温度与湿度对氨为添加剂脉冲放电烟气脱硫的影响*

崔岳峰
(沈阳工业学院化工分院, 沈阳 110045 E-mail: bifenba@pub.ln.cninfo.net)

赵志斌 刘建民
(东北电力科学研究院环保化学研究所, 沈阳 110006)

摘要 对脉冲放电烟气脱硫的实验研究与理论分析表明, SO_2 的脱除主要取决于 NH_3 与 SO_2 热化学反应; 在单位体积烟气注入能量为 0～5W · h/m^3, 脉冲放电使 SO_2 脱除率提高 0%～25%. 脱硫产物的主要组分是 $(NH_2)_2SO_4$, 其含量随着单位体积烟气注入能量的增加而增大. 在单位体积烟气注入能量为 3W · h/m^3, 停留时间小于 10s 工业应用许可的范围内, 烟气脱硫最佳温度为 60℃～65℃, 最佳含水体积分数为 9%～11%.

关键词 脉冲放电, 烟气脱硫, 添加剂, 温度, 湿度.

The Influence of Flue Gas Temperature, Humidity and Reaction Time on SO_2 Removal in Pulse Corona Discharge Process*

Cui Yuefeng
(College of Shenyang Institute of Technology, Shengyang 110045, China E-mail: bifenba@pub.ln.cninfo.net)
Zhao Zhibin Liu Jianmin
(Northeast Electric Power Research Institute, Shenyang 110006, China)

Abstract The removal of SO_2 from flue gas by pulsed corona discharge in presence of ammonia was experimentally investigated. The results show that the SO_2 removal mainly depend on thermal reaction of SO_2 with NH_3 and with enhancement of 0%～25% by pulsed corona discharge in the range of the specific energy 0～5 W · h/Nm^3. The aerosol mass concentration, mainly composed by ammonium sulfate, increases with specific energy dissipated into the reactor. With an initial concentration of 2000～2100ppmv SO_2 and energy consumption of 3W · h/Nm^3, when a stoichiometric amount of ammonia is injected, the removal efficiency of SO_2 and percentage of ammonium sulfates in reaction products are all≥80% at a flue gas temperature of 60 to 65℃ and a water vapour content of 9% to 11% vol.

Keywords pulse corona discharge, desulphurization, additive, temperature, humidity.

氨为添加剂的脉冲放电等离子体活化法烟气脱硫技术是近年来新兴起的干法烟气治理技术. 在常温常压状态, NH_3 与 SO_2 通过热化学反应生成 $(NH_4)_2SO_3$, 而且反应速率也非常快. 但对于燃煤排放的烟气体系, 这种热化学反应就会受到严重的制约. 因为燃煤排放的烟气温度较高, 一般在 100～150℃, 即使经过热交换器冷却, 温度也在 60～80℃以上, 这超出热化学反应生成的 $(NH_4)_2SO_3$ 的分解温度. 要使烟气在反应器中停留时间小于 10s 而达到较高的脱除率是相当困难的. 利用脉冲放电在反应器中产生大量的 O、OH 和 HO_2 等自由基和自由

* 国家自然科学基金资助项目 (Project Supported by National Natural Science Foundation of China)
崔岳峰: 男, 41 岁, 讲师
收稿日期: 1998-08-01

原子活性物种, 把 SO_2 氧化成 SO_3, 在有 H_2O 和 NH_3 存在的条件下生成稳定的 $(NH_4)_2SO_4$ 气溶胶产物($(NH_4)_2SO_4$ 的分解温度是 140℃左右), 是保证和提高烟气脱硫的一个有效途径.

由于真实烟气较稳定, 气体组分的多元性和反应机理复杂, 目前在理论上还无法确切描述在脉冲放电条件下这些气溶胶形成的微观机理; 但通过大量的宏观实验可以肯定和解释气溶胶形成过程中的某些现象, 为脉冲放电烟气脱硫实际应用提供理论依据.

1　实验装置与测试方法

实验装置如图 1 所示. 反应器为带均流板的内径 56mm 不锈钢圆筒, 电晕线为 4×4mm 星形线, 放电长度为 1200mm. 脉冲电源由直流高压电源、脉冲电容和旋转火花隙等组成. 脉冲放电的电压和电流分别用日本 Iwatsu Electric 公司产 Hv-p60 型高压探头和 Sony 公司产 A6303、Am5035 型电流探头采样, 由美国惠普公司生产 HP5403 数字示波器显示并计算单个脉冲放电的电晕功率. 脉冲电压上升前沿为 20～50ns、频率为 20～50Hz、峰值为 40～50kV. 反应器的烟气流量由转子流量计控制在 2Nm^3/h, 使烟气在反应器中停留时间小于 6s. 在测试中首先对反应器器壁和烟气加温并由热电偶控制使烟气温度保持在实验所需范围. 烟气增湿用 HL-2 型恒流泵控制往加热管内注水, 水在加热管内迅速汽化流进反应器. 烟气中的水含量由 RSY-20 型数字温湿仪测试烟气的相对湿度, 并换算成烟气水含量的体积分数.

