

# 活性粒子注入烟气同时脱硫脱硝实验

潘巧媛, 白敏葑, 王永伟, 刘妮娜

大连海事大学环境工程研究所, 辽宁大连 116026

**摘要** 采用强电场电离放电技术制取高浓度活性粒子和引发剂, 并注入烟气中氧化脱硫脱硝, 副产物为硫酸和硝酸, 整个过程无催化剂和吸收剂, 实现了干法同时脱硫脱硝, 并研究了活性粒子注入量、气体温度和气体含水量对同时脱硫脱硝的影响。结果表明, 活性粒子注入量是影响脱硫脱硝效率的决定因素,  $\text{NO}_x$  优先  $\text{SO}_2$  脱除, 该方法脱硝率可达 100%, 脱硫率高于 60%。温度是影响同时脱硫脱硝效率的另一个主要因素, 烟气温度的增高不利于  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_x$  的脱除。水在羟基自由基形成以及脱硫脱硝过程中起着重要作用, 适当增大含水量, 可促进  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$  脱除。

**关键词** 活性粒子注入; 羟基自由基; 烟气同时脱硫脱硝; 影响因素

中图分类号 X701.3

文献标识码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2011.10.004

## Removal of $\text{SO}_2$ and $\text{NO}_x$ at the Same Time by Radical Injection

PAN Qiaoyuan, BAI Mindi, WANG Yongwei, LIU Nina

Environmental Engineering Institute, Dalian Maritime University, Dalian 116026, Liaoning Province, China

**Abstract** Using the technique of strong electric field ionization discharge,  $\text{O}_2$  are ionized, decomposed, and introduced into high activity radicals and  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  is turned into the initiator.  $\text{SO}_2$  and  $\text{NO}_x$  are oxidized into the droplets of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and  $\text{HNO}_3$  by radicals and the initiator is injected into the reaction chamber with no absorbent and catalyst. It is shown that the mole concentration ratio of oxygen radical to  $\text{SO}_2$  and  $\text{NO}_x$  is the decisive factor.  $\text{NO}_x$  is removed firstly, and  $\text{SO}_2$  starts to be removed when the removal rate of  $\text{NO}_x$  reaches an optimal value, with  $n$  being 2—3. The temperature is a main influencing factor for  $\text{SO}_2$  and  $\text{NO}_x$  removal, a lower temperature is better.  $\text{H}_2\text{O}$  plays an important role in forming hydroxyl radical and improving the removal process of  $\text{SO}_2$  and  $\text{NO}_x$ .

**Keywords** radicals injection;  $\cdot\text{OH}$ ; simultaneous removal of  $\text{SO}_2$  and  $\text{NO}_x$ ; influencing factor

### 0 引言

$\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_x$  排放是引发酸雨和光化学烟雾的主要原因。在最近 20 年中, 烟气脱硫脱硝一体化技术发展迅速<sup>[1]</sup>, 按脱除机制不同可分为两大类: 联合脱硫脱硝 (combined  $\text{SO}_2/\text{NO}_x$  removal) 技术和同时脱硫脱硝 (simultaneous  $\text{SO}_2/\text{NO}_x$  Removal) 技术。据美国电力研究所 (EPRI) 统计, 烟气脱硫脱硝一体化技术至少有 60 种, 然而大部分尚处于中间试验或实验室研究阶段, 工业化应用程度较低。相比于联合脱硫脱硝技术, 由于同时脱硫脱硝技术可以在同一套系统内实现脱硫与脱硝, 具有系统精简, 占地面积小, 设备投资与运行维护费用较低等优点, 已成为大气污染控制领域中前沿的研究方向。电子束辐照技术<sup>[2]</sup>是少数已经工业化应用的干法同时脱硫脱硝技术, 其原理是采用电子辐射产生羟基自由基 ( $\cdot\text{OH}$ ) 等活性粒子氧化脱硫脱硝, 虽然其脱硫脱硝效果显著, 但也存在一些

不足之处, 如高压电源、电子加速器及真空系统设备庞大, 一次成本高, 且设备可靠性较低等<sup>[3]</sup>。为解决电子束技术存在的问题, 白敏冬等<sup>[4]</sup>、吴晓东等<sup>[5]</sup>拟用强电场电离放电等离子体源替代电子加速器, 将烟气中的氧气和水转化为  $\cdot\text{OH}$  等活性粒子进行烟气脱硫脱硝, 实验结果表明, 脱硫脱硝率接近或达到了 100%, 然而强电场电离等离子体源为窄间隙结构, 烟气处理量较小 (低于  $10\text{m}^3/\text{h}$ ), 工程化难度较大, 通常烟气中水含量较高, 又存在水造成等离子体源寿命短等问题。白敏冬等<sup>[6-7]</sup>还将强电离放电技术成功的应用在水处理领域, 将高浓度羟基溶液以药剂的形式注入水中进行处理, 这一研究成果表明, 在烟气脱硫脱硝方面, 可将强电离放电技术产生小流量高浓度的活性粒子注入烟道以氧化脱除大流量烟气中的微量  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$ , 这样既可以提高能量利用率, 又解决了传统等离子体技术存在的问题<sup>[8-9]</sup>。

