DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2015.06.2014081402
周杨,李彩亭,喻明娥,等.臭氧应用于烟气净化的研究进展[J].环境化学,2015,34(6):1116-1126
ZHOU Yang, LI Caiting, YU Ming'e, et al. Research progress of ozone application in flue gas purification[J].Environmental Chemistry,2015,34(6):1116-1126

臭氧应用于烟气净化的研究进展*

周 杨[1,2] 李彩亭[1,2**] 喻明娥[1,2] 付孟帆[1,2] 赵令葵[1,2] 曾光明[1,2]

(1. 湖南大学环境科学与工程学院, 长沙, 410082; 2 湖南大学环境生物与控制教育部重点实验室, 长沙, 410082)

摘 要 烟气中所含的二氧化硫(SO_2),氮氧化物(NO_x),重金属汞(Hg)等污染物都能对人体健康及周围环境产生危害.本文综述了臭氧法应用于烟气净化的研究进展、工业应用及反应机理,探讨了臭氧同时脱硫脱硝脱汞的主要影响因素,介绍了臭氧发生技术的研究现状,并对臭氧应用于烟气净化进行了经济性分析,认为臭氧法脱除烟气中的多种污染物具有广泛的应用前景.

关键词 臭氧, 烟气, 脱硝, 脱汞.

Research progress of ozone application in flue gas purification

ZHOU Yang[1,2] *LI Caiting*[1,2**] *YU Ming'e*[1,2] *FU Mengfan*[1,2]
ZHAO Lingkui[1,2] *ZENG Guangming*[1,2]

(1. College of Environmental Science and Engineering, Hunan University, Changsha, 410082, China;
2. Key Laboratory of Environmental Biology and Pollution Cotmol, Ministry of Education, Hunan University, Changsha, 410082, China)

Abstract: Sulfur dioxide (SO_2), nitrogen oxides (NO_x), mercury (Hg) and other pollutants from flue gas are harmful to human health and the surrounding environment. This paper provided a comprehensive review on research progress of ozone application in flue gas purification, its industrialization and the reaction mechanisms during the process. Meanwhile, the main factors affecting simultaneous removal of SO_2, NO_x and Hg by ozone were discussed as well. Moreover, the research status of ozone generation technology and the cost analysis of ozone utilization in flue gas purification were proposed. Removal of various pollutants from flue gas by ozone was supposed to be a promising pollution control technology.

Keywords: ozone, flue gas, NO_x removal, Hg removal.

烟气污染物的主要来源为燃料的燃烧,这些燃料包括煤、焦炭、重油、柴油、煤气、天然气等.伴随燃料燃烧产生的有害物质,如二氧化硫(SO_2)、氮氧化物(NO_x)、重金属汞(Hg)等都能对人体健康及周围环境产生危害[1].2012 年,中国工业二氧化硫排放量为 1911.7 万吨,占全国二氧化硫排放总量的 90.3%,工业氮氧化物排放量为 1658.1 万吨,占全国氮氧化物排放总量的 70.9%.2010 年,中国环境保护部发布了十二五期间《火电厂氮氧化物防治技术政策》,提出重点控制全国范围内 200 MW 及以上燃煤发电机组和热电联产机组,鼓励脱硫脱硝协同控制技术以及氮氧化物资源化利用技术的研发和应用.

目前,对于 SO_2 的控制,较为成熟的技术是石灰石-石膏法,脱除效率可达 95%以上,此外还有炉内喷钙脱硫,电子束法脱硫技术等[2-3].烟气脱硝技术,即燃烧后烟气处理方法,包括还原法(选择性催化还原法(SCR)和选择性非催化还原法(SNCR))、电子束法、氧化法(低温等离子体法(NTP)、O_3 氧化法、光

2014 年 8 月 14 日收稿.
* 国家 863 项目(2011AA060803);长沙市科技重大专项(K0902006-31);湖南省产学研结合技术创新工程项目(2010XK6003)资助.
* * 通讯联系人,Tel:88649216;E-mail:ctli@ hnu.edu.cn

催化氧化法(PCO))、吸收法和吸附法[4-10].其中广泛应用的是 SCR 法,去除效率达 90%[11].对于重金属汞的去除,由于其具有重毒性以及生物累积性,越来越受到人们的重视.将难溶的单质汞氧化成易溶于水的二价汞(Hg^{2+})是脱汞技术的核心[12].随着国家对火电厂污染物排放的要求越来越严格,单独去除各种污染物存在占地面积大,设备维护、运行成本高,去除效果不理想等问题,因此开发出同时去除多种烟气污染物的技术成为发展趋势.目前国内外广泛使用的湿法脱硫+SCR 脱硝组合技术能达到较高的脱硫脱硝效率,但也存在投资和运行成本昂贵,脱汞效率不佳的问题.臭氧作为一种清洁的强氧化剂,可以快速地将烟气中产生的 NO、Hg^0氧化到高价态的 NO_2/N_2O_5、Hg^{2+},气相氧化结合其它方法(如湿法等)能将 SO_2、NO_x及 Hg 有效地从烟气中脱除.目前,利用臭氧同时去除多种污染物已有一定研究进展,不断的整合及更深入的研究将会给烟气净化技术带来广阔的前景.

本文对臭氧法应用于烟气净化的研究进展及工业应用进行了概述,探讨臭氧脱硫脱硝脱汞机理,对各影响因素及臭氧发生装置的研究现状进行了介绍,并对臭氧应用的经济性进行了分析,旨在为更深入地研究臭氧应用于烟气净化提供借鉴.

1　臭氧法应用于烟气净化的研究进展及工业应用概述

1998 年臭氧氧化技术低温氧化系统($LoTO_X$)[13]获得了美国环保局的最佳可行性技术奖及最佳减排奖,$LoTO_X$能够在温度区间为 52—163 ℃时有效脱硝.此后,佳能技术公司(Cannon Technology Inc.)联合 BOC 气体公司(BOC Gases)将其发展并运用到小型工业锅炉上,$LoTO_X$系统能够同时降解多种污染物,如 SO_2、NO_x、Hg、CO 等.在此基础上,许多学者对这一技术进行了深入的研究及推广,人们开始研究臭氧脱硫脱硝脱汞的机理,通过热力学、动力学、量子学等分析方法来验证臭氧运用于烟气净化的可行性[14-17].同时,研究者们也进行了许多实验研究,开发出了臭氧氧化联合湿法洗涤以及臭氧氧化联合 SCR 催化剂同时脱除烟气中多种污染物技术.其中,臭氧气相氧化联合液相吸收取得了非常好的效果,液相吸收包括碱液吸收,还原吸收等.Zhang 等[18]采用臭氧氧化与 NaOH 溶液吸收进行同时脱硫脱硝,使脱硝率达 99%,脱硫率达 100%.此法已经进行了中试规模实验,通过对 $X(O_3/NO)$ 与液气比的研究证明了其实际可行性[19].同时有实验结果表明[20],臭氧气相氧化与碱液吸收(喷淋塔)对同时脱硫脱硝脱汞都有显著的效果.Sun 等[21]用臭氧联合软锰矿浆进行同时脱硫脱硝,NO 被氧化生成 NO_2,SO_2/NO_2与 MnO_2发生氧化还原反应的同时能与氧气发生催化氧化反应,实验结果表明较大的 $O_2/(SO_2+0.5NO_x)$ 能够促进 SO_2/NO_2的催化氧化反应.Mok 等[22]将臭氧氧化与 Na_2S 还原吸收结合,在完全脱硫的前提下得到了高于 95%的脱硝效率.魏林生等[23]为开发臭氧氧化结合石灰石浆液吸收同时脱除多种污染物技术,在不同 $CaCO_3$浓度下,对石灰浆液吸收特性进行了研究,得到了浆液在吸收容量下所能承受的最大气液比.臭氧氧化结合氨水吸收[24]实现多污染物控制的实验研究表明,氨水吸收具有低成本、高吸收容量等优势,在最佳条件下,SO_2、CO_2、NO_x的脱除效率分别达 92.78%、90.68%、84.33%.Wang 等[25]提出了一种臭氧结合催化吸附去除烟气中 SO_2的方法,其研究表明,γ-Al_2O_3负载 MnO_2具有高效地吸收氧化 SO_2的能力,在此过程中,臭氧氧化与催化之间存在协同作用.同样有研究表明[26],臭氧能促进 NO_x催化还原过程中 NO_x的去除.

