

等离子体烟气脱硫技术现状与关键问题讨论*

刘书海

(大连理工大学化学系, 大连 116024)

摘要 介绍了 SO_2 的 3 条去除路径, 高能电子的解离还原路径; 自由基的氧化路径; 以及与氨的热化学反应路径。提出 SO_2 浓度测试要先去氨及 NO_x 测试先去 SO_2 的方案。分析了温度、氨量、烟气组分及供电情况对 SO_2 去除的影响。认为 NO 及硫酸气溶胶的存在促进 SO_2 去除的观点是错误的。本文还讨论了该技术工业应用中诸如降低能耗、余氨处理和产物收集等关键问题。讨论了放电对 SO_2 去除的作用和脱硫与除尘结合问题。最后提出利用氨与等离子体的协同作用, 以热化学反应为主路径, 以等离子体活化反应为补充的脱硫思路。

关键词 烟气脱硫, 电晕等离子体, 燃煤电站。

我国的酸雨污染属硫酸型, 主要由排入大气的 SO_2 引起。1993 年我国 SO_2 排放量达 1795 万 t, 其中大部分由燃煤产生。针对我国酸雨的特点, 控制燃煤电站 SO_2 排放量势在必行。排烟脱硫 (FGD) 是目前最有效、最可行的 SO_2 控制技术。可供选择的技术主要有石灰/石膏法、喷雾干燥法以及炉内喷钙法等。由于技术与经济等原因, 主要适用于大电厂。等离子体干法脱硫是近几年发展的新技术, 具有一系列优点, 如投资省、产物是高质量化肥, 不存在废液处理等问题, 可同时去除 SO_2 和 NO_x , 操作简单, 体积小等。比较适用于中小型电站 (<300 MW)。本文就该法的研究现状 (主要涉及脱硫) 和目前进展情况作一介绍, 并对该方法研究中存在的问题及主攻方向进行了讨论。

1 等离子体烟气脱硫的工艺流程与机理

1.1 工艺流程

目前普通采用的工艺流程如图 1 所示。锅炉排放的烟气首先经过静电除尘器除尽粉尘, 然后经热交换器或/和喷雾冷却器 (干底式) 降温至 $65-80^\circ\text{C}$ 。降温后的烟气与化学计量比的氨混合进入等离子体反应器。在反应器中, SO_2 经氨与等离子体的协同作用, 转化为硫铵, 从气流中分离, 并由粒子收集器 (ESP 或/和布袋) 收

集。最后洁净的烟气经热交换升温后从烟囱排出^[1]。

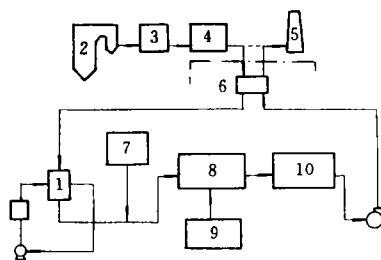


图 1 等离子体脱硫原理流程图

1. 喷雾冷却器 2. 锅炉 3. 热交换器
4. 静电除尘器 5. 烟囱 6. 热交换器
7. NH_3 8. 反应器 9. 脉冲电源
10. 产物收集器

1.2 氨与等离子体协同作用下去除 SO_2 机理

氨与等离子体协同作用下, SO_2 的去除主要有 3 条路径, 如图 2 所示。第 1 条为还原路径, SO_2 分子被高能电子或其它激发态分子 (主要是 $\text{N}_2^+ (\text{A})$) 碰撞而解离。由于烟气中 SO_2 浓度为 10^{-3} 量级, 故高能电子引起直接解离的几率很小。而烟气中 N_2 气所占的组分最大, 从而

* 国家自然科学基金与国家“八五”科技攻关联合资助项目

收稿日期: 1995-07-28

吸收了电晕放电的大部分能量,故 SO_2 通过 N_2 激发态分子比通过电子碰撞解离的机率大得多。经碰撞产生的 SO 碎片的发射光谱(250 nm)在实验中已经被检测到。 SO 被 $\text{N}_2^+(\text{A})$ 与高能电子进一步碰撞解离会产生单质 S 。但该过程发生很困难。第二条为氧化路径, SO_2 通过自由基反应被氧化,进而形成酸雾,从气相中分离。具体的氧化过程见图 2。对 SO_2 氧化起主要作用的 OH 自由基由下述过程产生:

