsaturated water vapor DC corona discharge, removal rate of SO_2 can be improved by 10%, when NH_3 is added as NH_3 and SO_2 is in a mole ratio of two to one, it can reach 60%. The removal rate of SO_2 can be increased by 5% in pulsed corona discharge and reach above 90%.

Key words: DC corona discharge; pulsed corona discharge; removal rate of SO_2 ; water vapor

OH 自由基具有强氧化活性, 可与多种有机、无机分子反应, 在环境治理技术的研究领域日益受到人们广泛的关注, 尤其在脉冲放电烟气脱硫技术中, OH 自由基的作用更多次被人们提起. 脉冲放电等离子体烟气脱硫、脱氮技术中水的作用最初由 Chang 在 1989 年提出^[1]. 在 1993 年, Chang 等又提出了有水参与的喷淋方法^[2], 同年, Mizuno 等提出在放电反应器壁上形成水膜^[3], 在反应中水的作用得到加强, 进而提高脱硫、脱氮的效率, 自此人们逐渐认识到适量的以合适的形式在烟气脱硫、脱氮过程中加入水可以提高硫、氮的脱除效率. 1999 年, 吴彦等提出水蒸气直接注入放电反应空间, 经放电处理产生更多 OH 自由基, 使该技术在烟气脱硫应用中有了新的进展^[4~6]. 2001 年, Chang 等提出因为大量的能量损失在 CO_2 , H_2O , N_2 等的振动和转动激发上, 等离子体直接处理烟气, 可能没有很高的能量效率, 因此提出非热等离子体自由基发射技术^[7]. 为使水蒸气电晕放电手段更有效地在脉冲放电烟气脱硫技术中发挥作用, 本文进行了相关的研究.

1 材料与方法

烟气脱硫反应测试系统如图 1 所示. 反应器内部包括前级的多针-板式水蒸气活化系统和后级的线板式脉冲电晕放电系统, 放电电极距各自接地板电极等距离. 活化系统的针电极外直径 2mm, 内直径 1mm, 共 25 对, 对称排列在内直径 8mm, 外直径 10mm 的管电极两侧, 针间距为 30mm, 针板间距为 75mm, 放电针电极与接地板电极平行. 脉冲放电系统的放电极为 $4\text{mm} \times 4\text{mm}$ 的星型线, 线板距为 100mm, 线间距为 90mm, 放电线 850mm 长的 24 根, 500mm 长的 9 根.

水蒸气和氨气管道通过转向开关调节, 从针电极喷出, 被电晕放电活化处理或直接从反应器的进气口加入. 为避免进入反应器前水蒸气和氨气的结合, 通过不同的进气管道或活化电极进入反应器. 水蒸气通过电热式蒸气发生器产生, 调节截止阀门改

收稿日期: 2006-01-15; 修订日期: 2006-03-01

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2001AA642010);
上海市教委科技项目(05FZ02)

作者简介: 孙明(1975~), 女, 博士, 讲师, 主要研究方向为放电低温等离子体技术.

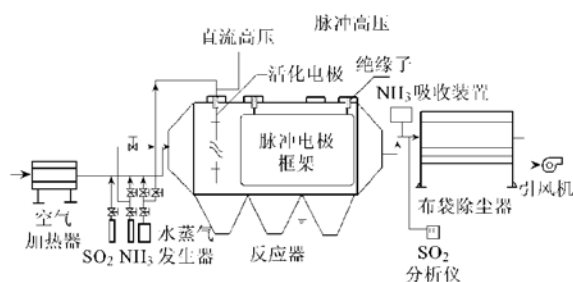


图 1 烟气脱硫反应测试系统

Fig. 1 Sketch set-up of removing SO₂ from flue gas

变水蒸气流量, 由转子流量计监测。

模拟烟气由空气和 SO₂ 组成, 通过调节反应器入口的风速, 改变模拟烟气的流量, 在反应器前通过加热器给模拟烟气加热, 在反应器的进气口和出气口监测温度, 反应器内部温度控制在 60~80℃ 范围内。通过截止阀和流量计调节 SO₂ 的输出量, 改变其在模拟烟气中的初始浓度, SO₂ 气源纯度高于 95%。SO₂ 的浓度在反应器的出口由 SOA-7000 (SHIMAZU) 测定, 以其与模拟烟气的总体积比表示, 仪器分辨率为 1×10^{-6} 。

