

研究论文

介质阻挡放电中气体成分对 NO<sub>x</sub> 脱除的影响

汪 涛<sup>1</sup>, 孙保民<sup>1</sup>, 肖海平<sup>1</sup>, 杜 旭<sup>1</sup>, 曾菊瑛<sup>1</sup>, 段二朋<sup>1</sup>, 饶 甦<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> 华北电力大学电站设备状态监测与控制教育部重点实验室, 北京 102206;

<sup>2</sup> 中工国际工程股份有限公司, 北京 100080)

**摘要:** 利用介质阻挡放电 (DBD) 产生低温等离子体进行烟气的脱硝实验, 研究了在乙烯存在的条件下, 温度和其他烟气成分对 NO<sub>x</sub> 脱除率的影响。结果表明: 随着温度的升高, NO 脱除速率加快; 模拟烟气中加入 CO<sub>2</sub>, 在能量密度较低时, CO<sub>2</sub> 作为电负性分子会降低自由基的生成, 导致 NO 的脱除率降低, 随着能量密度的升高, CO<sub>2</sub> 对 NO 脱除的影响减小; 模拟烟气中加入水后可以产生更多的 OH、HO<sub>2</sub> 等自由基, 促进 NO 的氧化; SO<sub>2</sub> 的加入会与自由基 O 反应, 使初始反应中 O 与 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 的反应速率减弱, 从而影响了 NO 的氧化速率, 但 O<sub>3</sub>、HO<sub>2</sub> 等强氧化自由基会优先与 NO 反应, 因此 SO<sub>2</sub> 的加入不会影响 NO 最终的脱除率。

**关键词:** 介质阻挡放电; 乙烯; 温度; 二氧化碳; 水; 二氧化硫

DOI: 10.3969/j.issn.0438-1157.2012.11.040

中图分类号: TQ 534.9

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (2012) 11-3652-08

Effect of gas composition on NO<sub>x</sub> removal in dielectric  
barrier discharge reactor

WANG Tao<sup>1</sup>, SUN Baomin<sup>1</sup>, XIAO Haiping<sup>1</sup>, DU Xu<sup>1</sup>, ZENG Juying<sup>1</sup>, DUAN Erpeng<sup>1</sup>, RAO Su<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> Key Laboratory of Condition Monitoring and Control for Power Plant Equipment, Ministry of Education,  
North China Electric Power University, Beijing 102206, China;

<sup>2</sup> China CAMC Engineering Co., Ltd., Beijing 100080, China)

**Abstract:** The experiment for removal of NO<sub>x</sub> in flue gas by non-thermal plasma generated in dielectric barrier discharge (DBD) was conducted to study the influence of temperature and gas composition of gas containing-ethylene on the removal. The results show that rate of NO removal is accelerated by increase of temperature. Under lower energy density, addition of electronegative molecule CO<sub>2</sub> into simulation gas leads to efficiency reduction of NO removal because of decrease of radical generated, but the effect will be weakened with increasing energy density. The water addition in simulation gas can result in formation of more free radicals such as OH and HO<sub>2</sub> which can promote oxidation of NO. However, if SO<sub>2</sub> is also added which can react with O radical, on one hand, the reaction rate of O and C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> in the initial stage can be reduced, which makes NO oxidation decrease. On the other hand, free radicals O<sub>3</sub> and HO<sub>2</sub> with strong oxidation ability can react with NO prior to SO<sub>2</sub>. So, addition of SO<sub>2</sub> has no influence on NO removal.

**Key words:** dielectric barrier discharge; C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>; temperature; CO<sub>2</sub>; H<sub>2</sub>O; SO<sub>2</sub>

2012-03-05 收到初稿, 2012-05-21 收到修改稿。

联系人及第一作者: 汪涛 (1987—), 男, 博士研究生。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51206047); 中央高校基本科研业务费专项资金项目。

Received date: 2012-03-05.

Corresponding author: WANG Tao, wangtao0420@163.com

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (51206047) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities

## 引言

氮氧化物 ( $\text{NO}_x$ ) 作为燃煤电厂烟气中主要的污染物之一, 其不仅是引起酸雨和光化学污染的主要原因, 而且会对人体的健康带来极大的危害<sup>[1]</sup>。国家 2011 年发布最新的《火电厂大气污染物排放标准》规定燃煤锅炉的最大  $\text{NO}_x$  排放量为  $200 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ , 较 2003 年发布的最大  $\text{NO}_x$  排放量 ( $1500 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ) 相比, 排放控制更加严格。而且国家正在研究扶持政策, 提高氮氧化物污染防治技术水平。低温等离子体技术能同时脱除包含氮氧化物在内的多种有害气体, 且能量利用率较高<sup>[2]</sup>, 因此, 其应用与污染物治理的研究逐渐引起了人们的重视<sup>[3-5]</sup>。目前较为常用的低温等离子体处理烟气污染物的技术主要有电晕放电法和介质阻挡放电法<sup>[6-7]</sup>。介质阻挡放电 (DBD) 是有绝缘介质插入放电空间的一种气体放电, 这种放电表现为均匀、散漫和稳定, 能够在较大的气压和频率范围内工作<sup>[6]</sup>, 是一种非常有前途的方法<sup>[7]</sup>。

