

# 非热等离子体氧化 NO 脱除实验研究

丁水兰<sup>1</sup>, 张应洲<sup>1</sup>, 谢春雪<sup>1</sup>, 余奇<sup>2</sup>, 余刚<sup>1\*</sup>

(1. 武汉纺织大学 环境工程学院, 湖北 武汉 430200; 2. 武汉纺织大学 化学与化工学院, 湖北 武汉 430073)

**摘要:** 为了研究等离子体反应器中, 加入水蒸汽后, 对NO的氧化脱除效率的影响, 建立了等离子体氧化模拟烟气NO脱除实验系统, 研究了氧和水蒸汽对该NO脱除方法的影响规律。实验研究表明: 加入水蒸汽对NO的等离子体氧化脱除有促进作用, NO的整体脱除率比不加水时高, 提升程度高达7%。

**关键词:** 非热等离子体氧化; 水蒸汽; 一氧化氮

中图分类号: X701.3

文献标识码: A

文章编号: 2095-414X(2014)03-0041-05

## 1 引言

电站锅炉内煤燃烧所产生的  $\text{NO}_x$  ( $\text{NO}$  占 95% 以上) 是主要烟气污染物之一, 需要对其排放浓度进行控制。目前对于烟气脱硝, 除了主流的选择性催化还原 (SCR) 法和选择性非催化还原 (SNCR) 法外, 还有液体吸收法、微生物吸收法、非选择性催化还原法、炽热炭还原法、催化分解法、液膜法、SNRB 工艺脱硝技术、反馈式氧化吸收脱硝技术、活性炭吸附法、等离子体法等, 但后述的这些方法或已被淘汰, 或处于实验室研究阶段, 或效率不高, 还难以投入大规模工业应用<sup>[1]</sup>。

从烟气脱硝方法所采取的主体化学反应来看, 主要包括  $\text{NO}$  还原和  $\text{NO}$  氧化两种脱除反应类型。当  $\text{NO}$  通过还原反应被脱除时,  $\text{NO}$  被还原成无需再处理的  $\text{N}_2$ ; 而当  $\text{NO}$  通过氧化反应被脱除时,  $\text{NO}$  被氧化为高阶氧化物  $\text{NO}_2$  (或者将  $\text{NO}$  与氧化剂  $\text{O}_3$ 、 $\text{ClO}_2$  或  $\text{KMnO}_4$  反应生成  $\text{NO}_2$ <sup>[2]</sup>, 或者  $\text{NO}$  被气体激发所产生的  $\text{O}$ 、 $\text{HO}_2$  等活性粒子和自由基氧化为高阶氧化物  $\text{NO}_2$ <sup>[3-5]</sup>), 然后通过后续的反应器将  $\text{NO}_2$  进行吸收或者转化 (或者使  $\text{NO}_2$  被水或碱性溶液吸收<sup>[2]</sup>, 或者使  $\text{NO}_2$  与烟气中的  $\text{H}_2\text{O}$  相遇后形成  $\text{HNO}_3$ , 在有  $\text{NH}_3$  或其它中和物注入的情况下生成  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  的气溶胶, 最后再由收尘器收集<sup>[3-5]</sup>)。虽然  $\text{NO}$  还原脱除与  $\text{NO}$  氧化脱除相比具有产物无需再次进行处理等优点, 但 SCR 烟气脱硝方法还是存在投资大和运行费用高等缺点, 因此对  $\text{NO}$  氧化脱除进行研究依然具有重要的意义。

在众多的烟气脱硝技术中, 非热等离子体法由于具有设备简单、投资少、操作简便、能够实现多污染物一体化脱除等突出优点, 因而备受研究者的关注<sup>[6-8]</sup>。在等离子体脱除  $\text{NO}$  过程中,  $\text{NO}$  还原脱除与  $\text{NO}$  氧化脱除实际上是客观共存的两种脱除类型, 当有  $\text{O}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  参与时,  $\text{NO}$  氧化甚至更占优势地位<sup>[9]</sup>, 因此可以利用等离子体进行  $\text{NO}$  氧化脱除。