近年来,臭氧应用于烟气净化过程中的影响因素及反应条件也被广泛研究,包括臭氧的进给模式、反应温度、烟气组分等[27-28].在不断的研究过程中,臭氧氧化技术也应用到了其它来源的废气治理,包括汽车尾气、船舶尾气、制酸工厂等[29-31].Skalska 等[32]将臭氧氧化氮氧化物技术运用于制酸工厂废气处理,臭氧氧化烟气脱硝制硝酸的试验研究[33]表明,提供高体积分数的 O_3进行气液反应能促进 HNO_3的生成,抑制亚硝酸的生成,在模拟烟气温度下,硝酸产率可达 88%.

2002 年,臭氧低温氧化技术($LoTO_X$)应用于催化裂化装置(FCCU)在德克萨斯州的测试表明,整个系统的脱硫效率高于 99%,脱硝效率高于 90%.2003 年,贝克技术公司(Belco Technologies Coporation)获得了 BOC Group 的许可,与贝克公司的 EDV 湿法洗涤技术联合运行对炼油过程中产生的多种烟气污染物进行脱除.此系统的运用存在以下优点:首先,$LoTO_X$装置不会干扰 FCCU 整个化学工艺过程,不会影响系统水压力,其次,废气中的 O_2浓度不会影响装置运行且结合 EDV 洗涤去除颗粒物使得此系统能同时去除多组分污染气体,最后,系统可根据需要处理污染物的量来制造 O_3,不存在 SCR/SNCR 技术中存

在的氨储存及操作问题,运营成本也可以随着污染物处理的量变动,不会造成资源浪费[34].2007 年,此系统正式在德克萨斯州商业运营.2006 年至 2009 年,瑞索可持续能源国家实验室(丹麦)联合丹麦科技大学、丹麦天然气技术中心以及东能源公司进行了为期 3 年的中试实验,将臭氧脱硝实验成比例扩大,并在天燃气发电厂进行实验,结果证实此装置能去除烟气中约 95%的氮氧化物.鉴于国外成功的脱硫脱氮经验,国内 FCCU 烟气脱硫脱氮主要采用湿法工艺,新建装置主要以 EDV® +LoTO$_X^{TM}$ 为主[35],见表 1,该技术的特点如下:(1)技术成熟可靠,操作简单,设备较少,尾气的急冷、酸性气体脱除以及固体粉尘的脱除可在同一塔中完成.(2)运行稳定,系统控制简单.(3)可以采用各种脱硫剂进行脱硫除尘,脱硫率在 95%以上,NO 脱除效率为 90%.(4)氧化部分在塔外,便于维修,但运行费用较高.整体看来,尽管目前臭氧运营成本比较高,但由于其运行的各种优点,企业与研究者们仍在不断的分析、研究它,以挖掘其更深层次的运用价值,各种降低臭氧发生成本的研究也成为热点.

表 1 国内部分催化裂化烟气脱硫脱氮装置[35]

Table 1 Some flue gas desulfurization and denitrification equipments on FCCU in China[35]

企业名称	采用技术	吸收剂	装置规模/(Mt·a^{-1})	$\rho(SO_2)$(湿基)/(kg·m^3)	$\rho(NO_x)$(湿基)/(kg·m^3)	投产时间
中国石油兰州石化公司	EDV®	NaOH	3.00	1.536	—	2009 年 9 月
中国石化北京燕山分公司	EDV®	NaOH	2.00	1.500	—	2009 年 10 月
中国石化广州分公司	EDV®	NaOH	1.15	4.068	—	2010 年 1 月
中国石油大连西太平洋石油化工有限公司	EDV® +LoTO$_X^{TM}$(预留)	Mg(OH)$_2$	3.00	2.400	0.350	2010 年 4 月
中国石化北京燕山分公司	双碱法	NaOH	0.80	—	—	2011 年 9 月
中国石化镇海炼化分公司	碱法+中温 SCR	NaOH	1.80	—	—	2012 年 3 月
中国石化金陵分公司	EDV® +LoTO$_X^{TM}$	NaOH	3.50	3.400	0.200	2012 年 12 月
中国石油四川石化公司	EDV® +LoTO$_X^{TM}$	NaOH	2.50	2.020	0.299	2013 年 2 月

2 臭氧脱硝机理

自然环境中的氮氧化物种类繁多,主要有 N_2O、NO、NO_2、N_2O_3、N_2O_4、NO_3、N_2O_5[36],其中,NO 和 NO_2有毒,它们能经过一系列化学反应造成光化学烟雾,与 SO_2一起成为形成酸雨的主要原凶,而 N_2O 是一种温室气体,同时也是导致臭氧层损耗的物质之一.Skalska 等[37]将自然界中的氮氧化物之间的反应简单归纳为图 1,从中可以反映出臭氧在氮氧化物之间的转化中起着重要的媒介作用,它能快速地将 NO 氧化为高价态氮氧化物.越来越多的学者也因此对臭氧联合脱硝产生了浓厚的兴趣,他们对臭氧+湿法联合脱硝以及臭氧+SCR 法脱硝分别进行了研究[18,20-21, 25, 38-39].

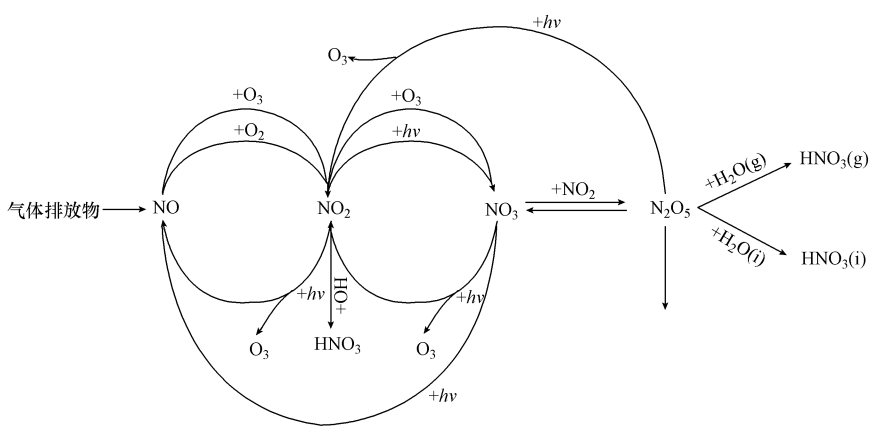

图 1 大气中氮氧化物之间的反应原理图[37]