2 结果与分析

水蒸气从放电极喷出, 研究不同因素对直流电晕放电水蒸气活化烟气脱硫率的影响。SO₂ 初始浓度为 2 000 mL/m³。脱硫率(η) 的定义为: 脱除 SO₂ 净浓度($c_0 - c_1$) 与初始 SO₂ 浓度(c_0) 的百分比。

$$\eta = \frac{c_0 - c_1}{c_0} \times 100\%$$

其中, c_0 为不加电, 加入水蒸气时的 SO₂ 浓度, c_1 为最终排放的 SO₂ 浓度。

2.1 添加 NH₃ 时水蒸气电晕放电对脱硫率的影响

在烟气流量为 70 m³/h, SO₂ 的初始浓度为 2 000 mL/m³, 在模拟烟气入口添加 NH₃ (NH₃: SO₂ 为 2: 1) 的情况下, 从放电针电极向放电空间喷射不同流量的水蒸气, 施加 29 kV 的直流高压, 得到水蒸气流量对水蒸气活化的脱硫效果影响, 如图 2 所示。不同的水蒸气流量下所对应的烟气湿度如表 1 所示。

表 1 不同水蒸气流量与相应的烟气湿度对照

Table 1 Humidity of flue gas corresponding to different flow of water vapor

水蒸气流量(Q_w)/m ³ ·h ⁻¹	2.5	3.5	4.5	6	7.5
烟气湿度(H)/%	2.85	4.5	5.42	7.5	9.38

从图 2 可见, 在实验范围内, 开始阶段随着水蒸气流量的增加, 烟气脱硫率上升, 当水蒸气流量增加到 4.5 m³/h 后, 水蒸气流量继续增加, 脱硫率不再明显上升。此时脱硫率为 73%。

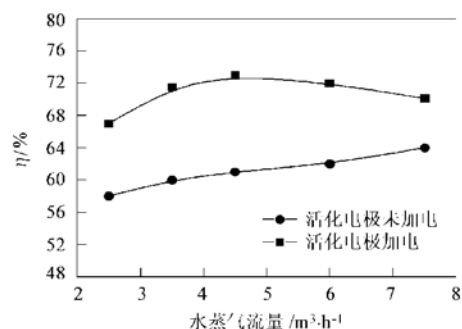


图 2 水蒸气流量对脱硫率的影响

Fig. 2 Influence of water vapor flow on SO₂ removal efficiency

2.2 外加电压对脱硫率的影响

水蒸气流量为 4.5 m³/h, 烟气流量为 70 m³/h 时, 改变外加电压得到水蒸气电晕放电脱硫率随外加电压的变化如图 3 所示。由图 3 可见, 随着外加电压的增加, 脱硫率呈上升趋势。

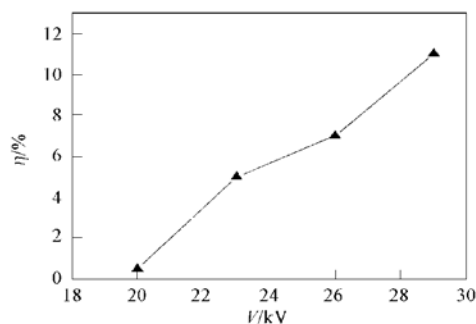


图 3 外加电压幅值对脱硫效率的影响

Fig. 3 Influence of applied voltage on removal rate of SO₂

2.3 水蒸气电晕放电与否的脱硫率对比

烟气流量为 70 m³/h 时, 流量为 4.5 m³/h 的水蒸气通过转向开关调节, 分别从模拟烟气入口和放电极进入反应器, 没有添加剂加入, 不同的外加电压下的脱硫率如图 4 所示。从图 4 中可见, 随着外加电压的升高, 脱硫率呈上升趋势, 水蒸气从放电极喷出的脱硫率明显高于水蒸气从模拟烟气入口进入的脱硫率。证明了水蒸气电晕放电可以更有效地对水蒸气作用, 提高烟气脱硫的效果。