收稿日期: 2010-10-13; 修回日期: 2011-03-04

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (863 计划) 项目 (2008AA062317); 中华环保基金会项目 (CEPF200812313)

作者简介: 潘巧媛, 博士研究生, 研究方向为环境污染修复与治理, 电子信箱: panqiaoyuan@163.com

本文主要研究了活性粒子注入烟气中同时脱硫脱硝技术中活性粒子注入量、烟气温度和水含量对脱硫脱硝的影响,并对其副产物进行分析。

## 1 实验方法

### 1.1 活性粒子注入烟气中同时脱硫脱硝实验方案

活性粒子注入烟气中同时脱硫脱硝的实验方案如图 1 所示,以 O<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O(气态)为原料,采用强电游离放电等离子体源制备高浓度的氧活性粒子(O<sub>3</sub>、O<sub>2</sub><sup>+</sup>、O<sub>2</sub><sup>-</sup>、O·等)和羟基引发剂(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/HO<sub>2</sub>·),并注入模拟烟气中转化形成·OH,将 SO<sub>2</sub> 和 NO<sub>x</sub> 氧化为硫酸和硝酸,从而实现烟气同时脱硫脱硝。

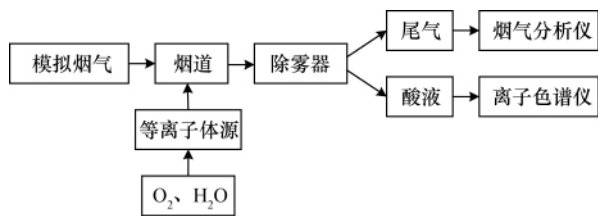


图 1 活性粒子注入烟气脱硫脱硝方案图  
Fig. 1 Principle schematic diagram of SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> removal by radical injection

### 1.2 ·OH 的形成机制分析

氧活性粒子产生器的折合电场强度控制在 250Td, 电子平均能量达到 7eV<sup>[9]</sup>, 反应模式以氧离解为主, 电离反应次之, 产生的氧活性粒子主要有 O<sub>3</sub>、O<sub>2</sub><sup>+</sup>、O<sub>2</sub><sup>-</sup>、O·等<sup>[10]</sup>。羟基引发剂产生器中的折合电场强度控制在 380Td, 电子平均能量达到 9eV<sup>[10]</sup>, 反应模式是以 H<sub>2</sub>O、O<sub>2</sub> 电离反应为主, 放电通道中形成的·OH 发生复合反应是形成羟基引发剂 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/HO<sub>2</sub>·的最主要途径, 羟基引发剂产生器除了产生引发剂外还会产生 O<sub>3</sub>、O<sub>2</sub><sup>+</sup>、O<sub>2</sub><sup>-</sup>、H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>等活性粒子。氧活性粒子转化为·OH 主要有 3 种途径: O<sub>3</sub> 分解转化、正离子转化和负离子转化, 如图 2 所示。

由于氧活性粒子中 O<sub>3</sub> 含量最大, 可以认为 O<sub>3</sub> 分解转化是·OH 产生的主要途径, 气相中的 O<sub>3</sub> 分解反应如表 1 所示, 各基元反应动力学参数取自美国标准研究所 (National Institute of Standards and Technology, NIST) 数据库, 在羟基引发剂 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/HO<sub>2</sub>·的促进作用下, 编号 3, 4, 10 反应的速率常数远高于编号 5 的反应。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/HO<sub>2</sub>·促进了·OH 转化, 并形成了链式反应。O<sub>2</sub><sup>+</sup> 和 H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>也参与了·OH 的转化, 其中水合离子 (O<sup>+</sup>, H<sub>2</sub>O) 是由 O<sub>2</sub><sup>+</sup> 和 H<sub>2</sub>O 复合生成的寿命较长的离子, 它能够有效地形成·OH, H<sub>2</sub>O 在离子转化·OH 中起了重要作用。·O<sub>2</sub><sup>-</sup> 转化是形成·OH 的另一个途径, 在形成·OH 的过程中存在一个循环, 由于负离子浓度相对较低, 对于·OH 的形成贡献较小。