Fig.1 Mechanisms of reactions among various NO_x in atmosphere[37]

2.1 臭氧+湿法联合脱硝

烟气中的 NO_x的主要组分是 NO(占 95%),NO 难溶于水,而高价态的 NO_2、N_2O_5等可溶于水生成

HNO_2和HNO_3,溶解能力大大提高.臭氧的氧化能力极强,其氧化还原电位为 2.07 mV,仅次于氟[40].当O_3进入烟气中,NO 被氧化成NO_2:

$$NO+O_3\rightarrow NO_2+O_2 \quad (1)$$

除了反应(1)许多副反应也会同时发生[22]:

$$NO_2+O_3\rightarrow NO_3+O_2 \quad (2)$$

$$NO_2+NO_3\rightarrow N_2O_5 \quad (3)$$

$$N_2O_5\rightarrow NO_2+NO_3 \quad (4)$$

$$NO+NO_3\rightarrow 2NO_2 \quad (5)$$

$$NO+O\rightarrow NO_2 \quad (6)$$

$$NO_2+O\rightarrow NO_3 \quad (7)$$

$$NO_2+O\rightarrow NO+O_2 \quad (8)$$

$$NO_2+NO_2\rightarrow N_2O_4 \quad (9)$$

这些反应所生成的氮氧化物如NO_2、N_2O_3、N_2O_4、N_2O_5易溶于水[41],通过以下反应生成HNO_2和HNO_3[21]:

$$NO_2(g)\rightarrow NO_2(l) \quad (10)$$

$$2NO_2(l)+H_2O\rightarrow NO_3^-+NO_2^-+2H^+ \quad (11)$$

$$NO_2(g)+NO_3(g)+H_2O\rightarrow 2NO_3^-+2H^+ \quad (12)$$

$$N_2O_5(g)+H_2O\rightarrow 2NO_3^-+2H^+ \quad (13)$$

因此,一些研究者们尝试用臭氧+湿法联合脱除氮氧化物,Mok[42]将Na_2S作为还原吸收液吸收高价态氮氧化物,NO_2最终被还原成N_2和无毒化合物Na_2SO_4:

$$2NO_2+Na_2S\rightarrow N_2+Na_2SO_4 \quad (14)$$

然而一旦Na_2S过量,将与HNO_3反应重新生成 NO:

$$3\ Na_2S+8HNO_3\rightarrow 3S+6NaNO_3+2NO+4H_2O \quad (15)$$

Zhang 等[18]将 NaOH 作为其吸收液,与溶液中形成的HNO_2和HNO_3发生中和反应,生成相应盐类,脱硝总反应过程可表示为:

$$NO+NO_2+2NaOH\rightarrow 2NaNO_2+H_2O \quad (16)$$

$$2NO_2+2NaOH\rightarrow NaNO_2+NaNO_3+H_2O \quad (17)$$

其它吸收液,如尿素等与O_3气相氧化结合也显示了优良的脱硝性能[43].

在前人的研究基础上,Barman 等[44]提出了一种新型高效的集成脱硝系统,此系统中包含光催化、臭氧氧化、洗涤和沥出液“脱硝”4 个阶段,在前 3 个阶段中,NO_x经过一系列的反应转化成了硝酸盐、亚硝酸盐,含有丰富的NO_3^-和NO_2^-的沥出液加入从污水处理厂取来的活性污泥水(COD:450 $mg\cdot L^{-1}$),经其中反硝化细菌的“消化”作用,沥出液中的NO_3^-和NO_2^-去除效率达 90%.此系统集物理法、化学法、生物法于一体,能高效经济地去除烟气中的氮氧化物,同时不会对环境产生任何有害的副作用.

2.2　臭氧 + SCR 法

SCR 法是一种高效脱硝技术,同时也是目前火电厂应用最为广泛的一种脱硝方法,利用氨作还原剂,氮氧化物在 SCR 反应装置中被还原为N_2:

$$4NO+4NH_3+O_2\rightarrow 4N_2+6H_2O \quad (18)$$

然而此过程只有在温度区间为 300—400 ℃时才能达到优良的去除效率.当温度较低时,其催化剂的活性及抗硫抗水性都会受到影响[45].Mok[26]采用O_3注入法将臭氧混入烟气中进行了一系列脱硝性能研究,其实验装置如图 2 所示.

当O_3未混入烟气时,反应(18)为主要脱硝反应,随着O_3加入,一部分 NO 被氧化成NO_2,反应(19)开始迅速发生:

$$NO+NO_2+2\ NH_3\rightarrow 2\ N_2+3H_2O \quad (19)$$

当 NO 全部被氧化成NO_2,其主体反应变成:

$$6NO_2+8NH_3\rightarrow 7N_2+12H_2O \quad (20)$$

$$2NO_2+2NH_3\rightarrow N_2+H_2O+NH_4NO_3 \quad (21)$$

这就避免了单纯 SCR 法脱硝的缺点,脱硝反应能在较低温度下进行,且脱硝效率达 90%以上,具有低温高效且无副产物产生等优点.

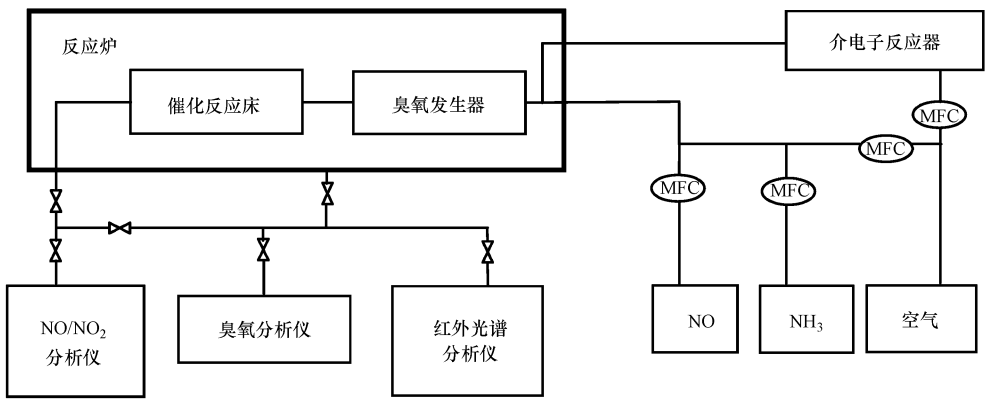

图 2 臭氧+SCR 法脱硝装置图[26]

Fig.2 Schematic diagram of experimental apparatus for NO_x removal using ozone + SCR method[23]

