

氮氧化物在等离子体中的分解与转化

张 强^{1,2}, 顾 璠¹, 余 刚¹, 李彦鹏¹, 徐益谦¹

(1. 东南大学洁净煤电与燃烧技术教育部重点实验室, 南京 210096;

2. 国家电力公司西安热工研究院, 西安 710032)

摘 要:利用非平衡态等离子体技术处理燃烧烟气中的氮氧化物(NO_x)是目前最有吸引力和发展前途的方法,它是利用非平衡态等离子体产生的微放电通道提供给电子、离子的能量,激发、分解和电离分子和原子,使燃烧污染物分子在特定的条件下得以分解和转化。本文结合催化原理,研究了 NO_x 在 Al_2O_3 催化剂条件下的分解和转化,得到了脱除率达到 95% 以上的效果,并探讨了基于 Al_2O_3 催化剂条件下的催化转化原理。

关键词:氮氧化物(NO_x); 非平衡态等离子体; 分解与转化

中图分类号:TQ534.9

文献标识码:A

文章编号:1006-8740(2002)03-0512-03

Decomposition and Conversion of Nitrogen Oxides Using Nonequilibrium Plasma in Flue Gas

ZHANG Qiang¹, GU Fan², YU Gang², LI Yan-peng², XU Yi-qian²

(1. Key Laboratory of Clean Coal Technology and Combustion of Ministry Education, Southeast University, Nanjing 210096,

China; 2. Thermal Power Research Institute, State Power Corporation of China, Xi'an 710032, China)

Abstract: Removal of NO_x in flue gas by the technology of nonequilibrium plasma is a very promising and attractive method. As the nonequilibrium plasma micro discharges generate energy, imparted to electrons and ions, motivating and decomposing molecules and atoms, making NO_x decomposed and converted under particular conditions. This paper combined nonequilibrium plasma and catalytical principles, to study the effect on NO_x decomposition and conversion by Al_2O_3 catalysts, and achieved the removal of NO_x up to 95% and probed the decomposition and conversion principles with the Al_2O_3 catalysts.

Keywords: nitrogen oxides (NO_x); nonequilibrium plasma; decomposition and conversion

NO_x 的控制总体上分成低 NO_x 燃烧技术和烟气脱氮两个方面。低 NO_x 燃烧技术有二段燃烧法、浓淡燃烧法、烟气再循环燃烧法、燃料分级燃烧法和各种低 NO_x 燃烧器,它是通过降低燃烧温度,减少过量空气系数,缩短烟气在高温区的停留时间以及选择低 N 燃料来达到控制 NO_x 的目的。这些方法对于不同的燃料和燃烧设备,在运行时难于控制,有时对锅炉造成负面影响或产生新的污染物。烟气脱氮分成干法和湿法两类,干法有选择性催化还原、选择性非催化还原、分子筛及活性炭吸收法等;湿法有分别采用水、酸、碱液的吸收法、氧化吸收法、吸收还原法等。这些方法总的来

讲存在着工艺复杂、脱氮费用高等缺点。因此,如何寻找一种经济实惠而又脱氮彻底的工艺简单的脱氮方法,一直是能源工作者和环境工作者长期追求的目标。

本文采用了非平衡态等离子体处理燃烧烟气中排放的 NO_x ,这是一种新颖的技术,不仅是由于非平衡态等离子体中电子与离子($10^8 \sim 10^{17}/\text{cm}^3$)以及中性离子(原子、分子、自由基)的存在,粒子之间的相互作用(电子与电子、电子与离子、电子与中性粒子、离子与离子、离子与中性离子、中性粒子与中性离子以及各种多体碰撞与光电子参与的碰撞)比完全电离的高温等离子体更为复杂,而且有能从外电场获得能量的电