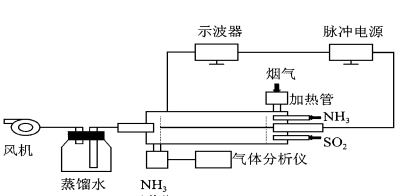

图 1　实验装置

测试开始时首先加入含量为 3.9% 的标准 SO_2 气体, 采样气体经磷酸溶液洗涤后由日本 Shimadzu 公司生产 IRA-107 光化学分析仪连续监测. 待 SO_2 浓度稳定在 2000～2100ml/m^3, 开始脉冲放电并利用 9203B 氨质量流量计以化学计量比 1∶1 加氨. 稳定后的 SO_2 浓度与初始浓度的差额可算出烟气脱硫率.

反应器内壁和电晕线收集下的产物用蒸馏水洗涤 3～5 次, 并用容量瓶将洗液制成分析液. 从容量瓶中量取 10ml 洗液于锥型瓶中, 再加入适当的碘氧化 SO_3^{2-}, 并用 $Na_2S_2O_3$ 标准溶液滴定过量的碘, 测得收集产物中 SO_3^{2-} 的含量; 再加入 10ml 的甲醛溶液与 NH_4^+ 发生氧化还原反应生成酸, 用标准 NaOH 溶液滴定成中性测得洗液中的总氨量. 通过计算可分别得到产物中 $(NH_4)_2SO_4$ 和 $(NH_4)_2SO_3$ 的含量.

气相中未被收集下来的产物在实验中连续溶解在蒸馏水瓶中, 实验完毕后将溶解液体制成标准容量的分析液, 用钡盐沉淀法测得溶液中 SO_4^{2-} 的含量以确定气相产物中 $(NH_4)_2SO_4$ 的含量. 以 SO_2 脱除量为物料衡算总量(忽略 SO_2 在脉冲放电中的分解量), 通过物料衡算, 可确定脉冲放电形成气溶胶产物中 $(NH_4)_2SO_4$ 和 $(NH_4)_2SO_3$ 的含量.

2　实验结果与讨论

在气相环境中 NH_3 与 SO_2 热化学反应生成固体盐, 主要成分是 $(NH_4)_2SO_3$, 而 $(NH_4)_2SO_4$ 和 $(NH_4)_2S_2O_3$ 含量极少. 利用脉冲放电使 $(NH_4)_2SO_3$ 向 $(NH_4)_2SO_4$ 转化是稳定和收集产物、提高脱硫效率的有效办法.

在烟气温度为 60～65℃, 气体组分含量分别为 70% N_2、10% CO_2、8.8% O_2 和 2000～2100ml/m^3 SO_2 的条件下, 脉冲放电对烟气脱硫的作用如图 2 和图 3 所示. 烟气脱硫产物中 $(NH_4)_2SO_4$ 的含量和脱硫效率随着单位体积烟气注入能量的增加而增大. 在工业应用可承受的能耗下, 即单位烟气注入能量为 3W·h/m^3 的情况下(相当于机组发电量的 1% 左右), 产物中 $(NH_4)_2SO_4$ 含量和烟气脱硫效率都大于 80%. 脉冲放电对烟气脱硫产物中 $(NH_4)_2SO_3$ 向 $(NH_4)_2SO_4$ 转化及提高脱硫效

率的作用有 2 个途径.