3 臭氧脱汞机理

烟气中的汞以元素汞(Hg^0)和氧化态汞(Hg^{2+})以及颗粒态汞(Hg_p)的形式存在[46].尽管气相中汞的形态因燃烧条件、燃料的种类及其它条件的变化而变化,吸收和氧化仍是目前提高烟气脱汞效率的重要方法[47].传统的湿法烟气脱硫方法(WFGD)能去除 90%以上的 Hg^{2+},而 Hg^0由于其难溶于水挥发性高的特性,去除效率非常低[48].如何将 Hg^0汞转化为 Hg^{2+}成为烟气脱汞的一个热门课题.研究表明,Cl_2、O_3、H_2O_2,甚至 SCR 催化剂都能有效地氧化 Hg^0,然而 Cl_2难以制取与保存,H_2O_2氧化寿命太短,而 SCR 催化剂对汞的氧化对 HCl 的依赖较大,且还原剂 NH_3对其抑制作用大[49-52].O_3不同于其它氧化基团,具有它独有的特点,能在普通烟气温度下,具有较长的氧化反应寿命[28].Wang 等[20]关于臭氧脱汞的研究表明 O_3在 300 ℃下对汞仍有良好的氧化能力.其反应方程如下:

$$Hg+O_3\rightarrow HgO+O_2 \quad (22)$$

$$Hg+O\rightarrow HgO \quad (23)$$

Calvert[14]等研究了大气中 O_3去除汞的机理,研究认为反应(22)在大气条件下是不可能发生的,而 Hg 和 O_3的反应首先生成了亚稳定的 HgO_3分子,HgO_3分解后生成 HgO 和 O_2.

$$HgO_3\rightarrow HgO+O_2 \quad (24)$$

有关汞与臭氧反应的可能途径如图 3 所示[14].

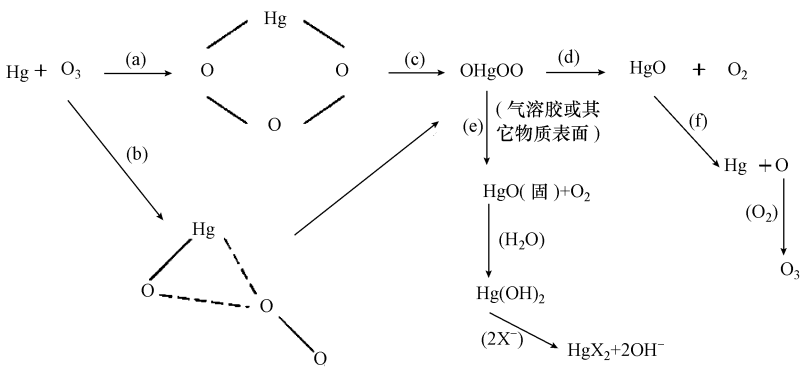

图 3 大气中汞与臭氧反应机理图[14]

Fig.3 Mechanisms of reactions between Hg and O_3 in atmosphere[14]

4　臭氧同时脱硫脱硝脱汞

目前对于同时脱硫脱硝脱汞的研究并不多,表 2 总结了不同方法对同时脱硫脱硝及脱汞的原理及其效率.从表 2 中可以看出臭氧法能同时高效地去除烟气中的 SO_2、NO 及汞.臭氧同时脱硫脱硝脱汞主要是利用臭氧的强氧化性将 NO、Hg^0氧化为高价态氮氧化物、Hg^{2+},然后在洗涤塔内将氮氧化物、Hg^{2+}同时转化为溶于水的物质,达到同时脱除 SO_2、NO 和 Hg 的目的.

表 2　不同方法同时脱硫脱硝脱汞的去除效率

Table 2　The removal efficiency of SO_2, NO and Hg^0 by different methods

方法	原理	SO_2去除效率/%	NO 去除效率/%	Hg^0去除效率/%	参考文献
TiO_2改性硅酸铝纤维	光催化氧化,吸附	33	31	80	[53]
NTP	低温等离子体放电	20	78	15	[54]
高铁酸盐溶液	液相氧化	100	64.8	81.4	[38]
PCD	脉冲电晕放电	98	40	55	[39]
$NaClO_2$溶液	液相氧化	100	60	100	[55]
O_3+喷淋塔	气相氧化+吸收	100	97	100	[20]
$CuCl_2$改性分子筛	吸附,催化	~40	73	53.7	[56]

Wang 等[25]做了在低温下用臭氧联合催化吸收进行脱硫的实验.实验结果表明,O_3充当着反应过程中主要的氧化角色.Sun 等[15]用臭氧进行同时脱硫脱硝,从实验结果推断,SO_2通过反应(25)被臭氧氧化的部分很少,反应过程中只有少量的 SO_3生成:

$$SO_2+O_3\rightarrow SO_3+O_2 \tag{25}$$

因为 SO_2能与高价态氮氧化物发生反应而重新生成 NO,因此 SO_2对 NO 的氧化具有阻碍作用:

$$SO_2+NO_2\rightarrow SO_3+NO \tag{26}$$

$$SO_3^{2-}+2NO_2+H_2O\rightarrow SO_4^{2-}+2NO_2^-+2H^+ \tag{27}$$

$$HSO_3^-+2NO_2+H_2O\rightarrow HSO_4^-+2NO_2^-+2H^+ \tag{28}$$

然而 Sun 和 Zhang[15,18]等对 SO_2的作用进行研究表明,SO_2确实会阻碍脱硝效率的进一步升高,可是这种副作用是非常有限的,同时,当 SO_2溶于水后生成的盐类能够促进 NO_2的吸收,结果使得 O_3的脱硝效率维持在 90%以上[54].有研究表明,SO_2与汞氧化物(HgO)也能发生二次反应,形成 Hg_2SO_4,因此,SO_2在一定程度上也能促进汞的氧化吸收[57].

$$2HgO+SO_2\rightarrow Hg_2SO_4 \tag{29}$$

如前所述,NO 和 Hg 都能被 O_3和 O 基团有效地氧化,因为 NO 和 Hg 同时存在于实际烟气中,所以它们之间会形成对 O_3的竞争作用,目前研究表明,在 NO 和 Hg 的竞争中,NO 处于优势地位.然而,Hg 能够被高价态氮氧化物如 NO_2、NO_3等氧化,也能与硝酸及其它基团发生化合反应,从而促进 Hg 的吸收[20, 55, 58].

$$Hg+NO_2\rightarrow HgO+NO \tag{30}$$

$$Hg+NO_3\rightarrow HgO+NO_2 \tag{31}$$

$$Hg+4HNO_3\rightarrow Hg(NO_3)_2+2NO_2+2H_2O \tag{32}$$

$$Hg+OH\rightarrow HgOH \tag{33}$$

$$HgOH+X\rightarrow XHgOH(X = OH、HO_2、NO_2、NO) \tag{34}$$

从微观化学来看,NO 和 Hg 与臭氧之间的反应是因为旧化学键的断裂与新化学键的生成.臭氧与 NO、NO_2、Hg 之间的反应都是大气化学中的基元反应.反应过程中,臭氧中氧原子间的一个键断裂,断裂键外侧的氧原子慢慢靠近 N 原子或者 Hg 原子,并与其形成新的化学键.有学者[16]用量子化学方法分析了 O_3与 NO/NO_2之间的氧化反应机理,通过对键能大小的拟合模拟分析得出 O_3-NO 反应之间的活化能为 1.2 kcal·mol^{-1},O_3-NO_2反应之间的活化能为 2.2 kcal·mol^{-1},因此反应(1)比反应(2)更易发生.同时,温正城[17]系统地对臭氧降解多种污染物的微观机理进行了分析,在构建详细反应机理的基础上,通过

敏感性分析,确定反应(1、2)是体系影响臭氧在烟气中氧化 NO 效率的关键步骤,同时指出反应(31)是直接影响 Hg^0氧化的基元反应.