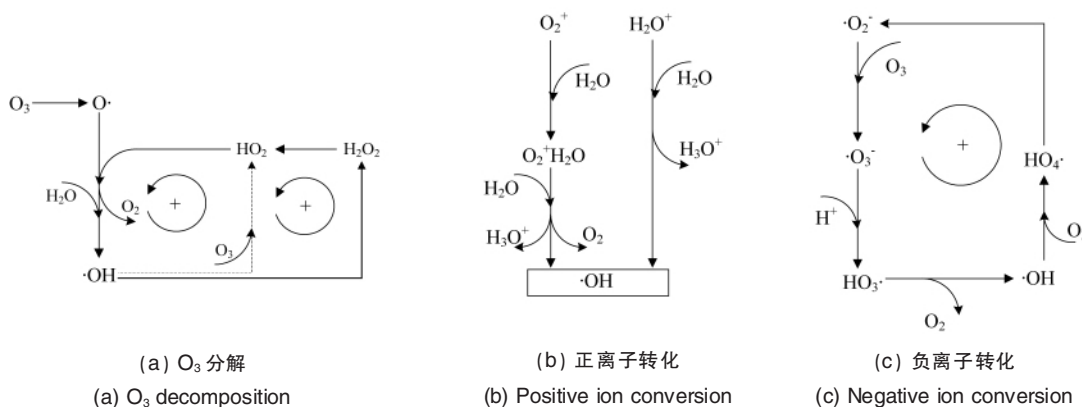
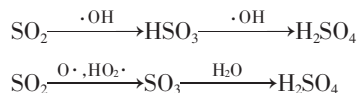


图 2 ·OH 的形成机制  
Fig. 2 Hydroxyl radical transformed by oxygen radicals

### 1.3 SO<sub>2</sub> 和 NO<sub>x</sub> 脱除机制分析

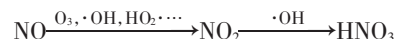
SO<sub>2</sub> 和 NO<sub>x</sub> 的脱除过程中可能发生的基元反应以及对应的反应速率常数如表 2 所示, 各基元反应动力学参数取自 NIST 数据库。

由于本实验气体中的含水量均低于饱和蒸汽压, 所以水主要以气态形式存在。在 pH 值低于 6 时, SO<sub>2</sub> 转化取决于气相氧化阶段<sup>[2]</sup>。SO<sub>2</sub> 的气相氧化脱除的过程可总结为



在排放的 NO<sub>x</sub> 中, NO 占了 95% 以上, 其余是 NO<sub>2</sub> 和少量

氮的其他氧化物, 由于 N<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 的形态较多, NO<sub>x</sub> 的去除机制更为复杂, 自由基反应仍为 NO<sub>x</sub> 去除的主要反应途径。能够有效氧化 NO 的活性粒子主要有 O·、O<sub>3</sub>、·OH、HO<sub>2</sub>·、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 等, NO<sub>x</sub> 脱除可以认为是



## 2 实验装置

活性粒子注入烟气中脱硫脱硝的实验流程如图 3 所示。将 SO<sub>2</sub>、NO、N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub> 以及干燥空气加入配气装置 1 混合成实验气体, 经温湿度调控器 2 调节至目标温度和湿度后进入烟道