- a. $e/\text{N}_2^+(\text{A}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H} + \text{OH}$
 b. $e/\text{N}_2^+(\text{A}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{O}(\text{D}) \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{OH} + \text{OH}$
 c. $e + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2^+ \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{H}_2\text{O}^+ \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}$

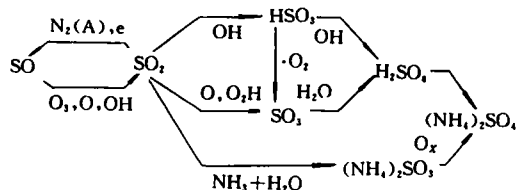
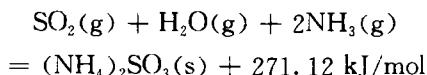


图 2 SO_2 去除路径

其中 a、b 两过程为 OH 的主要来源。c 过程要求电子的能量至少 15.5 eV (而 $\text{O}-\text{O}$, $\text{OH}-\text{H}$ 的键能分别为 5.1 eV 和 5.2 eV), 据 Druyvenstein 分布, 超过 15.5 eV 能量的电子数目是很小的, 故通过 c 过程产生的 OH 数量相对较小。但对于电子束法, 该过程为 OH 产生的主导路径。此外, 等离子体催化下液相链反应与水分子团上的离子链反应把四价硫氧化为六价硫也有报道^[8]。氧化与还原路径只有在放电的条件下才存在, 且为并行的路径。但从实验结果与微观反应动力学的计算模拟结果都表明氧化路径是主路径。第 3 条路径为氨与 SO_2 的热化学反应路径:



该反应为一快速反应, 所需的活化能很低。在有水蒸气存在的情况下, 产物经分析除 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 外还有大量的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_5$ 。该路径与氧化/还原路径同时存在, 且不受放电的限制, 在不放电条件下仍能

进行。该热化学反应受温度的影响颇大(见图 3)。由于产物的热稳定性差, 随着温度的升高, SO_2 的去除率线性下降^[3]。

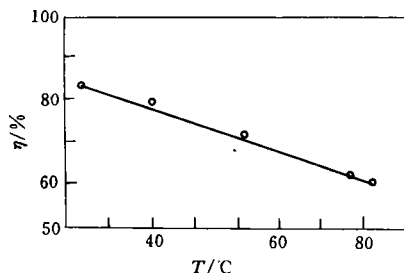


图 3 温度对热化学反应脱硫率的影响
(氨硫比 1:1)

2 重要结论与问题

(1) 加氨后, SO_2 剩余浓度测试必须先在高温下脱氨。 NO_x 在测试前必须去除 SO_2 , 以排除 SO_2 对 NO_x 浓度测定的影响。

(2) SO_2 的氧化反应在气相中存在。能量效率 G 值 $G(\text{SO}_2) \approx 0.9$, 无氨加入的情况下, SO_2 异相氧化可以忽略。那种认为 SO_2 在 H_2SO_4 凝结核(气溶胶)上氧化的观点缺乏实验依据^[5]。

(3) NO 存在及浓度大小并不影响 SO_2 气相氧化脱除。有些文献报道 NO 作添加剂有利于 SO_2 去除, 这一结果值得商榷^[5]。

(4) SO_3 的气相氧化主要受 OH 自由基限制。模拟烟气的实验表明, 增加 H_2O 及 O_2 的含量, 均有利于 SO_2 的脱除^[2]。

(5) SO_2 气相氧化脱除不仅与能量注入多少而且还与能量注入的方式有关。窄脉冲脱硫的能量效率高, 而快窄脉冲波形必须在优化电源与反应器系统等效电气参数的基础上得到。

(6) 对同一注入能量, 增加 SO_2 初始浓度, 可以增加单位能量的 SO_2 脱除量(能量效率高)。

(7) 加氨后, 由放电直接引起的 SO_2 去除只占 10% 左右, SO_2 去除路径主要是在粒子表面与收集器表面上与氨的热化学反应。该路径需要很少的能量。

(8) 温度升高, SO_2 气相氧化的 G 值下降。加氨情况下, 温度升高, SO_2 与 NH_3 的热化学

反应明显减慢, SO_2 脱除率线性下降。

(9) SO_2 的热化学反应对氨计量与温度非常敏感。扩散与碰撞(传质)是热化学反应的控制步骤。

(10) 飞灰具有较强的催化作用。在直流基压与脉冲叠加的供电情况下, 飞灰(4 g/m^3 , $5-10 \text{ }\mu\text{m}$)可使脱硫效率提高 31% ^[7], 此时无氨注入。