5 臭氧同时脱硫脱硝脱汞的主要影响因素

影响臭氧同时脱硫脱硝脱汞的主要因素有臭氧浓度、反应温度、反应停留时间等,这些因素在不同程度上对脱硫、脱硝、脱汞有一定的影响.寻找最佳的反应条件能使得工艺在提高污染物去除效率的同时兼顾经济效益.

5.1 臭氧浓度

臭氧浓度决定了 NO、Hg^0的氧化度,从而影响脱硝脱汞效率.SO_2只有极少部分被臭氧氧化,因此 O_3浓度对脱硫效率影响不大,由臭氧脱汞机理可知,汞去除效率随着臭氧浓度的增大而提高.NO 的氧化率随着臭氧浓度的增加而升高,由反应(1)可知 NO 与 O_3的最佳物质的量比为 1∶1[21, 59].当 O_3/NO<1 时,脱硝效率随着 O_3浓度的增加直线上升,当 O_3过量时,由于其他物质的产生及副反应的干扰使得 O_3不能全部与 NO 进行反应,从而使得脱硝效率缓慢增长.当 O_3/NO=1 时,脱硝效率达 95%左右[19,60].

5.2 温度

臭氧的分解与温度有着密切的关系,O_3在不同温度下的分解试验发现,O_3在常温下分解很慢,200 ℃时分解加快,而当温度达 275 ℃时,分解更快,分解率达 80%[29].从火电厂及工业锅炉排出的烟气温度通常低于 200 ℃,因此控制好反应温度是臭氧法控制多种污染物的关键.Sun 等[15]通过原位红外光谱表征分析发现,反应温度为 40—100 ℃时,N_2O_5的峰强度随着温度升高不断增强,而 NO_2峰强度则不断减弱.当温度区间为 100—180 ℃时,这种趋势刚好相反,这表明随着温度的不断升高,在较低温度区间反应(3)占优势,而在高温区间,反应(1)居于主导地位.很多学者[18,60-61]对不同温度下臭氧脱硝性能进行了探索,发现在温度区间为 50—150 ℃时,不同温度对脱硝性能的影响不大,当温度达到 200 ℃,NO 的氧化效率降低,超过 250 ℃时,NO 的氧化效率明显降低.这与 O_3的分解有着密切联系,同时,随着温度升高,NO_2等气体的溶解度下降及亚硝酸分解等因素也会造成脱硝效率的下降[62].Wang 等[20]同样做了在不同温度下臭氧脱汞的实验,其脱汞效率在 200 ℃以下无明显变化,当温度超过 200 ℃脱汞效率开始降低,此现象的发生也主要是由高温下 O_3分解所致.

5.3 反应停留时间

臭氧的寿命是臭氧氧化去除多种污染物技术中的关键,如果臭氧在发挥其氧化性能前就已经分解,那么臭氧氧化技术的研究将变得毫无意义.如前所述,高温条件能促进 O_3分解,如何在保证 O_3不被分解的同时控制好 O_3与烟气接触反应的时间很重要.已有文献表明[27,61,63],反应时间在 1—10^4 s 之间对整体反应出口 NO 的物质的量没有什么影响,并且增加反应停留时间并不能提高对 NO 的脱除率.这是因为 O_3与氮氧化物之间的关键反应的化学平衡在很短时间内即可达到,不需较长停留时间,这也进一步说明了臭氧氧化的高效性.

6 臭氧发生技术与设备方面的相关研究现状及其经济性分析

6.1 臭氧发生技术与设备方面的相关研究现状

目前大多数工业系统使用的都是基于无声发电的臭氧发生装置,它由放电单元(由电极和电介质组成)、电源、进气设备及冷却系统组成[64].为提高臭氧发生效率,人们对臭氧发生装置各个单元进行了很多研究.王静等[65]为探寻提高臭氧发生器功率因数、降低能量消耗的途径、优化臭氧发生器结构参数及其与高压高频电源的匹配,设计了介质阻挡放电型臭氧发生器试验系统,研究了介质材料、介质厚度以及放电间隙等因素对臭氧发生器功率因数的影响,并进行了理论分析.结果表明,选择相对介电常数较大、较薄的材料作为放电介质更易获得较大的功率因数;较小的放电气隙有利于提高放电的均匀性和功率因数;增大激励电压或频率同样会使功率因数增加.岳朝松等[66]对电晕放电法臭氧发生器的电极进行了研究,通过实验确定介质为 0.25—0.4 mm α-Al_2O_3,电极线缠绕间距为 2—3 mm 的管式臭氧电极,其单根产生臭氧的浓度可以达到 12—13 $g\cdot m^{-3}$.清华大学相关学者进行了通过等离子喷涂介质层来提升臭氧发生器性能的试验,研究了不同涂层对臭氧发生性能的影响,结果表明等离子涂层能获得较高

的相对介电常数,且二氧化铝加氧化钛的双涂层方案具有最佳的臭氧生成性能[67].Park 等[68]提出了在介质阻挡放电过程中用网板型电极代替传统的平板型电极的研究方案,由于网板型电板能在其薄而锋利的边缘产生电晕,因此,对于一个给定的电极可以减少其起始电压,同时它的气孔能使产生在狭窄、高温区域的臭氧迅速分散到低温区域,从而减少臭氧的分解,提高臭氧发生效率.

高频(>1 kHz)逆变电源是臭氧发生器主要部分之一,早期臭氧发生器逆变电源存在抗干扰性差、易老化、电能损耗大、频率及功率不可调等缺点.针对这些问题,不少学者对臭氧发生器电源进行了改进和测试[69-71].丁伟等[72]将一种新型的软开关拓扑结构应用于臭氧发生器.该拓扑结构在逆变桥与电源之间增加了一个充放电电容和两个绝缘栅双极型晶体管(IGBT),通过 IGBT 控制电源通断,使电容充放电,形成软开关的条件.李明睿等[73]设计了一种基于数字信号处理器的臭氧发生器逆变电源.通过对系统硬件和软件的设计,能够有效减小电源功率损耗,实现数字锁相环频率跟踪,此设计极大地提高了臭氧发生器电源系统的稳定性和经济性,同时能够保证系统运行的实时性.胡晓清等[74]介绍了一种新颖的为臭氧发生器供电的电流型并联谐振推挽(Paralle1-Resonant Push-Pull,简称 PRPP)变换器,并结合臭氧发生器特性对该变换器拓扑进行了研究,样机测试结果表明该变换器非常适用于臭氧发生器的供电要求.张发生[75]设计了一种新型适用于臭氧发生器的供电电源,该系统除了具有目前 IGBT 逆变电源控制系统的必要功能外,还具有自动调节输出功率、软开关技术、电路比较简单和效率高等优点,成功开发出了适合产量为 1.5 $kg\cdot h^{-1}$的申联谐振 DBD 型臭氧发生器用逆变电源系统.