为了强化  $\text{NO}_x$  在低温等离子体作用下的氧化反应, 诸多研究者<sup>[8-10]</sup>开始在烟气中添加少量低碳烃 (主要以烯烃为主), Shin 等<sup>[8]</sup>通过软件模拟发现, 添加乙烯能在很大程度上提高  $\text{NO}$  脱除效率。Tsai 等<sup>[9]</sup>通过实验研究乙烯对 DBD 脱除  $\text{NO}$  的影响。结果表明, 在放电功率为  $120 \text{ W}$  的情况下, 添加与  $\text{NO}$  等体积的乙烯, 能使  $\text{NO}$  脱除率从  $77.6\%$  提高到  $93.7\%$ 。杜旭等<sup>[11]</sup>研究表明, 在不添加乙烯的情况下, 能量密度为  $180 \text{ J} \cdot \text{L}^{-1}$  时,  $\text{NO}$  脱除率为  $27\%$ , 脱除每分子  $\text{NO}$  的能耗为  $312 \text{ eV}$ ; 在添加乙烯的情况下, 能量密度为  $210 \text{ J} \cdot \text{L}^{-1}$  时,  $\text{NO}$  脱除率为  $94.5\%$ , 脱除每分子  $\text{NO}$  的能耗仅为  $106 \text{ eV}$ , 添加乙烯具有更好的经济效益。但是, 在添加低碳烃的情况下, 很少考虑实际烟气温度和烟气中含有的  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  以及  $\text{SO}_2$  对  $\text{NO}_x$  脱除的影响。

本文主要通过实验来探讨在加入乙烯条件下, 温度和其他烟气成分在低温等离子体作用下对  $\text{NO}$  氧化反应的影响。实验中采用介质阻挡放电产生低温等离子体, 通过改变模拟烟气温度以及烟气中  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SO}_2$  的含量来研究在乙烯存在条件下  $\text{NO}$  的脱除效果, 经过对气体温度和成分之间反应机理的深入了解, 有助于优化脱硝工艺流程。

## 1 实验装置和方法

### 1.1 实验气体

$\text{NO}$  ( $10\%$ , 平衡气体为  $\text{N}_2$ );  $\text{O}_2$  ( $99.99\%$ );  $\text{C}_2\text{H}_4$  ( $9.95\%$ , 平衡气体为  $\text{N}_2$ );  $\text{N}_2$  ( $99.999\%$ );  $\text{SO}_2$  ( $1.98\%$ , 平衡气体为  $\text{N}_2$ );  $\text{CO}_2$  ( $99.999\%$ )。

### 1.2 实验装置

实验装置流程如图 1 所示。实验气体通过减压阀, 流经质量流量控制器 (MFC) 进入混合器, 充分混合后进入 DBD 反应器, 反应后的气体由碱液吸收。其中, DBD 反应器进出口的气体成分由烟气分析仪在线监测, 反应器进口的气体温度和湿度分别由温度显示仪和湿度仪测量, 数字示波器主要用于采集放电时的李萨如图形。

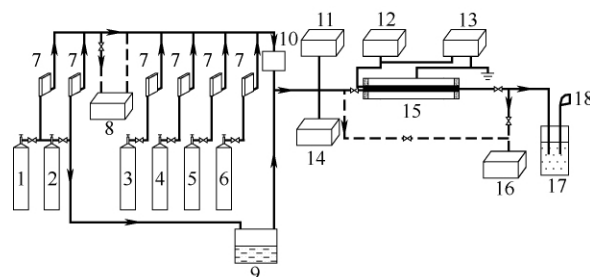


图 1 介质阻挡放电实验系统

Fig 1 Schematic diagram of DBD plasma experiment

- 1— $\text{O}_2$  cylinder; 2— $\text{N}_2$  cylinder; 3— $\text{NO}$  cylinder;
- 4— $\text{CO}_2$  cylinder; 5— $\text{SO}_2$  cylinder; 6— $\text{C}_2\text{H}_4$  cylinder;
- 7—mass flow controller; 8—resistance furnace;
- 9—ultrasonic atomizer; 10—mixed bottles; 11—thermometer;
- 12—HV generator; 13—numerical oscilloscope;
- 14—psychrometer; 15—DBD reactor; 16—gas analyzer;
- 17—alkali absorption bottle; 18—exhaust

实验主机电源为反应器直接供电电源, 输出的正弦电压在  $0 \sim 30 \text{ kV}$  范围内可调, 频率在  $5 \sim 25 \text{ kHz}$  范围内可调。反应器内放电功率均由李萨如图形面积计算得到。介质阻挡放电反应器长度为  $400 \text{ mm}$ , 采用双层介质, 介质材料为透明刚玉, 内介质层内径为  $4 \text{ mm}$ , 厚度为  $1 \text{ mm}$ , 外介质层内径为  $16 \text{ mm}$ , 厚度为  $2 \text{ mm}$ , 中心高压电极是直径为  $3 \text{ mm}$  的不锈钢棒, 外介质层表面紧贴一层紫铜网作为低压电极。

当考察温度对 DBD 脱除  $\text{NO}_x$  的影响时, 把  $\text{N}_2$  和  $\text{O}_2$  通入管式电阻炉, 由电阻炉温度控制器控制电阻炉温度。把实验气体加热到所需温度, 用温

度显示仪测量反应器入口处的气体温度,待温度稳定后开始实验。当考察  $\text{H}_2\text{O}$  对 DBD 脱除  $\text{NO}_x$  的影响时,把一部分  $\text{N}_2$  通入超声雾化器,通过控制雾化量的大小来调节气体的含水量,在反应器入口处用湿度仪测量烟气的湿度。

### 1.3 分析测试仪器

烟气分析仪 (Testo 350-Pro 型),德国德图集团公司;数字示波器 (实时采样率 2GSa/s, 宽带 200 Hz), Rigol DS1202CA 型,北京普源精电科技有限公司;电阻炉 (SK2-2, 5-13TS 型),上海意丰电炉有限公司;电阻炉温度控制器 (KSYD-6, 3-16Z 型),上海意丰电炉有限公司;温度显示仪 (精度  $\pm 0.5\% \text{F.S.}$ ),  $\text{CH}_6/\text{C-HRTB1}$  型,北京温度自动化仪表厂;超声雾化器 (最大雾化率  $\geq 3 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ), 402AI 型,江苏鱼跃医疗设备股份有限公司;湿度仪 ( $\pm 3\% \text{RH}$ ), testo 605-H1 型,德国德图集团公司。