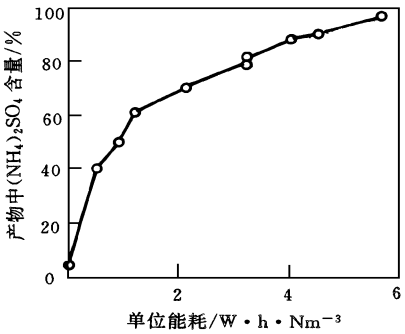

图 2 单位体积烟气注入能量对产物中硫酸铵含量的影响

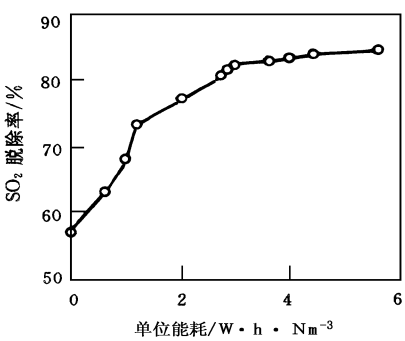

图 3 单位体积烟气注入能量对 SO_2 脱除率的影响

(1) 先氧化后成盐 在反应器电晕场中产生 5～20eV 的高能电子, 这些高能电子与烟气分子碰撞裂解分子而产生大量的 O、OH 和 HO_2 等自由基. 自由基与 SO_2 通过下列反应把 SO_2 氧化成 SO_3, SO_3 与 H_2O 反应而形成 H_2SO_4:

$$SO_2 + O \xrightarrow{M} SO_3$$

$$k = 4.0\times10^{-32}\exp(-1000/T)\ cm^3\cdot s^{-1} \quad (1)$$

$$SO_2 + HO \xrightarrow{M} HSO_3$$

$$k = 5.0\times10^{-31}\exp(300/T)\ cm^3\cdot s^{-1} \quad (2)$$

$$HSO_3 + O_2 \longrightarrow O_3 + HO_2$$

$$k = 4.4\times10^{-13}\ cm^3\cdot s^{-1} \quad (3)$$

$$SO_2 + HO_2 \longrightarrow SO_3 + OH$$

$$k = 2.25\times10^{-16}(300/T)\ cm^3\cdot s^{-1} \quad (4)$$

$$SO_3 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4$$

$$k = 2.25\times10^{-12}\ cm^3\cdot s^{-1} \quad (5)$$

由于 H_2SO_4 的饱和蒸气压很低, 因此, H_2SO_4 分子很快结核形成酸雾, NH_3 分子向雾滴表面扩散传递并发生异相反应而形成 $(NH_4)_2SO_4$ 气溶胶.

(2) 先成盐后氧化 NH_3 与 SO_2 热化学反应首先生成中间化合物 $NH_3\cdot SO_2$, 并进一步与 NH_3 反应生成 $(NH_3)_2\cdot SO_2$ 固体:

$$NH_3(g) + SO_2(g) \longrightarrow NH_3\cdot SO_2(g) \quad (6)$$

$$NH_3\cdot SO_2(g) + NH_3(g) \longrightarrow (NH_3)_2\cdot SO_2(s) \quad (7)$$

在通常情况下:

$$(NH_3)_2\cdot SO_2(s) + H_2O \longrightarrow (NH_4)_2SO_3(s) \quad (8)$$

由于在放电过程中产生大量的自由基 O 和 O_3 使 $(NH_4)_2SO_3$ 氧化成 $NH_4SO_3NH_2$:

$$(NH_4)_2SO_3(s) + O \longrightarrow NH_4SO_3NH_2(s) \quad (9)$$

$$(NH_4)_2SO_3(s) + O_3 \longrightarrow NH_4SO_3NH_2(s) + O_2(g) \quad (10)$$

$$NH_4SO_3NH_2(s) + H_2O \longrightarrow (NH_4)_2SO_4(s) \quad (11)$$

为了确定烟气脱硫的最佳条件, 分别对烟气温度与含水量对脱硫的影响进行了实验, 结果如图 4 和图 5 所示. 从图 4 可以看出, 在单位体积烟气注入能量为 3W·h/m^3 的条件下, 烟气温度升高, 产物中 $(NH_4)_2SO_4$ 的含量增多, 烟气的脱硫率降低. 这说明升高烟气温度一方面使产物中 $(NH_4)_2SO_3$ 的分解量增多, $(NH_4)_2SO_4$ 的含量相对增大; 另一方面使气相中 H_2SO_4 的饱和蒸气压增大而降低了“酸雾”生成量, 促使异相反应生成的 $(NH_4)_2SO_4$ 减少. 这2方面的协同作用使烟气脱硫率降低, 产