臭氧运行系统存在两个问题:①压力稍有波动,容易引起设备跳闸;②管道结垢,设备腐蚀.针对此问题桐乡市水务集团有限公司对其冷却系统进行了改造,将原直流冷却水改为循环冷却水方式(内循环和外循环),通过热交换方式对设备进行冷却[76].改造完成后臭氧发生器运行正常,未发生因冷却水原因产生的跳闸现象,且系统根据气温不同,可减少外循环水量,节省运行成本.为能满足工业应用(包括污水处理、烟气处理等)的各种要求,对臭氧发生器的研究也朝着更高效、更智能的方向发展.Boonduang 等[77]发明了一种管-管型介质阻挡放电臭氧发生器,臭氧浓度可达 80 $g\cdot m^{-3}$.刘刚等[78]设计了智能型臭氧发生器,其中产生臭氧的高压电源和风机都采用全桥逆变电路,单片机输出 2 路脉冲宽度调制信号对高压电源电压的幅值、风扇转速进行控制.充分利用单片机的片上资源实现臭氧发生器的无线射频遥控、键盘控制、LED 显示、A/D 温度监控等功能,使臭氧发生器具有智能、高效等优点.

6.2　经济性分析

臭氧制备所需能耗的大小决定了该工艺的经济可行性.按臭氧产生的方式划分,目前臭氧发生器主要有 3 种:一是高压放电式;二是紫外照射式;三是电解式.高压放电式发生器因其具有技术成熟,工作稳定,使用寿命长,臭氧产生量大等优点,是目前国内外相关行业使用最为广泛的发生器.影响臭氧产生的主要因素有:臭氧发生器的结构和加工精度,冷却方式,驱动电压/电频,介电体材料,原料气氧含量,电源系统的效率等.为降低臭氧发生产生的能耗,章亚芳等[79]开发出两种低耗高效臭氧发生技术,从气源以及脉冲流光放电两种途径探索,与电子束法产生臭氧进行了比较,在达到同等脱硫率和脱硝率且脱汞率远大于电子束法的同时,高频高压放电干空气源和脉冲放电单通道干空气源的耗电成本比电子束法分别节约 71.1%和 92.7%.Yoshioka 等[59]将臭氧法与直流放电法脱硝进行比较,直流放电的能量利用效率为 20 $g\cdot(kW\cdot h)^{-1}$,而臭氧法的能量利用率达 25 $g\cdot(kW\cdot h)^{-1}$,且脱硝效率达 90%以上.与此同时,臭氧法还能避免放电反应器被烟气腐蚀、污染等问题.Mok 等[80]的研究也表明,在低能量密度(ED ≤ 25 $J\cdot L^{-1}$)条件下,臭氧法与非热放电的 NO_x去除效率相似,当能量密度提高,非热放电法的脱硝效率略高于臭氧法,但是其碳氢化合添加剂产生的有害副产物也会增多.

烟气中污染物的脱除运行成本包括原料(脱硫剂、脱硝催化剂、活性炭等)费用、工艺水费、工艺电费,设备维修费、人工费等[81].火电厂脱硫脱硝运行费用与污染物入口浓度、去除率及机组容量有很大关系.石灰石、石膏脱硫方法中原料价格便宜,工艺简单,对于 4×300 MW 机组,每脱除 1 吨 SO_2花费约为 700 元.SCR 法脱硝装置中催化剂是最重要的部件,然而催化剂价格昂贵,使用寿命短,对于同样机组,每脱除 1 吨 NO_x花费约为 1300 元[82].据相关文献[83-84]介绍,采用活性炭注射法,若要达到 90%的脱汞效率,每处理 0.45359237 kg 汞需要 25000—70000 美元,成本相当昂贵,电厂现有的电除尘器,FGD 系统和 SCR 脱硝装置等设备都有一定的脱汞作用,如何最大程度地发挥这些设备的作用对于节约成本具有重

要意义.运用臭氧法脱除烟气污染物,能在原有的这些设备上进行改造从而降低投资成本.产生臭氧所需的能耗是臭氧法运行过程中的一项主要费用,章亚芳等[79]开发的低耗高效臭氧发生技术,对于300 MW机组降低200 ppm NO_x所需能耗为5016.1 kW,单位烟气能耗为4.18 $W\cdot Nm^{-3}$,能耗仅占总发电比例的0.42%,这比单独用FGD系统进行脱硫和SCR法脱硝成本低很多.将臭氧引入传统脱硫或脱硝装置中,协同去除多种污染物能大幅度地降低企业运行成本,同时也能降低对脱硫、脱硝、脱汞的投资成本.因此,臭氧法协同去除烟气中多种污染物在实际应用中具有广阔前景.

7 总结与展望

本文总结了臭氧应用于烟气净化的研究进展及其工业应用,对多种污染物(SO_2、NO_x、Hg)的臭氧去除机理、影响因素进行了分析,并对臭氧发生装置的研究现状及其经济性进行了探讨,认为臭氧应用于烟气净化领域具有广阔的前景:(1)臭氧是一种清洁氧化剂,不会产生二次污染物;(2)它能够在良好的脱硫脱硝的基础上,同时实现对汞的高效去除;(3)臭氧对烟气中氯化物、氟化物、VOC_S以及二噁英也有一定的去除能力[85-87],它对多种污染物的协同脱除能力是应用到实际过程中最有利的优点.

尽管臭氧法是烟气净化领域高效的污染控制方法,但现阶段臭氧的制备成本较高,应用技术不够成熟,限制了该技术的广泛推广使用,因此,高效、节能、环保的臭氧发生装置仍是臭氧法运用的关键.此后,应致力于研发高效、节能、环保的臭氧发生装置,利用臭氧与其它方法结合,发挥协同去除多种污染物的作用.

参 考 文 献

[1] Kampa M, Castanas E. Human health effects of air pollution[J]. Environmet al Pollution, 2008,151:362-367

[2] Calinescu I, Martin D, Chmielewski A, et al. E-Beam SO_2 and NO_x removal from flue gases in the presence of fine water droplets[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2013,85:130-138

[3] 吴新, 赵长遂, 吴树志, 等.炉内喷钙脱硫技术的工业应用研究[J].热能动力工程, 2011,16(6): 609-612

[4] 陈彬, 姚丽萍, 胡深.燃煤锅炉降氮脱硝技术综述[J].广东化工, 2012,39(3):101-102

[5] Madia G, Koebel M, Elsener M,et al. The effect of an oxidation pre-catalyst on the NO_x reduction by ammonia SCR[J].Industrial and Engineering Chemistry Research, 2002,41:3512-3517

[6] Javed M T, Nimmo W, Mahmood A, et al. Effect of oxygenated liquid additives on the urea based SNCR process[J].Journal of Environmental Management, 2009, 90:3429-3435

[7] Zhang M Y, Li C T, Qu L, et al. Catalytic oxidation of NO with O_2 over $FeMnO_x/TiO_2$: Effect of iron and manganese oxides loading sequences and the catalytic mechanism study[J].Applied Surface Science, 2014,300:58-65

[8] 乔凯, 罗雯军, 王吉, 等.新型高效H_2-SCR尖晶石型$NiFe_2O_4$催化还原NO[J]. 环境化学, 2014, 33(8):1385-1390

[9] 侯亚芹, 黄张根, 马建蓉.V_2O_5/ACF催化剂用于烟气低温脱硝的研究[J]. 环境化学, 2009, 28(1):26-30

[10] 胡大芬, 胡兆吉, 魏林生, 等.臭氧氧化结合氨水吸收的烟气脱硫脱氮研究[J]. 环境化学,2011,30(3):708-712

[11] Qu L, Li C T, Zeng G M, et al. Support modification for improving the performance of MnO_x-CeOy/γ-Al_2O_3 in selective catalytic reduction of NO by NH_3[J].Chemical Engineering Journal, 2014,242:76-85