2.4 水蒸气活化对脉冲放电脱硫效率的提高

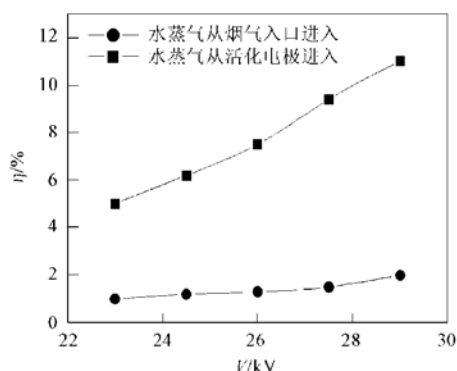


图4 水蒸气电晕放电与否的脱硫效果比较

Fig. 4 Removal rate of SO_2 in DC corona discharge with water vapor activated or not

烟气流量 $70 \text{ m}^3/\text{h}$, 脉冲电压峰值 65 kV , 水蒸气流量 $4.5 \text{ m}^3/\text{h}$, 直流电压 29 kV , 按照摩尔比 $\text{NH}_3:\text{SO}_2$ 为 2:1 在烟气入口添加 NH_3 . 水蒸气电晕放电对脉冲放电脱硫效果的影响如图 5 所示. 从图 5 可见, 水蒸气流量的增加提高了脱硫率, 当水蒸气电晕放电存在时, 脱硫率在原有基础上有 5% 左右的增长, 可达到 90% 以上.

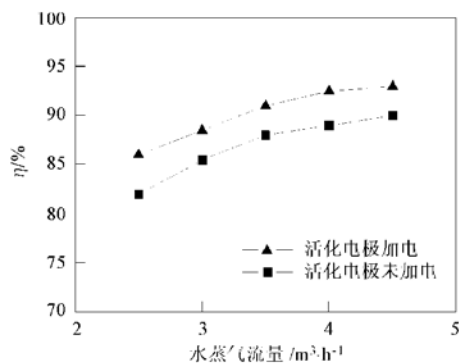


图5 水蒸气电晕放电对脉冲放电脱硫率的影响

Fig. 5 Influence of water vapor DC corona discharge on removal rate of SO_2 from flue gas by pulsed corona discharge

3 讨论

放电等离子体烟气脱硫中, SO_2 通过与自由基的反应和热反应被去除^[8]. 放电等离子体烟气脱硫的过程中主要存在着 3 种重要反应: 正离子电荷传输反应, 主要功能作为被辐照产生的自由基的二次来源, 增加自由基的产生; 稳态反应, 主要产生中级的(次要的, 二次的)自由基和一些稳定的分子如 NO ; 自由基和气体分子的反应^[9]. 自由电子从施加

的电场中获得能量, 在它们漂移的过程中通过和中性分子如 O_2 , N_2 和 H_2O 碰撞失去能量, 形成了活性物质如 O , OH , HO_2 和 O_3 . 这些活性物质把 SO_2 氧化, SO_2 被氧化后, 在潮湿的空气中被酸化, 然后酸被进一步通过传统的方式如添加化学反应物 NH_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 作为最终产物进一步被静电除尘器去除.

水蒸气电晕放电中, 电子和分子撞击过程和激发传输反应产生了具有氧化性的自由基^[10]. 在这些自由基中, 与 O , O_3 , HO_2 等相比, OH 自由基更大的速率常数, 使其是对 SO_2 氧化的主要物质^[11]. 水蒸气从放电极喷出, 增加了 OH 自由基的产生几率, 也就增加了 SO_2 被氧化脱除的几率. 而当水蒸气的流量增大到一定程度后, 水分子的数目远远超过了放电极作用的能力, 水分子的增多不但不能产生更多的 OH 自由基来提高脱硫率, 反而由于水蒸气属于电负性气体, 吸附更多的电子, 降低了 OH 自由基的产生, 降低了脱硫效率^[12]. 更大的烟气流量降低了高能电子和水分子作用的几率, 影响了脱硫效果.

4 结论

(1) 水蒸气被电晕放电活化处理后, 脱硫率先随着水蒸气流量的增加而增加, 但当水蒸气流量达到一定值后, 脱硫率不再明显增加, 继续增大水蒸气的流量, 脱硫率反而下降; 在模拟烟气中, 按照 $\text{NH}_3:\text{SO}_2$ 为 2:1 的摩尔比添加 NH_3 后, 水蒸气电晕放电的脱硫提高率和不添加 NH_3 的脱硫率呈相同的变化趋势, 脱硫率可提高 10% 左右.

(2) 烟气流量对脱硫率有很大的影响, 烟气的流量越大, 脱硫率越低.

(3) 脱硫率随外加电压的增高而增高.