(11) 作为产物收集器的布袋也起反应器的作用。一部分 SO_2 在布袋里被去除。

(12) 模拟烟气的组分与真实烟气不同, 真实烟气含 CO_2 $12\%-14\%$, O_2 含量 $6\%-8\%$ 。由于真实烟气的电负性较强, 电晕放电的状态与模拟烟气不同, 如电流脉冲的幅值较小等。对同一注入能量, 真实烟气的脱硫脱硝效果比模拟烟气为差。

总结起来, 影响脱硫量的主要因素包括温度、氨量、烟气组分以及供电情况。

3 工业应用的关键问题

3.1 能耗

等离子体脱硫技术工业化应用的关键在于保证脱除率的基础上, 极大地降低能耗。意大利 ENEL 公司在 Marghera 热电厂 $1000 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 真实烟气的小试结果如下: SO_2 和 NO_x 脱除率分别为 80% 和 $50\%-60\%$, 能量利用率 $12-14 \text{ W}\cdot\text{h}/\text{Nm}^3$, 约占电厂总发电量 5% 左右。而普遍认为 $<3 \text{ W}\cdot\text{h}/\text{Nm}^3$ 的能耗方有应用价值。提高电源的能量效率及通过电源与反应器匹配提高能量转移效率及能量利用率不失为一种有效方法。对不同结构的反应器要求上升时间 $10-100 \text{ ns}$, 幅值 $50-200 \text{ kV}$, 脉宽 $50 \text{ ns}-1 \text{ }\mu\text{s}$ 。但上述方法并不能从根本上解决能耗高的问题。笔者认为有效地利用 NH_3 与 SO_2 的热化学反应以及利用电晕放电氧化性气氛对 SO_2 热化学反应产物 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 进行氧化固定是该法能否大幅度降低能耗的关键。 SO_2 在电晕场中的气相氧化是相当费能量的, 每 100 eV 能量去除 SO_2 的分子个数 $G(\text{SO}_2) \approx 0.9$ 。而 SO_2 与 NH_3 的热化学反应速度极快(半衰期 $<1 \text{ s}$), 在常温下单

独用氨就可达 100% 的脱除率。由于产物 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 与 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_5$ 的热分解, 温度升高反应速率减慢, 70°C 时, SO_2 脱除率仍可达 $60\%-70\%$ 。 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 是强还原剂, 在空气中就可被 O_2 氧化, 但在动力学上较慢(烟气在反应器滞留时间 6 s 左右)。利用电晕场中的氧化粒子进一步氧化 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 该氧化过程比气相氧化 SO_2 容易得多。而 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的热稳定性强(280°C 才大量分解), 这样既抑制了热化学反应的逆反应, 提高了 SO_2 的脱除率, 又保证了化肥的质量。这在笔者的实验与 ENEL 小试结果中得到验证, 见表 1。那就是氨与等离子体协同作用下, SO_2 脱除率大于两者单独作用下 SO_2 脱除率之和, 且产物稳定性强。从 SO_2 脱除的角度讲, 降低温度是有效的, 但考察到如运行在水露点($50^\circ\text{C}-60^\circ\text{C}$)以下会引起腐蚀问题。此外, 温度过低, 会引起热交换器体积增大, 热交换效率低等缺点。故运行温度在 $65^\circ\text{C}-80^\circ\text{C}$ 是合适的。ENEL 在 $1000 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 烟气小试中, 控制温度在 100°C 左右以防止热化学反应产生, 从而造成化肥质量降低(保证产物为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)。笔者认为这一思路值得商榷。此外, 向反应器喷入一定量水雾, 在等离子体催化下诱发液相链反应氧化 HSO_3^- , 以降低能耗^[8]。但这不免有湿法痕迹, 带来腐蚀和废液处理问题。

表 1 氨与等离子体协同作用去除 SO_2 ¹⁾

$E(\text{W}\cdot\text{h}/\text{Nm}^3)$	$\text{NH}_3(10^{-3})$	$T(^{\circ}\text{C})$	$\eta(\%)$
6	0	90	13
0	1	90	55
6	1	90	75
0	1	70	72
6	1	70	90