[12] Zheng Y, Jensen A D, Windelin C, et al. Review of technologies for mercury removal from flue gas from cement production processes[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2012,38:599-629

[13] Fu Y, Diwekar U M. Cost effective environmental control technology for utilities[J].Advances in Environmental Research, 2004,8: 173-196

[14] Calvert J G, Lindberg S E. Mechanisms of mercury removal by O_3 and OH in the atmosphere[J].Atmospheric Measurement Techniques, 2005,39:3355-3367

[15] Sun C, Zhao N, Zhuang Z, et al. Mechanisms and reaction pathways for simultaneous oxidation of NO_x and SO_2 by ozone determined by *in situ* IR measurements[J].Journal of Hazardous Materials, 2014,274:376-383

[16] Wolinska J J. The reaction mechanism of ozone with the NO and NO_2 oxides[J].Journal of Molecular Structure: Theochem, 2010,952: 74-83

[17] 温正城.臭氧在烟气中氧化降解多种污染物的机理研究[D].杭州:浙江大学博士学位论文, 2009

[18] Zhang J, Zhang R, Chen X, et al. Simultaneous removal of NO and SO_2 from flue gas by ozone oxidation and NaOH absorption[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2014,53:6450-6456

[19] Jakubiak M P, Kordylewski W K. Pilot-scale studies on NO_x removal from flue gas via NO ozonation and absorption into NaOH solution[J]. Chemical and Process Engineering, 2012,33:345-358

[20] Wang Z H, Zhou JH, Zhu Y Q, et al. Simultaneous removal of NO_x, SO_2 and Hg in nitrogen flow in a narrow reactor by ozone injection: Experimental results[J]. Fuel Processing Technology, 2007,88:817-823

[21] Sun W Y, Wang Q Y, Ding S L, et al. Simultaneous absorption of SO_2 and NO_x with pyrolusite slurry combined with gas-phase oxidation of NO using ozone: Effect of molar ratio of $O_2/(SO_2+0.5NO_x)$ in flue gas[J].Chemical Engineering Journal, 2013,228:700-707

[22] Mok Y S, Lee H J. Removal of sulfur dioxide and nitrogen oxides by using ozone injection and absorption-reduction technique[J].Fuel Processing Technology, 2006,87:591-597

[23] 魏林生, 周俊虎, 王智化,等.臭氧氧化结合化学吸收同时脱硫脱硝的研究——石灰石浆液吸收特性理论分析[J].动力工程, 2008,28:112-118

[24] 马双忱.臭氧氧化结合氨水吸收实现多污染物控制的实验研究[D].保定:华北电力大学硕士学位论文, 2011

[25] Wang Z H, Zhang X, Zhu Y Q, et al. Development of catalyst-sorbents for simultaneous removal of SO_2 from flue gas by low temperature ozone oxidation[J].Ozone:Science & Engineering, 2014,34:204-212

[26] Mok Y S. Catalytic reduction of nitrogen oxides enhanced by bzone injection using DBD[J].Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2005,11:45-431

[27] Jakubiak M, Kordylewski W. Theeffect of ozone feeding mode on the effectiveness of NO oxidation[J].Chemical and Process Engineering, 2012,32:229-239

[28] 王智化, 周俊虎, 魏林生, 等.用臭氧氧化技术同时脱除锅炉烟气中 NO_x 及 SO_2 的试验研究[J].中国电机工程学报, 2007,27(11):1-7

[29] 胡文佳, 杨国华, 周江华, 等.船舶尾气中 NO 臭氧氧化研究——反应温度和尾气中碳氢化合物含量的影响[J].中国科技论文在线, 2008,3(5):341-346

[30] 杨国华, 胡文佳, 周江华, 等.船舶尾气臭氧氧化-海水吸收的脱硫脱硝新工艺研究[J].内燃机学报, 2008,26(3):278-284

[31] 刘新, 魏风祥, 刘逢时.臭氧发生器在汽车尾气治理中的应用[J].山东环境, 2001,102:26

[32] Skalska K, Miller J S, Ledakowicz S. Intensification of NO_x absorption process by means of ozone injection into exhaust gas stream[J]. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2012,61:69-74

[33] 姜树栋, 王智化, 周俊虎, 等.臭氧氧化烟气脱硝制硝酸的试验研究[J].燃烧科学与技术, 2010,16(1):57-63

[34] Confuorto N. Wet scrubbing-based NO_x control using $LoTO_x$ technology-first commercial FCC start-upexperience[EB/OL].[2014-8-10]. http://www.digitalrefining.com/data/articles/file/203995154.pdf

[35] 尹卫萍.催化裂化装置烟气脱硫脱氮技术的选择[J].石油化工技术与经济, 2012,28(5):42-47

[36] Young. Direct and indirect applications of dielectric barrier discharge plasma to catalytic reduction of nitrogen oxides from exhaust gas[J]. Plasma Science and Technology, 2006,8(2). dio:10.10088/1009-0630/8/2/18

[37] Skalska K, Miller J S, Ledakowicz S. Trends in NO_x abatement: a review[J].The Science of the Total Environment, 2010,408: 3976-3989.

[38] Zhao Y, Han Y, Guo T, et al. Simultaneous removal of SO_2, NO and Hg^0 from flue gas by ferrate (Ⅵ) solution[J].Energy, 2014,67: 652-658

[39] Xu F, Luo Z Y, Wei C, et al. Simultaneous oxidation of NO, SO_2 and Hg^0 from flue gas by pulsed corona discharge[J].Journal of Environmental Sciences, 2009,21:328-332

[40] 马双忱, 苏敏, 马京香,等.臭氧同时脱硫脱硝技术研究进展[J].中国环保产业, 2009,4:29-31,34

[41] Guo L, Shu Y, Gao J. Present and future development of flue gas control technology of $DeNO_x$ in the world[J].Energy Procedia, 2012,17: 397-403

[42] Mok Y S. Absorption-reduction technique assisted by ozone injection and sodium sulfide for NO_x removal from exhaust gas[J].Chemical Engineering Journal, 2006,118:63-67

[43] Sakamaki T, Murata H,Kogoshi S. NO_x Removal using DBD with urea solution and plasma[J].ICESP X-Australia, 2006:1-7

[44] Barman S, Philip L.Integrate system for the treatmentof oxides of nitrogen from flue gases[J].Environmental Science Technology, 2006, 40:1035-1041

[45] 唐晓龙, 郝吉明, 徐文国, 等.固定源低温选择性催化还原 NO_x 技术研究进展[J].环境科学学报, 2005,25(10):1297-1305

[46] Ci Z, Zhang X, Wang Z. Enhancing atmospheric mercury research in China to improve the current understanding of the global mercury cycle: The need for urgent and closely coordinated efforts[J].Environmental Science Technology, 2012,46:5636-5642

[47] Zhan F M, Li C T, Zeng G M, et al. Experimental study on oxidation of elemental mercury by UV/Fenton system[J].Chemical Engineering Journal, 2013,232:81-88

[48] Pavlish J H, Sondreal E A, Mann M D, et al. Status review of mercury control options for coal-fired power plants[J].Fuel Processing Technology, 2003,82:89-165