### 1.4 分析方法

定义 NO 的脱除率以及  $\text{NO}_2$  的生成率为

$$\eta_{\text{NO}} = \frac{c_{\text{in},\text{NO}} - c_{\text{out},\text{NO}}}{c_{\text{in},\text{NO}}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\eta_{\text{NO}_2} = \frac{c_{\text{out},\text{NO}_2} - c_{\text{in},\text{NO}_2}}{c_{\text{in},\text{NO}_2}} \times 100\% \quad (2)$$

式中  $\eta_{\text{NO}}$  为 NO 脱除率,  $\eta_{\text{NO}_2}$  为  $\text{NO}_2$  生成率,  $c_{\text{in},\text{NO}}$  为 NO 进口浓度,  $c_{\text{out},\text{NO}}$  为 NO 出口浓度,  $c_{\text{in},\text{NO}_2}$  为  $\text{NO}_2$  进口浓度,  $c_{\text{out},\text{NO}_2}$  为  $\text{NO}_2$  出口浓度。

放电能量密度公式为

$$\epsilon = P/Q$$

式中  $\epsilon$  为能量密度,  $\text{J} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $P$  为放电功率,  $\text{J} \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $Q$  为气体流量,  $\text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

## 2 实验结果与分析

### 2.1 温度对 NO 脱除的影响

为了研究  $\text{NO}/\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_4/\text{N}_2$  体系下,温度对 NO 脱除的影响,保持 NO 浓度为  $500 \mu\text{l} \cdot \text{L}^{-1}$ , 乙烯浓度为  $1000 \mu\text{l} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{O}_2$  含量在 6% 左右,分别把烟气温加热到 25、90、130℃,实验中通过改变高压电源的电压来改变反应器的放电功率,温度对 NO 脱除率和 CO 生成量的影响如图 2、图 3 所示。

加入  $\text{C}_2\text{H}_4$  后,由于  $\text{C}_2\text{H}_4$  的各个键能 ( $\text{C}=\text{C}$  键能  $728.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\text{C}-\text{H}$  键能  $465.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) 均小于  $\text{N}_2$  的键能 ( $945.33 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),

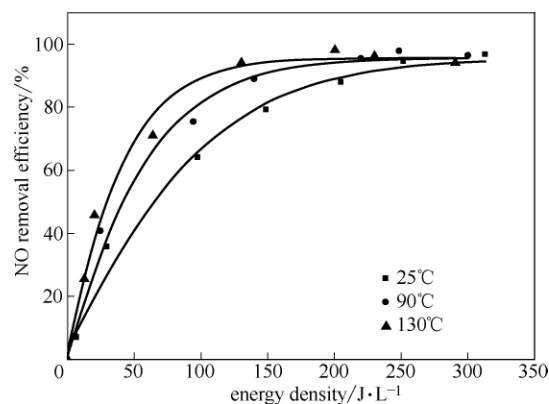


图 2 不同温度下 NO 的脱除曲线

Fig. 2 Curves of NO removal efficiency under different temperature

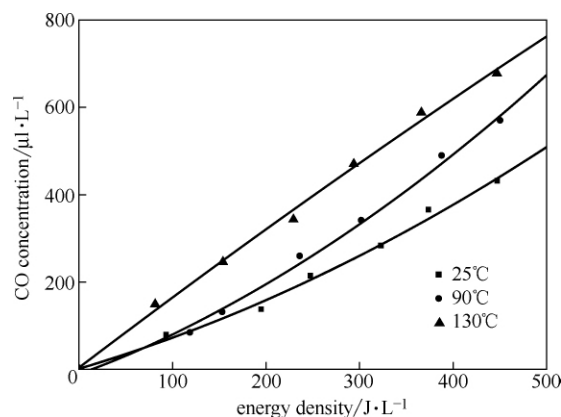


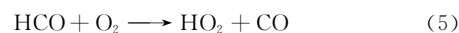
图 3 不同温度下 CO 生成量曲线

Fig. 3 Curves of CO concentration under different temperature

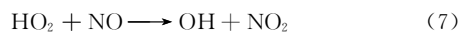
$\text{mol}^{-1}$ ),  $\text{C}_2\text{H}_4$  分子的化学键更容易被击断,与 O 原子反应<sup>[8,12]</sup>



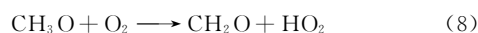
反应式(3)生成的  $\text{CH}_3$ 、 $\text{HCO}$ 、H 自由基会迅速与  $\text{O}_2$  反应生成强氧化性的有机原子团<sup>[12-14]</sup>



由式(4)、式(5)反应生成的强氧化性的有机原子团  $\text{CH}_3\text{O}_2$ 、 $\text{HO}_2$ , 与 NO 反应<sup>[12-15]</sup>



由式(6)、式(7)反应生成的  $\text{CH}_3\text{O}$ 、 $\text{OH}$  又与  $\text{O}_3$ 、O 反应重新生成强氧化性的有机原子团<sup>[12-14]</sup>



由式(8)、式(9)反应生成的强氧化性的有机

表 1 主要化学反应及其反应速率

Table 1 Major reactions and their rate coefficients

Reactions	Rate coefficients/cm <sup>3</sup> · s <sup>-1</sup>			Ref
	25℃	90℃	130℃	
$e + N_2 \longrightarrow N + N + e$		$f(E/N)$		[12]
$e + O_2 \longrightarrow O + O + e$		$f(E/N)$		[12]
$C_2H_4 + O \longrightarrow CH_3 + HCO$	$1.27 \times 10^{-12}$	$1.96 \times 10^{-12}$	$2.63 \times 10^{-12}$	[12]
$CH_3 + O_2 \longrightarrow CH_3O_2$	$2.20 \times 10^{-12}$	$2.67 \times 10^{-12}$	$3.05 \times 10^{-12}$	[13]
$HCO + O_2 \longrightarrow HO_2 + CO$	$6.34 \times 10^{-12}$	$7.17 \times 10^{-12}$	$7.81 \times 10^{-12}$	[12]
$CH_3O_2 + NO \longrightarrow CH_3O + NO_2$	$7.69 \times 10^{-12}$	$6.9 \times 10^{-12}$	$6.40 \times 10^{-12}$	[13]
$HO_2 + NO \longrightarrow OH + NO_2$	$2.74 \times 10^{-13}$	$6.46 \times 10^{-13}$	$1.18 \times 10^{-12}$	[13]
$CH_3O + O_2 \longrightarrow CH_2O + HO_2$	$7.94 \times 10^{-12}$	$6.51 \times 10^{-12}$	$6.67 \times 10^{-12}$	[13]
$CH_2O + OH \longrightarrow HCO + H_2O$	$6.09 \times 10^{-12}$	$9.30 \times 10^{-12}$	$1.25 \times 10^{-11}$	[12]