表 1 气相中 O<sub>3</sub> 分解反应

Table 1 Reactions of ozone decomposition in gas phase

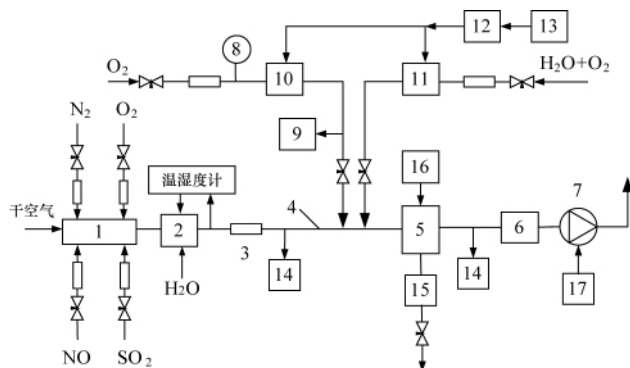
编号	反应阶段	反应式	反应常数/(cm <sup>3</sup> ·molecules <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> )
1	链引发	O <sub>3</sub> →O <sub>2</sub> +O·	2.27×10 <sup>-24</sup>
2		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +O <sub>2</sub> →2HO <sub>2</sub> ·	1.0×10 <sup>-39</sup>
3		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +O·→HO <sub>2</sub> ·+·OH	1.78×10 <sup>-15</sup>
4		O·+HO <sub>2</sub> ·→·OH+O <sub>2</sub>	5.7×10 <sup>-11</sup>
5		O·+H <sub>2</sub> O→2·OH	8.48×10 <sup>-31</sup>
6	链增长	·OH+·OH→H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	6.5×10 <sup>-25</sup>
7		·OH+O <sub>3</sub> →HO <sub>2</sub> ·+O <sub>2</sub>	5.4×10 <sup>-14</sup>
8		HO <sub>2</sub> ·+H <sub>2</sub> O→·OH+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	6.04×10 <sup>-35</sup>
9		·OH+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> →H <sub>2</sub> O+HO <sub>2</sub> ·	1.1×10 <sup>-12</sup>
10		HO <sub>2</sub> ·+O <sub>3</sub> →·OH+2O <sub>2</sub>	2.05×10 <sup>-15</sup>
11		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +O <sub>3</sub> →H <sub>2</sub> O+2O <sub>2</sub>	4.0×10 <sup>-20</sup>
12	链终止	O·+O·→O <sub>2</sub>	9.2×10 <sup>-34</sup>
13		O·+O <sub>3</sub> →2O <sub>2</sub>	8.34×10 <sup>-15</sup>
14		HO <sub>2</sub> ·+·OH→H <sub>2</sub> O+O <sub>2</sub>	1.1×10 <sup>-10</sup>

表 2 自由基反应及反应常数

Table 2 Neutral reactions and their rate constants

编号	反应式	反应常数/(cm <sup>3</sup> ·molecules <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> )
15	H <sub>2</sub> O+·OH+SO <sub>2</sub> →H <sub>2</sub> O+HSO <sub>3</sub>	1.0×10 <sup>-13</sup>
16	HSO <sub>3</sub> ·+·OH→H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.0×10 <sup>-13</sup>
17	HSO <sub>3</sub> ·+O <sub>2</sub> →HO <sub>2</sub> ·+SO <sub>3</sub>	5.06×10 <sup>-13</sup>
18	SO <sub>2</sub> +O <sub>3</sub> →SO <sub>3</sub> +O <sub>2</sub>	2.21×10 <sup>-22</sup>
19	SO <sub>2</sub> +HO <sub>2</sub> ·→SO <sub>3</sub> +·OH	8.7×10 <sup>-16</sup>
20	SO <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O→H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	9.1×10 <sup>-13</sup>
21	SO <sub>2</sub> +O·→SO <sub>3</sub>	1.35×10 <sup>-33</sup>
22	SO <sub>2</sub> +·OH→HSO <sub>3</sub> ·	1.4×10 <sup>-31</sup>
23	NO+O <sub>3</sub> →NO <sub>2</sub> +O <sub>2</sub>	1.96×10 <sup>-14</sup>
24	HO <sub>2</sub> ·+NO→·OH+NO <sub>2</sub>	8.85×10 <sup>-12</sup>
25	HO <sub>2</sub> ·+NO→HNO <sub>3</sub>	6.07×10 <sup>-11</sup>
26	NO+HO <sub>2</sub> ·+H <sub>2</sub> O→HNO <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O	1.6×10 <sup>-14</sup>
27	NO <sub>2</sub> +·OH→HNO <sub>3</sub>	4.1×10 <sup>-11</sup>
28	NO <sub>2</sub> +O <sub>3</sub> →O <sub>2</sub> +NO <sub>3</sub>	3.72×10 <sup>-17</sup>
29	HNO <sub>2</sub> +·OH→NO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O	5.95×10 <sup>-12</sup>
30	HO <sub>2</sub> ·+NO <sub>2</sub> →O <sub>2</sub> +HNO <sub>2</sub>	3.01×10 <sup>-15</sup>
31	NO+NO <sub>3</sub> →NO <sub>2</sub> +NO <sub>2</sub>	2.6×10 <sup>-11</sup>
32	NO <sub>2</sub> +NO <sub>3</sub> →O <sub>2</sub> +NO+NO <sub>2</sub>	8.65×10 <sup>-16</sup>
33	NO <sub>2</sub> +HNO→HNO <sub>2</sub> +NO	3.57×10 <sup>-14</sup>
34	HNO <sub>2</sub> +O·→·OH+NO <sub>2</sub>	9.12×10 <sup>-16</sup>
35	HNO <sub>3</sub> +NO→HNO <sub>2</sub> +NO <sub>2</sub>	1.5×10 <sup>-20</sup>
36	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +NO→H <sub>2</sub> O+NO <sub>2</sub>	7.01×10 <sup>-20</sup>
37	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +NO→·OH+HNO <sub>2</sub>	5.2×10 <sup>-20</sup>
38	HNO <sub>2</sub> +O <sub>3</sub> →HNO <sub>3</sub> +O <sub>2</sub>	7.34×10 <sup>-22</sup>
39	H <sub>2</sub> O+·OH+NO <sub>2</sub> →H <sub>2</sub> O+HNO <sub>3</sub>	3.3×10 <sup>-30</sup>
40	·OH+NO→HNO <sub>2</sub>	6.88×10 <sup>-31</sup>
41	H <sub>2</sub> O+·OH+NO→H <sub>2</sub> O+HNO <sub>2</sub>	7.4×10 <sup>-31</sup>
42	NO+O·→NO <sub>2</sub>	7.47×10 <sup>-32</sup>
43	NO+O·+H <sub>2</sub> O→NO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O	9.8×10 <sup>-32</sup>
44	NO <sub>2</sub> +O·→NO <sub>3</sub>	8.9×10 <sup>-32</sup>

