

## 摘要

我国大气污染以煤烟型污染为主，燃煤排出大量的  $\text{NO}_x$  和  $\text{SO}_x$ ，造成大气环境质量恶化，酸雨危害加重。如何治理这些有害气体，成为一项很迫切的要求。利用催化吸附法脱除  $\text{NO}_x$  和  $\text{SO}_x$  是一种行之有效的方法。

在本论文中，采用 Na-ZSM5 分子筛、天然丝光沸石、 $\gamma$  氧化铝作为吸附物质分别对  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}$  的吸附效果进行了实验研究，并实验分析了负载氧化铝对  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}$  同时吸附的性能特性。

通过实验证明 Na-ZSM5 分子筛、天然丝光沸石、 $\gamma$  氧化铝几种物质对  $\text{SO}_2$  有明显的吸附性能，对  $\text{NO}$  的吸附性能不明显。负载氧化铝的对  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}$  有很好的吸附能力，吸附  $\text{NO}$  必须在  $\text{SO}_2$ 、 $\text{O}_2$  同时存在的条件下。模拟电厂烟气的环境下，添加  $\text{CO}_2$  气氛对  $\text{NO}$  的吸附性能无影响。前期高温预处理活化对吸附性能有一定的影响。

低温等离子体再生相比常用吸附剂再生方法具有占地少，成本低，效率高等优点。

因此本实验对等离子体再生脱附的方法进行研究，重点研究在不同气氛条件下的  $\text{NO}$ 、 $\text{SO}_2$  的脱附规律。得出的结论如下：输入能量的增大，对等离子体脱附有重要促进作用。 $\text{SO}_2$  的脱附性能在  $\text{N}_2$  和  $\text{N}_2$ 、 $\text{O}_2$  混合气的情况下，脱附性能近似。 $\text{NO}$  的脱附性能在  $\text{N}_2$ 、 $\text{CO}_2$  混合气的情况下，随着  $\text{CO}_2$  的量增大，吸附剂解析出更多的  $\text{NO}$ 。 $\text{NO}$  的脱附性能在  $\text{N}_2$ 、 $\text{O}_2$  混合气的情况下，随着  $\text{O}_2$  的量增大，出口  $\text{NO}$  随之减少，说明了在  $\text{NO}$  在  $\text{O}_2$  和等离子体联合作用的情况下，大部分已被还原。

关键词： $\text{NO}$      $\text{SO}_2$     催化吸附剂    吸附    等离子体再生

# Abstract

The air pollution of our country takes coal-smoke pollution as the core. The fired coal discharges a large amount of NO<sub>x</sub> and SO<sub>x</sub> which cause urban air quality to worsen and endanger and aggravate acid rain. How to reduce the harmful gas is becoming an urgent requirement. It is an effectual method to utilize the catalysis and adsorption to get rid of NO<sub>x</sub> and SO<sub>x</sub>.

In these experiments, we separately adopt Na-ZSM5, natural silk zeolite and  $\gamma$ -alumina as absorb material to absorb SO<sub>2</sub> and NO and study their performance. We also study the performance of simultaneous adsorption of SO<sub>2</sub> and NO on load mental ion  $\gamma$ -alumina.

It is proved by these experiments that Na-ZSM5, natural silk zeolite and  $\gamma$ -alumina have obvious performance of absorbing SO<sub>2</sub> and the performance of absorbing NO is not obvious. Load  $\gamma$ -alumina has good performance of simultaneous adsorption of SO<sub>2</sub> and NO. But the adsorption of NO requires the simultaneous presence of SO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>. Under the situation of the exhaust gas of power plant of simulation, adding the CO<sub>2</sub> atmosphere has no influence on the adsorption of NO. The high-temperature preconditioning activates the influence on adsorption performance certainly in earlier stage.

Low-temperature plasma regeneration compared with daily adsorption regeneration method has the virtue of land little, low costs and the high advantage of efficiency.

So many experiments took off the method to research the plasma regeneration, emphasizing on the key research of under different atmosphere conditions. The conclusion drawn is as follows: the increase of input power is very important to the plasma regeneration. It is same to the dispelling of SO<sub>2</sub> with N<sub>2</sub> mixture and with N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mixture. In the case of NO mixed with N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>, the regeneration of the sorbent will find more NO with the the increase of CO<sub>2</sub>. In the case of NO mixed with N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>, the regeneration of the sorbent will find less NO with the increase of O<sub>2</sub>. It shows that most NO has been deoxidized in the action of O<sub>2</sub> and plasma.

**Key Words:** NO    SO<sub>2</sub>    sorbent    adsorption    plasma regeneration

## 东南大学学位论文独创性声明

本人声明所呈交的学位论文是我个人在导师指导下进行的研究工作及取得的科研成果。尽我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得东南大学或其它教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。

研究生签名： 高剑 日期： 2006.4.10

## 东南大学学位论文使用授权声明

东南大学、中国科学技术信息研究所、国家图书馆有权保留本人所送交学位论文的复印件和电子文档，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存论文。本人电子文档的内容和纸质论文的内容相一致。除在保密期内的保密论文外，允许论文被查阅和借阅，可以公布（包括刊登）论文的全部或部分内容。论文的公布（包括刊登）授权东南大学研究生院办理。

研究生签名： 高剑 导师签名： 顾璠 日期： 2006.4.10

# 第一章 绪论

随着社会经济的迅速发展和人民生活水平的提高,环境问题越来越被人们所重视。在科技迅猛发展和经济繁荣的背后,人类面临诸多挑战。环境问题是目前最突出的问题之一,全球变暖、臭氧层破坏、酸雨、垃圾、生物多样性的锐减及海洋污染等等环境问题直接威胁着人类的生存与发展。人们日益认识到可持续发展与环境保护的重要性,各国政府纷纷加大对环境保护的投入,成立了各种环境组织,研究寻求各种环境保护措施,以达到改善和治理环境的目的。

## § 1.1 引言

环境问题是当今世界的焦点问题<sup>[1]</sup>,当今人类面临着三大环境问题:酸雨、温室效应和臭氧层破坏。从能源的利用如在可燃矿物原料提取能量的过程中,排放出许多对环境有害的物质,特别是烟气中的  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}$  是酸雨的主要来源,它对大气、森林和农作物等造成的不良影响已经引起广泛关注,许多研究工作者在  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}$  的净化处理方面已经作了大量的工作。经过持续不断的努力,1970 至 1986 年间,西欧及美国的  $\text{SO}_2$  排放量分别下降 40% 和 25%。但是,在同样的时期内,上述两地区空气中的  $\text{NO}$  含量却增加了 20% 和 6%。这些现象似乎反映了  $\text{SO}_2$  净化技术相对于  $\text{NO}$  的转化处理更为成熟的现状。日前,在我国 600 多个城市中,大气质量全面符合国家一级标准的城市不到 1%,82% 的城市出现过酸雨,许多城市的氮氧化物浓度有增无减。我国酸雨区的面积已超过国土面积的 29%。我国现有工业锅炉 50 万台,100 万蒸吨,并以大约每年 5% 的速率递增。其燃煤量占全国全年燃煤量的 1/3。工业的迅速发展、处理工艺的不完善导致了含硫含氮烟气排放量的急速上升。排放大量的  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_x$  将导致严重的环境问题。从短期看,酸雨影响农作物、鱼类生长,腐蚀建筑物,造成巨大的经济损失;从长远看,酸雨将破坏整个生态系统,最终危害人类的生存。因此,人类将无选择地要解决酸雨和环境污染问题。

### § 1.1.1 $\text{SO}_2$ 污染的危害

燃料中的硫在燃烧过程中与氧反应,主要产物是  $\text{SO}_2$  和  $\text{SO}_3$ ,但是  $\text{SO}_3$  比例较少。在富燃料时,除了  $\text{SO}_2$  还有  $\text{SO}$  及其二聚物( $\text{SO}_2$ )<sub>2</sub> 等,及少量  $\text{S}_2\text{O}$ ,但它们仅以中间体的形式出现。

大气<sup>[2]</sup>中的  $\text{SO}_2$  可被金属微粒催化氧化成  $\text{SO}_3$  并转化成硫酸烟雾,有时硫酸烟雾部分是由光学作用造成的,在光的作用下,  $\text{SO}_2$  和  $\text{O}_2$  反应变成  $\text{SO}_4$ ,  $\text{SO}_4$  再与  $\text{O}_2$  反应生成  $\text{SO}_3$  和  $\text{O}_3$ 。燃烧产生的  $\text{SO}_3$  由于其腐蚀性,会引起燃气轮机和其它工业动力装置中一些严重的物理问题。 $\text{SO}_2$  单独存在时,其危害性主要是刺激粘膜,引起呼吸道疾病。生成硫酸烟雾后,其毒性较  $\text{SO}_2$  大 10 倍以上,而且形成酸雨,使土地酸度增加,毁坏植物,侵蚀建筑物。我国长期采用高烟囱的方法来控制  $\text{SO}_2$  的污染,但随煤含硫量的增大,经济的发展以及污染的严重,

这种控制污染方法的局限性日益明显,它只是对控制  $\text{SO}_2$  排放源小范围内的大气污染有一定效果,对较大范围内酸雨的污染没有从根本上解决。我国政府非常重视酸雨问题,新修订的《中华人民共和国大气污染防治法》针对我国酸雨和  $\text{SO}_2$  污染不断加重的状况专门规定“对已经产生、可能产生酸雨的地区或者其他  $\text{SO}_2$  污染严重的地区,经国务院批准后划定为酸雨控制区或  $\text{SO}_2$  污染控制区”。因此严格控制酸雨和  $\text{SO}_2$  污染已刻不容缓。

### § 1.1.2 $\text{NO}_x$ 污染的危害

氮氧化物 $\text{NO}_x$ 的来源主要有两方面:自然生成和人为排放。自然生成是由于雷电使空气中的氮气和氧气发生反应生成的;还有就是自然界有机物的腐烂发酵而形成。人为排放主要就是工业废气和汽车尾气。氮氧化物( $\text{NO}_x$ )是所有燃煤锅炉排放出的一类污染物,化石燃料的燃烧是产生 $\text{NO}_x$ 的最大污染源。火力发电厂是大气的主要污染源。火电厂排出的 $\text{NO}$ 、主要是 $\text{NO}$ ,约95%~97%,而 $\text{NO}_2$ 仅为3%~5%。而随着交通道路事业的发展,全球燃油汽车不断增长的情况下,汽车尾气是 $\text{NO}_x$ 污染的重要来源。

氮氧化物( $\text{NO}_x$ )对大气的污染是一个世界性的环境问题,它对大气的污染主要有酸雨和较高的地面臭氧浓度。 $\text{NO}_x$ 也有参与形成空气中的飘尘。氮氧化物主要有 $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{N}_2\text{O}_3$ 、 $\text{N}_2\text{O}_4$ 、 $\text{N}_2\text{O}_6$ 等,但在燃烧过程生成的氮氧化物,几乎全是 $\text{NO}$ 和 $\text{NO}_2$ 。天然气、重油、煤炭等天然矿物燃料在燃烧过程生成的 $\text{NO}_x$ 中 $\text{NO}$ 占90%,其余为 $\text{NO}_2$ 。 $\text{NO}_x$ (包括一氧化氮和二氧化氮),主要由车辆发动机和工业燃烧过程产生(几乎各占一半)。各地酸雨中硫酸和硝酸浓度的比例不一样,例如美国东部约1/3的酸雨是由 $\text{NO}_x$ 的排放造成的,西部硝酸浓度的比例则过半。在西欧,酸雨中硫酸和硝酸浓度典型比例是2:1。全球的气温除了 $\text{CO}_2$ 影响外( $\text{CO}_2$ 在温室效应中仅起到一半的作用),其他气体如氟氯化碳、氧化亚氮、甲烷等也起重要作用。现在全球对氧化亚氮的增加予以特别重视,因为全球气候的变化和同温层中臭氧的减少都直接与它有关。氮氧化物( $\text{NO}_x$ )是造成大气污染的主要污染物质之一,它的排放会给自然环境和人类生活带来严重危害。大气中含有各种氮氧化物( $\text{NO}_x$ ),但有害的只有一氧化氮( $\text{NO}$ )和二氧化氮( $\text{NO}_2$ )。 $\text{NO}$ 在空气中能够被氧化而生成 $\text{NO}_2$ 。 $\text{NO}_2$ 与红细胞的结合力比 $\text{CO}$ 大一百倍,是一种非常有害的气体。大气中的 $\text{NO}_2$ 含量为5ppm时,会出现臭味;达到10~20ppm时,对人体的眼睛、鼻子、呼吸道粘膜有刺激作用;50ppm以上时,引起咽喉剧痛和剧烈的咳嗽;500ppm以上时,几分钟内可严重侵害肺部致人死亡。此外,在阳光下, $\text{NO}_2$ 能分解为 $\text{NO}$ 和氧原子,促进了臭氧的生成,并进一步与烃类反应形成光化学二次污染,对人类健康危害更大。同时 $\text{NO}_x$ 还是造成酸雨和引起气候变化的重要原因之一。还使很多湖泊、河流和森林地区也受到严重影响,不仅危害人和动物,而且使森林生态环境遭到破坏,严重影响了某些农作物的生长,使农业减产。近几年来,不少国家在燃烧产物的研究中发现了氧化二氮( $\text{N}_2\text{O}$ )。 $\text{N}_2\text{O}$ 是无色气体,不会从大气中下沉,不会被冲洗,所以在大气层中不断聚集。 $\text{N}_2\text{O}$ 吸收太阳光谱的红外线,与其他气体一起加剧了温室效应,尤其严重的是将平流层中的臭氧转化为氧,加剧地球臭氧层枯竭。

因此不少国家已经立法对 $\text{NO}_x$ 的排放进行严格的控制。就美国而言,当前的 $\text{NO}_x$ 排放总量达两千万吨,其中发电厂的烟气,汽车尾气和其他工业过程的排放气带出的 $\text{NO}_x$ 各占1/3。美国在80年代初期就规定了汽车尾气的排放标准,推广三效汽车尾气净化器,开始对 $\text{NO}_x$ 实施控制。尽管这样,80年代里,它的 $\text{NO}_x$ 排放量仍持续上升,这主要是电力工业发展引起的。至于我国,因为历史、地理资源和生产力等现实原因,主要还是应用火力发电,而且由于现代工业的高速发展,加上能源利用率较低,废气的净化处理也不够先进和完善,所以 $\text{NO}_2$ 的污染较西方发达国家要更严重。随着我国城市现代化的建设与发展,汽车数量正以远高于国民经济发展的速度增长。据统计,我国1997年年底汽车保有量已超过1200万辆,北京市汽车数量年均增长率为13%左右,1998年9月超过140万辆。汽车数量的增长使汽车排放的污染物总量增多,加上我国车况较差,单车平均排放量高出发达国家的几倍,汽车排气占空气污染源比例日益增加,环境遭破坏程度日趋严重。据中国环境监测总站监测,城市的大气质量脆弱,出现光化学烟雾的可能性较大,其中汽车尾气型大气污染城市的数量逐年增加。

统计数据表明,氮氧化物已成为北京、广州、上海、武汉、杭州、合肥、大连、深圳、珠海9个城市的主要污染物。广州市大气中的 $\text{NO}_x$ 大大超过国家二级标准。光化学污染已经出现。上海空气质量已处于中度污染的警戒水平,而 $\text{NO}_x$ 则超标达106%,是空气污染的“罪魁祸首”。其他大中城市空气中 $\text{NO}_x$ 污染控制也已经迫在眉睫。国家环保总局也要求从2000年开始对酸雨控制区内的 $\text{NO}_x$ 排放实行控制,到2010年酸雨控制区的氮化物排放总量控制在2000年水平。目前,机动车 $\text{NO}_x$ 的排放正逐步通过汽车尾气催化净化器加以削减与控制,而固定源如发电厂、工业锅炉等烟气中的 $\text{NO}_x$ 的排放则尚未得到应有的重视。

## § 1.2 燃煤烟气脱硫脱硝技术综述

### § 1.2.1 脱硫技术

目前燃煤  $\text{SO}_2$  控制技术<sup>[3][4]</sup>从总体上可以分为四类:即煤燃烧前脱硫、燃烧中脱硫、燃烧后烟气脱硫以及煤转化过程中脱硫。其中烟气脱硫仍被认为是控制  $\text{SO}_2$  污染最行之有效的途径。

煤燃烧前脱硫是通过各种方法去除原煤中所含的硫分、灰分等杂质。主要技术有物理法、化学法和微生物法三种。物理法应用最广泛的是跳汰选煤,其次是重介质选煤和浮选。近期研究较多的是高梯度强磁法和微波辐射法选煤技术。化学法包括碱法脱硫、气体脱硫、热解与氢化法脱硫等。国际上以美国为中心开展微生物脱硫技术的研究,但由于微生物脱硫的稳定性问题而无法大批量机械化连续生产,因而无实用价值。

燃烧中脱硫有炉内喷钙,循环流化床燃烧技术(FBC)和型煤固硫燃烧技术等。循环流化床燃烧技术是一项极为实用的技术,既能解决  $\text{SO}_2$  污染的问题,又能燃用高灰、高硫和低热值煤。我国自 20 世纪 60 年代开始研究和开发循环流化床燃烧锅炉,日前,循环流化床锅炉

的发展方向是大型化,以满足电网的需要。炉内喷钙工艺亦早在 20 世纪 60 年代开始研究。炉内喷钙主要针对煤粉炉而言,煤粉炉内温度较高( $250^{\circ}\text{C}\sim 1700^{\circ}\text{C}$ ),而  $\text{CaSO}_4$  在  $1300^{\circ}\text{C}$  以上又分解为  $\text{CaO}$  和  $\text{SO}_2$ ,所以炉内喷钙要选择适当的温度区进行。美国的 LIMB 工艺和芬兰的 Tampella 公司开发的 LIFAC 工艺现在都已推广应用。

燃烧后烟气脱硫(FGD)是目前世界上惟一大规模商业应用的脱硫技术。烟气脱硫技术按脱硫剂以及脱硫反应产物的状态可分为湿法、干法及半干法三大类。这三类技术在发达国家已发展多年,目前在火电厂大、中容量机组上得到广泛应用。

湿法脱硫是利用各种碱性液体(脱硫剂)洗涤含硫烟气,脱硫过程在溶液中进行,脱硫剂和脱硫生成物均为湿态,反应过程温度低于露点,所以脱硫以后的烟气一般要加热才能从烟囱排出。该技术的特点是脱硫反应速度快,脱硫效率高,钙利用率高,在  $\text{Ca/S}$  约等于 1 时,脱硫效率可大于 90%,适合于大型燃煤电站锅炉的烟气脱硫。根据国际能源机构煤炭研究组织统计,湿法脱硫占世界安装烟气脱硫的机组总容量的 85%,以湿法烟气脱硫为主的国家有日本(98%)、美国(92%)、德国(90%)等。目前世界上已开发的湿法烟气脱硫技术主要有石灰石/石灰—石膏湿法工艺,氧化镁法,海水脱硫和氨吸收法等。石灰石/石灰—石膏湿法工艺是使用最多的工艺,在日本有 60%的排烟脱硫装置应用该技术(回收法),德国 85%应用(回收法),美国约有 85%应用包括双碱法在内的湿式石灰法(抛弃法)。这种工艺脱硫效率高,脱硫剂利用率高,技术成熟且以最常见的石灰石作脱硫剂,但是基建投资费用高,占地多,耗水量大,脱硫副产物为湿态,难以处理,脱硫产生的废水也需处理。目前国内使用该技术的有重庆珞璜电厂一期工程  $2\times 360\text{MW}$  发电机组,脱硫效率达到 95%。氧化镁法是用氧化镁的浆液吸收烟气中  $\text{SO}_2$ ,得到含结晶水的亚硫酸镁和硫酸镁的固体吸收产物,经脱水、干燥和煅烧还原后,再生出氧化镁,循环脱硫,同时副产高浓度  $\text{SO}_2$  气体,该技术再美国有大规模工业装置运行。海水脱硫是利用海水的弱碱性、天然的酸碱缓冲能力以及吸收  $\text{SO}_2$  的能力进行脱硫,脱硫后的废液排入大海,脱硫剂费用较低。我国深圳西部电力公司 2 号  $300\text{MW}$  机组引进 ABB 公司的海水脱硫技术,1998 年 7 月建成投运。福建漳州后石厂  $2\times 600\text{MW}$  机组引进日本富士化水的海水脱硫工艺在 2000 年建成,脱硫效率达到 92%~98%。氨吸收法的典型工艺是氨—酸法,它实质上是用  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  吸收  $\text{SO}_2$  生成  $\text{NH}_4\text{HSO}_3$ ,循环槽中用补充的氨使  $\text{NH}_4\text{HSO}_3$  再生为  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  循环脱硫。

半干法脱硫工艺兼有湿法和干法工艺的特点,虽对烟气加温冷却,但是在露点温度以上进行脱硫。脱硫剂一般在湿态下脱硫、干态下处理或再生,也有在干态下脱硫、湿态下处理脱硫产物的工艺。半干法的代表工艺是喷雾干燥脱硫技术。这种工艺以石灰作为脱硫剂,与石灰石/石灰—石膏湿法工艺相比,该工艺投资少,能耗小,脱硫产物呈干态,便于处理。一般用于燃用中低硫煤的电厂烟气脱硫系统,目前能达到的性能指标是  $\text{Ca/S}$  比为 1.1—1.6 时,脱硫效率为 80%—90%。这种工艺的缺点是利用消石灰浆液作为脱硫剂,系统容易结垢和堵塞,而且需要专门的设备制备脱硫剂,脱硫效率和脱硫剂利用率也不如石灰石/石灰—石膏湿法工艺。该工艺目前基本成熟,欧洲的许多国家,如法国、丹麦、瑞典、芬兰等均建