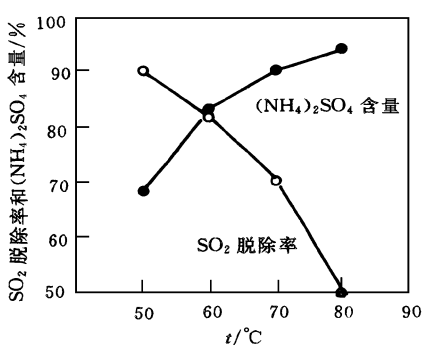

图 4 温度对 SO_2 脱除率和产物中硫酸铵含量的影响

物中$(NH_4)_2SO_4$的含量增大. 要保证烟气脱硫率和产物中$(NH_4)_2SO_4$的含量都大于80%, 烟气的最佳温度范围是60～65℃. 从图5可看出烟气含水量增加使烟气脱硫率提高, 产物中$(NH_4)_2SO_3$含量增大. 这主要是由于增加烟气含水量一方面促使反应(8)的反应几率提高, 使产物中$(NH_4)_2SO_3$的含量增大; 另一方面由于水的电负性强, 在电晕场中吸附了大量的电子和电子能量使在反应器中自由基O、OH和HO_2等生成量相对减少, 降低了$(NH_4)_2SO_4$的生成量. 要保证烟气脱硫率和产物中$(NH_4)_2SO_4$的含量都大于80%, 烟气含水量的最佳范围应在9%～11%(图5).

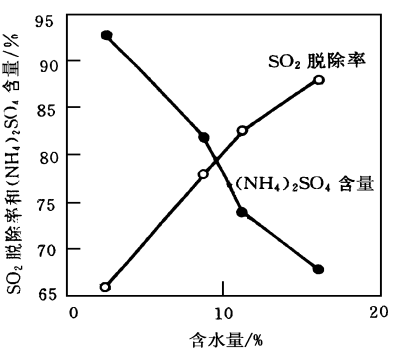

图5　含水量对SO_2脱除率和产物中硫酸铵含量的影响

3　结论

以氨为添加剂的脉冲放电烟气脱硫是以先氧化后成盐和先成盐后氧化2个并存协同作用机理为主. 脉冲放电不仅提高了烟气脱硫效率(0%～25%), 而且促进了NH_3与SO_2热化学反应产物$(NH_4)_2SO_3$向$(NH_4)_2SO_4$转化, 提高了反应产物的稳定性.

实验证明在工业应用可承受的能耗和设备投资许可的范围内, 保证单位体积烟气注入能量为3W·h/m^3, 脱硫率和产物中$(NH_4)_2SO_4$的含量都大于80%, 烟气脱硫的最佳温度为60～65℃, 最佳含水量为9%～11%.

参　考　文　献

1　Mating H. Chemical kinetics of flue gas cleaning by irradiation with electrons· Advances in Chemical Physical· Vol. LXXX, John Wiley and Sons, Inc., 1991

2　Jordan S, Paur H R Cherdron W. Physical and chemical properties of the aerosol produced by the electron beam dry scrubbing of flue gas. J. Aerosol Sci., 1986, **17**(4): 669～676

3　Paur H R, Jordan S, Baumann W and Cherdron. The influence of flue gas humidity and reaction time on the aerosol formation process in the electron beam dry scrubbing process. 2nd Int. Conf., Berlin: 1986, 1024～1027

4　Dinell G, Civitano L and Rea M· Industrial experiments on pulse corona simultaneous removal of NO_x and SO_2 from flue gas. IEEE Trans, Appl., 1990, **26**(3): 535～540

·环境信息·

中国水污染治理设备现状简介

目前我国的大多数污水处理设备均为非标准产品设备, 只有少数产品及设备列入了厂标、部标和国标。如投药消毒设备、机械搅拌澄清池搅拌机、沉淀池、刮泥机以及螺旋泵等。总体上看, 目前我国的水污染治理设备的主要产品是物理、化学和物化等相分离方法的各类分离设备, 气化还原方法的氧化消毒装置、供氧曝气生物法处理装置3大类产品。我国产品的相分离设备多数采用的仍是一般性分离技术, 多属于初级产品, 如沉淀、澄清、上浮、气浮、过滤等普通设备. 而膜分离技术、离心分离技术的产品则开展应用较少; 氧化设备主要是一般的化学氧化消毒设备, 而强氧化产品生产较少; 生物法处理装置主要是生物膜和活性污泥处理装置, 新型厌氧技术和高新生物技术采用的较少。另外, 许多产品出自乡镇企业, 品种、规格、技术性能和使用能性上往往也难以满足实际要求。近几年也出现了有一定水平的新设备, 如移动冲洗罩, 自闭式水锤水消除器, 差动式格栅防污机, 液压移动式格栅除污机、螺旋泵等。

从水污染的治理设备总体技术水平看, 我国水处理设备的膜技术, 制取高纯水技术及静电水处理技术等都已达到或接近国际水平, 污水处理与回用技术与国际上的差距已经缩小, 只是工程化应用还较滞后, 一些应用高新技术的处理设备正在研制开发之中。

北京市环境保护科学研究院　宋秀杰供稿