4. 氧活性粒子产生器 10 输出的氧活性粒子与引发剂产生器 11 输出的羟基引发剂一并注入烟道中部分生成·OH。烟气中的 SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub> 被·OH 等活性粒子氧化脱除生成酸雾,再通过电除酸雾回收器 5 捕集回收成酸液。实验尾气经由处理器 6 处理成无害气体,并由 CF 型引风机 7 引风排放。



1—配气装置;2—温湿度调控器;3—流量计;4—烟道;  
5—除雾器;6—尾气处理器;7—引风机;8—压力计;  
9—氧活性粒子浓度检测;10—氧活性粒子产生器;  
11—引发剂产生器;12—高频高压电源;13—逆变器;  
14—烟气分析仪;15—储酸槽;16—直流高压电源;17—调频器

图 3 活性粒子注入烟气中同时脱硫脱硝的实验系统流程图

Fig. 3 Schematic diagram for the removal of SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> using radical injection

氧活性粒子和羟基引发剂的产生器采用 Sag137 型强电场电离放电等离子体源,结构如图 4 所示,为窄间隙双放电通道平板式介质阻挡等离子体发生器,尺寸为 0.24m×0.21m×0.08m,电介质为 0.2mm 厚的 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(临界击穿电场强度为 250kV/cm),输入电压 0—220V,功率 0—500W,频率 5kHz,采用高频高压电源供电,电压为 AC 220V±15%,输出功率为 0—500W,工作频率为 5kHz。氧活性粒子产生器的放电间隙为 0.47mm,输入氧气流量 0.5L/min,产生的臭氧质量浓度为 0—300g/m<sup>3</sup>,正离子的数密度为 0—6×10<sup>16</sup>m<sup>-3</sup>,负离子的数密度为 0—4×10<sup>16</sup>m<sup>-3</sup>。羟基引发剂产生器的放电间隙为 0.25mm,

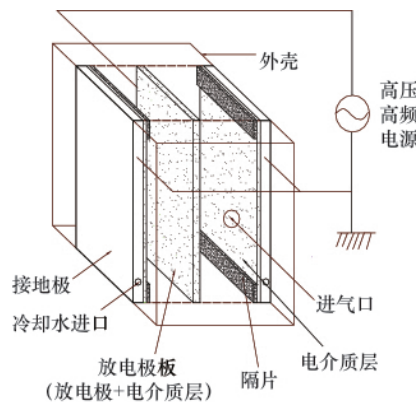


图 4 等离子体源结构图

Fig. 4 Structure of plasma generator

输入混合气 0.5L/min[气态水(5%) and 氧气(95%)], 产生臭氧和过氧化氢的质量浓度分别为 0—50g/m<sup>3</sup>、0—10g/m<sup>3</sup>。电除酸雾器是由钛钢制成的线管式电晕放电反应器, 电晕极为星形, 静电电场强度为 14kV/cm, 输入功率为 10W, 酸雾回收率为 60%—95%。

由于测试方法及仪器限制, 本文仅对等离子体源出口处 O<sub>3</sub>、正离子和负离子浓度进行在线检测, 采用小球式离子浓度测试仪<sup>[2]</sup>测试离子浓度, 采用 BMT964 型检测仪测试 O<sub>3</sub> 浓度, 并根据检测结果粗略计算活性粒子注入量。采用 Photon 型烟气分析仪在线检测烟气中 SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>、O<sub>2</sub> 浓度以及温度、压差、流速等参量。采用 ICS-1500 型离子色谱仪(美国戴安公司生产) 定性定量分析酸液成分: 色谱柱为 Dionex IonPacAS19(4mm×250mm)(带 IonPacAG19 保护柱); 流动相为 KOH 梯度, 由 EG 自动淋洗液发生器自动产生; ASRS-300 4mm 阴离子抑制器, 外加水抑制模式, 抑制电流 100mA; 电导检测器, 检测池温度 30℃; 流速 1.00mL/min; 柱温 30℃; 定量环 200μL。