Note: Rate coefficients were obtained from NIST Chemical Kinetics Database

原子团 HO<sub>2</sub> 又重新参加脱除 NO 的反应式(7) 中。

温度的影响有三个方面<sup>[16]</sup>：化学反应速率、折合场强 ( $E/N$ )、反应时间。温度升高导致气体在反应器内的反应时间减小，但这种影响程度很小，甚至可以忽略<sup>[16]</sup>。当温度升高时，气体中粒子密度 ( $N$ ) 减小，电场强度 ( $E$ ) 不变时，折合场强 ( $E/N$ ) 增大，导致反应式(1) 和式(2) 的强度增大，产生更多的 O 原子，更有利于式(3) 的进行，如表 1 所示，C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 和 O 原子的反应速率随温度升高而增大，促进了原子团 CH<sub>3</sub> 和 HCO 的生成，而且原子团 CH<sub>3</sub>、HCO 与 O<sub>2</sub> 的反应速率随温度的升高而增大（表 1），产生更多的强氧化性的 CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> 和 HO<sub>2</sub>。HO<sub>2</sub> 与 NO 反应是最主要的脱除反应 [式(7)]<sup>[17]</sup>。温度分别为 25、90、130℃ 时，式(7) 的反应速率分别为  $2.74 \times 10^{-13}$ 、 $6.46 \times 10^{-13}$  和  $1.18 \times 10^{-12}$ 。所以，在加入乙烯后，升高温度可以提高 NO 脱除效率。随着温度的升高，C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 的分解速率增大<sup>[12]</sup>，且反应式(5) 的反应速率增大（表 1），促进了 CO 的生成，如图 3 所示。

## 2.2 CO<sub>2</sub> 含量对 NO 脱除的影响

在烟气 NO/O<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 体系中，为了研究 CO<sub>2</sub> 对 NO 脱除的影响，实验中保持 NO 浓度为 500 μl · L<sup>-1</sup>，乙烯浓度为 1000 μl · L<sup>-1</sup>，O<sub>2</sub> 含量在 6% 左右，烟气中 CO<sub>2</sub> 含量分别为 0、5.03% 和 10.05%。CO<sub>2</sub> 含量对 NO 脱除率、CO 生成量的影响如图 4、图 5 所示。

图 4 显示，在 NO/O<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> 系统中，当乙烯含量为 1000 μl · L<sup>-1</sup> 时，NO 脱除率最终都可达到 90% 以上，但是，在能量密度较低时，随着 CO<sub>2</sub> 的增加，NO 脱除率下降。随着能量密度的增

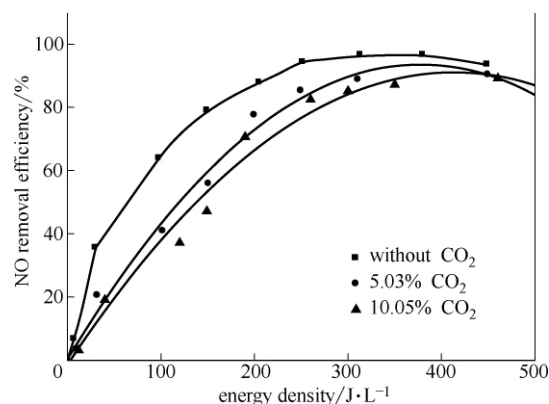
图 4 不同 CO<sub>2</sub> 含量下 NO 的脱除率曲线

Fig. 4 Curves of NO removal efficiency under different carbon dioxide content

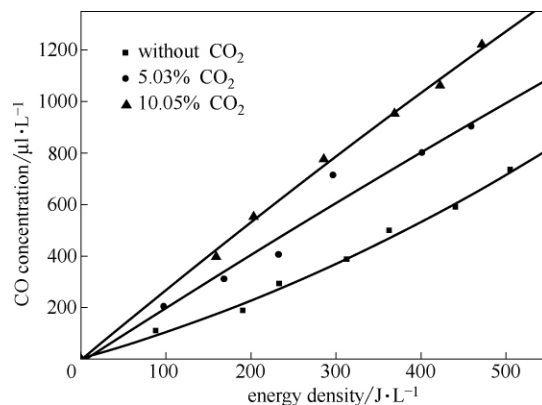
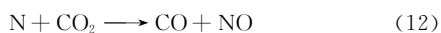
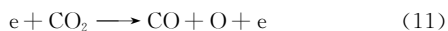
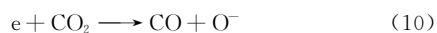
图 5 不同 CO<sub>2</sub> 含量下 CO 生成量曲线

Fig. 5 Curves of CO concentration under different carbon dioxide content

大，NO 脱除率在 350 J · L<sup>-1</sup> 左右出现最大值，继续增大能量密度，NO 脱除率减小。图 5 显示，同样在此实验配气系统下，CO<sub>2</sub> 添加对 CO 生成量的影响也很大，当能量密度为 313.7 J · L<sup>-1</sup>，CO<sub>2</sub> 含量为 0、5.03%、10.05% 时，对应的 CO 生成量分别为 384、637、816 μl · L<sup>-1</sup>。