本文通过建立等离子体氧化脱除  $\text{NO}$  的实验系统, 在低温等离子体的基础上, 来研究催化联合脱硝的特性, 进行了氧浓度、水蒸气浓度和  $\text{NO}$  初始浓度等参数对等离子体  $\text{NO}$  氧化的影响规律, 从而探究出提高等离子体脱硝的运行条件。

## 2 实验装置和方案

建立如图 1 所示的实验装置, 来研究  $\text{O}_2$ 、水蒸汽等多个因素对等离子体氧化脱除  $\text{NO}$  的影响规律 (见图 1)。

\*通讯作者: 余刚 (1971-), 男, 教授, 博士, 研究方向: 大气污染控制、室内空气品质控制。  
基金项目: 湖北省优秀中青年科技创新团队计划项目 (T201207)。

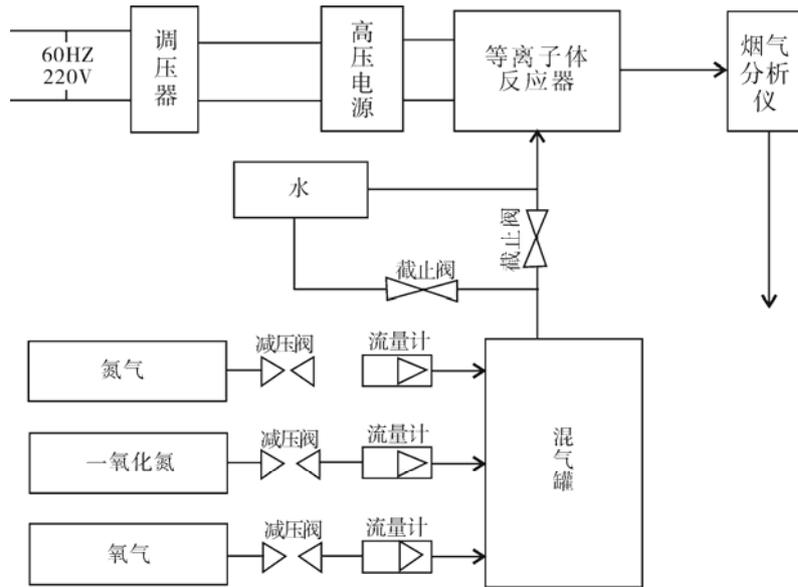


图1 实验系统示意图

实验中采用的是如图2所示的等离子体反应器。

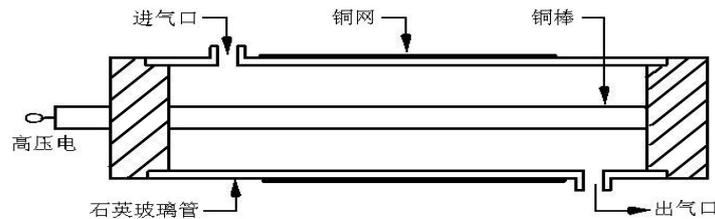


图2 等离子体反应器结构图

等离子体反应器采用同轴结构，石英玻璃圆柱筒总长度为180mm，其内径15mm，外径17mm，内电极为一根直径8mm的铜棒，两端用塞子封堵使铜棒架空于石英玻璃管内，石英玻璃管外围缠绕长度为120mm的铜丝网作为外电极。

调压器型号是TDGC2-1，具有波形不失真、体积小、效率高、可靠性高等特点，其主要参数为：额定电容1kVA，额定频率50Hz，额定输入电压220V，额定输出电压0-50kV。

高频高压脉冲电源型号为CTP-2000K。

主要气体浓度测量采用英国KANE(凯恩)KM9106便携式综合烟气分析仪。

### 3 实验数据分析

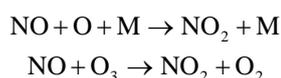
用下式计算NO脱除效率：

$$\eta = \frac{\text{NO的浓度}_{\text{开等离子体前}} - \text{NO的浓度}_{\text{开等离子体后}}}{\text{NO的浓度}_{\text{开等离子体前}}} \times 100\%$$

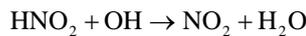
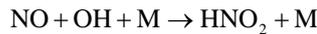
#### 3.1 NO的氧化原理