### 3 实验结果与讨论

#### 3.1 活性粒子注入量的影响

实验气体流量为 1.2m<sup>3</sup>/h, 其中 O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、NO<sub>x</sub>、SO<sub>2</sub> 体积分数 *C* 分别为 12%、3.4%、4.5×10<sup>-4</sup>、8×10<sup>-4</sup>, 其余为 N<sub>2</sub>。气体温度控制在 80℃条件下, 氧活性粒子与污染物物质的量比 *n* 与脱除率关系曲线如图 5 所示。

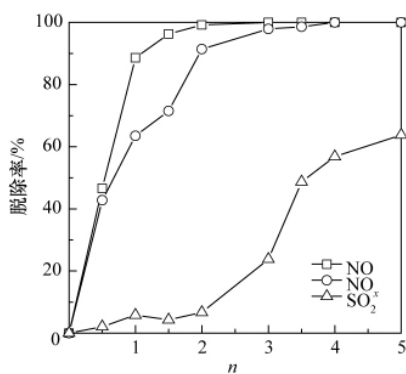


图 5 氧活性粒子与污染物物质的量比对脱除率的影响

Fig. 5 Effect of the mole concentration ratio of oxygen radical to SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> on conversion efficiencies of SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub>

从图中可以看出, NO、NO<sub>x</sub>、SO<sub>2</sub> 的脱除率均随着 *n* 的增大而增大。当 *n* 从 0 增至 2 时, NO 和 NO<sub>x</sub> 的脱除率分别增加到 99.2% 和 91.4%, 而 SO<sub>2</sub> 的脱除率增幅较小, 仅增加了 6.7%; 当 *n* 继续增大, NO 和 NO<sub>x</sub> 的脱除率接近最大值时, SO<sub>2</sub> 的脱除率开始明显上升; 当 *n* 为 5 时, SO<sub>2</sub> 的脱除率为 63.8%。

如表 2 所示, 大多数活性粒子(如 O·、O<sub>3</sub>·、·OH、HO<sub>2</sub>·、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 等) 均能氧化 NO<sub>x</sub>, 并且具有较高的速率常数, 如 O<sub>3</sub>·、HO<sub>2</sub>·、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 等氧化 NO 为 NO<sub>2</sub> 对应的反应速率常数数量级分

别为 10<sup>-14</sup>、10<sup>-12</sup>、10<sup>-20</sup> (反应 23、24 和 36), ·OH、HO<sub>2</sub>· 氧化 NO<sub>x</sub> 形成 HNO<sub>3</sub> 的反应速率常数的数量级高达 10<sup>-11</sup> (反应 25 和 27); 而 SO<sub>2</sub> 转化形成 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的基元反应中具有最高反应速率常数数量级仅为 10<sup>-13</sup> (反应 15 至 22)。由此可得, 氧活性粒子注入量是影响脱除率和脱硝率的最重要因素之一, NO<sub>x</sub> 较 SO<sub>2</sub> 更易于脱除, 并且活性粒子优先脱除 NO<sub>x</sub>, 该分析与实验结果相符。

#### 3.2 温度的影响

实验气体流量为 1.2m<sup>3</sup>/h, 其中 O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、NO<sub>x</sub>、SO<sub>2</sub> 体积分数 *C* 分别为 12%、3.4%、4.5×10<sup>-4</sup>、8×10<sup>-4</sup>, 其余为 N<sub>2</sub>。当氧活性粒子与污染物物质的量比 *n* 为 5 时, 气体温度变化对脱除率的影响实验结果如图 6 所示。

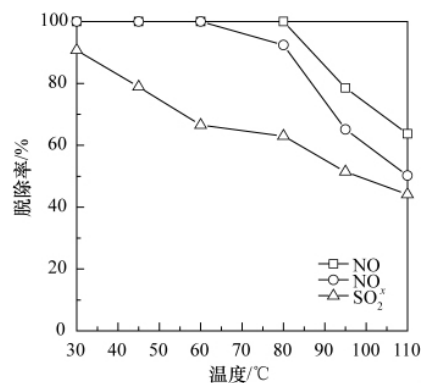


图 6 温度对污染物脱除率的影响

Fig. 6 Effect of temperature on conversion efficiencies of SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub>