有这种设备。我国的山东黄岛电厂 4 号机组 210MW 的旋转喷雾半干法烟气脱硫装置是中日双方政府共同推进的日本“绿色援助”项目,由中国原电力部和日本电源开发株式会社共同实施完成,于 1995 年投入试运行,设计脱硫率为 70%。

干法工艺的主要特点是固体吸收吸附剂在干态下与  $\text{SO}_2$  反应,并在干态下处理或再生脱硫剂,烟气在脱硫过程中无明显降温,利于排放,无废液二次污染,但是反应速度慢,脱硫效率及脱硫剂利用率低。干法工艺主要有炉内喷钙炉后增湿活化工艺、循环流化床烟气脱硫工艺(CFB-FGD)、高能电子束烟气脱硫工艺等。上世纪八十年代初,芬兰的 Tampella 动力公司以炉内喷钙为基础,开始开发附加尾部增湿活化的烟气脱硫工艺。该工艺设备简单,占地面积小,安装工期短,投资和运行费用较低,缺点是需要改动锅炉炉膛且要损失部分热能,脱硫效率难以达到 80%以上。这种工艺适用于燃用中低硫煤的现有锅炉脱硫改造。南京下关电厂的  $2 \times 125\text{MW}$  机组就引进了这种技术。循环流化床烟气脱硫工艺是 20 世纪 80 年代德国鲁奇(Lurgi)公司研究开发的。它以循环流化床原理为基础,通过吸收剂的多次再循环,延长了吸收剂与烟气的接触时间,大大提高了吸收剂的利用率和脱硫效率,能在较低的钙硫比( $\text{Ca/S}=1.1 \sim 1.2$ )下,接近或达到湿法工艺的脱硫效率。循环流化床烟气脱硫工艺达到工业应用水平的主要有三种工艺流程:(1)德国 LIB 公司开发的烟气循环流化床脱硫工艺;(2)德国 Wulff 公司的回流式烟气循环流化床脱硫工艺(RCFB);(3)丹麦 FLS 公司开发的气体悬浮吸收烟气脱硫工艺(GSA)。国内东南大学热能工程研究所正在从事这项技术的研究开发及推广工作。电子束烟气脱硫技术是一种脱硫新工艺,经过 20 多年的研究开发,已从小试、中试和工业化示范逐步走向工业化。其主要特点是:干法处理不产生废水废渣;能同时脱硫脱硝,并达到 90%以上的脱硫率和 80%以上的脱硝率;系统简单,操作方便,过程易于控制;对于不同含硫量和烟气量的变化有较好的适应性和负荷跟踪性;副产品为硫酸铵和硝酸铵混合物,可用作化肥等。1970 年日本荏原(Ebara)公司首先提出电子束烟气脱硫技术。1972 年,他们与日本原子力研究所(JAERI)合作研究。目前已有日本、德国、美国、波兰和中国开展了研究工作。科学工作者们致力于电子束反应机理的研究,Willis 和 Boyd 研究了电子束脱硫脱硝中的物理化学过程,给出了电子束法的辐射分解式;Matzing 等人在前人的基础上发展了电子束法的反应动力学模型并进行了模拟。我国四川电力公司和日本荏原公司合作在成都热电厂一台 200MW 燃煤机组上建成了世界上第一套电子束脱硫示范工程,国际上波兰波莫泽尼电厂和新名古屋电厂等处亦建立了工业示范工程。另外,干法还包括用活性炭或金属氧化物作吸收剂或催化剂来固定烟气中  $\text{SO}_2$  的工艺。这类工艺有活性炭或粉煤灰吸附法、流化床氧化铜法等。

煤转化中脱硫主要包括煤气化技术、煤液化技术以及水煤浆技术,目前国内外均有研究。

### § 1.2.2 脱硝技术

燃烧过程中生成的  $\text{NO}_x$  主要有燃料型  $\text{NO}$ 、热力型  $\text{NO}$  和快速型  $\text{NO}_x$ , 后两者与燃烧状态



有关燃烧排放的 $\text{NO}_x$ 中, 90-95%是 $\text{NO}$ , 其余主要是 $\text{NO}_2$ 。我国燃煤电厂1989年 $\text{NO}_x$ 的排放量约为130万吨, 2000年排放量约为290万吨, 再加上其他燃煤和机动车辆排放的 $\text{NO}_x$ , 我国 $\text{NO}_x$ 排放总量为1000万吨。我国已经逐渐开始控制 $\text{NO}_x$ 的排放量和治理 $\text{NO}_x$ 污染。燃煤锅炉的 $\text{NO}_x$ 控制技术包括燃烧中和燃烧后控制技术。燃烧中控制技术主要是通过调整燃烧方式、改进燃烧器、烟气再循环等方法降低 $\text{NO}_x$ 排放量。其特点是成本低, 运行简单, 脱氮效率较低。各种典型 $\text{NO}_x$ 控制技术的脱除效率统计结果如表1.1所示。低 $\text{NO}_x$ 燃烧器的 $\text{NO}_x$ 脱除效率较高, 是燃烧中 $\text{NO}_x$ 控制技术的主要发展方向。当前国际上 $\text{NO}_x$ 的排放标准日趋严格, 美国Texas州制定了最为严格 $\text{NO}_x$ 排放标准。到2003年, 美国和欧洲的 $\text{NO}_x$ 控制目标分别是将大型电站锅炉的 $\text{NO}_x$ 排放浓度控制在 $190\text{mg}/\text{Nm}^3$ 和 $200\text{mg}/\text{Nm}^3$ , 目前的燃烧中 $\text{NO}_x$ 控制技术要达到上述标准还存在一定的困难, 因此燃烧中 $\text{NO}_x$ 控制技术还有待深入研究。

表1.1 典型 $\text{NO}_x$ 控制技术与结果

$\text{NO}_x$ 控制技术		脱氮效率%
燃烧中控制技术	燃烧调整	10-20
	分级燃烧	20-40
	烟气再循环	10-80
	低 $\text{NO}_x$ 燃烧器	40-60
	气体再燃	50-60
燃烧后控制技术	SNCR	25-50
	SNCR/SCR混合控制技术	40-60
	SCR	80-90

燃烧后控制技术是对燃烧后烟气中的 $\text{NO}_x$ 进行治理, 即烟气脱氮(烟气脱硝)。其特点是脱氮效率高, 初投资大, 运行费用较高。烟气脱氮技术很多, 包括气相反应法、液体吸收法、吸附法、液膜法、吸附法和微生物法等。近十年来国内外对燃煤烟气脱氮技术进行了大量的研究工作, 但是由于烟气中的 $\text{NO}_x$ 主要是难于处理的 $\text{NO}$ , 使许多技术的 $\text{NO}_x$ 净化效果不甚理想, 难以在工业上应用。 $\text{NO}$ 的反应活性很低, 因此吸收法的脱氮效率均较低。高能物理方法脱除 $\text{NO}_x$ 的效率较高, 但经济成本较高总体来看, 目前燃煤电厂应用的方法主要是选择性催化还原法(SCR)和非选择性催化还原法(SNCR)。它们都需要消耗大量的 $\text{NH}_3$ 和其他还原剂, 脱氮效率中等, 设备投资和运行费用较高,  $\text{NH}_3$ 容易造成二次污染。因此, 还需要作出更大的努力, 开发出一种或几种技术上可行、经济上合理、适合我国国情的脱氮技术。

### § 1.2.3 联合脱硫脱硝

随着烟气脱硫技术和烟气脱氮技术的发展, 各国都开展了烟气同时脱硫脱氮技术的研

究,目的是开发具有低于传统FGD和SCR组合工艺费用的新的SO<sub>x</sub>/NO<sub>x</sub>联合脱除技术。目前大多数新的联合脱硫脱氮一体化工艺处在开发阶段,尚未得到商业应用。

工业化SO<sub>x</sub>/NO<sub>x</sub>联合脱除工艺是采用石灰/石灰石烟气脱硫和SCR工艺脱除NO<sub>x</sub>,特点是脱硫工艺和SCR工艺相互独立,脱硫效率和脱氮效率较高。工业应用出现的主要问题是SO<sub>2</sub>的氧化对SCR工艺产生严重影响,SO<sub>2</sub>容易造成催化剂中毒,脱氮效率降低等问题。

新的联合脱除SO<sub>x</sub>/NO<sub>x</sub>的工艺是以寻求比FGD和SCR工艺分开治理时具有更高的经济效益为目标,提高脱硫效率和脱氮效率。联合脱硫脱氮技术主要包括固相吸收/再生烟气脱氮技术、气/固催化同时脱硫脱氮技术、吸收剂喷射同时脱硫脱氮技术、高能电子活化氧化法、湿法烟气同时脱硫脱氮技术。目前这些技术还没有大规模的商业化应用,多种气体和粉尘等同时存在时,SO<sub>2</sub>和NO<sub>x</sub>对脱除效率相互影响还有待深入研究。

(1)NOXSO技术。NOXSO技术是美国能源部洁净用煤庞大计划的一个项目,此法为干法吸收技术,可同时去除烟气中的SO<sub>x</sub>和NO<sub>x</sub>。该法是以氧化铝为载体,用碱或碱成分盐的溶液,例如碳酸钠溶液喷涂载体,然后将浸泡过的吸附剂加热、干燥、去除残余水分,制成最终的吸附剂。使含有SO<sub>2</sub>和NO<sub>x</sub>或其中之一的废气流接触含有碱或碱土金属成分的吸附剂,使吸附剂最大限度的吸附SO<sub>2</sub>和NO<sub>x</sub>。

再生过程是吸附饱和的吸附剂进入加热器,在温度600℃左右,使NO<sub>x</sub>被释放,溢出的NO<sub>x</sub>循环进入锅炉燃烧器中,结果在燃烧器中形成了一个化学平衡,抑制NO<sub>x</sub>的形成,燃烧器中NO<sub>x</sub>的浓度达到一个稳定状态,这样就不会再生成NO<sub>x</sub>而只能是N<sub>2</sub>。在再生器中加入还原性气体,例如甲烷,就会产生高浓度的SO<sub>2</sub>,H<sub>2</sub>S混合气体,利用克劳斯法可以进行硫磺的回收。采用此技术,SO<sub>2</sub>的去除率可达90%,NO<sub>x</sub>的去除率可达70%-90%。

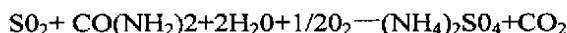
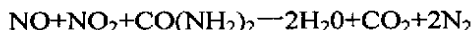
(2)DESONOX/REDOX工艺。DESONOX/REDOX工艺,可同时脱除烟气中的SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>、CO及未燃烧的烃类物质。NO<sub>x</sub>用氨催化还原法除去,CO及烃类物质氧化为CO<sub>2</sub>和水,SO<sub>2</sub>转化为SO<sub>3</sub>后制成硫酸,此工艺的的优点为SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>脱除率高,不产生二次污染,技术简单,投资及运行费用低,适用于老厂的改造。其中氨选择性催化还原过程脱除NO<sub>x</sub>,可采用多种催化剂,如V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、沸石等。

DESONOX要求反应温度为400-600℃,REDOX则要求反应温度为320-500℃。CO及烃的脱除过程可使用贵金属或非贵金属作催化剂。SO<sub>2</sub>氧化催化剂是由Degussa公司开发,特别适用于含尘烟气的处理,对低浓度SO<sub>2</sub>有较好的活性,最佳操作温度为400-450℃。富含SO<sub>3</sub>的烟气在冷凝器中冷却至硫酸的露点以下,SO<sub>3</sub>与水反应生成硫酸凝结下来,在洗涤器中用循环硫酸吸收未反应的SO<sub>3</sub>,可使30%的硫酸浓缩到95%。

(3)炭质材料吸附。炭质吸附材料主要是活性炭和活性焦,目前日本最新烟道气脱硫脱NO<sub>x</sub>技术就是用活性炭纤维(ACF)来处理,这种脱硫脱NO<sub>x</sub>法在常温下进行,副产物硫酸、硫酸盐及硝酸、硝酸盐可以回收利用。其脱硫方法是SO<sub>2</sub>首先被吸附在ACF表面的氧化活性点,利用烟道气中的氧在常温下对其氧化生成SO<sub>3</sub>,然后与烟气中的水分生成硫酸。最后硫酸被吸收到水中,并从ACF表面解析。脱氮的方法与脱硫的方法相同,也是氧化法。在常温或略

高于常温的温度下,将NO氧化成NO<sub>2</sub>,然后通过吸收,除去水及碱溶液。这种方法不需要加入氨等还原剂,从而消除了由于氨的存在而产生的对管道的堵塞、腐蚀及二次污染等问题。但是此法反应速度慢,受水分的影响大。

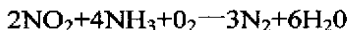
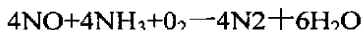
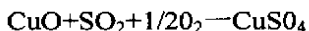
(4) 尿素法。尿素净化烟气工艺可以同时去除SO<sub>2</sub>和NO, SO<sub>2</sub>的脱除率近100%, NO<sub>x</sub>脱除率>95%。此工艺采用的吸收液pH为5-9,对设备无腐蚀作用, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>的脱除率与烟气中NO、SO<sub>2</sub>的浓度无关,尾气可直接排放,吸收液经过处理后可回收硫酸铵。总反应如下:



为了使NO<sub>x</sub>的脱除率达到95%,烟气在设备中的停留时间应为0.5-1.5s,吸收液的喷淋密度为0.3-1.0L/m<sup>2</sup>。NO<sub>x</sub>脱除率随反应温度的升高而升高,80℃时可达98%,吸收液的pH由5提高至10时,NO<sub>x</sub>脱除率也相应提高,SO<sub>2</sub>脱除率随尿素浓度提高而升高。

(5) 铜法吸收还原过程。1989年美国UOP在0.5MW规模试验厂的一个固定床上考察了CuO同时脱硫脱硝能力,并且进行了流化床试验,一般吸附温度为371-427℃。随着技术的不断发展,美国PETC (Pittsburgh Energy Technology Center)近年来以直径为1/16in的球状氧化铝为载体,负载CuO活性组份的吸附剂在移动床上对粉煤燃烧烟气进行了吸附试验,当吸附温度为150℃时,脱硫脱NO<sub>x</sub>率能达到90%以上。在我国,一些学者对此进行了研究,中国科学院山西煤炭化学研究所煤转化国家重点实验室也对此方法进行了研究,但其所采用的载体为活性炭。

铜法吸收还原过程一般采用负载型的CuO作吸收剂,CuO含量通常占4%-6%,在300-450℃的温度范围内,与烟气中SO<sub>2</sub>发生反应,形成的CuSO<sub>4</sub>及CuO对选择性催化还原法(SCR)还原NO、有很高的催化活性,吸收饱和的CuSO<sub>4</sub>被送去再生,再生过程一般用H<sub>2</sub>或CH<sub>4</sub>气体对CuSO<sub>4</sub>进行还原,释放的SO<sub>2</sub>可制酸,还原得到的金属铜或CuS再用烟气或空气氧化,重新生成的CuO又用于吸收还原过程,该工艺的SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>的脱除效率分别高于95%, 90%。在吸收剂的再生过程中,可得到富SO<sub>2</sub>混合气,便于硫的回收,不产生干的或湿的废渣,没有二次污染。CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>吸附-催化脱除SO<sub>2</sub>、NO过程的机理如下:



氧化铜吸附法的特点:

1. 能同时去除烟气中90%以上的SO<sub>2</sub>和NO。
2. 不产生新的废弃物,没有二次污染问题。
3. 除尘率可以达到99.9%。
4. 该法的反应温度要求较高,需要加热装置,并且吸附剂的制备成本高。

(6) SNOX工艺。把NO<sub>x</sub>/SO<sub>x</sub>混合气体在200℃下通过袋状过滤器后,通过换热器加热到380

℃, 用 $\text{NH}_3$ 还原剂以催化剂还原 $\text{NO}_x$ , 然后加热到 $420^\circ\text{C}$ , 以 $\text{V}_2\text{O}_5$ 基催化剂把 $\text{SO}_2$ 氧化为 $\text{SO}_3$  (转化率为95%), 冷却后用降膜冷凝器冷凝产生出90%—97%的 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 。此技术的特点是不产生废水及废物; 可回收浓硫酸; 可同时脱除 $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$ 除需要用 $\text{NH}_3$ 还原 $\text{NO}$ , 整个处理过程不需要其他化学品; 高达 $270^\circ\text{C}$ 的烟气及将 $\text{SO}_2$ 氧化为 $\text{SO}_3$ 产生的热量可用于预热空气或生产蒸汽。此工艺的操作费用较低, 且费用随含量的增加而降低。

### § 1.3 本课题的研究方向

本文的研究内容是:

- (1) 实验台的设计与搭建, 模拟工业过程环境, 根据所需的实验条件和所要达到的实验目的来设计实验台, 内容包括脉冲电源的设计、反应器的设计、催化吸附剂的选择与制备。
- (2) 研究不同催化吸附剂对  $\text{NO}$ 、 $\text{SO}_2$  脱除效果。
- (3) 研究催化吸附剂的在等离子体和不同气氛条件下的再生情况。

搭建实验台, 模拟工业过程环境, 制备一种能同时吸附 $\text{NO}$ 和 $\text{SO}_2$ 的吸附催化剂, 研究各种因素对吸附催化剂吸附性能的影响, 考察 $\text{NO}$ 、 $\text{SO}_2$ 在吸附催化剂上吸附、脱附行为及内在规律, 为工业应用提供理论指导。

第一章绪论部分首先对课题的理论和工程背景及意义进行了介绍; 然后通过大量的文献综述, 详细介绍了前人与课题相关的研究工作及成果, 在此基础上提出了本文的研究内容及研究方向。第二章实验部分首先介绍实验室实验装置和实验过程, 最后阐明脱硫脱硝催化吸附剂选择原理。第三章给出了大量的实验曲线, 建立了吸附床的理论模型。第四章研究了催化吸附剂的在等离子体作用下的再生脱附问题。最后是对本文的总结和进一步工作的建议。

## 第二章 实验系统

### § 2.1 引言

本实验的主要内容是研究烟气中  $\text{NO}$ 、 $\text{SO}_2$  在吸附催化剂作用下的脱除情况，及其重复利用的情况。课题的研究内容涉及到气体放电、气体吸收、气体净化、无机化学、化学反应动力学、工程流体力学以及传热传质学等等诸方面内容。围绕研究内容所实施的实验方法和手段亦呈多样化特征。本实验所用到的低温等离子体放电反应器、脉冲电源等均为自行设计。下面对实验设备、实验内容、以及催化吸附剂理论等分别进行具体介绍。

### § 2.2 实验设备

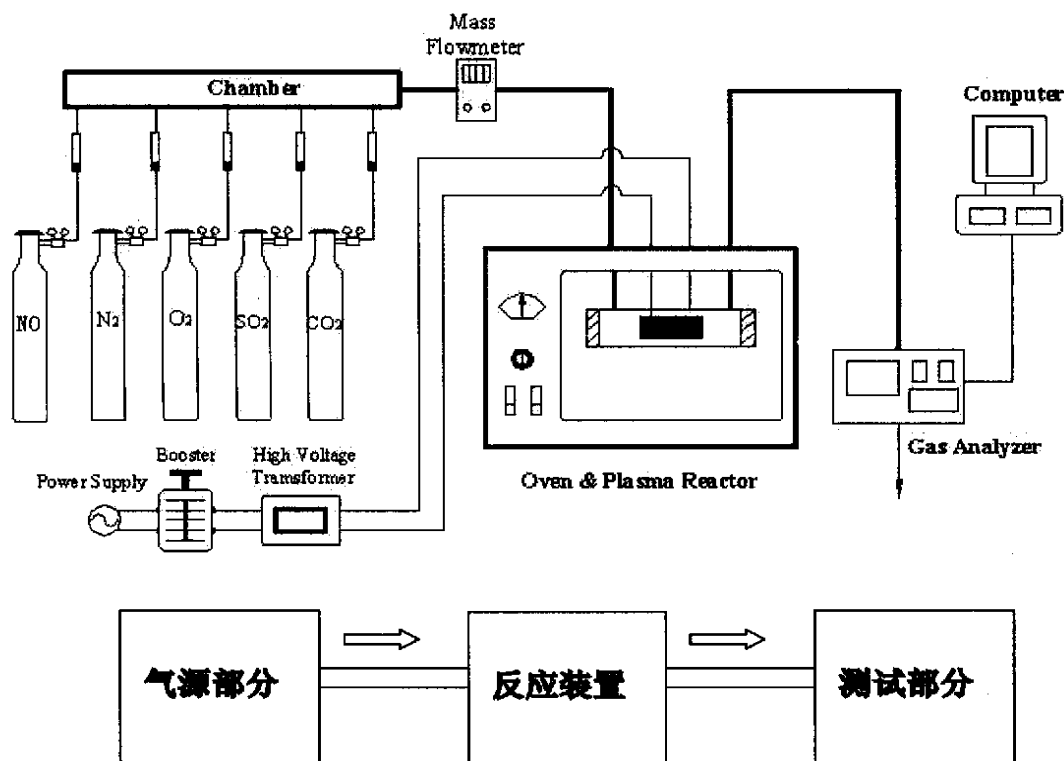


图 2.1 实验系统图

实验基本原理图(图 2.1)所示,以气体流向为序,整个系统的工作流程为:用钢瓶气在混合室中均匀配制实验所用模拟烟气,  $\text{N}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}$ 、 $\text{CO}_2$  流出气瓶后首先由转子流量计进行流量控制,然后进入质量流量计,严格保证混合气体各成分的配比;混合气体进