低温等离子体脱硝技术是利用低温等离子体放电产生的高能电子、自由基等来激发气体中的原子和分子，使其离解成离子、电子、自由基等，在一定条件和极短时间内分解和转化，以达到对气体中的有害成分进行脱除的目的。

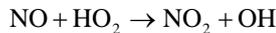
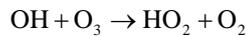
在只有氧气存在时，氧气在等离子体反应器中会生成O和O<sub>3</sub>，NO主要会与这些氧化性物质发生如下反应：



在只有水蒸汽存在时, 水蒸汽在等离子体反应器中会激发生成 OH, NO 主要会与此发生如下反应:



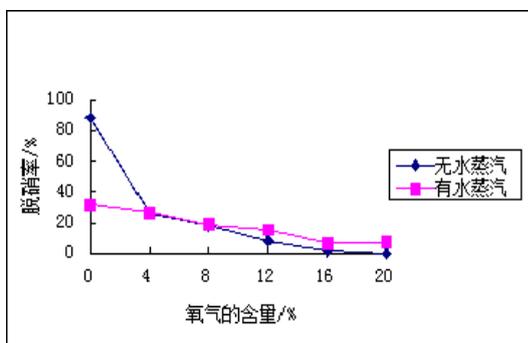
当有氧气和水蒸汽同时存在时, 除了以上反应以外, 等离子体反应器中主要还会发生如下反应:



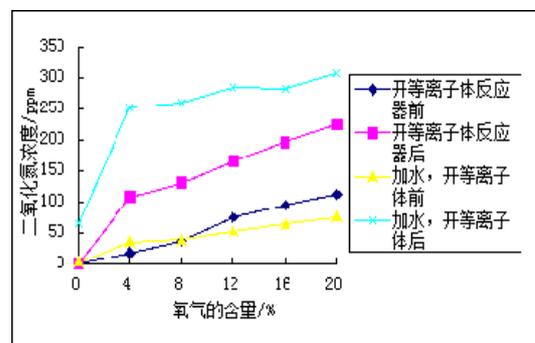
### 3.2 水蒸汽对等离子体脱硝的影响

本文在气流中加入水蒸汽的方法是使从混气罐流出的气体流过一个盛有水的鼓泡装置, 经过鼓泡装置后, 混合气体将带有少量水蒸气进入等离子体反应系统, 以此研究在含有少量水蒸气的情况下, 低温等离子体脱硝的效果。

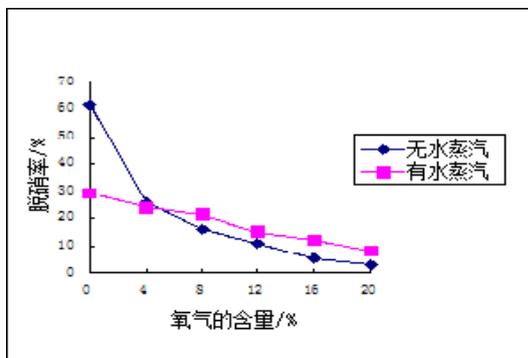
高频高压电源的输入电压值是 200V, 输出电压频率是 8kHz; 混合气体的总流量为 300L/h; 分别对 NO 的初始浓度取 1000ppm, 2000ppm 和 3000ppm, 用烟气分析仪测出开等离子体反应器之前和之后 NO 和 NO<sub>2</sub> 的浓度。



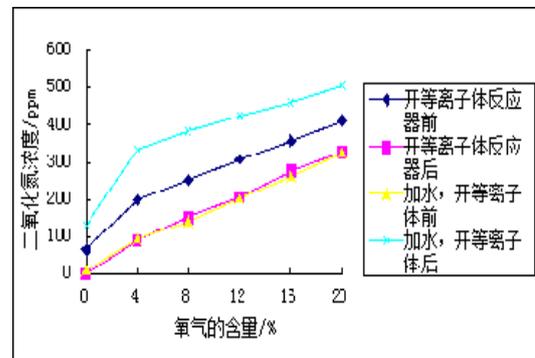
(1) NO<sub>initial</sub> 为 1000ppm 时 NO 脱除率的变化