(4) 在水蒸气电晕放电作用下, 脉冲放电脱硫率被提高 5%, 可达到 90% 左右.

参考文献:

- [1] Chang J S. The role of H_2O and NH_3 on the formation of NH_4NO_3 aerosol particles and DeNO_x under the corona discharge treatment of combustion flue gases [J]. J. Aerosol. Sci., 1989, 20(8): 1087~1090.
- [2] Chang J S, Looy P C, Pevler J, et al. Reduction of NO_x from a combustion flue gas by a corona radical injection method [A]. Conf. Rec. IEEE/IAS: Toronto, 1993, 1969~1976.
- [3] Mizuno A, Chakraborti, Matsuoka T, et al. Gas cleaning with semiwet type plasma reactor [A]. Conf. Rec. IEEE/IAS: Toronto, 1993. 1989~1994.

- [4] WU Yan, LI Jie, WANG Ninghui, *et al.* Study on Increasing the SO₂ Removal Efficiency with the Radicals Produced by H₂O in Pulse Discharge Plasma Process [J]. Jpn. J. Appl. Phys. Part2, 2001, **40**(8A): L838~ L840.
- [5] WU Yan, LI Jie, WANG Ninghui, *et al.* Experimental research about the role of activating water-vapor in the DeSO₂ technology from flue gas with PPCP [A]. Conf. Rec. IEEE/IAS. Rome, 2000, 704~ 708.
- [6] 吴彦, 李杰, 王宁会, 等. 电晕放电水蒸气活化方法[P]. 中国发明专利: CN 1276285. 1999-06-04.
- [7] Chang J S, Urashima K Y, X Tong, *et al.* Simultaneous removal of NO_x and SO₂ from coal boiler flue gases by DC corona discharge ammonia radical shower systems: pilot plant tests [J]. J. Electrostatics, 2003, **57**: 313~ 323.
- [8] Hideki Namba, Shoji Hashimoto, Okhiro Tokunaga, *et al.* Electron beam treatment of lignite-burning flue gas with high concentrations of sulfur dioxide and water [J]. Radiation. Phys. Chem., 1998, **53**: 673~ 681.
- [9] Li Ruinian, Liu Xin. Main fundamental gas reactions in denitrification and desulfurization from flue gas by non-thermal plasmas [J]. Chem. Eng. Sci., 2000, **55**: 2491~ 2506.
- [10] Young Sun Mok, In-Sik Nam. Modeling of pulsed corona discharge process for the removal of nitric oxide and sulfur dioxide [J]. J. Chem. Eng., 2002, **85**: 87~ 97.
- [11] Kim H H, Wu C X. The Influence of Reaction Conditions on SO₂ oxidation in a discharge plasma reactor [J]. IEEE. Tran. Indust. Appl., 2001, **37**(2): 480~ 486.
- [12] Falkenstein Z. The influence of ultraviolet illumination on OH formation in dielectric barrier discharges of Ar/O₂/H₂O: The Joshi effect [J]. J. Appl. Phys., 1997, **81**(11): 7158 ~ 7163.

关于反对个别作者一稿两投行为的联合声明

为保证所发表论文的首创性和学术严谨性,《环境科学》、《中国环境科学》、《环境科学学报》编辑部和《Journal of Environmental Sciences》编辑部特发表如下联合声明。

我们明确反对个别作者的一稿两投或变相一稿两投行为。自 2006 年 5 月 1 日起,我们各刊在接受作者投稿时,要求论文全体作者就所投稿件作出以下承诺(附在投稿上):

1) 来稿所报道的研究成果均系全体作者的原创性研究成果,文中报道的研究成果(含图、表中数据的全部或部分)未曾发表亦未曾投其它科技期刊。

2) 在接到所投期刊编辑部关于稿件处理结果之前,所投稿件的全部或部分内容不再投其它科技期刊。

我们将认真对待作者所作的上述承诺,并建立信息共享机制,对违背上述承诺的作者(包括在文中署名的全体作者)采取联合行动。

净化学术环境、促进学术繁荣是学术期刊作者和编者的共同责任。我们诚恳地希望广大作者能够了解我们的上述立场和做法,并积极宣传和配合。

《环境科学》编辑部

《中国环境科学》编辑部

《环境科学学报》编辑部

《Journal of Environmental Sciences》编辑部

2005 年 12 月 1 日