入反应器进行脱硫脱硝实验；再生脱附实验所需高频高压脉冲电源为自行研制；反应后的气体通过 FGA-4100 汽车排气分析仪和 MSI-VARIOx 型  $\text{SO}_2$  分析仪测定其成分的变化并排入大气。

实验台实物图如图 2.2 所示。

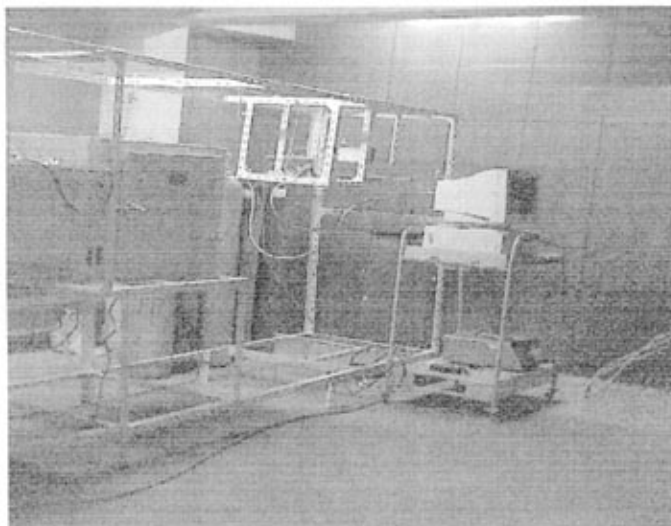


图 2.2 实验系统实物图

由实验系统图和实验系统实物图所示，实验系统主要由气源系统、反应装置和测试系统组成。具体有：

- ① 配气及流量控制系统；
- ② 高频高压脉冲电源系统；
- ③ 等离子体脱硫脱硝反应器；
- ④ 气体成分测量系统；
- ⑤ 数据采集显示系统。

这几个部分的具体说明如下：

### § 2.2.1 配气及流量控制系统

配气及流量控制系统的作用是模拟烟气成分并严格保证混合气体中各成分的比例。实验中所用钢瓶气体  $\text{N}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{CO}_2$  均为普氮、普氧和普通工业用二氧化碳， $\text{SO}_2$  钢瓶气体的浓度为 10000ppm，NO 的钢瓶气体的浓度为 4000ppm。流量控制设备主要由三个 LZJ-10 型玻璃转子流量计、两个 LZB 型玻璃转子流量计和 D07 系列质量流量控制器（见图 2.3）及与其配套的 D08-1D/ZM 流量显示器（见图 2.4）组成。D07 系列质量流量控制器用于精确的控制气体的流量，具有不因温度或压力的波动而失准、重复性好、自动测量、工作压力范围宽等特点。用于此处进行混合气体流量控制大大便利了实验的进行。



图 2.4 D08-1D/ZM 流量显示器



图 2.3 D07 系列质量流量控制器

### § 2.2.2 高频高压脉冲电源系统

实验中等离子体反应器上所用的是高频高压脉冲电源。理论和实验证明<sup>[5][6]</sup>，高频高压脉冲电源能够有效促进气体分子的激发，产生大量高能电子、离子和自由基等活性粒子，这些粒子进而与有害气体分子反应。本实验应用一种改型的工业用脉冲电源，这种电源曾经应用于臭氧发生装置中，可以产生振荡式交流脉冲信号。我们检验这种电源在脱除污染气体成分中所起的作用。电源系统的原理图如图 2.5 所示，输入端为室内 220V 交流电；输出端为高压脉冲信号，其波形图如图 2.6 所示，电源参数如下：峰压可达 20kV，频率为 75Hz，振荡周期为 220ns，功率最大为 40W，输入值可以通过一变压器进行调节。高频高压脉冲电源系统实物图见图 2.7。

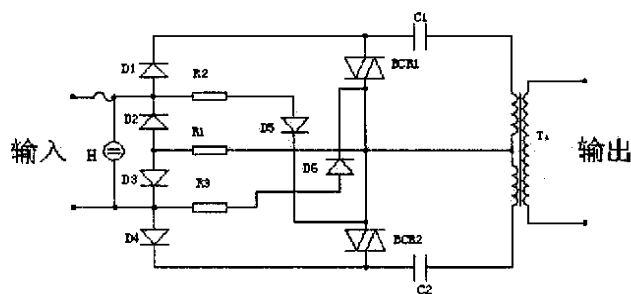


图 2.5 脉冲电源原理图

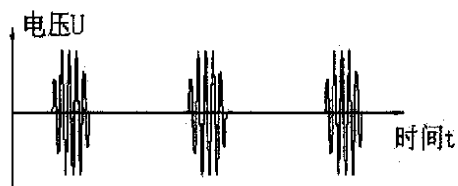


图 2.6 脉冲电源波形图

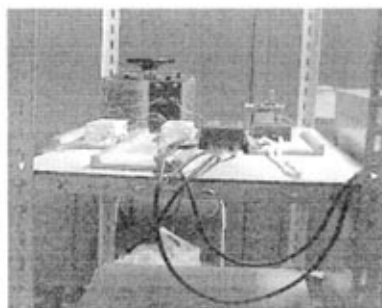


图 2.7 高频高压脉冲电源实物图

### § 2.2.3 等离子体脱硫脱硝反应器

本实验采用传统的线—筒式等离子体脱硫脱硝反应器<sup>[7]</sup>。图 2.8 图 2.9 所示的是等离子体脱硫脱硝反应器的示意图以及实物图。相对于线—板式及其各种变形形式，实验证明<sup>[8][9]</sup>，线—筒式有一些突出的优点，如：电极线附近可以形成很强的局部电场，形成的非均匀电场内强而外弱，有效避免了气体击穿的现象；能够在整个反应器内放电，等离子体遍布整个反应器。由图可见，反应器的结构以及几何参数为：内电极为一根直径为 2mm 的电晕线，与外界高压脉冲电源系统相连；反应器外壳为内径为 22mm 的玻璃圆筒，由于玻璃的介电常数很高，是良好的电介质，故对圆筒内电场有稳定以及增强的作用；外电极为一层铝箔，铝箔中间开一小矩形口，便于在实验中观察放电情况，线—筒式反应器放电形式如图 2.10 所示；玻璃圆筒两端用绝缘树脂密封；玻璃圆筒上端留有气体进口和气体出口；反应器装配时应注意保证电晕线与玻璃圆筒的同心性。整个反应器的长度为 200mm，等离子体有效作用段长度为 100mm。实验过程中气体流量控制一定的流量，保持气体在反应器中有一定的滞留时间，以使反应充分的进行。

催化吸附剂在反应器中紧密堆积。颗粒形状为圆球形，并且颗粒的直径近似相等。反应器内的吸附剂颗粒堆积近似于六角密集型排列，如图所示，这样，气体在颗粒间的缝隙中流过，这样无疑会加速吸附剂在气体反应中的吸附作用，但是气体通道的横截面积会减小到原来的 1/4。因此当气体流量一定时，气体在反应器内的停留时间会减少很多，为了使气体反应更为充分，实验过程中通过减少气体流量保证气体在反应器中有一定的停留时间。

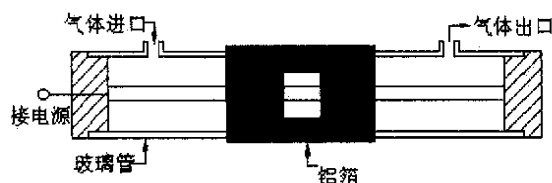


图 2.8 等离子体脱硫脱硝反应器示意图

图 2.9 等离子体脱硫脱硝反应器实物图

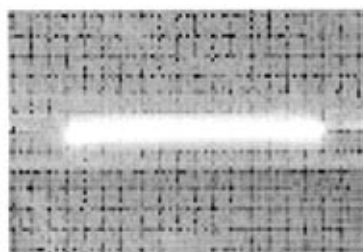


图 2.10 电极放电图



## § 2.2.4 气体成分测量系统

本实验采用佛山分析仪器厂 FGA-4100 系列四/五组份汽车排气分析仪, 可以测量 HC、CO、CO<sub>2</sub>、O<sub>2</sub> 及 NO 五种组份气体, 具有测量准确, 反应迅速的特点。SO<sub>2</sub> 的测量仪器为 MSI-VARIOx 型 SO<sub>2</sub> 分析仪, 最大量程为 4000ppm。

## § 2.2.5 数据采集显示系统

数据采集软件采用自编的软件。

另外本实验系统中的管路由内径 6mm 的不锈钢圆管组成。

# § 2.3 催化剂吸附剂的理论和选择

## § 2.3.1 催化吸附剂的理论

催化剂<sup>[10]</sup>是自身不表现在化学反应中, 但能控制控制反应速度、选择性和立体规则性的物质。催化剂的催化性能主要体现在它具有高活性和高选择性。暴露在外的原子具有剩余键, 处于不饱和和配位状态, 会显示出催化、吸附作用。气体粒子在催化剂表面发生物理—化学吸附作用, 其反应活化能降低, 分子键变松弛或断裂并发生原子分子重排, 从而完成反应过程。催化剂不仅可以加速反应, 还具有从同样的原料选择生成指定物质的作用, 即有选择地进行反应。

催化吸附剂在烟气脱硫脱硝反应中的作用巨大。国内外科学工作者<sup>[11][12][13]</sup>经过大量研究和实践, 已经开发出许多能大大提高脱硫脱硝效率的催化剂形式。下面首先对传统烟气脱硫脱硝反应和等离子体烟气脱硫脱硝反应中所使用的催化吸附剂进行综述, 然后阐明本实验催化吸附剂的选择。

多孔性固体能够吸收相当大体积的可凝聚气体, 早在1771年Fontana提出, 在水银上面冷却的新鲜锻烧木炭能吸收几倍于其体积的各种空气。同年, Scheele发现, 加热时从木炭中排出去的“空气”冷却时又重新被木炭吸收。此后不久认识到, 不同木炭吸收不同气体的体积不等, 这意味着固体吸收气体的效率决定于固体所暴露的表面。1814年De Saussure预言了这一现代观点。另一方面, 1843年Mitscherlich强调木炭中孔的作用, 并估计木炭中孔的平均直径为1/9449mm, 凝聚为0.005mm厚的二氧化碳形式上很像液体二氧化碳。现在已经认识到, 不仅是木炭, 对于种类繁多的其他固体, 它们的表面积和孔体积在吸附现象中起着相互补偿的作用。因此, 测量气体吸附, 能够获得固体表面积和孔结构的信息。

Kayser在1881年提出的吸附(adsorption)一词时, 包含有气体在自由表面上凝聚的意

思。现在国际上已经将吸附定义为一个或多个组分在界面上的富集，即包含表面上的吸附和孔内的毛细凝聚<sup>[14]</sup>。其依靠的吸附力是吸附剂(adsorbent, 固体)表面与吸附(adsorbates, 吸附的物质)分子间的范德华力，它具有如下特点：

(1) 选择性。在适当条件下，任何气体分子均可吸附在任一固体表面上，吸附量多少随其吸附剂和吸附质的种类不同而不同。沸石对某种吸附质的选择性决定于吸附剂本身与吸附质分子之间的相互作用力。

(2) 吸附热与气体凝聚热相近，具有同一数量级。

(3) 吸附的速度一般较快，也容易发生脱附过程，这是由于吸附时没有形成电子参与结合的新键。只有在低温下，特别是临界温度才能发生大量的物理吸附。

气体分子碰撞到固体表面上后，发生吸附，按吸附分子与固体表面的作用力的性质不同，可以把吸附分为两类。

第一类吸附一般无选择性。这就是说，任何固体皆可吸附任何气体(当然吸附量会随不同的体系而有所不同)。一般来说，越是易于液化的气体越易于被吸附。吸附可以是单分子层也可以是多分子层，同时解吸也较容易。其吸附热(气体从气相吸附到表相上这一过程中所放出的热)的数值与气体的液化热相近。这类吸附与气体在表面上的凝聚相似。此外，此类吸附的吸附速率和解吸速率都很快，而且一般不受温度的影响，也就是说此类吸附过程不需要活化能(即使需要也很少)。从以上现象不难看出，这类吸附实质是一种物理作用，在吸附过程中没有电子转移，没有化学键的生成和破坏，没有原子重排等等，而产生吸附的只是范德华引力，所以这类吸附叫物理吸附。

第二类吸附是有选择性的。一般吸附剂只对某些气体才会发生吸附作用。其吸附热的数值很大( $>42\text{kJ/mol}$ )，和化学反应热差不多是同一数量级。这类吸附总是单分子层的，且不易解吸。由此可见，它与化学反应相似，可以看成是表面上的化学反应。它的吸附和解吸速率都很小，而且温度升高吸附和解吸速率增加。像化学反应一样，这类化学反应，所以叫做化学吸附。吸附过程需要一定的活化能(当然也有少数需要很少甚至不需要活化能的化学吸附，其吸附和解吸速率也很快)。气体分子与吸附表面的作用和化合物中原子间的作用力相似。这种吸附实质上是一种是一种化学反应，所以叫做化学吸附。

这两类吸附并不是不相关的，它们有差异也有共同之处(见表2.1)，例如Langmuir等式可以用于两类吸附的计算中，而且化学吸附和物理吸附可以相伴发生。

表 2.1 物理吸附化学吸附异同点

	物理吸附	化学吸附
吸附力	范德华力	化学键力
吸附热	较小，近于液化热	较大，近于液化热
选择性	无选择性	有选择性
吸附稳定性	不稳定，易解吸	比较稳定，不易解析
分子层	单分子或多分子层	单分子层

吸附速率	较快, 不受温度影响故一般不需活化能	较慢, 温度升高则速度加快故一般需要活化能
------	--------------------	-----------------------

吸附剂是具有较强的脱除痕量物质的能力和良好的选择性, 把结构类似和物化性质接近的物质分开。吸附剂良好的吸附特性和选择吸附能力, 主要是因为它自身很大的比表面积和微孔结构。吸附分离是借助下述三种机理之一来实现的: 位阻效应、动力学效应和平衡效应。

吸附分离是利用吸附剂具有较强的脱除痕量物质的能力和良好的选择性, 把结构类似和物化性质接近的物质分开。吸附剂良好的吸附特性和选择吸附能力, 主要是因为它自身很大的比表面积和微孔结构。吸附分离是借助下述三种机理之一来实现的: 位阻效应、动力学效应和平衡效应。

气体吸附是指气体从气相中被吸附到液体或固体表面。吸附过程能够有效脱除一般方法难于分离的低浓度有害物质, 具有净化效率高、可回收有用组分、设备简单、易实现自动化控制等优点, 其缺点是吸附容量较小、设备体积大。根据吸附剂表面与被吸物质之间作用力的不同, 吸附可分为物理吸附和化学吸附。

### § 2.3.2 催化吸附剂的选择

催化吸附剂的选择主要从催化吸附剂的三大性能: 活性、选择性和寿命方面考虑。性能良好的催化吸附剂应该具备以下特点: (1) 在特定的反应条件下能提供充分的反应速率; (2) 在较长的时间内都有较强的活性; (3) 中毒率低, 即对有毒气体不敏感; (4) 有良好的机械强度; (5) 具有选择性, 仅对所需要的反应起加速作用。另外高活性和选择脱除  $\text{NO}$ 、 $\text{SO}_2$  的性能好这两点至关重要。选择耐久性好的催化剂也必不可少。

工业吸附剂除了应具有大比表面积、良好选择性的特点外, 还应具有较高的机械强度、化学与热稳定性, 大的吸附容量; 来源广泛, 造价低廉以及良好的再生能力等特点。

1. 分子筛。Na-ZSM5 分子筛分子式为  $(0.9 \pm 0.2) \text{M}_2/\text{n} \cdot \text{OAl}_2\text{O}_3 \cdot (5 \sim 100) \text{SiO}_2 \cdot (0 \sim 40) \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{M}$  为阳离子,  $\text{N}$  是离子的原子价。分子筛由于其结构中有大小均一的孔道, 使之成为一种高效能的吸附剂, 不仅具有无毒、无臭、不可燃烧和爆炸的优点<sup>[15][16]</sup>, 而且具有独特的一些优点: 按分子大小选择吸附; 按分子极性不同选择吸附; 对不饱和化合物选择吸附; 在较高的温度下仍然有较高的吸附能力; 在低吸附质浓度时, 较高的吸附能力; 根据沸点的不同选择吸附。

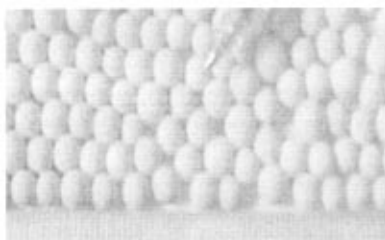


图 2.11 Na-ZSM5 分子筛图片



图 2.12 丝光沸石图片

2. 天然丝光沸石。天然丝光沸石<sup>[17][18]</sup>的标准分子式为  $\text{Na}_8(\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ ，其多呈透镜体状、似层状，大多数规模较小，质量不均匀。丝光沸石的特点如下：具有很大的比表面积因而能产生较大的扩散力，是出色的吸附剂；由于吸附性能好，吸附表面积大，可以容纳相当多数量的吸附物质，因而能促使化学反应在其表面上进行，所以沸石又作为有效的催化剂和催化载体；有较强的耐热耐酸碱性；具有化学反应性、远红外辐射性、可逆脱水性等工艺性能。

3.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  负载型催化剂。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  是一种优良的载体，有许多突出特点：不同条件小时酸碱两性；具有高熔点，活性成分颗粒彼此分离，避免聚集或烧结；以水合物形式存在的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  可以生成高比面积、高空隙率、低密度的氧化物。其中以  $\gamma$  和  $\eta$  相  $\text{Al}_2\text{O}_3$  常用来作为催化剂载体。氮氧化物净化的反应中，在以  $\text{Al}_2\text{O}_3$  为载体时，铂族金属 Pt、Pb 等和常见金属氧化物  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CuO}$  等都是良好的活性成分。

因此综合上述几方面以及价格因素、原料来源因素的考虑，选择采用 Na-ZSM5 分子筛、天然丝光沸石、 $\gamma$  氧化铝作为吸附物质分别对  $\text{SO}_2$  和 NO 的吸附效果进行实验研究，并实验分析了负载氧化铝对  $\text{SO}_2$  和 NO 同时吸附的吸附特性，作为实验的催化吸附剂进行试验研究。

## 第三章 不同物质对 $\text{SO}_2$ 和 $\text{NO}$ 吸附

### § 3.1 引言

迄今为止,国内外对烟气脱硫脱硝问题已做了大量的研究工作。其方法目前至少有 100 多种,能够工业化的也有十几种,比较常用的烟气脱硫方法还是干法、湿法和烟气直接催化还原脱硫技术等。主要的烟气  $\text{NO}_x$  脱除技术包括选择性催化还原(SCR)法,非催化选择性还原法(SNCR)法,催化分解法,等离子体法,液体吸收法,吸附法,生物法等。

当流体(气体或液体)和固体相接触时,由于固体表面存在着表面力,流体中的某些物质被固体表面所捕获,这种现象称为吸附。被吸附的物质称为吸附质,固体称为吸附剂。多孔结构吸附剂表面积的大小和表面的性质是决定吸附容量的主要因素。吸附过程是两相物质所组成的一个体系,其中一相中的某组分在另一相物质表面发生积聚或浓缩。吸附过程主要发生在物质的表面。一般只发生在两相的界面上。在吸附过程中,被吸附到表面的物质称为吸附质,或称为被吸附物;吸附吸附质的物质称作吸附剂。吸附质被吸附剂吸附到表面的过程叫作吸附,而吸附质从吸附剂表面逃逸到另一相(液相或气相)中的过程称作解吸或脱附。

采用吸附法联合脱除  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_x$  能够高效同时去除  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_x$ 。与传统的烟气脱硫脱硝方法相比,它是一种干式的可再生过程。在采用吸附法联合脱除  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_x$  时,吸附物质的选择对于最终的脱除效果有重大影响。

在本章中,采用 Na-ZSM5 分子筛、天然丝光沸石、 $\gamma$  氧化铝作为吸附物质分别对  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}$  的吸附效果进行了实验研究,并实验分析了负载氧化铝对  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}$  同时吸附的吸附特性。

### § 3.2 吸附实验

#### § 3.2.1 Na-ZSM5 吸附性能实验

##### (1) Na-ZSM5 吸附 $\text{NO}$ 性能实验

(说明:本章中  $\text{NO}_0$ 、 $\text{SO}_2_0$  为反应器入口浓度,  $\text{NO}$ 、 $\text{SO}_2$  为反应器出口浓度。)

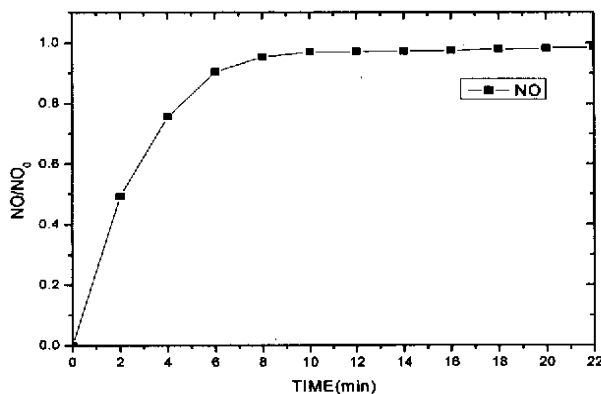


图 3.1 Na-ZSM5 吸附 NO 曲线

图 3.1 为 NO 在 Na-ZSM5 分子筛上的吸附曲线。吸附反应条件为：吸附温度为室温，吸附物为 Na-ZSM5，质量为 23.6g，吸附气体为 608ppm 的 NO 气体，载气为 N<sub>2</sub>，流量为 1.2L/min。