[49] 陆玉, 韩粉女, 仓辉, 等. 燃煤烟气脱汞技术的现状及进展[J].工业安全与环保, 2013,39(2):32-34

[50] 乔少华, 李剑峰, 陈杰, 等. 零价汞在 MnO_x/α-Al_2O_3-氯气体系中的催化氧化[J]. 环境科学学报, 2009,29(7):1475-1479

[51] 范春贞, 李彩亭, 路培,等.类芬顿试剂液相氧化法脱硝的实验研究[J].中国环境科学, 2012,32(6):993-998

[52] Beretta A, Usberti N, Lietti L, et al. Modeling of the SCR reactor for coal-fired power plants: impact of NH_3 inhibition on Hg^0 oxidation,

Chemical Engineering Journal, 2014, doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.06.114
[53] Yuan Y, Zhang J Y, Li H L, et al. Simultaneous removal of SO_2, NO and mercury using TiO_2-aluminum silicate fiber by photocatalysis [J].Chemical Engineering Journal, 2012,192:21-28
[54] Wang M, Sun Y, Zhu T. Removal of NO_x, SO_2, and Hg from simulated flue gas by plasma-absorption hybrid system [J]. IEEE Transactions on Plasma Science, 2013,41:312-318
[55] Hutson N D, Krzyzynska R, Srivastava R K. Simultaneous removal of SO_2, NO_x and Hg from coal flue gas using a $NaClO_2$-enhanced wet scrubber[J].Industrial and Engineering Chemistry Research, 2008,47:5825-5831
[56] Chiu C H, Hsi H C, Lin C C. Control of mercury emissions from coal-combustion flue gases using $CuCl_2$-modified zeolite and evaluating the cobenefit effects on SO_2 and NO removal[J].Fuel Processing Technology, 2014,126:138-144
[57] Granite E J, Pennline H W. Photochemical removal of mercury from flue gas[J].Industrial and Engineering Chemistry Research.2002,41(22):5470-5476
[58] Wang M, Zhu T, Luo H, et al. Effects of reaction conditions on elemental mrcury oxidation in simulated flue gas by DC nonthermal plasma [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2011,50:5914-5919
[59] Yoshioka Y, Sano K, Teshiima K. NO_x removal from diesel engine exhaust by ozone injection method[J].Journal of Advanced Oxidation Technologies,2003,6:143-149
[60] Gostomczyk M A, Kordylewski W. Simultaneous NO_x and SO_2 removal in wet and semi-dry FGD[EB/OL].[2014-8-10] http://www.spalanie.pwr.wroc.pl/badania/ozon/publikacje/4.% 20Simultaneous% 20NOx% 20and% 20SO2% 20removal% 20in% 20wet% 20and% 20semi-dry%20FGD.pdf
[61] Dora J, Gostomczyk M, Jakubiak M, et al.Parametric studies of the effectiveness of NO oxidation process by ozone[J].Chemical and Process Engineering, 2012,32:229-239
[62] Wei J, Luo Y, Yu P, et al. Removal of NO from flue gas by wet scrubbing with $NaClO_2/(NH_2)_2CO$ solutions[J].Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2009,15:16-22
[63] Puri I K. The Removal of NO by low-temperature O_3 oxidation[J].Combustion Flame, 1998,102:512-518
[64] 赵纯, 何正浩, 李劲.气体放电臭氧发生器的研究进展[J].高电压技术, 2002,28(11):44-46
[65] 王静, 蔡忆昔, 冉冬立.介质对臭氧发生器功率因数的影响[J].绝缘材料, 2010,43(6):62-66
[66] 岳朝松, 陈万金, 储金宇.电晕放电法臭氧发生器电极的研究[J].高电压技术, 2002,28(6):42-46
[67] 陈波, 杨学昌, 陶顺忠.等离子喷涂介质层提升臭氧发生器性能的试验研究[J].高电压技术, 2013,39(7):1703-1710
[68] Park S L, Moon J D, Lee S H, et al. Effective ozone generation utilizing a meshed-plate electrode in a dielectric-barrier discharge type ozone generator[J].Journal of Electrostatics, 2006,64:275-282
[69] 唐雄民, 易娜, 彭永进.容性负载谐振式 DBD 型臭氧发生器的供电电源[J].高电压技术, 2007,33(2):46-51
[70] 胡维, 孟志强, 孙传奇.基于双频逆变拓扑结构的臭氧发生器电源研究[J].电力科学工程, 2005,(4):26-30
[71] 黄玉水, 胡长生, 张仲超.基于闭环控制策略的负载谐振型臭氧发生器电源[J].电工技术学报, 2004,19(1):91-95
[72] 丁伟, 孟志强.基于软开关技术的新型臭氧电源研究[J].电力电子技术, 2010,44(9):80-84
[73] 李明睿, 朱天宇, 彭阳阳.一种基于 DSP 控制的臭氧发生器电源[J].电子测试, 2013(7):5-8
[74] 胡晓清, 尚修香.用于臭氧发生器的电流型 PRPP 变换器高压电源[J].电力电子技术, 2007,41(3):57-59
[75] 张发生, 新型臭氧发生器用逆变电源的研究[J].中南林学院学报, 2006,26(1):103-105
[76] 李昌湖, 张捷, 朱慧, 等.臭氧发生器循环冷却水系统改造[J].中国给水排水, 2006,22(22):26-29
[77] Boonduang S, Limsuwan S, Kongsri W,et al. Effect of oxygen pressure and flow rate on electrical characteristic and ozone concentration of a cylinder-cylinder DBD ozone generator[J].Procedia Engineering, 2012,32:36-942
[78] 刘刚, 田志宏, 徐军.智能型臭氧发生器的设计[J].自动化与仪表, 2008,23(1):14-18
[79] 章亚芳, 魏林生, 胡兆吉. 臭氧氧化结合化学吸收同时脱除烟气中多种污染物的经济性分析[J].江西化工, 2011, (3):53-56
[80] Mok Y S, Yoon E Y, Dors M, et al. Optimum NO_2/NO_x ratioforefficient selective catalytic[J].Acta Physica Slovaca Acta Physica Slovaca, 2005,55:467-478
[81] 燕丽, 杨金田, 薛文博. 火电机组湿法石灰石-石膏烟气脱硫成本与综合效益分析[J]. 能源环境保, 2008, 22(5):6-9
[82] 史占飞, 熊源泉, 印建朴. 脱硫脱硝经济性分析[J]. 能源研究与利用, 2010, (2):48-49
[83] 王雪锋, 骆晓春. 燃煤电厂烟气脱汞技术及经济分析[J]. 广东电力,2012, 25(5):41-45
[84] Brown T D, Smith D N, Hargis R A, et al. Mercury measurement and its control: what we know, have learned, and need to further investigate[J]. Journal of the Air & Waste Management Association,1999,49:628-640
[85] 魏林生, 章亚芳, 胡兆吉. O_3氧化结合化学吸收同时脱硫脱硝的动力学及热力学研究[J].环境污染与防治, 2011,33(8):29-31,35
[86] 孙剑峰, 王智化, 刘建忠, 等. 臭氧/紫外联合降解甲醛的试验研究[J].环境工程学报, 2009,3(3):506-510
[87] Liang H S, Whang H C, Chang M B. Low-temperature catalytic oxidation of monochlorobenzene by ozone over silica-supported manganese oxide[J].Industrial and Engineering Chemistry Research, 2011,50:13322-13329