当能量密度为  $350 \text{ J} \cdot \text{L}^{-1}$  左右时, NO 脱除效率出现最大值, 再增大能量密度, NO 脱除率会减小。主要是因为随着 NO 氧化,  $\text{NO}_2$  数量增多, 副反应  $\text{O} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$  和  $\text{O} + \text{N} + \text{M} \rightarrow \text{NO} + \text{M}$  增强<sup>[18]</sup>, 且在较大能量密度时, O 原子数量减少<sup>[15]</sup>, 影响反应式(3)的进行, 导致强氧化性的原子团数量减少。所以, NO 脱除率下降。添加  $\text{CO}_2$  后影响 NO 脱除率的主要原因有以下几点<sup>[19-20]</sup>: (1)  $\text{CO}_2$  属于电负性分子, 放电气体中  $\text{CO}_2$  的存在会减弱 DBD 放电电流, 降低电离气体中的电子浓度, 从而导致自由基数量减少, 降低 NO 脱除率; (2)  $\text{CO}_2$  的离解能比  $\text{N}_2$  低, 与  $\text{O}_2$  大致相等, 因此,  $\text{CO}_2$  会参与电子的碰撞反应 [如反应式(10), 反应式(11)], 从而降低 O、 $\text{O}_3$ 、N 等自由基的浓度; 同时, 在氧、乙烯存在的条件下, O、 $\text{O}_3$  作为参与 NO 氧化反应的主要自由基, 其浓度的下降将直接影响 NO 的氧化率, 导致 NO 脱除率下降; (3) 由于实验在室温条件下进行, 反应器内温度比真实烟气温度低, 而在较低能量密度、较低温度下, 自由基 N 与  $\text{CO}_2$  反应会生成 NO [如反应式(12)], 且反应速率相对较高, 在低温条件下甚至要高于 N 与  $\text{O}_2$  的反应速率, 因此 NO 的再生也会降低 NO 的氧化效率。



综上所述, 模拟气体中添加  $\text{CO}_2$  会影响 NO 脱除率, 尤其是在能量密度较小的情况下, 由于  $\text{CO}_2$  的化学键能较低, 容易发生式(10)、式(11)的反应, 生成 CO, 而高能电子以及自由基 O、 $\text{O}_3$  数量的减少会影响 NO 的氧化效率, 但随着能量密度的增加以及反应的进行, 越来越多的强氧化性有机原子团参与反应的进行, 因此当能量密度达到一定量时,  $\text{CO}_2$  对 NO 脱除率的影响会减小。

### 2.3 $\text{H}_2\text{O}$ 含量对 NO 脱除的影响

电厂锅炉燃烧后产生的烟气中一般都含有一定量的水蒸气, 本实验主要研究在乙烯存在的情况下水对 NO 脱除率的影响。实验主要分为两组对比实验, 分别研究了不同乙烯浓度下水量的添加对 NO 脱除反应的影响效果。两组实验气体主要成分为: 第一组对比实验, 实验中保持 NO 浓度为  $500 \mu\text{l} \cdot \text{L}^{-1}$ , 乙烯浓度为  $500 \mu\text{l} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{O}_2$  含量在 6% 左右, 含水量分别取 0、4.71% (体积); 第二组对

比实验, 实验中保持 NO 浓度为  $500 \mu\text{l} \cdot \text{L}^{-1}$ , 乙烯含量为  $1000 \mu\text{l} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{O}_2$  含量在 6% 左右, 含水量分别取 0、4.69% (体积), 含水量对 NO 脱除率以及  $\text{NO}_2$  生成量的影响如图 6、图 7 所示。

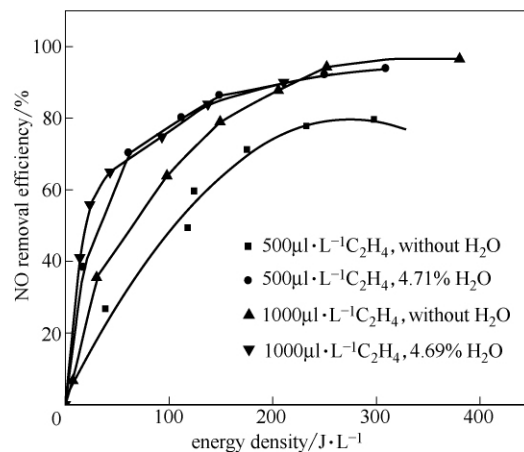


图 6 不同水含量下 NO 脱除率曲线

Fig. 6 Curves of NO removal efficiency under different moisture content

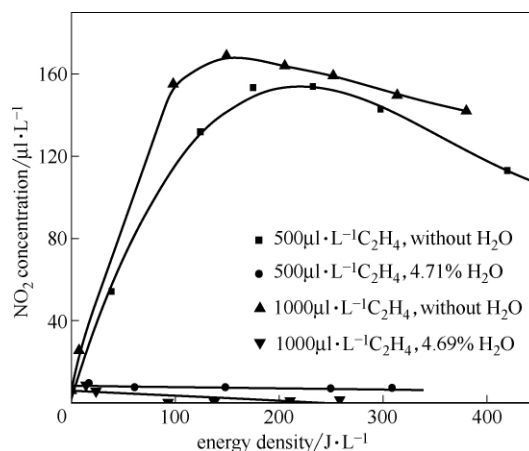


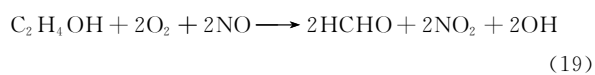
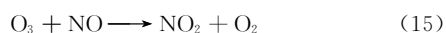
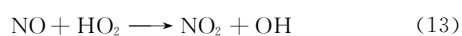
图 7 不同水含量下  $\text{NO}_2$  生成量曲线