从吸附曲线可以看出 Na-ZSM5 对 NO 的吸附量很小。在 6min 时出口浓度已经达到入口的浓度。

## (2) Na-ZSM5 吸附 SO<sub>2</sub> 性能实验

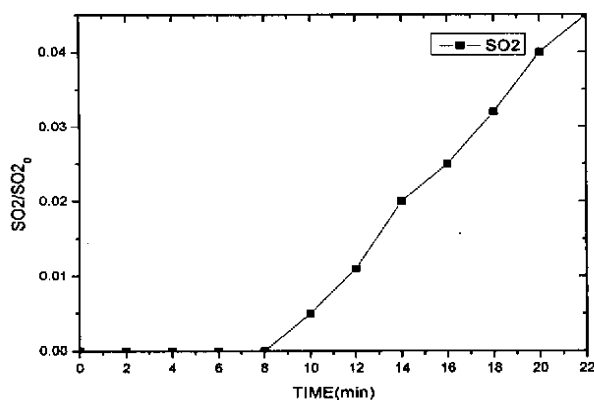
图 3.2 Na-ZSM5 吸附 SO<sub>2</sub> 曲线

图 3.2 为 SO<sub>2</sub> 在 Na-ZSM5 上的吸附曲线。吸附条件为：吸附反应温度为室温，吸附物为 Na-ZSM5，质量 25g，吸附气体为 10000ppm 的 SO<sub>2</sub> 气体，流量 0.3L/min。

从吸附曲线上可以看出 Na-ZSM5 对 SO<sub>2</sub> 有一定的吸附能力，在 8min 时出口浓度仍为 0ppm，在 12min 时为 120ppm。

### § 3.2.2 天然丝光沸石吸附性能实验

#### (1)天然丝光沸石吸附 NO 性能实验

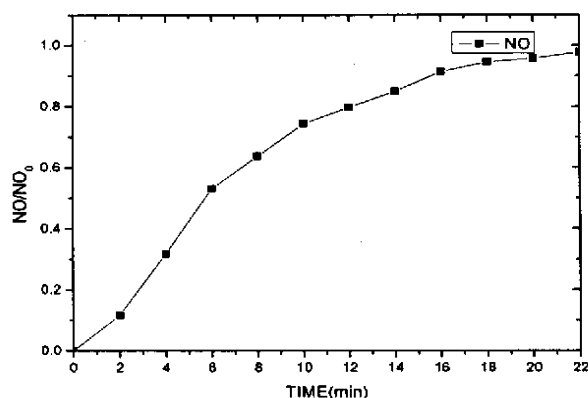


图 3.3 天然丝光沸石吸附 NO 曲线

吸附反应条件为吸附温度为室温，吸附物为天然丝光沸石，质量为 3.6g，气体为 941ppm 的 NO 气体，载气为 N<sub>2</sub>，流量为 0.4L/min。

从吸附曲线可以看出天然丝光沸石对 NO 的吸附量很小。在 10min 时出口浓度已经达到入口浓度的 80%。

#### (2)天然丝光沸石吸附 SO<sub>2</sub> 性能实验

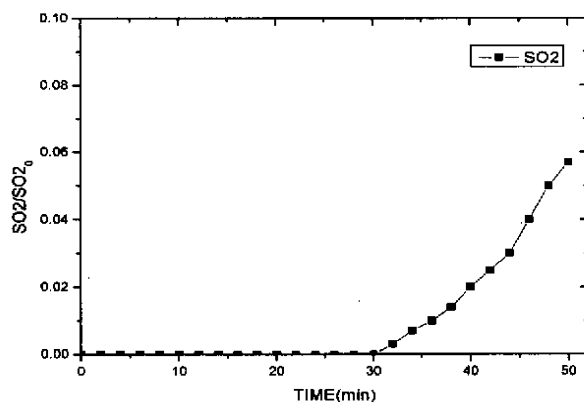


图 3.4 天然丝光沸石吸附 SO<sub>2</sub> 曲线

吸附反应条件为吸附温度为室温，吸附物为天然丝光沸石，质量为 25g，吸附气体为 10000ppm 的 SO<sub>2</sub> 气体，流量为 0.3L/min。

从吸附曲线上可以看出天然丝光沸石对 SO<sub>2</sub> 有一定的吸附能力，在 29min 时出口浓度仍为 0ppm，在 34min 时为 50ppm。

### § 3.2.3 $\gamma$ 氧化铝载体吸附性能实验

#### (1) $\gamma$ 氧化铝载体吸附 NO 性能实验

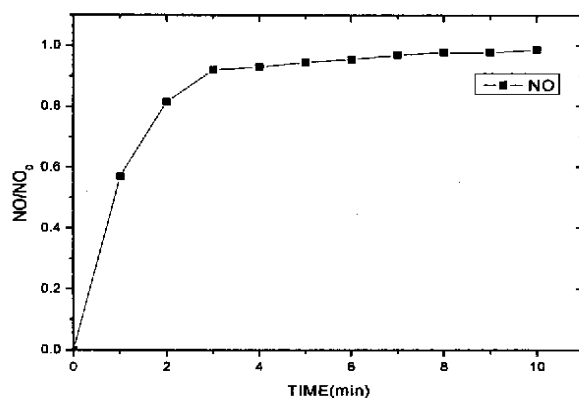


图 3.5  $\gamma$  氧化铝载体吸附 NO 曲线

图 4 为 NO 在  $\gamma$  氧化铝载体上的吸附曲线。吸附反应条件为：吸附温度为室温，吸附物为  $\gamma$  氧化铝，质量为 17.6g，气体为 1267ppm 的 NO 气体，载气为  $N_2$ ，流量 0.7L/min。

从曲线可以看出  $\gamma$  氧化铝载体对 NO 基本没有吸附。在 2min 时出口浓度已经达到了进口浓度。

#### (2) $\gamma$ 氧化铝载体吸附 $SO_2$ 实验

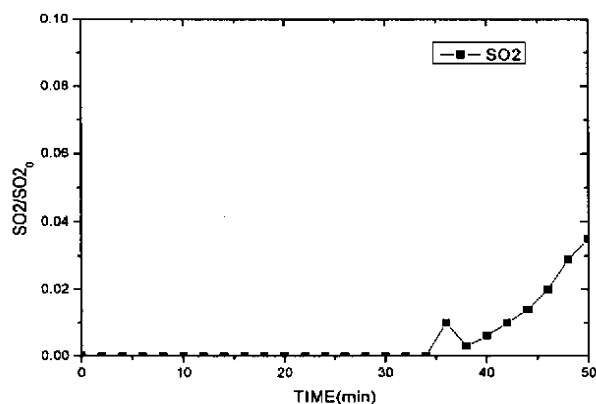


图 3.6  $\gamma$  氧化铝载体吸附  $SO_2$  曲线

图 3.6 为  $SO_2$  在  $\gamma$  氧化铝载体上的的吸附曲线。吸附反应条件为：吸附温度为室温，吸附物为  $\gamma$  氧化铝载体，质量为 25g，吸附气体为 10000ppm 的  $SO_2$  气体，流量为 0.3L/min。

从曲线中可以看出， $\gamma$  氧化铝对  $SO_2$  有很强的吸附能力，在 36min 时出口浓度仍为 0ppm，42min 时出口的浓度才达到 100ppm。



### § 3.2.4 负载氧化铝吸附性能实验

$\gamma$  氧化铝是一种重要的催化吸附剂载体,通过用金属离子或者其它物质对它的表面进行修饰,可以制备出各种具有特殊性能的负载型催化吸附剂。谢有畅、赵建宏<sup>[19]</sup>等对具有大比面积的负载型催化剂的 X—射线衍射分析结果表明,活性组分在载体上的分散不仅是一个晶体自身的分散过程,而且是一个分散到较大表面积载体上的过程。活性组分与载体表面离子或基团会形成表面键,通常表面键作用很强,足以克服这些晶体内部的粘结力,从而使晶体在载体表面高度分散。此外,晶体的单层分散将一个有序的三维晶体变成一个不很有序的二维单层相态,从而导致熵的增加。所以采用适宜的制备工艺结合助剂,可以将氧化物或盐类在载体上充分扩散直至单层分布。本节和所试验的吸附剂便是依照这一思路制备所得。

#### § 3.2.4.1 负载氧化铝 (高纯氧化铝载体金属离子含量 7.86%)

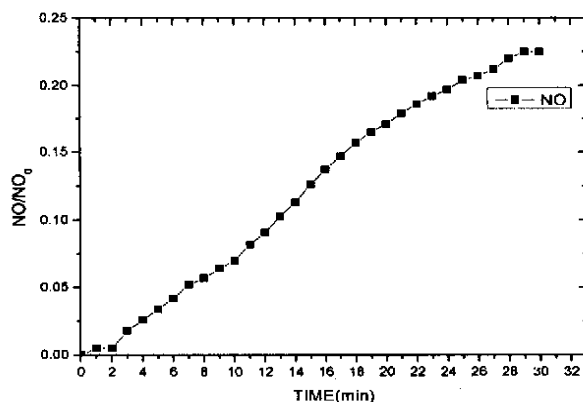


图 3.7 NO/ SO<sub>2</sub>=1:2.5 O<sub>2</sub> =2% Q=0.5L/min

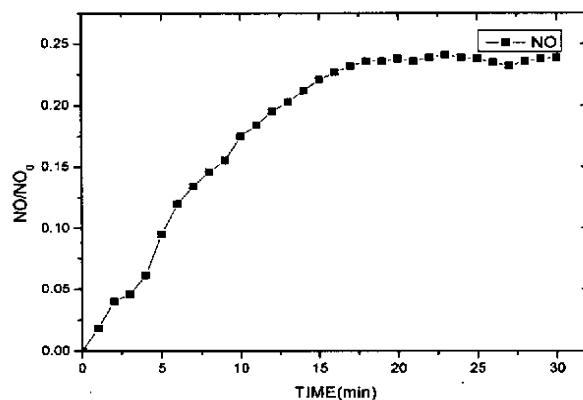


图 3.8 NO/ SO<sub>2</sub>=1:2 O<sub>2</sub> =2% Q=0.6L/min

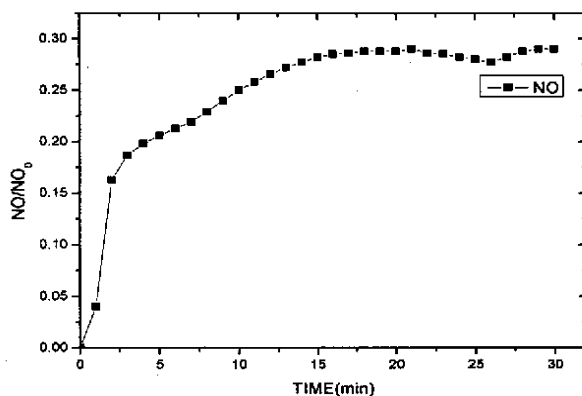


图 3.9 NO/ SO<sub>2</sub>=1:2 O<sub>2</sub> =2% Q=0.6L/min

图 3.7 至图 3.9 为 NO 在负载氧化铝（高纯氧化铝载体金属离子 7.86%）上的吸附曲线。吸附反应条件为室温，55v 电压 0.30L/min N<sub>2</sub> 吹扫 30min 质量为 10g。

从图 3.7 可以看出负载氧化铝对 NO 的吸附效果比较明显，同时对 SO<sub>2</sub> 的检测也反映出负载氧化铝对 SO<sub>2</sub> 也有很好的吸附效果。

#### § 3.2.4.2 负载氧化铝（高纯氧化铝载体金属离子含量 4.92%）

图 3.10 至图 3.12 为 NO 在负载氧化铝上的吸附曲线。吸附温度为室温。

图 3.10 至图 3.12 吸附反应条件为吸附温度为室温，55v 电压 0.30L/min, N<sub>2</sub> 吹扫 30min，实验样品质量为 10g。

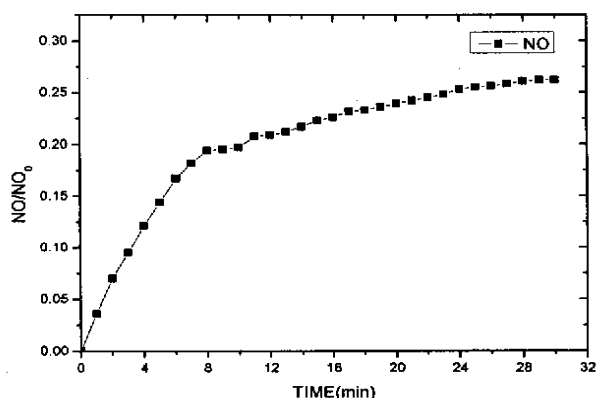
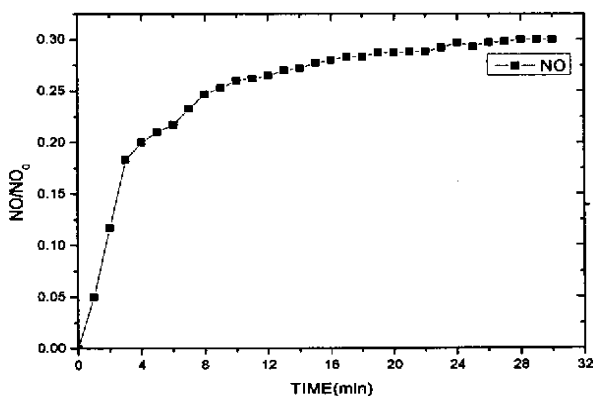
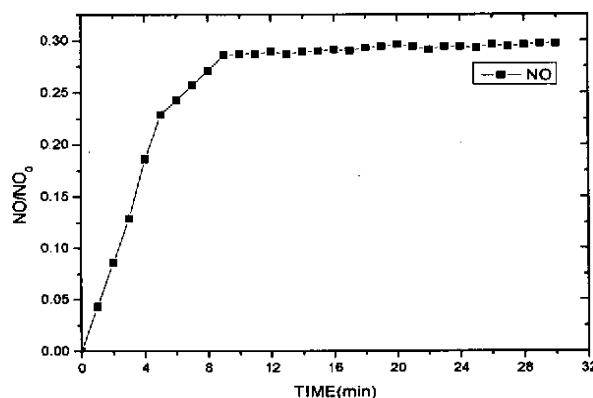


图 3.10 NO/ SO<sub>2</sub>=1:1.3 O<sub>2</sub> =2% Q=0.5L/min


 图 3.11  $\text{NO}/\text{SO}_2=1:1.5$   $\text{O}_2=2\%$   $Q=0.5\text{L/min}$ 

 图 3.12  $\text{NO}/\text{SO}_2=1:1.5$   $\text{O}_2=2\%$   $Q=0.5\text{L/min}$ 

对比图 3.7 至图 3.12 的多少可以看出负载金属离子高的高纯氧化铝吸附 NO 的效率比负载金属离子低的效率稍高。当金属离子含量低于某个阈值时,金属离子以单分子层的状态存在,随着金属离子含量的增大,相应的对吸附 NO 的效率越高,在阈值时最大。

### § 3.2.4.3 工业级氧化铝载体

#### (1) 气体成分试验研究

图 3.13 至图 3.14 吸附反应条件为温度为室温,前期预处理条件皆为 55v 电压 0.30L/min  $\text{N}_2$  吹扫 30min,质量为 10g。

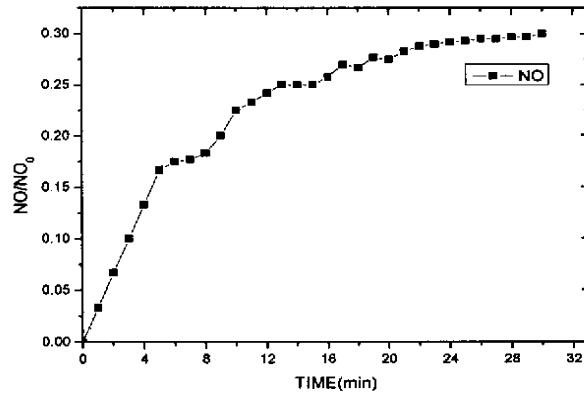


图 3.13 NO/ SO<sub>2</sub>=1:2.1 O<sub>2</sub> =2% Q=0.6L/min

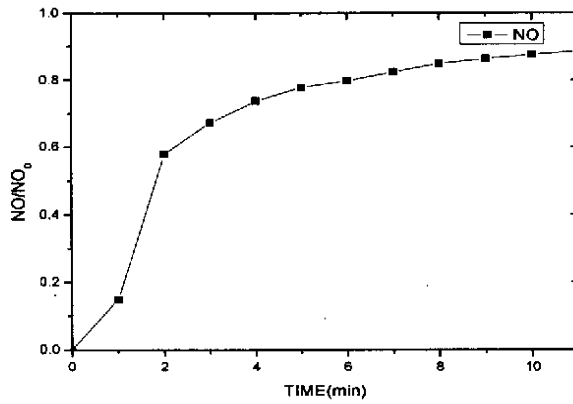


图 3.14 无 SO<sub>2</sub> O<sub>2</sub> Q=0.6L/min

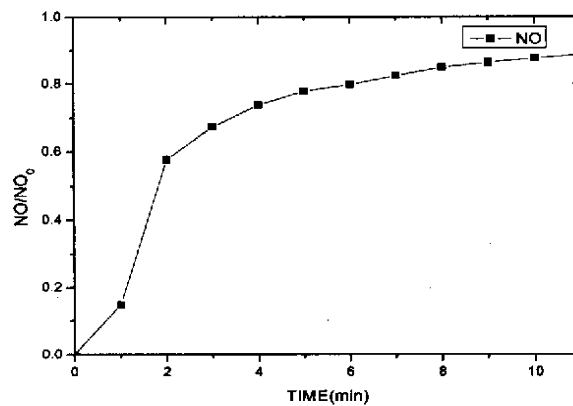


图 3.15 NO/ SO<sub>2</sub>=1:1.5 无 O<sub>2</sub> Q=0.6L/min

由图 3.14 吸附曲线可以看出，当试验气氛中没有添加 SO<sub>2</sub>、O<sub>2</sub> 的时候，负载氧化铝对

NO 的吸附效率很低。说明了，负载氧化铝吸附  $\text{SO}_2$ 、 $\text{O}_2$  促进了 NO 的吸附。图 3.15 为模拟气体中没有添加  $\text{O}_2$  的情况，但此时负载氧化铝对  $\text{SO}_2$  的吸附性能仍然很高，但对 NO 的吸附基本没有吸附。

## (2) 水蒸气作用情况实验研究

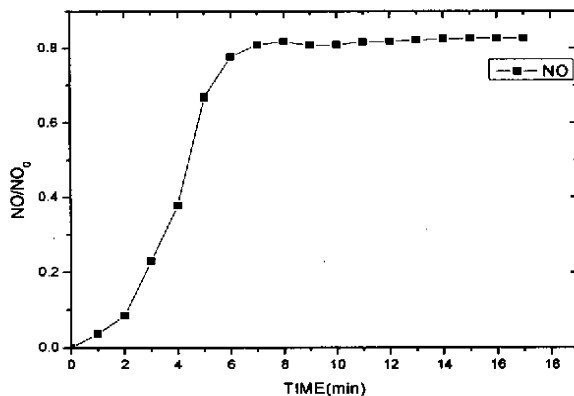


图 3.16  $\text{NO}/\text{SO}_2=1:1.8$   $\text{O}_2=2\%$   $\text{H}_2\text{O}=10\%$   $Q=0.5\text{L/min}$

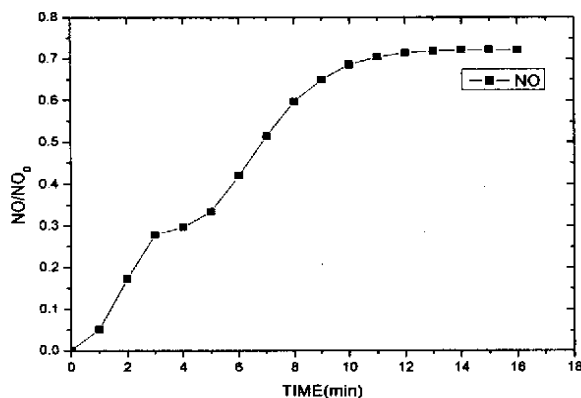


图 3.17  $\text{NO}/\text{SO}_2=1:1.6$   $\text{O}_2=2\%$   $\text{H}_2\text{O}=8\%$   $Q=0.5\text{L/min}$

通过滴液加热法分别添加 10%，8% 水蒸气进入气体组成成分中去。

由试验曲线可以看出当在反应中添加水分后，吸附剂对 NO 的吸附性能下降明显。可能原因是负载氧化铝多孔介质，是强烈的水分干燥剂，当气体中存在水分的时候，由于负载氧化铝首先吸附水分，进而堵塞了负载氧化铝的孔道，从而影响负载氧化铝对 NO 的吸附效果。

## (3) 前期预处理(高温活化)的实验研究

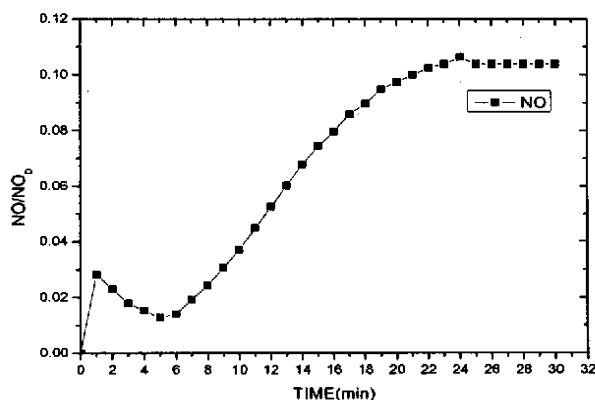


图 3.18 NO/ SO<sub>2</sub>=1:2.6 O<sub>2</sub>=2% Q=0.6L/min

比较图 3.18 与上述吸附性能曲线可以看出，图 3.18 的吸附性能更加显著，因此说明了高温活化对本文吸附剂的重要性，前期高温活化能够去除样品中的水分和杂质气体。因此下述实验新样都经过 450 °C 活化两小时。