1) $[\text{SO}_2]_0 = 0.36\%$, 线-板式反应器 板间距 200 mm

3.2 余氨

反应器中未完全反应的氨随烟气排入大气, 会造成二次污染。通过注入过量氨以提高脱硫率的做法会造成更严重的余毒问题。解决余氨问题, 笔者认为主要有 2 条途径: ① 欠量加氨(如氨硫比可取 0.9)及提高脱硫率的办法。温度运

行在在 65℃—80℃时,热化学反应器路径脱硫率<70%,如果依靠放电引起的氧化路径及两者的协同作用再去掉 20%—25%的 SO₂,则余氨量就会很少。②对目前运行的工艺流程作适当修改,即在反应器后加一喷淋装置,喷入 H₂O₂,发生下述反应,SO₂ $\xrightarrow{H_2O_2}$ H₂SO₄ $\xrightarrow{NH_3}$ (NH₄)₂SO₄,这一方面解决了余氨问题,另一方面又提高了脱硫效率。此外,粒子收集器如布袋,也具有一定的脱硫去氨作用。

3.3 SO₂ 去除过程中放电的作用

单独利用热化学反应脱硫存在着余氨及产物热稳定性问题。解决上述问题必须依靠放电引起的等离子体活化反应。目前,几乎所有文献在谈到等离子体脱硫脱硝的原理时,都认为是放电产生的自由基把 SO₂ 氧化为 H₂SO₄,进而形成硫酸雾滴,在氨注入的情况下,转化为 (NH₄)₂SO₄ 细粒气溶胶。这种传统观点并不能真正反应 SO₂ 在反应器中的去除过程。氨与等离子体协同作用脱硫的观点,以及以热化学反应为主,以等离子体活化反应为补充的思路应该受到重视。

3.4 产物收集问题

产物气溶胶在烟气中的含量约为 500—1500 mg/m³,中位径小于 1 μm。由于粒径很细且吸湿性大,产物难于收集。反应器兼具 ESP 功能,具有相当大的收集产物作用,对于微细粒子,收集效率不高,对已经收集的粒子,由于振打等容易形成二次飞扬。因此有必要在反应器之后再设置一产物捕集器。布袋作为产物捕集器,除有捕集产物粒子的作用外,还具有反应器的作用。实验观察到,SO₂ 和 NH₃ 在布袋上可发生热化学反应,这对提高脱除率及减少余氨泄漏无疑是有用的。但布袋时常有产物结块堵塞现象,难于清除。布袋上放上一层硅藻

土等可解决这一问题,但又造成产物不纯问题。其他类型收集器,如砾石床过滤器和湿式电除尘等用于产物收集也有初步结果,如砾石床过滤器虽然增加了风阻(约 10 hPa),但具有较高的收集效率(>95%),容易清除,被清除的产物经筛选后,化肥纯度可达 95% 以上^[9]。

3.5 与电除尘结合的问题

由于除尘与脱硫脱硝都是利用电晕放电,电极结构也类似,似乎有结合的可能性,若采用反应器前加氨工艺而省掉除尘器,则结合不可能。因为产物与飞灰混杂在一起不能回收,经济上不合理。采用后加氨工艺而省掉反应器,除尘器用正脉冲供电,则会造成脱硫率低,余氨泄漏和反应产物正盐的比例低等问题。如果省掉加氨工艺,除尘器采用正脉冲供电而省掉反应器,则也不可。这是因为:①放电直接引起 SO₂ 氧化而生成硫酸雾滴,这一过程能耗太大;②正脉冲供电粒子的荷电性差,同一能耗下除尘效率降低。

参 考 文 献

- 1 刘书海等. 环境科学进展, 1994, 2(5): 75
- 2 Chang Moo Been et al. J. Appl. Phys., 1991, 69(8): 4409
- 3 Gong Wei Ming et al. Proc. 7th Asian Conference on Electrical Discharge, xi'an, 1994: 169
- 4 Dinelli G et al. IEEE Trans Ind Appl., 1990, 26(3): 535
- 5 Matzing H et al. Radiat Phys. Chem., 1993, 42(4): 673
- 6 Civitano L. Int. Symp. Appl. of Isotopes and Radiat in Conservation of the Environment. Karlsruhe, Germany, 1992: 9
- 7 Clements J S et al. IEEE Trans. Ind. Appl., 1989, 25(1): 62
- 8 Baranchicov E I et al. Radiat Phys. Chem., 1992, 40(4): 287
- 9 Paur H R. Sulphur Dioxide and Nitrogen Oxides in Industrial Waste Gases, Emission, Legislation and Abatement. The Netherlands, 1991: 183
- 10 刘书海等. 分析化学, 1995, 23(10): 1162

luted surface water, and the recoveries of p-nitrophenol and 2,4-dinitrophenol were $90 \pm 6\%$ and $86 \pm 5\%$ respectively.