Fig. 7 Curves of  $\text{NO}_2$  concentration under different moisture content

图 6 显示, 在  $\text{NO}/\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_4/\text{N}_2$  系统中, 添加  $\text{H}_2\text{O}$  后, NO 脱除率有一定程度的提高, 在  $\text{C}_2\text{H}_4$  含量较低的情况下, 效果更为明显。第一组对比实验中, 在  $\text{C}_2\text{H}_4$  含量为  $500 \mu\text{l} \cdot \text{L}^{-1}$  情况下, 前者含水量为零, 后者含水量 4.71%, 当能量密度为  $250 \text{ J} \cdot \text{L}^{-1}$  左右时, 其 NO 脱除率分别可达 78%、92%, 差距比较明显。而在第二组对比实验中,  $\text{C}_2\text{H}_4$  含量为  $1000 \mu\text{l} \cdot \text{L}^{-1}$  情况下, 前者含水量 0, 后者含水量 4.69%, 当能量密度达到  $210 \text{ J} \cdot \text{L}^{-1}$  左右时, NO 脱除率分别可达 89%、90%,

差别不大。而且由图 6 所示, 在没有加 H<sub>2</sub>O 时, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 含量对 NO 的脱除有较大影响, 在能量密度为 200 J·L<sup>-1</sup> 左右的情况下, 分别加 500 μl·L<sup>-1</sup> 和 1000 μl·L<sup>-1</sup> C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, NO 脱除率分别为 73% 和 86%。在加 H<sub>2</sub>O 后, 分别加 500 μl·L<sup>-1</sup> 和 1000 μl·L<sup>-1</sup> C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, NO 脱除率没有明显变化。所以, 在加 H<sub>2</sub>O 的情况下, 可以适当减少 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 的添加量, 以减少成本。由图 7 可知, 在含水量为零的情况下, 随着能量密度的增大, NO 的氧化产物主要为 NO<sub>2</sub>, 而当配气中添加水后, 基本不会再生成 NO<sub>2</sub>, 如图 7 中第二组和第四组数据显示, NO<sub>2</sub> 的浓度基本保持在 8 μl·L<sup>-1</sup> 以下。

当有氧气时, 水的加入会促进 NO 的氧化反应。文献 [21] 中提到, 放电过程中加入水会形成 OH、HO<sub>2</sub> 等强氧化性自由基, HO<sub>2</sub>、O、O<sub>3</sub> 等一起作为主要的活性基与 NO 发生氧化反应, 生成的 NO<sub>2</sub> 等高价态氮氧化物会与自由基 OH 发生反应生成稳定产物 HNO<sub>3</sub> [其相关反应如式 (13)~式 (17)], HNO<sub>3</sub> 不会发生任何逆反应, 因此有利于 NO 的脱除。同样道理, 在实验气体 NO/O<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> 中添加水, 自由基 HO<sub>2</sub> 的增多会强化 NO 氧化为 NO<sub>2</sub>。另外, OH 基除了能够直接与 NO、NO<sub>2</sub> 反应外, 还能够迅速与乙烯反应, 产生强氧化性的有机原子团, 从而进一步强化 NO 的脱除 [如反应式 (18)、反应式 (19)]<sup>[13]</sup>, 而且反应式 (19) 生成的 OH 自由基又重新参加到脱除 NO 的反应中。因此, 当模拟烟气中加入水后, 反应过程中 OH 自由基的量会相对较高, 所以大部分 NO、NO<sub>2</sub> 等高价态 NO<sub>x</sub> 最终会与 OH 基反应生成 HNO<sub>2</sub>、HNO<sub>3</sub>, 且高价态 NO<sub>x</sub> 也易与水直接反应, 从而导致在有水的情况下, NO<sub>2</sub> 浓度会很低 (图 7), 而不含水时 NO<sub>2</sub> 的浓度最高可达 168 μl·L<sup>-1</sup>。



## 2.4 SO<sub>2</sub> 含量对 NO 脱除的影响

在烟气 NO/O<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> 体系中, 为了

研究 SO<sub>2</sub> 对 NO 脱除的影响, 实验中保持 NO 浓度为 500 μl·L<sup>-1</sup>, 乙烯含量为 1000 μl·L<sup>-1</sup>, O<sub>2</sub> 含量在 6% 左右, 在模拟烟气中 SO<sub>2</sub> 含量分别为 0、680、1350 μl·L<sup>-1</sup>。SO<sub>2</sub> 含量对 NO 脱除率以及 NO<sub>2</sub> 生成率的影响如图 8、图 9 所示。

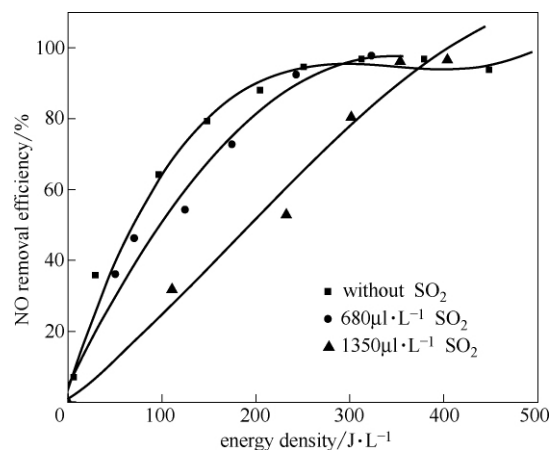


图 8 不同 SO<sub>2</sub> 含量下 NO 脱除率曲线

Fig. 8 Curves of NO removal efficiency under different sulfur dioxide content

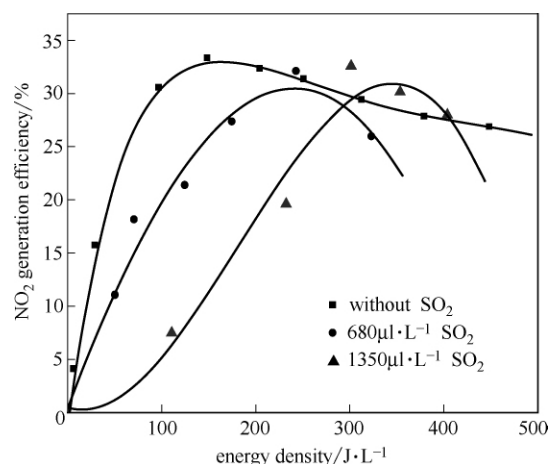


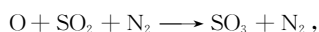
图 9 不同 SO<sub>2</sub> 含量下 NO<sub>2</sub> 生成率曲线