#### § 3.2.4.4 负载金属离子氧化铝(工业级氧化铝载体)

表 3.1 为负载金属离子氧化铝(工业级氧化铝载体)的每次进行吸附实验前的预处理条件，图 3.20 至图 3.23 均为前次试验样品等离子体再生后的重新吸附试验所得曲线。

表 3.1 工业级氧化铝载体的前期预处理条件

图	样品	吹扫气氛	流量(L/min)	电压(v)	吹扫时间(min)
3.19	样品	N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> 5%	0.3	55	30
3.20	前次试验样品	N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> 5%	0.3	55	30
3.21	前次试验样品	N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> 5%	0.3	65	30
3.22	前次试验样品	N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> 5%	0.3	70	30
3.23	前次试验样品	N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> 5%	0.3	75	30

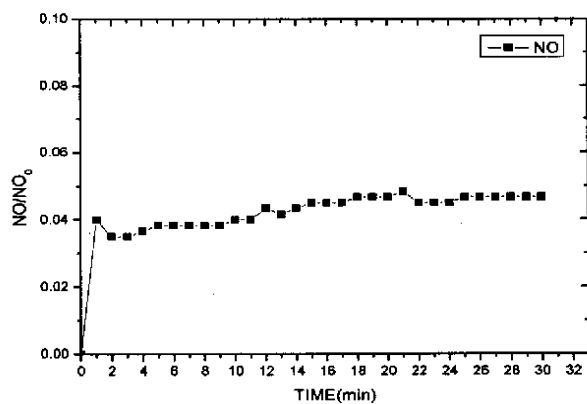


图 3.19 NO/ SO<sub>2</sub>=1:2 O<sub>2</sub>=2% Q=0.6L/min

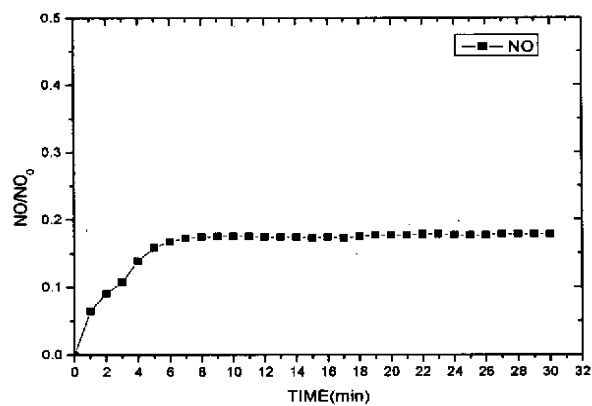


图 3.20 NO/ SO<sub>2</sub>=1:2 O<sub>2</sub>=2% Q=0.6L/min

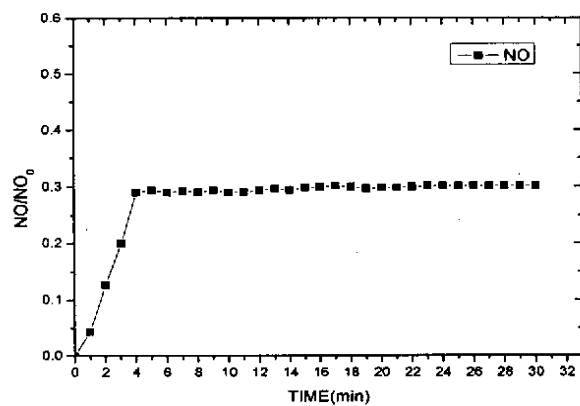


图 3.21 NO/ SO<sub>2</sub>=1:1.4 O<sub>2</sub>=2% Q=0.6L/min

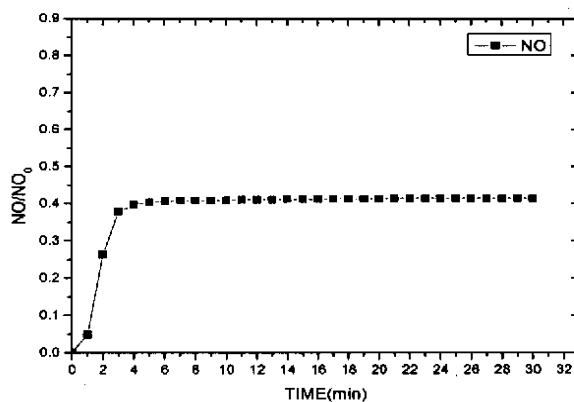


图 3.22 NO/ SO<sub>2</sub>=1:2.1 O<sub>2</sub>=2% Q=0.6L/min

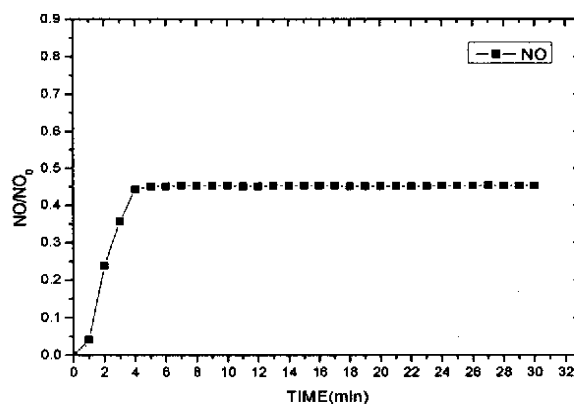


图 3.23 NO/ SO<sub>2</sub>=1:1.9 O<sub>2</sub>=2% Q=0.6L/min

由实验曲线可以看出，样品首次实验吸附效果最佳。随着重复实验次数的增加，效果相对下降，由后续实验可以知道，样品的重复实验性能主要由输入能量和再生气氛相关。

#### § 3.2.4.5 负载金属离子氧化铝(高纯级氧化铝载体)

##### (1) 吸附实验

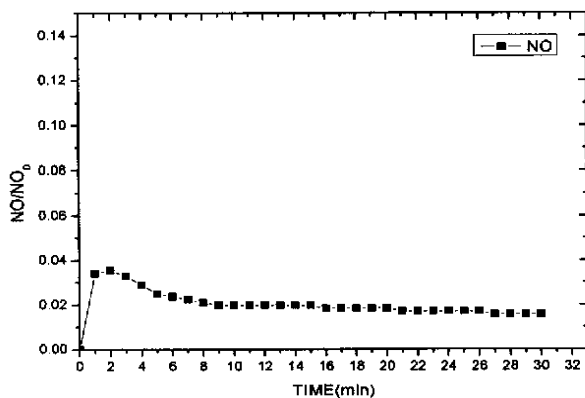
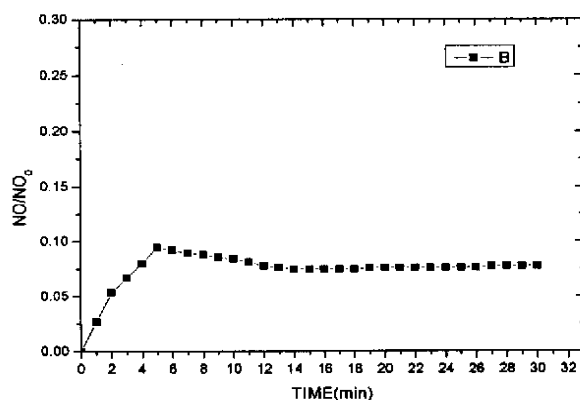
表 3.2 为负载金属离子氧化铝(高纯级氧化铝载体)的每次进行吸附实验前的预处理条件，图 3.25 至图 3.33 均为前次试验样品等离子体再生后的重新吸附试验所得曲线。

表 3.2 高纯级氧化铝载体前期预处理条件

图	样品	吹扫气氛	流量(L/min)	电压(v)	吹扫时间(min)
---	----	------	-----------	-------	-----------



3.24	样品	N <sub>2</sub>	0.3	60	30
3.25	前次试验样品	CO <sub>2</sub>	0.3	60	60
3.26	前次试验样品	N <sub>2</sub>	0.3	65	30
3.27	前次试验样品	O <sub>2</sub>	0.3	60	40
3.28	前次试验样品	无	0.3	60	40
3.29	前次试验样品	无	0.3	60	80
3.30	前次试验样品	无	0.3	60	45
3.31	前次试验样品	无	0.3	85	80
3.32	前次试验样品	无	0.3	95	80
3.33	前次试验样品	无	0.3	95	80


 图 3.24 NO/ SO<sub>2</sub>=1:2.1 O<sub>2</sub>=2% Q=0.6L/min

 图 3.25 NO/ SO<sub>2</sub>=1:2.1 O<sub>2</sub>=2% Q=0.6L/min

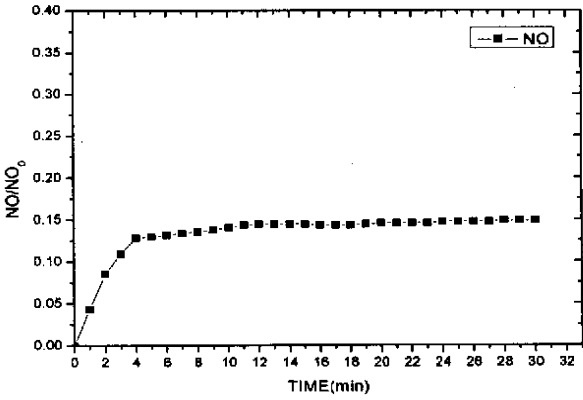


图 3.26 NO/ SO<sub>2</sub>=1:2.1 O<sub>2</sub>=2% Q=0.6L/min

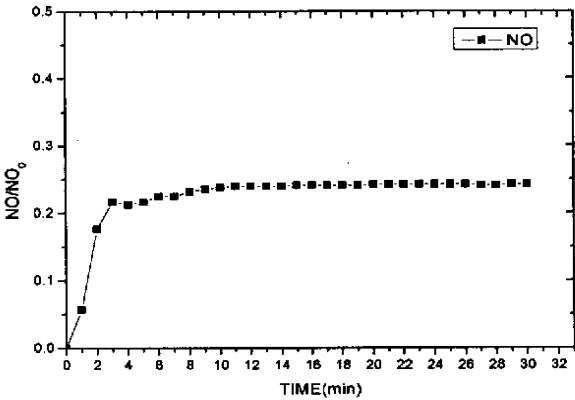


图 3.27 NO/ SO<sub>2</sub>=1:2.1 O<sub>2</sub>=2% Q=0.6L/min

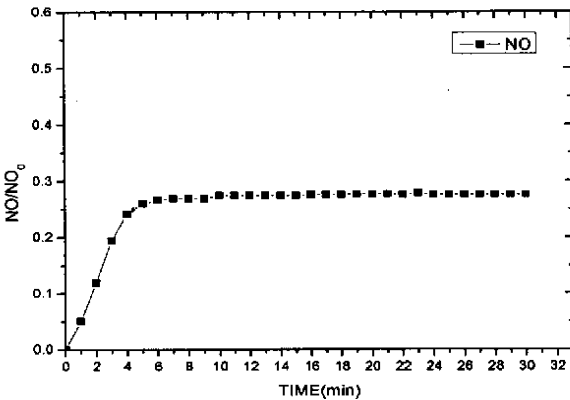


图 3.28 NO/ SO<sub>2</sub>=1:2.1 O<sub>2</sub>=2% Q=0.6L/min

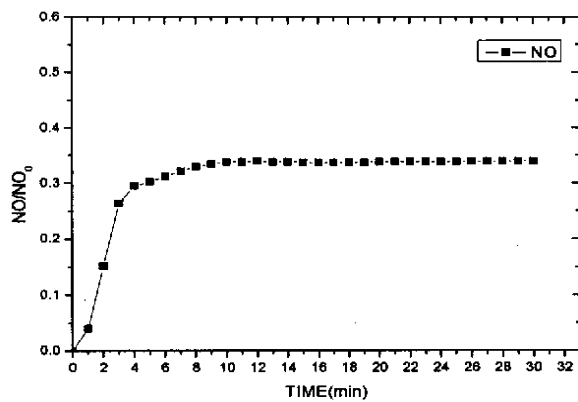


图 3.29 NO/ SO<sub>2</sub>=1:2.1 O<sub>2</sub>=2% Q=0.6L/min

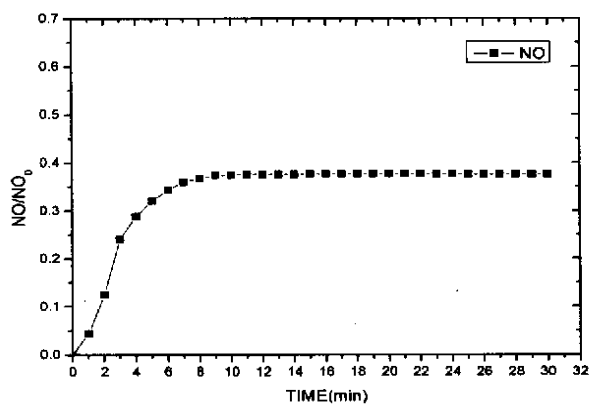


图 3.30 NO/ SO<sub>2</sub>=1:2.1 O<sub>2</sub>=2% Q=0.6L/min

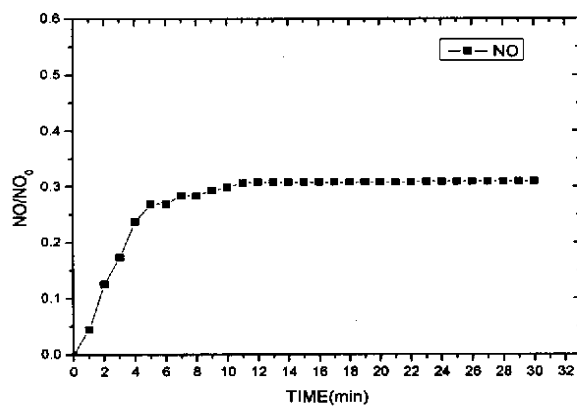


图 3.31 NO/ SO<sub>2</sub>=1:2.1 O<sub>2</sub>=2% Q=0.6L/min

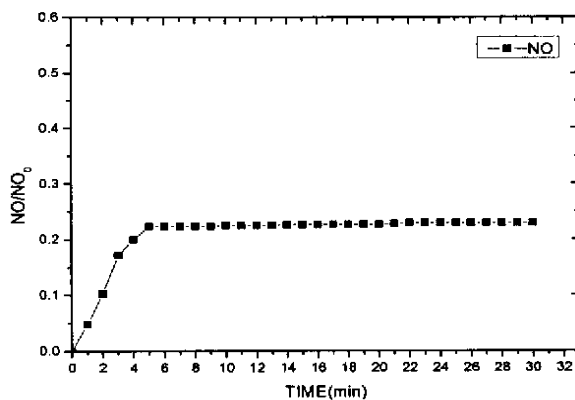


图 3.32 NO/ SO<sub>2</sub>=1:2.1 O<sub>2</sub>=2% Q=0.6L/min

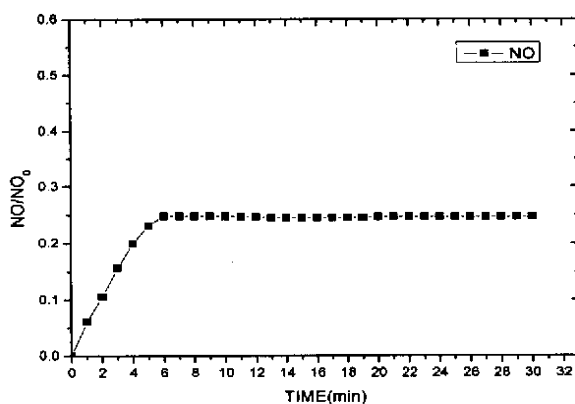


图 3.33 NO/ SO<sub>2</sub>=1:2.1 O<sub>2</sub>=2% Q=0.6L/min

对比工业级和高纯级的氧化铝载体可以发现，二者的作为载体的吸附性能效率基本相同，因此在工业应用中可以根据实际选用价格更便宜的工业级氧化铝载体。

## (2) 输入能量实验研究

表 3.3 实验输入能量研究实验样品吸附前的预处理条件，图 3.35、3.36 为图 3.34 实验样品的重复利用性能曲线。

表 3.3 实验前期预处理条件

图	样品	吹扫气氛	流量(L/min)	电压(v)	吹扫时间(min)
3.34	样品	无	0.3	65	45
3.35	前次试验样品	无	0.3	120	60
3.36	前次试验样品	无	0.3	120	60

吸附剂的重复利用实验中可以看出，当样品再次吸附时，输入能量的大小对于再次利用

的吸附剂有重要的促进的作用，对比图 3.35 和图 3.25 可见，图 3.35 的吸附效率比图 3.25 高 5%。

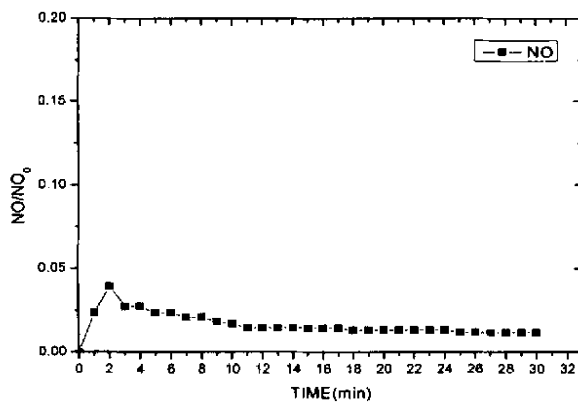


图 3.34 NO/ SO<sub>2</sub>=1:2.1 O<sub>2</sub>=2% Q=0.7L/min

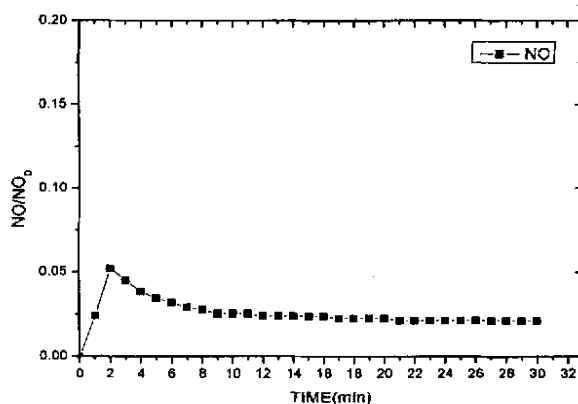


图 3.35 NO/ SO<sub>2</sub>=1:2.1 O<sub>2</sub>=2% Q=0.7L/min

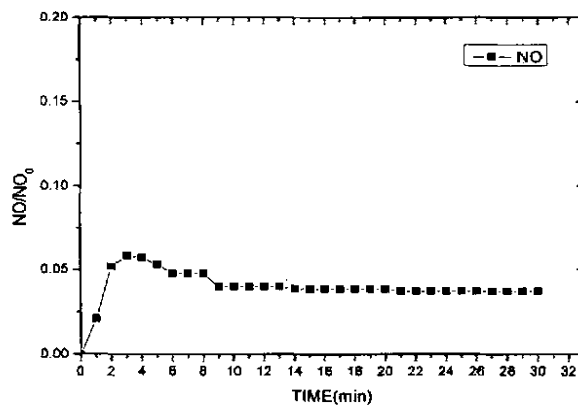


图 3.36 NO/ SO<sub>2</sub>=1:2.1 O<sub>2</sub>=2% Q=0.7L/min

## (3) 模拟电厂烟气实验曲线

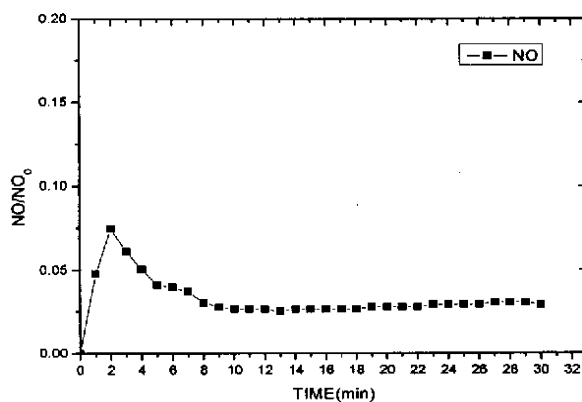
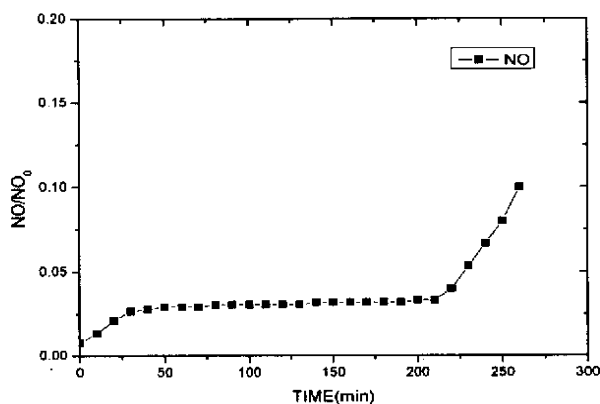
图 3.37 NO/ SO<sub>2</sub>=1:2 O<sub>2</sub>=1.5% CO<sub>2</sub>=18% Q=0.8L/min

图 3.37 从吸附曲线可以看出反应气氛在添加了 18% 的 CO<sub>2</sub> 对 NO 的吸附效果基本没有影响。同时测得 SO<sub>2</sub> 的浓度小于 20ppm。