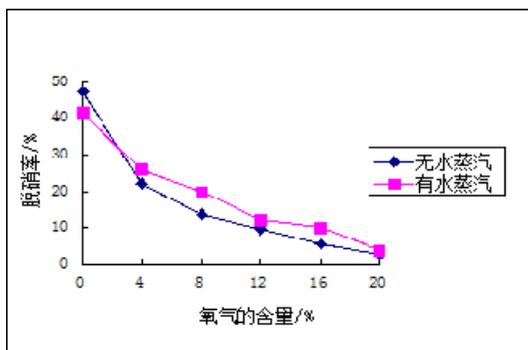
(2) NO<sub>initial</sub> 为 1000ppm 时 NO<sub>2</sub> 生成量的变化



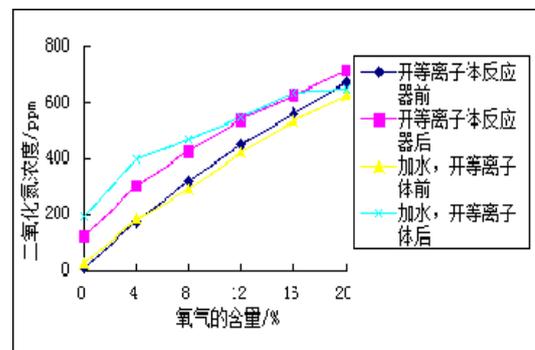
(3) NO<sub>initial</sub> 为 2000ppm 时 NO 脱除率的变化



(4) NO<sub>initial</sub> 为 2000ppm 时 NO<sub>2</sub> 生成量的变化



(5) NO<sub>initial</sub> 为 3000ppm 时 NO 脱除率的变化



(6) NO<sub>initial</sub> 为 3000ppm 时 NO<sub>2</sub> 生成量的变化

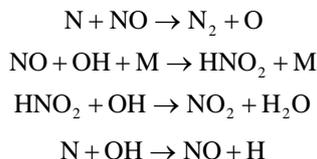
图 3 水蒸汽对等离子体 NO 脱除率和 NO<sub>2</sub> 生成量的影响

图 3 中, (1)、(3) 和 (5) 是在有无水蒸汽的情况下, NO 脱除率在 3 种 NO 初始浓度条件下随氧气浓度的变化曲线。

(2)、(4) 和 (6) 是在有无水蒸汽的情况下, NO<sub>2</sub> 生成量在 3 种 NO 初始浓度条件下随氧气浓度的变化曲线。

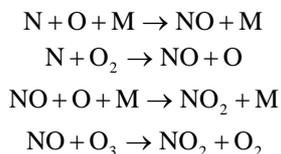
对上述实验结果的分析如下:

(1) 在氧气浓度为 0 时, 主要是 N<sub>2</sub> 在电场作用下会生成 N; 在有水的情况下, 主要是 H<sub>2</sub>O 在高能电子的作用下, 激发生成 OH, 继而在等离子体反应器中主要发生反应:



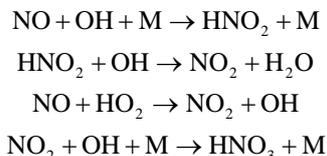
可见, 在有水时, 等离子体反应器中的 NO 在被氧化的同时, 也在大量地生成。所以, 在氧气为 0 时, 有水的时候会比没有水的时候的脱硝率低。

(2) 随着氧气的加入, 无论加不加水蒸汽, NO 的整体脱除率都呈下降的趋势, 这是因为 O<sub>2</sub> 在电场放电的情况下, 会生成 O 和 O<sub>3</sub>, 在等离子体反应器中主要发生如下反应:



可见, 随着 O<sub>2</sub> 加入量的增加, 虽然也促使 NO 的脱除, 但也有越来越多的 N<sub>2</sub> 转化为 NO。

(3) 当加水蒸汽时, 由图可看到, NO 的整体脱除率比不加水时高, 最高可提升 7%, 这是因为等离子体混合器中还主要发生了如下反应:



这些反应促使 NO 被氧化为 NO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> 再进一步与 OH 反应生成 HNO<sub>3</sub>, 从而达到脱除 NO 的目的。

(4) 由于 NO 和 O<sub>2</sub> 发生反应是自发进行的, 所以, 在没有开等离子体反应器时, NO<sub>2</sub> 的量会随着氧气的加入而增加, NO<sub>2</sub> 浓度曲线随着氧气的量的增加而呈现上升的趋势。

由 NO<sub>2</sub> 浓度变化曲线可以看出, 加入水蒸汽并且开等离子体反应器时, NO<sub>2</sub> 的浓度会明显比不加水蒸汽开等离子体反应器时的浓度高, 最多增加了 250ppm, 这说明在开等离子体反应器的情况下, 加入水蒸汽时, 大量的 NO 被氧化成了 NO<sub>2</sub>。

因此, 从整体来看, 当加水蒸汽时, 随着 O<sub>2</sub> 的加入, 会促使更多的 NO 转化为 NO<sub>2</sub>, 从而促进了 NO 的氧化脱除。

## 4 结论

通过以上实验, 我们研究了联合脱硝的特性, 获得了 O<sub>2</sub>, 水蒸汽, NO 的初始浓度在联合脱硝中的相互影响规律, 从而探究出等离子体氧化对 NO 脱除效率的影响。通过实验分析得到如下的结论: 加入水蒸汽时, 随着 O<sub>2</sub> 的加入, 会促使更多的 NO 转化为 NO<sub>2</sub>, 从而促进 NO 的氧化脱除。

### 参考文献:

- [1] 孙克勤, 周长城, 徐海涛. 火电厂烟气脱硝技术及其设备国产化建议[J]. 电力环境保护, 2005, 21(1): 27-29.
- [2] 高凤, 杨嘉谟. 燃煤烟气脱硝技术的应用与进展[J]. 环境保护科学, 2007, 33(3): 11-13.
- [3] Yu G, Yu Q, Zeng K S. Synergistic removal of nitrogen oxides using non-thermal plasma and catalyst simultaneously[J]. Journal of Environmental Sciences, 2005, 17(5): 846-848.
- [4] Phillip Boyle. ECO demonstrates the attractions of multi-pollutant control[J]. Modern Power Systems, 2002, (5): 39-43.

- [5] 韩军, 徐明厚. 燃煤痕量元素排放的控制研究[J]. 动力工程, 2003, 23(6): 2744-2751.
- [6] 张连水, 刘涛, 党伟, 等. 脉冲电晕放电脱除 NO 化学反应动力学过程[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 27(4): 664-667.
- [7] Lin H, Gao X, Luo Z Y, et al.. Removal of NO<sub>x</sub> with radical injection caused by corona discharge[J]. Fuel, 2004, 83(10): 1349-1355.
- [8] Vinogradov J, Rivin B, Sher E. NO<sub>x</sub> reduction from compression ignition engines with DC corona discharge – An experimental study[J]. Energy, 2007, 32(3): 174-186.
- [9] 余奇, 曾克思, 张振伟, 等. 脉冲放电 NO 脱除过程模拟[J]. 化工学报, 2008, 59(1): 195-200.

## Experimental Study on NO Removal by Using Non-Thermal Plasma Oxidation

DING Shui-lan<sup>1</sup>, ZHANG Ying-zhou<sup>1</sup>, XIE Chun-xue<sup>1</sup>, YU Qi<sup>2</sup>, YU Gang<sup>1</sup>

(1. School of Environment Engineering, Wuhan Textile University, Wuhan Hubei 430200, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Wuhan Textile University, Wuhan Hubei 430073, China)

**Abstract:** In order to study the efficiency of the oxidation of NO removal in the plasma reactor, while adding water vapor. The plasma oxidation simulating flue gas NO removal experiment system is established and oxygen and water vapor is studied on the influence law of the NO removal method. Experimental study shows that adding water vapor has a promoting effect to plasma oxidation on the NO removal. NO overall removal rate is higher than not adding water, degree of ascension as high as 7%.

**Key words:** Non-Thermal Plasma Oxidation; Water Vapor; Nitric Oxide