Fig. 9 Curves of NO<sub>2</sub> generation efficiency under different sulfur dioxide content

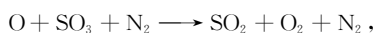
图 8 表明, 在 NO/O<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> 系统中, 添加 SO<sub>2</sub> 对 NO 脱除率有一定影响。在 SO<sub>2</sub> 含量为 0、680、1350 μl·L<sup>-1</sup> 时, NO 的脱除虽然均能达到相当可观的效果 (均能达到 96% 以上), 但是在不同的 SO<sub>2</sub> 条件下, NO 脱除速率不尽相同。NO 脱除率相同时, SO<sub>2</sub> 含量越低, 实验所需要的能量密度越小, 如图 8 所示, 当 SO<sub>2</sub> 含量分别为 0、680、1350 μl·L<sup>-1</sup> 时, NO 脱除率为 80%, 所需的能量密度分别为 155、209、301 J·L<sup>-1</sup>, 差距比较明显。图 9 表明, 同样在此实验系统下, 添加

SO<sub>2</sub> 对 NO<sub>2</sub> 生成率的影响也很大, 与 NO 的脱除曲线类似, 在相同 NO<sub>2</sub> 生成率的情况下, SO<sub>2</sub> 含量越多, 所需的能量密度越大, 当 SO<sub>2</sub> 含量分别为 0、680、1350 μl · L<sup>-1</sup> 时, NO<sub>2</sub> 生成率均达到最高值 33% 左右时, 所需能量密度分别为 149、244、301 J · L<sup>-1</sup>。

研究表明<sup>[22]</sup>, 自由基 O 可以促进 SO<sub>2</sub> 氧化为 SO<sub>3</sub> [反应式(20)], 但是同样 O 也可以与 SO<sub>3</sub> 反应生成 SO<sub>2</sub> [反应式(21)], 后者的反应速率较前者更大, 所以在低温等离子体作用下, 对 SO<sub>2</sub> 而言, 通过 O 氧化并不是其脱除的主要手段。但是, 反应式(20) 与式(21) 的进行会消耗一部分 O 自由基, 尤其在放电能量密度较小的情况下, O 自由基的减少会影响初始时与乙烯反应的速率, 减少生成的强氧化性的有机原子团, 从而影响一系列的后续反应, 导致初始 NO 的氧化速率较不添加 SO<sub>2</sub> 时低。但是, 随着反应的进行以及能量密度的增大, 生成的 OH 基会逐渐取代自由基 O 促进乙烯的分解, 而且产物中会生成越来越多的 HO<sub>2</sub> 自由基, 而在此体系中, HO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub> 作为主要的自由基参与 NO 的氧化反应。虽然 HO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub> 也与 SO<sub>2</sub> 反应, 但是其反应速率明显低于与 NO 的反应速率<sup>[23-25]</sup>。所以, SO<sub>2</sub> 的添加不会影响最终 NO 脱除率和 NO<sub>2</sub> 生成率的大小。



$$k = 1.4 \times 10^{-33} \text{ cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \quad (20)$$



$$k = 8.0 \times 10^{-30} \text{ cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \quad (21)$$

### 3 结 论

(1) 在 NO/O<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> 体系中, 增加模拟烟气的温度, O 自由基的数量大增, 导致强氧化性的有机原子团的生成量增多, 增强了脱除 NO 反应的循环进行, 提高了 NO 脱除率, 但是由于温度也促进了 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 的分解, 生成较多的 CO。

(2) 模拟烟气 NO/O<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> 中加入 CO<sub>2</sub>, 在能量密度较低的情况下, CO<sub>2</sub> 作为电负性分子会降低放电过程中的高能电子密度, 影响自由基生成, 导致 NO 脱除率降低, 当能量密度升高到一定量时, CO<sub>2</sub> 对 NO 脱除的影响减小。

(3) 模拟烟气中水的加入有利于产生更多的自由基 OH、HO<sub>2</sub> 和强氧化性的有机原子团, 进一步促进 NO 的氧化反应, 提高 NO 脱除率。另外,

水的加入可以降低烟气中 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 的消耗量。

(4) SO<sub>2</sub> 的加入会消耗部分自由基 O, 致使 NO 的氧化速率降低, 但是, 由于自由基 HO<sub>2</sub> 与 SO<sub>2</sub> 的反应速率远远低于与 NO 的反应速率, 因此添加 SO<sub>2</sub> 不会影响最终 NO 脱除率和 NO<sub>2</sub> 生成率的大小。

### References

- [1] Gaffney J S, Marley N A. The impacts of combustion emissions on air quality and climate from coal to biofuels and beyond [J]. *Atmospheric Environment*, 2009, 43 (1): 23-36
- [2] Du Boxue (杜伯学), Liu Hongjing (刘弘景), Wang Kefeng (王克峰), Wang Xinhui (王新辉). Experimental research on NO<sub>x</sub> removal by non-thermal plasma using dielectric barrier discharge [J]. *High Voltage Engineering* (高电压技术), 2009, 35 (9): 2186-2192
- [3] Xue Jing (雪晶), Chen Li (陈砾), Wang Honglin (王红林), Hu Weiyu (胡蔚昱), Huang Fangmin (黄芳敏). Degradation of alizarin red solution in DBD plasma [J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2007, 58 (10): 2595-2600
- [4] Yang Kuanhui (杨宽辉), Wang Baowei (王保伟), Xu Genhui (许根慧). Dielectric barrier discharge plasma characteristics and its application in chemical engineering [J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2007, 58 (7): 1609-1618
- [5] Wu Zuliang (吴祖良), Gao Xiang (高翔), Luo Zhongyang (骆仲泮), Ni Mingjiang (倪明江), Cen Kefa (岑可法). Formation of ozone and NO<sub>x</sub> during corona discharge radical shower [J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2006, 57 (5): 1214-1219
- [6] Sun Baomin (孙保民), Yin Shui'e (尹水娥), Xiao Haiping (肖海平), Gao Xudong (高旭东), Zhou Zhipei (周志培). Characteristics of NO and SO<sub>2</sub> removal in dielectric barrier discharge plasma process [J]. *CIESC Journal* (化工学报), 2010, 61 (2): 469-476
- [7] Wu Zuliang (吴祖良), Gao Xiang (高翔), Li Jiwu (李济吾), Sun Peide (孙培德), Luo Zhongyang (骆仲泮), Cen Kefa (岑可法). Benzene decomposition by non-thermal plasma process [J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2007, 58 (8): 2075-2080
- [8] Shin Hyun-Ho, Yoon Woong-Sup. Hydrocarbon effects on the promotion of non-thermal plasma NO-NO<sub>2</sub> conversion [J]. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2003, 23 (4): 681-704
- [9] Tsai Cheng-Hsien, Wang Ya-Fen, Hsi-Hsien, et al. Effects of ethylene on NO conversion and product distributions in an RF discharge reactor [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 150 (2): 401-407
- [10] Nie Yong, Wang Jingyi, Zhong Kan, et al. Synergy study for plasma-facilitated C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> selective catalytic reduction of