## (4) 饱和穿透曲线

图 3.38 为 NO 在实验样品上的饱和吸附穿透曲线。吸附反应条件为吸附温度为室温，吸附剂为实验样品。

图 3.38 NO/ SO<sub>2</sub>=1:2 O<sub>2</sub>=1.5% CO<sub>2</sub>=18% Q=0.85L/min

由公式  $Q = \frac{C_0 t - \int C dt}{W}$ ，NO 的入口浓度 800ppm，流量为 0.85L/min，饱和吸附时间

为 220min，负载氧化铝质量为 10 克，计算得到 NO 在负载氧化铝上的饱和吸附量为 0.02g/g。

### § 3.3 吸附理论及固定床传质规律

吸附过程很早就为人们发现和利用,将其作为一个工业上的辅助单元过程,早已获得广泛的应用。近几十年来,由于高选择性的各种型号分子筛的出现及吸附工艺的不断发展改进,弥补了吸附剂吸附容量低的缺点,以及固体吸附剂带来的输送等方面的麻烦,从而将间歇过程连续化。因而使得吸附分离过程在化工、石油,尤其是环保等各个领域中获得越来越广泛的应用,成为不可缺少的分离手段。如有机污染物的回收净化,低浓度二氧化硫和氮氧化物尾气的净化处理等 $\text{SO}_2$ 吸附过程既能使尾气达到排放标准,保护大气环境,又能回收这些气态污染物,实现废物资源化。尤其是使用活性炭为吸附剂的吸附操作,在空气净化、废气处理及废水的深度处理等方面的广泛应用,已引起人们的注意。

#### § 3.3.1 吸附的基础理论

当气体或液体与某些固体接触时,在固体的表面上,气体或液体分子会或多或少变浓变稠,这种现象称为吸附<sup>[20]</sup>。吸附现象,根据其作用力可分为物理吸附和化学吸附两种。物理吸附是由范德华力及吸附质分子与吸附剂表面原子间的电作用力引起的,它是一种可逆过程。化学吸附的作用力则是吸附质与吸附剂之间的化学反应力,因此常常是不可逆的。常用的吸附剂有活性炭、硅胶、分子筛等。其中,活性炭由于具有巨大的比表面积和孔体积,吸附容量大,常用作气体净化的吸附剂。人类对吸附理论的研究在上世纪末才取得进展。1916年Langmuir对单分子层吸附进行了研究,提出了Langmuir吸附等温方程。Freundlich和Zsigmondy对气体吸附提出了毛细管凝缩学说,得到了半经验的Freundlich吸附等温方程。Brunaur, Emmet和Teller三人在1935年基于多分子层吸附理论,得出了B. E. T吸附等温方程,被广泛采用。后来学者又对B. E. T方程提出了各种修正或简化的方案<sup>[21]</sup>。

#### § 3.3.2 近代吸附理论介绍

(1)表面扩散理论<sup>[22]</sup>。流体在多孔固体中的扩散,根据内部孔道平均直径和分子平均自由程的比例关系,可以分为Fick扩散,过渡区扩散和Kundsen扩散。而当扩散物质被固体表面吸附时,吸附质分子会出现沿固体表面向固体内部的扩散运动,即表面扩散。固体的表面区一般是指距表面2-3层原子面的范围,由于表面缺陷比体内的种类多、浓度大,因而表面扩散具有较小的激活能。表面扩散与体扩散的区别在于分子可能在逃逸到固体表面的三维空隙位置后进入另一个新位置,这种物质输运过程与体扩散有很大的区别。李平等针对活性炭纤维间歇吸附系统建立了当吸附等温方程为Langmuir型时表面扩散的数学模型,并与孔扩散模型进行了比较,杨骏等采用非线性回归流出曲线的方法获得了对应于不同温度和浓度的酚

类在活性炭上的表面扩散系数。但截止到目前,应用统计热力学和表面势模型对表面扩散的研究还有待深入。

(2)微孔填充理论。对于比表面积较大的活性炭,存在着大量孔径与 $\text{SO}_2$ 分子直径接近的微孔,Dubinin认为,在微孔上的吸附可以遵循Langmuir方程,基本不存在滞后圈,在这种情况下,吸附机制与毛细凝结理论有所不同,微孔容积将取代比表面积,成为衡量吸附剂特性的重要参数。分子筛效应是微孔填充理论中很重要的一部分。当微孔直径略大于分子当量直径(一般为分子当量直径的1-2倍)的时候,孔内壁的各个侧面都将形成对吸附质分子的较强的作用力,而且,这些作用力的叠加具有比较一致的方向性,因而,形成的势能场十分强大,在极低的压力下就可以有很大的吸附量。而当微孔直径小于分子当量直径的时候,吸附质分子完全无法进入微孔,这种现象使一些微孔材料成为一种具有优良选择性的吸附材料,可以在排除其他分子的同时对某种分子进行十分强烈地吸附。

(3)表面电子学理论。表面电子学理论是以量子力学的原理为研究手段研究固体表面电子结构的一门学科。由于周期性势能场在表面的中断和畸变,使表面电子结构对研究固体表面的特性有着重要的意义。Tamm最早提出表面能级的概念,Shockley描述了共价晶体的表面能级。将表面电子学应用于吸附领域,需要考虑很多复杂的因素,但可以从更深层次上揭示吸附过程的机理。Franck和Condon研究了被电子占据和未被电子占据的表面态能级之间的移动效应,提出因吸附导致的能级分裂效应。当吸附粒子在固体表面成键时,表面态能级可以在吸附位不均匀机制、极性吸附瞬时涨落机制、电子云重叠效应和强相互作用吸附机制作用下宽化为能带,表面电结构的变化也将反向作用于被吸附物,从而影响吸附过程的微观机理。

(4)纳米科学在吸附学中的应用。纳米技术是近年来新兴的一门科学。对于活性炭这种多孔材料,微孔和小中孔的孔径均在纳米尺度范围内,微孔分布越丰富,纳米效应就越明显。郑经堂认为,对于活性炭纤维,有超过50%的炭原子位于内外表面,因而具有丰富的纳米空间,已经可以看作是一种纳米材料。纳米材料在吸附学中的应用,主要是基于纳米微粒极大的比表面和丰富的表面原子配位不足,对于微孔分布丰富的活性炭材料,表面的许多杂环结构和含有表面官能团的微结构,使材料具有极大的表面能,造就了强大的分子场,提供了一个吸附态分子物理和化学变化的高压体系,使得吸附质分子在到达吸附位的过程中,具有短扩散路径和较大的驱动力。然而截止到目前,还没有具体的研究成果将纳米特性应用于活性炭法烟气脱硫工艺,这种理论在此技术中是否具有较大的意义,还有待于深入地研究。

### § 3.3.3 吸附等温线和吸附等温方程

在一定的温度 $T$ 下,吸附达到平衡时,吸附量 $q$ 和吸附质在气相中的浓度 $C$ 的关系曲线,称为等温吸附线。典型的吸附等温线可分为五种基本类型,如图3.39所示。I类是平缓地接近饱和值的Langmuir型。这种吸附,相当于在吸附剂表面上形成单分子层。II类是最普通的物理吸附,能形成多分子层。III类是比较少见的,其特点是吸附热与被吸附组分的液化热大致相等。IV类V类可认为是由于产生毛细管凝结现象所致。



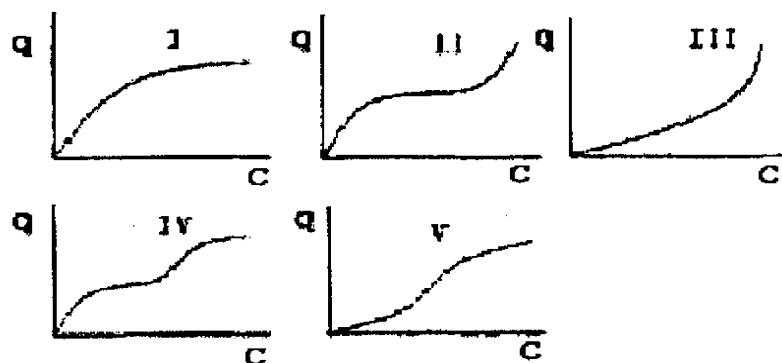


图 3.39 五种基本等温吸附曲线

学者们以不同角度出发,提出了各种不同的模型并得到吸附等温方程。其中主要的有 Gibbs, Henry, Langmuir, Freundlich, Temkin, Toth, B.E.T 和 Polanyi 等方程。

### § 3.3.4 固定床传质规律

用于气态污染物控制的吸附器根据吸附剂在器内的运动状态可分为固定床、移动床和流化床。其中应用最广的是固定床<sup>[23][24]</sup>。

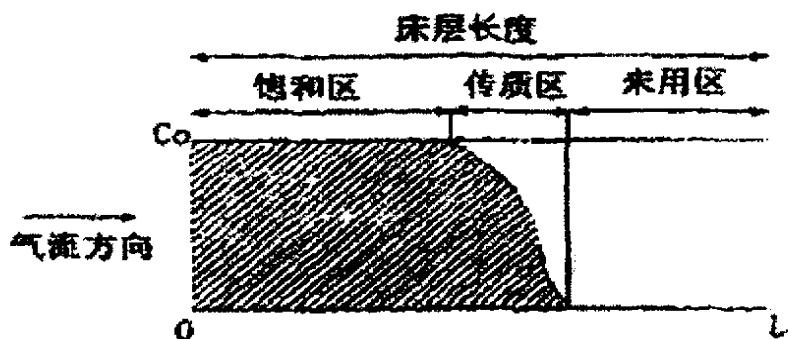


图3.40 固定床传质规律

固定床吸附过程中,沿床层按照吸附质的浓度形成三个区:饱和区、传质区和未用区。如图3.40所示。饱和区内,吸附已达饱和状态;传质区内,床层浓度从饱和到接近于零之间剧烈变化;而未用区内床层浓度接近于零。当传质区前沿移至床层出口时,未用区消失,吸附器工作达到极限。

以床层出口流出气体中吸附质浓度为纵坐标,操作时间为横坐标所得的关系曲线称为穿透曲线。理想的固定床穿透曲线如图3.41所示。从含污染物的气流开始通入吸附床到“穿透点”这段时间称为穿透时间。“穿透点”是按照工业烟气排放的标准定义,认为出口烟气中含二氧化硫量和一氧化氮达到一定的指标时即为穿透。

穿透曲线的形状和穿透点极大影响固定床的操作。穿透曲线的形状与吸附速率和机制、

吸附平衡的特性、流速、溶剂浓度及床深等有关。一般来说，床层越浅、吸附剂颗粒尺寸越大、通过床层的流速越高、溶剂浓度越大，穿透时间越低。

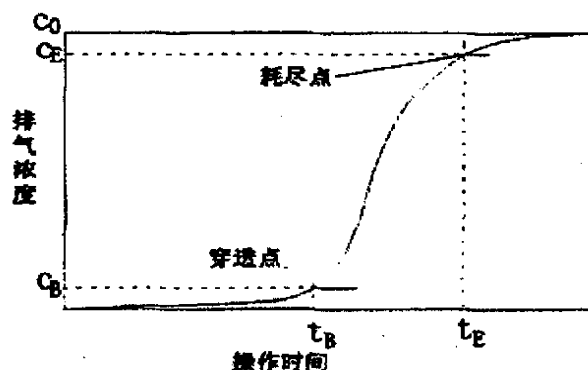


图3.41 固定床的理想穿透曲线

### § 3.3.5 负载氧化铝固定床吸附模型

#### (1) 模型的建立<sup>[25]</sup>

实验反应在宏观上表现为污染气体 NO、SO<sub>2</sub> 在固定填充床中的气相反应过程。固定床（反应器）图 3.42 中密集堆积填充了球形颗粒吸附剂，NO、SO<sub>2</sub>、O<sub>2</sub> 等气体成分吸附在颗粒表面以及内孔上，形成反应气体的富集区，发生化学反应。反应物和产物的扩散过程和化学反应过程在颗粒的内外同时进行。

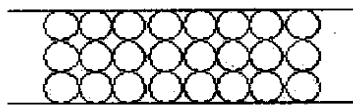


图3.42 填充床模型示意图

实验固定床吸附模型建立做如下假设：

- (1) 吸附过程是等温过程；
- (2) 床层装填均匀，流体在床层内的压降可忽略不计；
- (3) 不考虑轴相返混和导热，在整个吸附过程中床层温度保持恒定；
- (4) 床层内的主体流和吸附质之间达到瞬时平衡；
- (5) 床层浓度峰面的移动速度恒定。

基于上述假设可得固定床吸附数学方程为：

$$u \frac{\partial Y}{\partial Z} + \varepsilon \frac{\partial Y}{\partial \tau} + (1 - \varepsilon) \rho \frac{\partial X}{\partial \tau} = 0 \quad (3.1)$$

上式中传质速率用气流和负载氧化铝颗粒表面差推动力与流体相传质系数表示：

$$\frac{\partial X}{\partial \tau} = K(y - y^*) \quad (3.2)$$

$$\text{上式中 } K \text{ 按照资料}^{[26]} \text{选取, 即 } K = 14.75 \exp\left(\frac{-912.14}{t + 273}\right) \quad (3.3)$$

$$\text{平衡浓度按照资料}^{[27]} \text{得到, 即 } y^* = \frac{0.10939}{\exp[\ln((2.272x)/(-0.01374))]^{0.5}} \quad (3.4)$$

式中  $u$  — 空塔速度, m/s  
 $Y$  — 气相浓度  $\text{kg/m}^3$   
 $\varepsilon$  — 床层孔隙率  
 $\tau$  — 时间, s  
 $Z$  — 固定床轴向距离, m  
 $X$  — 吸附质的负载,  $\text{kg/kg}$   
 $\rho$  — 颗粒堆积密度,  $\text{kg/m}^3$

$$z = 0, \quad y = y_0$$

$$z = L, \quad \frac{\partial Y}{\partial Z} = 0$$

$$0 \leq z \leq L, \quad \varepsilon \frac{\partial Y}{\partial \tau} > 0, \quad \frac{\partial X}{\partial \tau} > 0, \quad \frac{\partial Y}{\partial Z} < 0$$

式中  $y_0$  — 初始气相浓度,  $\text{kg/m}^3$

$L$  — 固定床高, m

初始条件为  $\tau = 0, \quad y = y_0$

$$0 \leq z \leq L, \quad X = X_0$$

式中  $X_0$  — 吸附剂中初始吸附时吸附质负载,  $\text{kg/kg}$

为便于积分, 方程可以改写为

$$\frac{\partial Y}{\partial \tau} = -\frac{1}{\varepsilon} \left[ u \frac{\partial Y}{\partial Z} + (1 - \varepsilon) \rho \frac{\partial X}{\partial \tau} \right] \quad (3.5)$$

将代入式中得

$$\frac{\partial Y}{\partial \tau} = -\frac{1}{\varepsilon} \left[ u \frac{y - y_0}{\Delta Z} + (1 - \varepsilon) \rho K (y - y^*) \right] \quad (3.6)$$

$$\frac{\partial Y}{\partial \tau} = -\frac{1}{\varepsilon} \left\{ \left[ \frac{u}{\Delta Z} + (1 - \varepsilon) \rho K \right] y - [(1 - \varepsilon) \rho K y^*] \right\} \quad (3.7)$$

设

$$\phi_1 = -\frac{1}{\varepsilon} \left[ \frac{u}{\Delta Z} + (1 - \varepsilon) \rho K \right] \quad (3.8)$$

$$\phi_2 = -\frac{1}{\varepsilon} \left[ \frac{u}{\Delta Z} + (1 - \varepsilon) \rho K y^* \right] \quad (3.9)$$

则由上式可得

$$\frac{dy}{d\tau} = \phi_1 y - \phi_2 \quad (3.10)$$

$$d\tau = \frac{dy}{\phi_1 y - \phi_2} \quad (3.11)$$

积分上式可得

$$\tau = \int \frac{dy}{\phi_1 y - \phi_2} = \frac{1}{\phi_1} \int \frac{d(\phi_1 y - \phi_2)}{\phi_1 y - \phi_2} \quad (3.12)$$

$$\text{即 } \tau = \frac{1}{\phi_1} \ln(\phi_1 y - \phi_2) + C_0 \quad (3.13)$$

$$\text{带入初始条件, 得 } 0 = -\frac{1}{\phi_1} \ln(\phi_1 y_0 - \phi_2) + C_0 \quad (3.14)$$

则有

$$C_0 = \frac{1}{\phi_1} \ln(\phi_1 y_0 - \phi_2) \quad (3.15)$$

带入式, 得

$$\phi_1 \tau = \ln \frac{\phi_1 y - \phi_2}{\phi_1 y_0 - \phi_2} \quad (3.16)$$

两端求指数, 得

$$\frac{\phi_1 y - \phi_2}{\phi_1 y_0 - \phi_2} = \exp(\phi_1 \tau) \quad (3.17)$$

$$\phi_1 y - \phi_2 = (\phi_1 y_0 - \phi_2) \exp(\phi_1 \tau) \quad (3.18)$$

最终得

$$y = \frac{1}{\phi_1} [\phi_2 + (\phi_1 y_0 - \phi_2) \exp(\phi_1 \tau)] \quad (3.19)$$

## (2) 数学求解和穿透曲线预测

对于 (3.19) 的求解, 采用数值解法。在实现中, 将固定床在一个时间层内分成 24 份,  $i$  从 1 到  $l/\Delta z$  内进行变化, 对每一个增量  $\Delta \tau$ , 计算从入口到出口的所有  $y$  值。

采用此模型对于实验所用负载氧化铝, 在  $\text{NO}$ 、 $\text{SO}_2$  入口浓度为 800ppm, 1600ppm 下, 气流速度为 0.045m/s, 温度为 20℃ 的条件下的穿透曲线进行预测, 计算参数如表:

表 3.4 计算参数表

$\varepsilon$	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	$k$ (m <sup>3</sup> /gs)	$z$ (m)	$\Delta z$ (m)	$\Delta \tau$ (s)
0.38	760	0.154	0.08	$3.33 \times 10^{-3}$	10

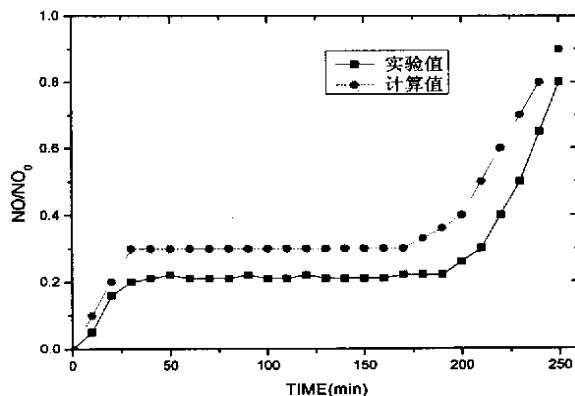


图 3.43 计算结果和试验结果比较图

计算结果表明,模型和实验较好的吻合,爬升趋势有一定的相符。这些说明,采用此一维模型的计算和所选参数基本正确。在计算中为克服数值计算的困难, $X_0$ 取接近于零的非负数,该值得选取不影响计算结果。

### § 3.4 本章小结

本章主要从实验的角度研究用 Na-ZSM5 分子筛、天然丝光沸石、 $\gamma$ 氧化铝作为吸附物质分别对  $\text{SO}_2$  和 NO 的吸附效果进行了实验研究,并实验分析了负载氧化铝对  $\text{SO}_2$  和 NO 同时吸附的吸附特性。

几种物质对  $\text{SO}_2$  有明显的吸附性能,对 NO 的吸附性能不明显。负载氧化铝的对  $\text{SO}_2$  和 NO 有很好的吸附能力,吸附 NO,取决于 NO/ $\text{SO}_2$  比,少量的  $\text{O}_2$  提高了吸附效率。模拟电厂烟气的情况下,添加  $\text{CO}_2$  气氛对实验无影响。前期高温活化预处理对吸附性能有一定的影响。

## 第四章 等离子体反应特性

### § 4.1 引言

在众多烟气脱硫脱硝技术的报导中,可再生吸附技术因为其有湿法洗涤技术无法比拟的优势近来为人们所瞩目。物理吸附中形成的键是借助于范德华力和库仑力(或静电力)保持的,物理吸附比化学吸附弱的多,一般低于  $10-15\text{kcal/mol}$ ,因此吸附过程为可逆的。在吸附脱硫过程中,吸附剂逐渐趋于饱和,当吸附能力降到一定程度时,需要将吸附质解吸出来,这个使吸附剂恢复吸附能力的过程即吸附的逆过程称为再生。常用的吸附剂再生方法有降压脱附、加热脱附、气体吹扫脱附、气体置换脱附、溶剂萃取脱附以及化学转化脱附等方法。工业上常用的脱附方法均需另外装设装置,占地多,成本大,如低温吸附等离子体脱附  $\text{NO}$  和  $\text{SO}_2$  气体与等离子体催化脱硝联合进行,则能大大降低成本,因此本实验对等离子体脱附的方法进行研究。

### § 4.2 等离子体的基本理论

#### § 4.2.1 等离子体的概念及性质

在绝对温度不为零的任何气体中,总有少量的原子被电离,即气体中除中性粒子外,还存在带电粒子——电子和离子等。这些少量的带电粒子相互间的作用很弱,它们在气体中仍可自由运动。但是,当带电粒子建立的空间电荷场达到限制自身运动时,带电粒子相互间的作用对气体的性质产生影响。显然,随着带电粒子浓度的增大,其影响越来越大。当浓度足够大时,正负带电粒子之间的相互作用,使得在与气体体积线度可相比拟的体积内始终维持宏观上的电中性,即空间净电荷为零。若有偶然因素,使电中性破坏,这就造成了正负电荷的分离,引起强电场的出现,正负电荷在此电场作用下的运动,又很快恢复了电中性。这种状态下的电离气体称为等离子体<sup>[28][29]</sup>。