Key words: polyvinylpyrrolidone, modified carbon paste electrode, nitrophenols.

The Content and Evaluation of Lead in Soils and Plants in Both Sides of Roads in Xining Region. Suo Yourui et al. (Northwest Plateau Institute of Biology, Chinese Academy of Sciences, Xining 810001); *Chin. J. Environ. Sci.*, 17(2), 1996, pp. 74–76

The content of heavy metal lead in samples of soils and plants was determined by Atomic Absorption Spectrophotometry. The results are as follows: soils and plants are seriously polluted by lead from tail gas of automobiles. The content of lead is higher than that in clean control place: 2.7–4.1 times in soils; 3.0–4.1 times in branches and leaves of poplar; 3.0–3.7 times in wheat seedlings and 1.5–2.3 times in vegetables. Lead contents in soils, trees and crops usually decreased to local background value level in about 80–100 meters distant from both sides of roads.

Key words: both sides of roads, soil, plant, lead.

Principles of the Eco-Environmental Impact Assessment for Development Construction Projects: A Theory of Eco-Environmental Functions Conservation. Mao Wen'yong (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085); *Chin. J. Environ. Sci.*, 17(2), 1996, pp. 77–81

All types of ecosystem on the Earth constitute the environment on which the sustainable existence and development of human beings rely, that is, the eco-environment. For a sustainable development strategy, more attention should be paid to evaluating the ecological functions of the environment in an environmental impact assessment for a development construction project. As presented in this paper, such an eco-environmental impact assessment should be based on preserving the environmental functions of ecosystems to assess the impacts on the ecological functions of the environment and to identify the measures for compensating the damaged functions. More than 12 indicators of ecological functions of the environment were identified along with the methods for their valuation suggested. It was also indicated at the same time that, in order to assess the impacts on the ecological functions of the environment, the following three concepts must be set up: ① The concept of the value of ecological resources that is different from the concept of traditional economics, land use, deforestation and water resources development were exemplified to describe the difference between both concepts and the distinguishing between the benefits from two different concepts; ② The concept of

integrating quantity with quality. Land and soil, water quantity and water quality, vegetation cover and diversity, etc., were exemplified to describe the correlation of quantity to quality; ③ The concept of the holistic harmonization of ecosystems and the priority assessment of major influencing factors.

Key words: eco-environmental impact assessment, development construction projects, environmental functions.

An Obstacle Analysis and Policy Recommendation for the Implementation of Cleaner Production in Companies. Zhang Tianzhu (Dept. of Environmental Engineering, Tsinghua University Beijing 100084); *Chin. J. Environ. Sci.*, 17(2), 1996, pp. 82–85

This paper systematically analyzes the obstacles encountered in cleaner production process. Under present conditions, the obstacles from awareness, organizational, economic, technical, and knowledge aspects are the main problems. It is a basic guarantee of promoting cleaner production in China to adjust and perfect industrial and environmental policies.

Key words: cleaner production, obstacle, policy.

Discussions on Key Problems of Plasma-Catalysis Flue Gas Desulfurization. Liu Shuhai (Institute of Electrostatics, Dalian University of technology, Dalian 116024); *Chin. J. Environ. Sci.*, 17(2), 1996, pp. 86–89

Three approaches for SO_2 removal were summarized: high energetic electron bombardment induced direct dissociation, oxidation by free radicals generated in corona, and thermo-chemical reaction with ammonia. A new way put forward by the author is discussed here of removing ammonia for SO_2 analysis. The performance of this method for flue gas is compared with that for simulated model gas. The differences resulted from gas composition were stressed. Other factors such as temperature, dose of ammonia, pulsed energization conditions were also discussed which affect the performance the most. Some incorrect conclusions in previously published papers from different authors were examined. Some existing key problems which have to be solved for the commercial application also discussed, including energy consumption, ammonia slip and production collection. Feasibility of combination with ESP was also concerned too. It was concluded that the key problem of this method is how to oxidize ammonia sulfite effectively by utilization of oxidizing environment generated by corona discharge with aims to solve simultaneously both problems of high energy consumption and ammonia slip.

Key words: flue gas desulfurization, plasma catalysis, free radicals, high energetic electron bombardment, thermo-chemical.