- $\text{NO}_x$  over  $\text{Ag}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalyst [J]. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 2007, 35 (3): 663-669
- [11] Du Xu (杜旭), Sun Baomin (孙保民), Xiao Haiping (肖海平), Zhu Xinwei (祝欣慰), Gao Xudong (高旭东), Zeng Juying (曾菊瑛), Duan Erpeng (段二朋). Experimental study on the influences of  $\text{NO}$  oxidation by adding ethylene in dielectric barrier discharge plasma process [J]. *Journal of Chinese Society of Power Engineering* (动力工程学报), 2011, 31 (11): 882-886
- [12] Zhu Aimin, Sun Qi, Niu Jinhai, Xu Yong, Song Zhimin. Conversion of  $\text{NO}$  in  $\text{NO}/\text{N}_2$ ,  $\text{NO}/\text{O}_2/\text{N}_2$ ,  $\text{NO}/\text{C}_2\text{H}_4/\text{N}_2$  and  $\text{NO}/\text{C}_2\text{H}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$  systems by dielectric barrier discharge plasmas [J]. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2005, 25 (4): 371-385
- [13] Young Sun Mok, Mirosław Dors, Jerzy Mizeraczyk. Effect of reaction temperature on  $\text{NO}_x$  removal and formation of ammonium nitrate in nonthermal plasma process combined with selective catalytic reduction [J]. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 2004, 32 (2): 799-807
- [14] Ravi V, Young Sun Mok, Rajanikanth B S, Ho-Chul Kang. Temperature effect on hydrocarbon-enhanced nitric oxide conversion using a dielectric barrier discharge reactor [J]. *Fuel Processing Technology*, 2003, 81 (3): 187-199
- [15] Akira Mizuno, Kazuo Shimizu, Alokumar Chakrabarti, Lucian Dascalescu, Satoshi Furuta.  $\text{NO}_x$  removal process using pulsed discharge plasma [J]. *IEEE Transactions on Industry Applications*, 1995, 31 (5): 957-963
- [16] Moo Been Chang, Shyh Chaur Yang.  $\text{NO}/\text{NO}_x$  removal with  $\text{C}_2\text{H}_2$  as additive via dielectric barrier discharges [J]. *AIChE Journal*, 2001, 47 (5): 1226-1233
- [17] Penetrante B M, Brusasco R M, Merritt B T, Pitz W J, Vogtlin G E, Kung M C, Kung H H, Wan C Z, Voss K E. Plasma-assisted catalytic reduction of  $\text{NO}_x$ // International Fall Fuels and Lubricants Meeting and Exposition [C]. SAE Paper 982508, San Francisco, 1998
- [18] Yin Shui'e (尹水娥). The study of experiment & kinetic model on desulfurization and denitrification in the dielectric barrier discharge plasma [D]. Beijing: North China Electric Power University, 2010
- [19] Zhao Guibing, Hu Xudong, Morris, *et al.* Effect of  $\text{CO}_2$  on nonthermal-plasma reactions of nitrogen oxides in  $\text{N}_2$  ( II ): Level concentrations [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2005, 44 (14): 3945-3946
- [20] Ann C Gentile, Mark J Kushner. The effect of  $\text{CO}_2$  on the plasma remediation of  $\text{N}_x\text{O}_y$  [J]. *Applied Physics Letters*, 1996, 68 (15): 2064-2066
- [21] Marnix A Tas, van Hardeveld R, van Veldhuizen E M. Recations of  $\text{NO}$  in a positive streamer corona plasma [J]. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 1997, 17 (4): 371-391
- [22] John J Lowke, Richard Morrow. Theoretical analysis of removal of oxides of sulphur and nitrogen in pulsed operation of electrostatic precipitators [J]. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 1995, 23 (4): 661-671
- [23] Wang Zhihua (王智化), Zhou Junhu (周俊虎), Wei Linsheng (魏林生), Wen Zhengcheng (温正城), Cen Kefa (岑可法). Experimental research for the simultaneous removal of  $\text{NO}_x$  and  $\text{SO}_2$  in flue gas by  $\text{O}_3$  [J]. *Proceedings of the CSEE* (中国电机工程学报), 2007, 27 (11): 1-5
- [24] Bratislav M Obradovic, Goran B Sretenovic, Milorad M Kuraica. A dual-use of DBD plasma for simultaneous  $\text{NO}_x$  and  $\text{SO}_2$  removal from coal-combustion flue gas [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 185 (2/3): 1280-1286
- [25] Hyun Ha Kim, Chunxi Wu, Youhei Kinoshita, *et al.* The influence of reaction conditions on  $\text{SO}_2$  oxidation in a discharge plasma reactor [J]. *IEEE Transactions on Industry Applications*, 2001, 37 (2): 480