等离子体与固态、液态、气态并列,是物质的第四态。等离子体的主要特征是:宏观上保持电中性;粒子间存在长程库仑相互作用;等离子体的运动与电磁场的运动紧密耦合;存在极其丰富的集体效应和集体运动模式。简而言之,等离子体就是指电离气体。一般来说,等离子体中基本的粒子类型有六种,即:光子、电子、基态原子(或分子)、激发态原子(或分子)以及正离子和负离子。

当然,并非任何电离气体都能算作等离子体的。准确地说,只有当带电粒子密度达到其建立的空间电荷足以限制其自身运动时,带电粒子才会对体系性质产生显著影响,这样密度的电离气体才转变成等离子体。此外,等离子体的存在还有其特征的空间和时间限度。当某电离气体存在的时间和空间尺度低于特征限度时,也不能算是等离子体。

等离子体广泛存在于日常生活中。雷雨天的闪电中就有低温等离子体的产生，霓虹灯、等离子切割等也属于等离子体的范畴。随着科学的发展，人们更强烈的希望利用各种气体放电产生的等离子体制成各种光源和气体激光器，以及利用等离子体对超大规模集成电路进行微细加工。因此，等离子体研究不仅是工业和研究的需要，更是先进尖端技术发展的需要。

§ 4.2.2 等离子体的分类

等离子体的分类方法<sup>[30][31][32]</sup>有多种，具体分类见表 4.1 所示。按照温度分类等离子体可分为平衡态和非平衡态等离子体。根据等离子体热平衡理论，等离子体具有双温性，即电子温度  $T_e$  和离子温度  $T_i$  可以不同。当电子温度与离子温度、中性粒子温度相同时，等离子体处于热力学平衡状态，称之为平衡态等离子体(Equilibrium plasma)，其温度一般在  $5 \times 10^3\text{K}$  以上，所以又称为热等离子体(Thermal plasma)。当电子温度  $T_e \gg$  离子温度  $T_i$  时，等离子体处于非热力学平衡状态，称之为非平衡态等离子体(Non-thermal equilibrium plasma)，其电子温度可高达  $10^4\text{K}$  以上，而其离子和中性粒子的温度可低至  $300-500\text{K}$ ，因此非平衡态等离子体又可称为低温等离子体，一般气体放电产生的等离子体就属于这一类型。

表 4.1 等离子体的分类<sup>[33]</sup>

等 离 子 体	按等 离 子 体 温 度 分	低温等离 子体（非 平衡态等 离子体）	热等离子体（近 局域热力学平衡 等离子体）	工 业 等 离 子 体	由高强度直流电弧放电与高频感应耦合产生，有时也采用交流电弧、脉冲放电、微波放电、激波加热、爆炸丝等等方法产生。	
			冷等离子体		主要采用辉光放电、微波放电、电晕放电等方法产生。	
			燃烧等离子体		通常指添加碱金属种子应用于磁流体发电的等离子体	
		高温等离 子体（平 衡态等离 子体）	一般指受控热核反应等离子体温度 $10^8-10^9\text{K}$			
	按电 离 程 度 分	完全电离等离子体		几乎所有分子（原子）都电离成电子和离子		
		部分电离等离子体		部分分子（原子）电离成电子和离子		
		弱电离等离子体		只有少量分子（原子）电离成电子和离子		
	按应 用 领 域 分	聚变等离子体		也就是按温度分类中的热等离子体中的高温等离子体		
		空间和天体等离子体	空间等离子体		无碰撞等离子体	
			天体等离子体		各种极端条件下的等离子体	
		低温等离子体				

按照电离程度分类等离子体可以分为完全电离等离子体、部分电离等离子体和弱电离等离子体。按照应用领域分类等离子体可以分为<sup>[34]</sup>聚变等离子体、空间和天体等离子体和低温等离子体。

### § 4.2.3 气体放电等离子体

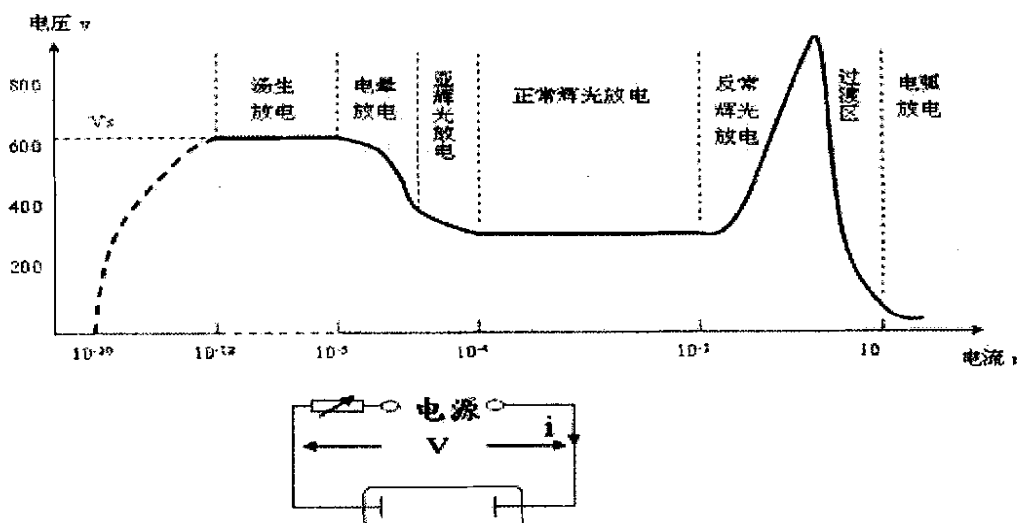


图 4.1 典型气体放电伏—安特性

等离子体的产生主要有气体放电法<sup>[35][36][37]</sup>、射线照射法、光电离法、热电离法等等。综合各种放电形式，其中气体放电最为普遍和常用。通常把在电场作用下气体被击穿而导电的物理现象称为气体放电，通过此种方式产生的等离子体叫做气体放电等离子体。

图 4.1 是典型气体放电伏—安特性曲线。如图所示，气体放电的主要形式有：汤生放电、电晕放电、辉光放电、弧光放电、火花放电等。下面根据伏—安特性曲线简单介绍各种放电形式的特性：

(1) 汤生放电理论：主要研究的是放电从非自持放电转变到自持放电的过程，也称为气体的击穿过程或着火过程。它是研究气体放电的最简单、最基本的理论。非自持放电是指存在外置电离源的条件下放电才能维持的现象；自持放电是指去掉外置电离源的条件下放电仍能维持的现象。当端电压增加到某一个临界值，放电电流突然增大，气体被击穿。根据帕邢定律，气体击穿时所需电压为：

$$V_s = \frac{BPd}{\ln\left(\frac{APd}{\ln(1+1/\gamma)}\right)} \quad (4.1)$$

在气体种类和电极材料、结构确定的情况下，式 4.1 中 A、B 和  $\gamma$  都是可知的常数，击穿电压只与气体压强 P 和极间距离 d 有关。研究汤生放电是进行等离子体反应器结构设计、



研究等离子体特性的基础。

(2)电晕放电(corona discharge)是指:在电极两端加上较高但未达到击穿的电压时,如果电极表面附近的电场很强,就会形成不均匀电场,电极附近的气体介质会被击穿,绝缘被破坏,在电极周围产生昏暗辉光,称为电晕放电。特别是当电极曲率半径很小时(如针尖、细丝或边棱),电极附近电场强度很高,就容易发生电晕放电。电晕放电是一种非自持的暗放电,电荷粒子在放电空间中是均匀分布的。

(3)辉光放电(glow discharge)是指:在大面积电极间加上高于气体击穿电位的电压时,在两极间形成不同形式的多个放电区域,同时等离子体激发碰撞产生可见光。辉光放电是一种自持放电,它主要靠正离子撞击阴极而产生的二次电子发射来维持。

(4)弧光放电(arc discharge)是一种自持放电,它是一种相当复杂的放电现象,其主要特点是维持电压很低,阴极位降低,电流密度大,放电具有负的伏-安特性。

(5)火花放电(spark discharge)是一种断续的放电现象。在外貌上看来,火花放电是明亮曲折而有分枝的细带束,火花刹那间穿过放电间隙,但马上又会熄灭。火花放电在放电通道表现出不连续性;而且在放电间隙的横截面上等离子体分布是不均匀的,所以其状态是不稳定的。火花放电的着火电位很高,当气体击穿后,电阻减小,电流急剧增加,此时若电源功率不足,那么在很短时间内大电流脉冲通过火花通道,火花就会中断。

此外,气体放电<sup>[38][39][40]</sup>介质阻挡放电(dielectric barrier discharge)、射频放电(radio frequency discharge)、微波放电(microwave discharge)等几种形式。对气态污染物的治理一般在常压下进行,常压下能产生低温等离子体的是电晕放电和介质阻挡放电,下面便介绍这两种放电形式的有关知识。

#### § 4.2.4 介质阻挡放电

##### 1. 介质阻挡放电概念与物理过程<sup>[41]</sup>

介质阻挡放电是有绝缘介质插入放电空间的一种气体放电。介质可以覆盖在电极上或者悬挂在放电空间里,这样,当在放电电极上施加足够高的交流电压时,电极间的气体,即使在很高气压下也会被击穿而形成所谓的介质阻挡放电。这种放电表现为很均匀、漫散和稳定、貌似低气压下的辉光放电,但是实际上它是由大量细微的快脉冲放电通道构成的。通常放电空间的气体压强可达  $10^5\text{Pa}$  或更高,所以这种放电属于高压下的非热平衡放电。

介质阻挡放电的击穿和其它放电的相似之处是在外电场作用下电子从电场中获得能量,通过电子与周围原子分子碰撞,电子把自身的能量转移给它们,使它们激发电离,产生电子雪崩。当气体间隙上的外电场电压超过气体的击穿电压时,气体被击穿。在气压为  $10^5\text{Pa}$  或更高的情况下,这里气体的击穿会造成大量的电流细丝通道,每一个通道相当于一个单个击穿或是流光击穿,形成微放电。微放电是介质阻挡放电的核心。单个微放电是在放电气体间隙里某个位置发生,同时在其他位置上也会产生另外的微放电。正是由于介质绝缘性质,这种微放电能够彼此独立地发生在很多位置上。当微放电两端的电压稍小于气体击穿电压

时，电流就会截止。在同一位置上只有当电压重新升高到原来的击穿电压数值时才会发生再击穿和在原地产生第二个微放电。这样就会在放电的一个半周期内出现大量时间短促的电流脉冲群，大量的微放电无规则地分布在整个放电时间和空间内。

介质阻挡放电通常工作在大气压强下，是一种至少有一个电极被介质所覆盖的空间中所激励的非平衡态气体放电。这种放电仅能工作在交流电源的情况下，当击穿电压超过 Paschen 击穿电压时，大量随机分布的微放电就会出现在放电间隙中，微放电持续 10ns 左右，其放电通道几乎时圆柱对称的。大多数的物理过程和化学过程都发生在微放电中。

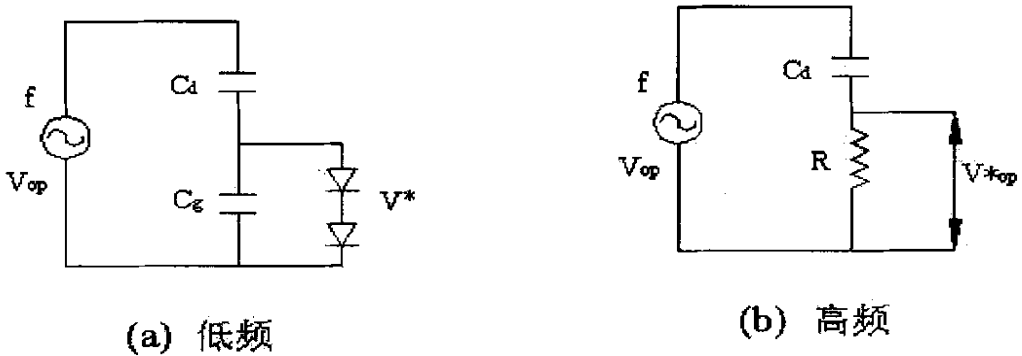


图 4.2 介质阻挡放电的等效电路

由于电极间介质层的存在，介质阻挡放电的工作电压一定要是交变电压。根据交变电压的频率差异，放电的特性有所不同。通常可以分为低频介质阻挡放电和高频介质阻挡放电两种，前者的频率范围为 50HZ—10kHz，后者的频率为 100kHz 以上。这两种介质阻挡放电的等效电路见图 4.2。

图中  $C_d$  是介质的电容量， $C_g$  是放电气隙的电容量， $R$  是放电的等效电阻。 $V_{op}$  是作用电压的峰值， $V^*$  和  $V^*_{op}$  分别是低频和高频条件下回路中积分电流为零时的电压值。通常  $C_g$  远小于  $C_d$ 。

### 2. 介质阻挡放电的电场强度

介质阻挡放电放电气隙间的电场强度为：

$$E_g = \frac{V \epsilon_d}{2l_d \epsilon_g + l_g \epsilon_d} \quad (4.2)$$

其中  $l_d$  为覆盖在电极上的介质薄片的厚度，放电气隙为  $l_g$ 。介质和放电间隙上的电容率分别为  $\epsilon_d$  和  $\epsilon_g$ ，电极上所加电压为  $V_m$ 。由式 4.2 可见，只有增加外加峰值电压  $V_m$  和电介常数  $\epsilon_d$ ，减小放电间隙  $l_g$  和电介质厚度  $l_d$ ，才有可能使放电电场强度变大。

### 3. 介质阻挡放电的优点

图 4.3 是三种气体放电的放电照片，从图中可以看出介质阻挡放电的强度远远大于直流高电压和窄脉冲高电压放电的强度。表 4.2 是应用于烟气脱硫脱硝的气体放电种类及其参数表，表中列出直流高电压电晕放电、高电压窄脉冲电晕放电和介质阻挡放电情况下电场强度、

电子浓度和电子平均能量的数值。表 4.3 是常见粒子（活性粒子和气体分子）的键能数值表，键能越高，电离所需的电子能量就越大。从两表可以看出，直流高压电晕放电和高电压窄脉冲电晕放电从电场中获得的电子平均能量分别只有 1.5 和 3eV，只有一小部分电子取得能量达到分解、分解电离和分解附着能量级，不足以使大多数气体分子被激励到分解、分解电离和分解附着的高能态，难以满足等离子体脱硫的需要。而介质阻挡放电则是一种有效地直接向反应体系传递能量的新技术，它能使反应体系中的电子得到突然的加速，获得大于 10eV 的平均能量，产生高浓度等离子体，顺利进行气相间的化学反应，能满足脱硫脱硝实验室研究以及工业应用的需要<sup>[42][43]</sup>。

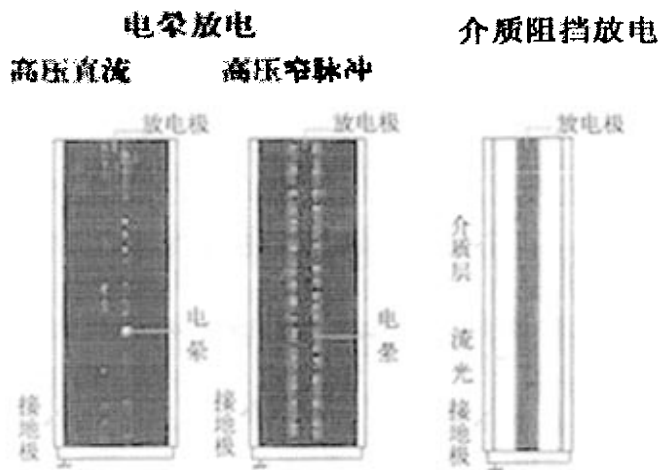


图 4.3 三种气体放电的放电照片

表 4.2 应用于烟气脱硫脱硝的气体放电种类及其参数

成熟度	放电种类	电场强度 (kV/cm)	电子浓度(/cm <sup>3</sup> )	电子平均能量 (eV)
现在技术	直流高压电晕放电	~10	<10 <sup>6</sup>	<1.5
现在技术	高电压窄脉冲电晕 放电	~20	<10 <sup>7</sup>	<3
研究中	介质阻挡强电离放 电	≥120	≥10 <sup>15</sup>	≥10

表 4.3 常见粒子键能<sup>[44]</sup>

活性粒子	键能(eV)	气体分子	键能(eV)
电子	0—20	N <sub>2</sub>	5.2
离子	0—2	NO <sub>x</sub>	6.56—7.17
激发态原子	0—20	SO <sub>2</sub>	5.43
光子	3—40	O <sub>2</sub>	5.1
		H <sub>2</sub> O	5.2

### § 4.3 等离子体再生脱附实验

在众多烟气脱硫脱硝技术的报导中,可再生吸附技术因为其有湿法洗涤技术无法比拟的优势近来为人们所瞩目。物理吸附中形成的键是借助于范德华力和库仑力(或静电力)保持的,物理吸附比化学吸附弱的多,一般低于  $10-15\text{kcal/mol}$ , 因此吸附过程为可逆的。在吸附脱硫脱硝过程中,吸附剂逐渐趋于饱和,当吸附能力降到一定程度时,需要将吸附质解吸出来,这个使吸附剂恢复吸附能力的过程即吸附的逆过程称为再生。常用的吸附剂再生方法有降压脱附、加热脱附、气体吹扫脱附、气体置换脱附、溶剂萃取脱附以及化学转化脱附等方法。工业上常用的脱附方法均需另外装设装置,占地多,成本大,如低温吸附等离子体脱附  $\text{SO}_2$  气体与等离子体催化脱硝联合进行,则能大大降低成本,因此本实验对等离子体脱附的方法进行研究,重点研究在不同气氛条件下的  $\text{NO}$ 、 $\text{SO}_2$  的脱附规律。

#### § 4.3.1 装填长度与等离子体电压电流之间的关系

在等离子体再生脱附实验中,随着电源所加电压和和吸附剂装填长度的变化,反应器中的呈现出不同的颜色变化。

表 4.4 反应器中的装填物装填长度电压和电流的关系的能量关系

装填长度 (CM)	蓝光		红光	
	电压(V)	电流(A)	电压(V)	电流(A)
1	53.5	0.19	81.2	0.18
2	58.7	0.2	84.5	0.18
3	60.4	0.23	81.6	0.18
4	68.5	0.2	90.1	0.17
5	70.6	0.205	96.2	0.19
6	72.9	0.22	93.5	0.19
7	74.9	0.21	98.5	0.185

#### § 4.3.2 不同气氛条件脱附曲线

##### (1) $\text{N}_2$ 气氛再生性能实验

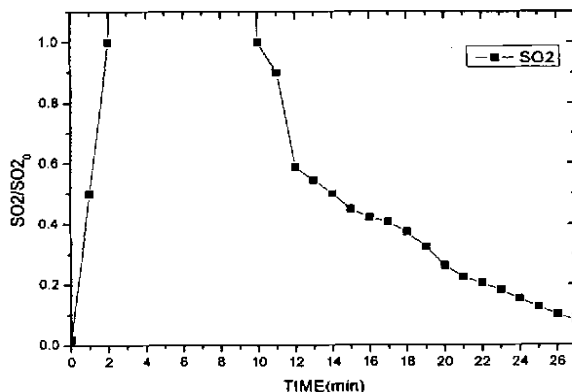
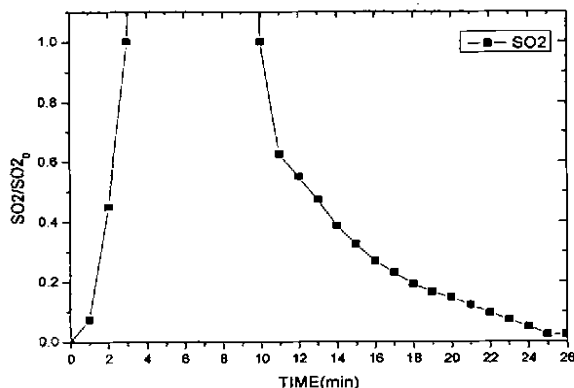
图 4.4 N<sub>2</sub> 电压 100v图 4.5 N<sub>2</sub> O<sub>2</sub>=15% 电压 100v

图 4.4 以氮气作为载气，N<sub>2</sub> 流量为 0.2L/min，输入电压为 100v，电流为 200mA，室温，脱附的实验样品为饱和吸附的实验样品。从图中可以看出等离子体对实验样品上 SO<sub>2</sub> 气体的脱附有极大影响，在短短的 2min 后 SO<sub>2</sub> 气体的浓度便超出了 SO<sub>2</sub> 气体分析仪的测量范围。

图 4.5 在吹扫气体 N<sub>2</sub> 中添加了 15% 的 O<sub>2</sub> 后的 SO<sub>2</sub> 的脱附曲线。实验条件为：电压 100v，电流为 210mA，气体流量为 0.2L/min。从实验曲线中可以看出来对于添加了 15% 的 O<sub>2</sub> 后对于 SO<sub>2</sub> 的脱附与未添加 O<sub>2</sub> 的情况基本一致。

图 4.4 图 4.5 实验时将实验尾气通入细口瓶中，细口瓶中为 200ml 的去离子水，实验前测定 PH 值为 7，实验结束后测定 PH 为 1，说明了其中生成了 SO<sub>3</sub>。等离子体场中填充的吸附剂在高能粒子的作用下，其表面能形成场强加强区。气体放电产生大量高能自由电子，高能自由电子与烟气中的分子发生弹性或非弹性碰撞，使之激活、裂解或电离，产生氧化性很强的活性粒子，这些粒子与 SO<sub>2</sub> 发生氧化反应，将 SO<sub>2</sub> 氧化成 SO<sub>3</sub>。