气体温度从 30℃ 增至 110℃, 脱硫率一直呈下降趋势, 由 90.7% 降到 44.1%。当气体温度高于 60℃ 时, NO<sub>x</sub> 的脱除率开始下降, 温度增加到 110℃, NO<sub>x</sub> 的脱除率下降约为 50%, 从 100% 降至 50.2%。在气体温度为 80℃ 时, NO 的脱除率出现下降趋势, 当温度增加到 110℃, NO 脱除率由 100% 降至 63.7%。

高温不利于 NO、NO<sub>x</sub>、SO<sub>2</sub> 的脱除是因为温度增高导致气体分子动能增大, 热运动加剧, 加速了自由基等活性粒子消亡。NO、NO<sub>x</sub>、SO<sub>2</sub> 的脱除率开始下降的温度不同, 可能是由于活性粒子对温度的敏感度的差异以及不同基元反应受温度影响程度不同所致。

#### 3.3 含水量的影响

实验气体流量为 1.2m<sup>3</sup>/h, 其中 O<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>、SO<sub>2</sub> 体积分数 *C* 分别为 12%、4.5×10<sup>-4</sup>、8×10<sup>-4</sup>。当氧活性粒子与污染物物质的量比 *n* 为 5 时, 气体温度为 80℃, H<sub>2</sub>O(气态) 体积分数 *C* 变化范围为 0—10%, 实验气体含水量对同时脱硫脱硝影响的实验结果如图 7 所示。

SO<sub>2</sub> 和 NO<sub>x</sub> 的脱除率均随着含水量的增大而增大。当含水量小于 2% 时, 脱硫率增长较快; 当含水量 ≥ 6% 时, NO<sub>x</sub> 被完全脱除; 当含水量为 10% 时, SO<sub>2</sub> 脱除率达到 68.7%。NO 的脱除率呈现了不同的变化趋势: 当含水量小于 2% 时, NO 脱

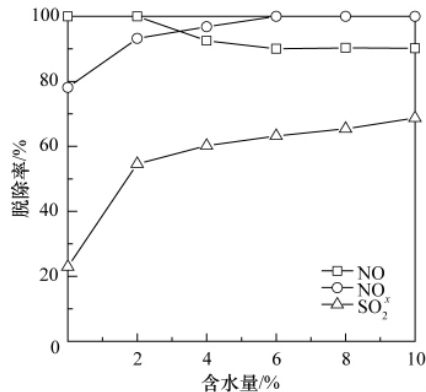


图7 含水量对污染物脱除率的影响

Fig. 7 Effect of the volume concentration of H<sub>2</sub>O on conversion efficiencies of SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub>

除率为100%；当含水量在2%—6%时,NO脱除率呈下降趋势,从100%下降到90%,减少了10%；当含水量继续增大,NO脱除率趋于平缓,约为90%。

由图7可知,适当的提高含水量有益于NO<sub>x</sub>和SO<sub>2</sub>的脱除,SO<sub>2</sub>的脱除率受含水量的影响最大。这可能是由于H<sub>2</sub>O参与了形成·OH的反应,如反应5和反应8,增大含水量能有效地加强氧活性粒子到·OH的转化,而·OH又是脱硫脱硝的主要氧化粒子,因此含水量的提高有助于NO<sub>x</sub>和SO<sub>2</sub>的脱除。同时,由于H<sub>2</sub>O(气态)存在,加速或促进了SO<sub>2</sub>的氧化,如反应15和20,其中反应15的反应速率常数是反应22的10<sup>18</sup>倍,因此含水量对于脱硫率的影响较大。NO<sub>x</sub>的形态较为复杂,表3中部分H<sub>2</sub>O(气态)参与的反应的速率常数的数量级与无H<sub>2</sub>O(气态)参与的反应相同,如反应40和41,反应42和43；部分反应的速率常数由于H<sub>2</sub>O(气态)参与明显降低,如反应25和26,反应27和39,这可能是导致含水量的增加不利于NO脱除的原因。

### 3.4 副产物分析

实验气体流量为1.2m<sup>3</sup>/h,其中O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>体积分数分别为12%、5.8%、5×10<sup>-4</sup>、3×10<sup>-4</sup>,载气为N<sub>2</sub>,气体温度控制在60℃,氧活性粒子与污染物物质的量比n为5。产生的酸液采用电除酸雾器回收,功率为10W,停留取样时间为10min,收集全部酸液,液体回收率为96.1%。收集的酸液的离子色谱图如8所示,硫酸根、硝酸根是主要的副产物,由SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>氧化产生,酸液中未检测出亚硝酸根。