（说明：图 4.4 图 4.5 中 SO2<sub>0</sub> 为 10000ppm，SO2 为反应器出口浓度。）

## (2) $N_2$ 载气, $CO_2$ 不同配比再生性能实验

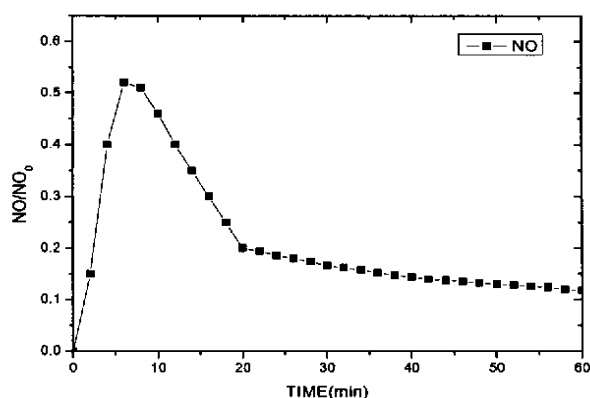


图 4.6  $N_2$   $CO_2=5\%$  电压 100v

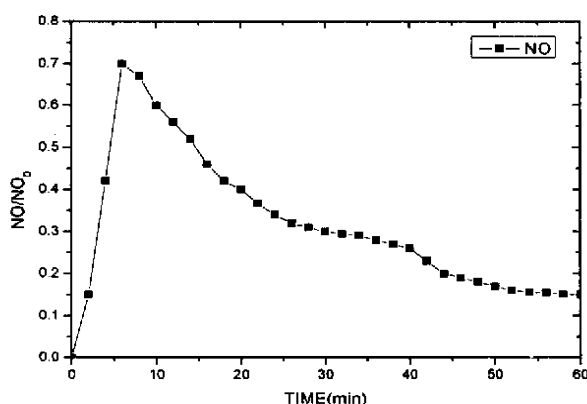


图 4.7  $N_2$   $CO_2=10\%$  电压 100v

图 4.6 图 4.7 脱附实验的反应条件为：以氮气作为载气， $CO_2$  配比分别为 5%、10%，流量为 0.2L/min，输入电压为 100v，电流为 200mA，室温，脱附的实验样品为饱和吸附的实验样品。

从曲线中可以看出，随着  $CO_2$  的量的增大，吸附剂解析出更多的 NO，可以分析为  $CO_2$  为惰性气体，使得部份的 NO 没有被等离子体所还原。

## (3) $N_2$ 为载气，不同 $O_2$ 配比再生性能实验

(说明：图 4.6 至图 4.11 中  $NO_0$  为 100pmm，NO 为反应器出口浓度。)

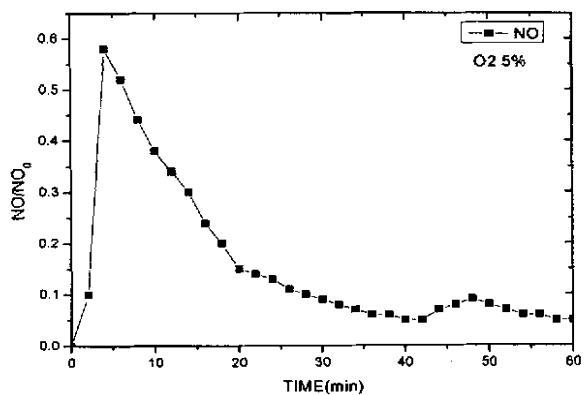


图 4.8 N<sub>2</sub> O<sub>2</sub>=5% 电压 100v

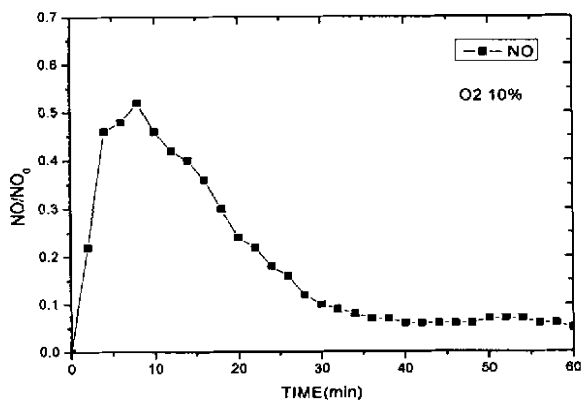


图 4.9 N<sub>2</sub> O<sub>2</sub>=10% 电压 100v

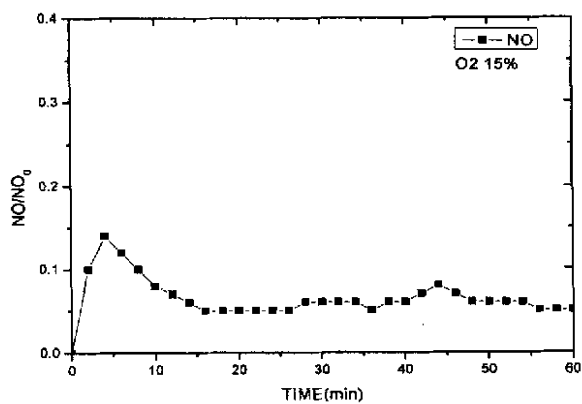


图 4.10 N<sub>2</sub> O<sub>2</sub>=15% 电压 100v

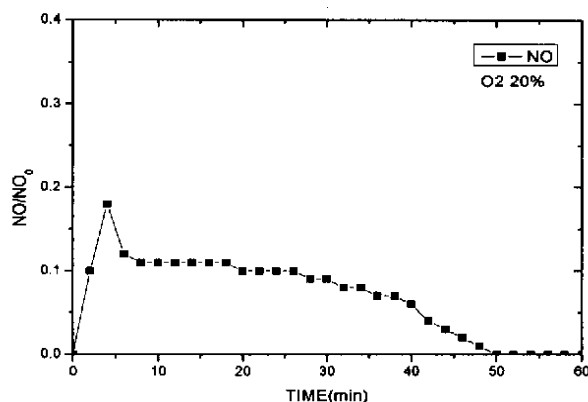

 图 4.11 N<sub>2</sub> O<sub>2</sub>=20% 电压 100v

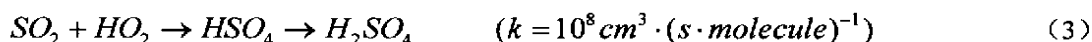
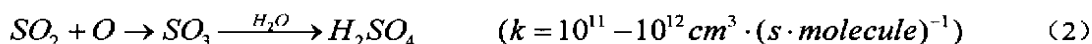
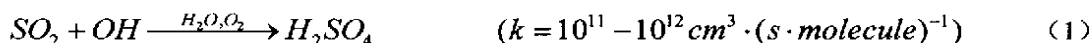
图 4.8 图 4.9 图 4.10 图 4.11 脱附实验的反应条件为：以氮气作为载气，O<sub>2</sub> 配比分别为 5%、10%、15%、20%，流量为 0.2L/min，输入电压为 100v，电流为 200mA，室温，脱附饱和吸附的实验样品。

根据实验曲线可以看出随着入口 O<sub>2</sub> 的量增大，出口 NO 相应随之减少，说明在等离子体和 O<sub>2</sub> 的联合作用下大部分的 NO 已被还原，因此可以设想在工业应用中可以以空气来做再生气氛。

#### § 4.4 等离子体脱除 NO、SO<sub>2</sub> 机理研究

烟气是以 N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O 等为主要成分，其中含有微量的 SO<sub>2</sub>、NO 等污染物质的复杂混合气体。利用强电离放电的方法使电子获得足够大的动能时，高速电子与气体分子发生非弹性碰撞，电子把自己具有的高能量几乎全部传递给重粒子，气体分子被激励到高能状态，发生分解、电离反应过程生成 OH、O 和 HO<sub>2</sub> 等氧化能力强的活性粒子来氧化 SO<sub>2</sub>、NO。这种氧化是用强电离放电法进行烟气脱硫脱硝的基本反应。高能量的电子和烟气分子之间发生的非弹性碰撞引起气体分子激励、分解、电离。

SO<sub>2</sub> 的脱除反应是由各种均相反应、非均相反应、化学热力学反应等独立和交织在一起的。反应过程中对二氧化硫起氧化作用的自由基主要为 OH、O、HO<sub>2</sub>，其中 SO<sub>2</sub> 与 O 自由基和 OH 自由基的反应为主要反应<sup>[38]</sup>。反应可表示为：

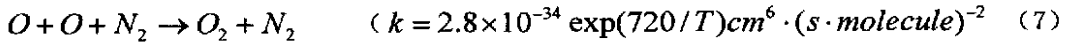
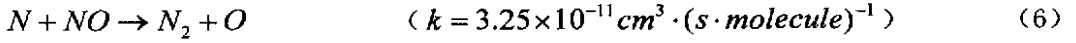
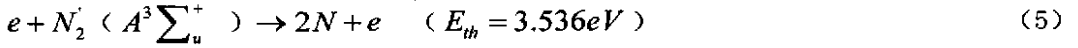
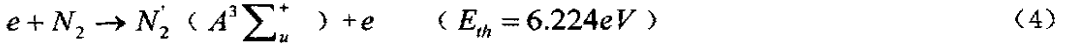


由以上的反应速率常数可知，SO<sub>2</sub> 的有效消除取决于反应器中 OH、O、HO<sub>2</sub> 自由基产生的数量。O、OH 主要由于 O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O 受到激发产生，因此氧气量以及烟气中湿度的增大均



有利于 OH、O 等自由基的形成并增加反应机率，以增快脱硫反应的进行。

在 NO/N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> 系统等离子体还原 NO 的机制<sup>[45]</sup>主要包含如下基元过程：



因此，NO—N<sub>2</sub>—O<sub>2</sub> 等离子体还原 NO 的主要机制是通过 (4) 和 (5) 生成活性 N 原子，然后活性 N 原子通过速度相当快的 (6) 使 NO 转化为 N<sub>2</sub> 和 O 原子。反应中虽然由于有 O<sub>2</sub> 存在而导致 NO 的生成，但因为其反应速度较低，所以总的反应趋势表现为 NO 被 N 还原脱除。

## § 4.5 本章小结

本章研究实验研究了负载氧化铝在等离子体不同气氛条件下的再生脱附性能，得出的结论如下：

1. 输入能量的增大，对等离子体脱附有重要促进作用。
2. SO<sub>2</sub> 的脱附性能在 N<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub> 混合气的情况下，脱附性能近似。
3. NO 的脱附性能在 N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub> 混合气的情况下，随着 CO<sub>2</sub> 的量增大，吸附剂解析出更多的 NO。
4. NO 的脱附性能在 N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub> 混合气的情况下，随着 O<sub>2</sub> 的量增大，出口 NO 随之减少。

说明了在 NO 在 O<sub>2</sub> 和等离子体联合作用下，大部分已被还原。

## 第五章 全文总结

本文对全文的研究工作及其主要成果进行总结,同时为进一步的研究方向提出自己的建议。

### § 5.1 全文总结

现将本文实验工作以及理论研究工作所得到的主要结论简单总结如下:

#### 一. 不同吸附物质对 $\text{SO}_2$ 和 $\text{NO}$ 的吸附特性

本实验主要研究天然丝光沸石, Na-ZSM5 分子筛,  $\gamma$  氧化铝, 以及负载氧化铝的对  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}$  吸附性能, 分别实验了上述样品对  $\text{NO}$  和  $\text{SO}_2$  的吸附能力, 以及负载氧化铝对  $\text{NO}$  和  $\text{SO}_2$  的同时吸附性能, 实验得出了负载氧化铝对  $\text{NO}$  的穿透曲线。实验得出的结论如下:

(1). 天然丝光沸石, Na-ZSM5 分子筛,  $\gamma$  氧化铝, 以及负载氧化铝对  $\text{SO}_2$  都有很强的吸附能力, 对  $\text{NO}$  的吸附性能不明显。

(2). 负载氧化铝能够同时吸附  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}$ , 但吸附  $\text{NO}$ , 取决于  $\text{NO}/\text{SO}_2$  比, 少量的  $\text{O}_2$  提高了吸附效率。

(3). 对于负载氧化铝同时吸附  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}$ , 为了达到更高吸附性能, 必须进行前期预处理。

#### 二. 等离子体再生脱附特性

本实验实验研究了负载氧化铝在等离子体不同气氛条件下的再生脱附性能, 得出的结论如下:

(1). 输入能量的增大, 对等离子体脱附有重要促进作用。

(2).  $\text{SO}_2$  的脱附性能在  $\text{N}_2$  和  $\text{N}_2$ 、 $\text{O}_2$  混合气的情况下, 脱附性能近似。

(3).  $\text{NO}$  的脱附性能在  $\text{N}_2$ 、 $\text{CO}_2$  混合气的情况下, 随着  $\text{CO}_2$  的量增大, 吸附剂解析出更多的  $\text{NO}$ 。

(4).  $\text{NO}$  的脱附性能在  $\text{N}_2$ 、 $\text{O}_2$  混合气的情况下, 随着  $\text{O}_2$  的量增大, 出口  $\text{NO}$  随之减少, 说明了在  $\text{NO}$  在  $\text{O}_2$  和等离子体联合作用下, 大部分已被还原。

### § 5.2 今后的工作建议

限于课题研究的时间和作者的水平, 本课题的研究工作还有很多待完善之处。在此, 作者对今后的研究工作提出几点建议:

(1). 进一步进行工业催化吸附剂的筛选实验, 寻找或制备出脱硫脱硝效果更佳、来源

广泛、价格低廉的工业催化吸附剂。

(2). 通过实验以及理论手段对催化吸附剂的脱硫脱硝效果进行进一步研究，分析工业反应器中催化吸附剂的填充量、颗粒的填充方式等对脱硫脱硝效果的影响。

(3). 改变实验条件，如增大气体流量、改变气体成分配比等，研究恶劣工况下的脱硫脱硝规律更具指导意义。

(4). 进一步完善固定床的脱除模型，使模型真正成为科学研究及工业应用的指导。

# 致谢

本论文是在导师顾璠教授的悉心指导下完成的。在此首先向导师致以崇高的敬意和诚挚的感谢！感谢导师在笔者论文的选题、实验研究以及论文撰写工作过程中倾注的心血。

导师治学严谨，学识渊博，品德高尚，对科学知识孜孜以求，对科研事业呕心沥血。在平日的学习工作中，导师不仅传授给我做学问的方法，还交给我做人的准则，这必将会使我受益终生。故此再一次向导师致以万分的谢意！感谢导师在笔者三年研究生的学习、工作和生活中给予的悉心教导和无微不至的关怀。

叶丹博士、王心亮博士、闫菲硕士、唐祖臣硕士、林晓芬硕士、尹艳山硕士、任荣硕士等与作者朝夕相处，在论文工作以及平日的交流中，作者受益颇多，在此深表谢意！

感谢东南大学热能工程研究所 03 硕的全体同学，感谢东南大学沙 3 舍的兄弟们，感谢他们平日的关心帮助！

还有很多老师和朋友对论文的完成给予了热情的关心、支持和帮助，在此向他们表示衷心的感谢！

最后，衷心感谢我的父亲、母亲，他们在我漫长的求学历程中，给予了我无尽的关爱、理解和支持，这些都是我不断前进的动力。在此，衷心祝愿他们生活幸福，身体健康！

高剑  
2006 年 3 月

## 参考文献

- [1] 熊振湖, 费学宁, 池勇志. 大气污染防治技术及工程应用. 机械工业出版社, 2003
- [2] 李大骥. 烟气脱硫技术, 东南大学研究生教材, 2002
- [3] 于越峰. 中国环境年鉴. 中国环境年鉴社, 2002
- [4] 钟秦. 燃煤烟气脱硫脱硝技术及工程实例. 化学工业出版社, 2002
- [5] 颜峥, 余刚, 顾璠. 等离子体脱硫脱硝研究. 能源研究与利用, 2001(3):31~34
- [6] Kazuo Shimizu, Tetsuji Oda, DeNO<sub>x</sub> Process in Flue Gas Combined with Nonthermal Plasma and Catalyst. IEEE Trans. Ind. Appl, 35(6), 1/12 1999
- [7] K. Onda, Y. Kasuga, K. Kato, M. Fujiwara and M. Tanimoto, Electric discharge removal of SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> from combustion flue gas by pulsed corona discharge, Energy Convert, Mgmt Vol. 38, No.10-13, pp.1377-1387, 1997
- [8] Kazuo Shimizu, Tetsuji Oda, DeNO<sub>x</sub> Process in Flue Gas Combined with Nonthermal Plasma and Catalyst. IEEE Trans. Ind. Appl, 35(6), 1/12 1999
- [9] 魏培平, 董丽敏, 杨嘉祥. 脉冲电晕等离子体脱硫、脱氮研究, 哈尔滨师范大学自然科学学报, Vol.17, No.6 2001
- [10] 山中龙雄[日], 催化剂的有效利用. 化学工业出版社, 1988
- [11] 严继民, 张启元, 高敬琼. 吸附与凝聚. 北京, 科学出版社出版, 1986, 46-4
- [12] 梁肃臣. 常用吸附剂的基础性能及应用. 低温与特气, 1995, NO.4
- [13] [美] R. T. 杨. 吸附法气体分离. 化学工业出版社, 1991
- [14] 中国科学院大连化学物理研究所分子筛组. 沸石分子筛北京: 科学出版社, 1978
- [15] 张领辉, 李再婷, 叶忆芳. 不同晶粒大小 ZSM-5 的合成和表征. 催化学报, 1994. 11, 第 15 卷第 6 期
- [16] 高雄厚, 张永明, 唐荣荣. ZSM-5 沸石合成技术的进展(一). 催化裂化, 1997, 16(21), 43-47
- [17] 朱建华, 王英, 徐阳. 沸石在环境保护中的新应用. 安全与环境学报, 2001 年 2 月, 第 1 卷第 1 期
- [18] 陈作义, 杨晓西, 丁静, 叶国兴, 方利国. ZSM-5 分子筛对氮氧化物的吸附特性研究. 山西化工, 2004 年 8 月第 24 卷第 3 期
- [19] 赵建宏. 催化剂的结构与分子设计. 北京: 中国工人出版社, 1997, 75-79
- [20] 大矢晴彦著, 张瑾译. 分离的科学与技术. 中国轻工业出版社, 1999.8, P: 144-149
- [21] 叶振华. 吸着分离过程基础. 化学工业出版社, 1998
- [22] 北川浩, 铃木谦一郎. 吸附的基础—与设计(中译本), 1976
- [23] A.R.Khan, R. Ataullah, A. Al-Haddad, Equilibrium Gases Adsorption At Different Temperatures. Environmental Engineering, Vol.6, 1999:548.

- [24] 刘希邈. 固定床吸附分离过程动态特性的研究. 华东理工大学硕士学位论文, 2003
- [25] 若尾法昭, 影井清一郎. 填充床传热与传质过程. 化学工业出版社, 1986
- [26] Center for energy and environmental studies Carnegie mellon university. Doe /pc/91346-12.
- [27] Ning P. Simulation of a Fixed Bed Adsorber. University of Kaiserslaulem, 1996:5660
- [28] 陈宗柱, 高树香. 气体导电. 南京工学院出版社, 1988 年
- [29] 徐学基, 诸定昌. 气体放电物理. 复旦大学出版社, 1996 年
- [30] 颜铮. 烟气 NO 等离子体脱除机理研究. 东南大学硕士学位论文, 2002 年
- [31] 翟晓东. 等离子体催化脱硫脱氮及其酸雾的收集. 东南大学硕士论文, 2003 年
- [32] 刘书海. 等离子体烟气脱硫技术现状与关键问题讨论. 环境科学, Vol.17, No.2, 1996
- [33] 魏培平, 董丽敏, 杨嘉祥. 脉冲电晕等离子体脱硫、脱氮研究. 哈尔滨师范大学自然科学学报, Vol.17, No.6:2001
- [34] 谢广润. 高压静电场. 上海科学出版社, 1987 年
- [35] 扈群. 强电离放电等离子体脱硫研究. 大连海事大学硕士论文, 2000 年
- [36] 吴彦, 张彦彬, 朱益民. 脉冲放电脱硫技术的小试研究. 中国物理学会第七届静电学术年会论文集: 静电基础及应用技术, 50-53, 1996.
- [37] Wu Y, et al., Industrial Experiments on generator and reactor system for SO<sub>2</sub> removal from flue gas by pulse corona discharge, Proc. 3rd Int. Conf. Appl. Electrostatics, Shanghai, pp.8-11.
- [38] 张欣. 烟气等离子体-催化 SO<sub>x</sub> 转化脱除研究. 东南大学硕士论文, 2004
- [39] 赵志斌, 吴彦, 王宁会. 含水烟气脉冲放电脱硫脱硝的研究. 大连理工大学学报, Vol.6, NO. 4, 424-429, 1996.
- [40] Wu Yan, Zhu Yimin, Wang Ninghui, Investigation on SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> removal from flue gas by pulsed corona discharge, Proceeding, ICESP VII Sep. 20-25, 1998, Kyongju, Korea, pp.212-215.
- [41] 水野彰. 放电による排ガス処理技術. 静電気学会志, 1995, 19(4):289-295.
- [42] 张芝涛, 鲜于泽等. 强电离放电研究. 东北大学学报(自然科学版). May 2002 Vol 23, No5
- [43] Civitano L, Dinelli G, et al., Flue gas simultaneous De-NO<sub>x</sub>/De-SO<sub>x</sub> by impulse corona energization, International Atomic Energy Agency, Report No. TECPC-428, pp.55-84, 1987
- [44] 国家自然科学基金委员会. 等离子体物理学. 北京: 科学出版社, 1994
- [45] 于刚. 等离子体 NO<sub>x</sub> 脱除机理及特性研究. 东南大学博士学位论文. 2003