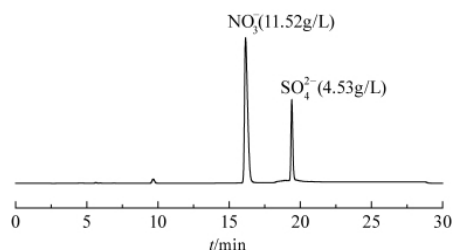


图8 酸液中阴离子色谱

Fig. 8 Chromatogram of negative ion in the acid liquid

## 4 结论

(1) 采用强电场电离放电方法,以水和氧为原料制备高浓度活性粒子和羟基引发剂,注入烟气中转化为·OH,用于烟气中同时脱硫脱硝,副产物为硫酸和硝酸,整个过程无外加吸收剂、催化剂,无需传统方法协同。

(2) 氧活性粒子注入量对SO<sub>2</sub>和NO<sub>x</sub>脱除起决定作用,NO<sub>x</sub>较SO<sub>2</sub>更易于脱除,并且活性粒子优先脱除NO<sub>x</sub>,脱硝率可以达到100%,脱硫率高于60%；烟气温度的增高不利于NO、NO<sub>x</sub>、SO<sub>2</sub>脱除；适当的增大含水量有利于NO<sub>x</sub>、SO<sub>2</sub>脱除,不利于NO脱除。

## 参考文献 (References)

- [1] 柏源,李忠华,薛建明,等. 烟气同时脱硫脱硝一体化技术研究 [J]. 电力科技与环保, 2010, 26(3): 8-12.  
Bai Yuan, Li Zhonghua, Xue Jianming, et al. *Electric Power Technology and Environmental Protection*, 2010, 26(3): 8-12.
- [2] 毛本将. 电子束脱硫关键技术与工艺研究 [D]. 绵阳: 中国工程物理研究院, 2004.  
Mao Benjiang. Key technology and process research of EA-FGD [D]. Mianyang: China Academy of Engineering Physics, 2004.
- [3] 陈亚非,张奇兴. 电子束烟气脱硫若干问题探讨 [J]. 中国电力, 2000, 33(7): 78-80.  
Chen Yafei, Zhang Qixing. *Electric Power*, 2000, 33(7): 78-80.
- [4] Bai M D, Zhang Z T, Bai M D, et al. Removal of SO<sub>2</sub> from gas streams by oxidation of using plasma-generated hydroxyl radicals [J]. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2006, 26: 177-186.
- [5] 吴晓东. 强电离放电调控模拟内燃机尾气中NO<sub>x</sub>实验研究 [D]. 大连: 大连海事大学, 2005.  
Wu Xiaodong. Experimental study on removal of NO<sub>x</sub> from simulative diesel-engine exhaust using strong ionization discharge [D]. Dalian: Dalian Maritime University, 2005.
- [6] Bai X Y, Zhang Z T, Bai M D, et al. Killing of invasive species of ship's ballast water in 20t/h System using hydroxyl radicals [J]. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2005, 25(1): 41-54.
- [7] Bai M D, Bai X Y, Zhang Z T, et al. Treatment of red tide in ocean using non-thermal plasma based advanced oxidation technology [J]. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2005, 25(2): 539-550.
- [8] 潘巧媛,白敏冬,张芝涛,等. 大气压非平衡等离子体注入烟气脱硝研究[J]. 科技导报, 2009, 27(14): 86-89.  
Pan Qiaoyuan, Bai Mindong, Zhang Zhitao, et al. *Science & Technology Review*, 2009, 27(14): 86-89.
- [9] 潘巧媛,白敏冬,白敏葭,等. 强电场放电制备·OH及其氧化脱硫的研究[J]. 北京理工大学学报, 2009, 29(S2): 164-166.  
Pan Qiaoyuan, Bai Mindong, Bai Mindi, et al. *Transactions of Beijing Institute of Technology*, 2009, 29(S2): 164-166.
- [10] Penetrante B M, Bardsley J N, Hsiao M C. Kinetic analysis of non-thermal plasmas used for pollution control [J]. *Jpn J Appl Phys*, 1997, 36 (7B): 5007-5017.
- [11] Eliasson B, Kogelschatz U. Modeling and applications of silent discharge plasmas [J]. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 1991, 19 (2): 309-323.
- [12] 孙健,白敏冬,毛程奇,等. 单极性带电粒子浓度测试方法的研究[J]. 物理学报, 2007, 56(7): 3972-3976.  
Sun Jian, Bai Mindong, Mao Chengqi, et al. *Acta Physica Sinica*, 2007, 56(7): 3972-3976.

(责任编辑 岳臣)