* 收稿日期:2001-06-25。

基金项目:国家重点基础(973)项目(G1999022209)资助。

作者简介:张 强(1964—),男,东南大学博士后。

子和离子,处于激发态的原子及自由基等粒子的存在,非平衡态等离子体能够完成许多普通气体难以做到的事情。

1 试验系统

试验研究总体装置如图 1 所示,它是由放电电源、反应器、模拟烟气及监测系统组成。

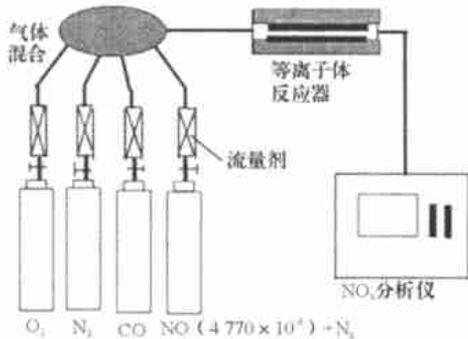


图 1 实验装置示意

放电电源采用交流高压高频电源发生器,其电压在 0 - 8 000 V 之间连续可调,输出频率为 40 kHz,输出波形为矩形窄波,模拟烟气由 N₂、O₂、SO₂、NO、CO 和 CO₂ 等组成。N₂ 和 O₂ 采用 40 L 100 MPa 的钢瓶提供,纯度为 99.99 %;NO 用 N₂ 作为平衡气体,用 40 L 100 MPa 的特制钢瓶提供,其中 NO 浓度为 $4\,770 \times 10^{-6}$ 。用于试验的反应器采用平板放电,为 15 mm × 100 mm × 1.5 mm 的长方体空间,平板由两片 15 mm × 100 mm × 4 mm 的铜板组成,其中一片上放有片状 Al₂O₃ 介质,另一片放电表面做成尖刺状结构,如图 2 所示,放电间隙为 1.5 mm。NO_x 的测量采用 MRI 便携式烟气分析仪,测量进入反应器前后的 NO_x 浓度,NO_x 浓度是 NO 和 NO₂ 的总和,还原率计算值为等离子体反应器前、后浓度之差与反应器前 NO_x 浓度之比值,试验在室温下进行。

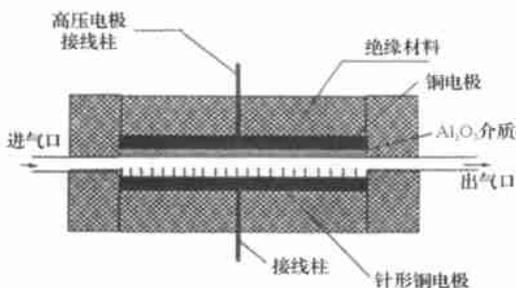


图 2 等离子体反应器结构

实验工况分成 A、B、C、D、E、F 和 G 七组,每次实验的模拟烟气组成如表 1 所示。

表 1 实验工况初始模拟烟气组成(N₂ 为平衡气体)

项目	A	B	C	D	E	F	G
NO/ $\times 10^{-6}$	125	210	170	322	240	96	94
CO/ 10^{-6}	0	0	0	0	0	50	58
O ₂ / %	0	0	0	7	12	0	0

2 试验结果及讨论

基于 Al₂O₃ 催化剂作用下的非平衡态等离子体放电对模拟烟气中 NO_x 的转化率的影响如图 3、4 所示。结果表明等离子体技术结合催化还原原理对降低废气中的 NO_x 浓度有很大作用,降低幅度可达 95 % 以上。

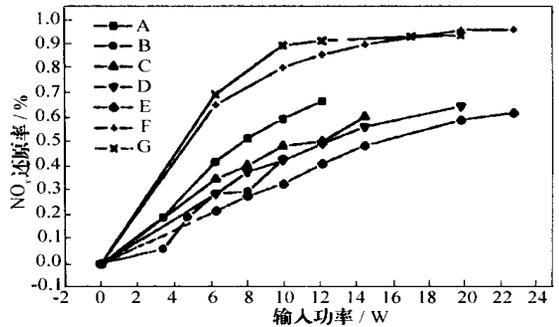


图 3 输入功率与 NO_x 还原率的关系

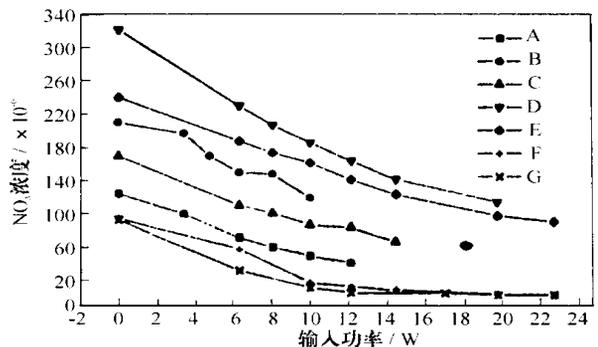


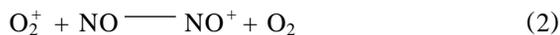
图 4 输入功率与 NO_x 浓度的关系

等离子体中存在很多电子、离子、活性基和激发态分子等具有较高化学反应活性的粒子,并在有催化剂存在的情况下使燃烧烟气中的 NO_x 转化和分解。从化学反应机理来讲,可通过两种方式:一是等离子体产生自由离子,然后和污染物分子发生化学反应而除去;

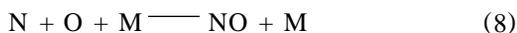
二是直接利用等离子体能量,在催化剂环境下,直接撞击分解污染物分子。根据文献[1]在相似条件下的研究,对第一种方式电子分解 O₂ 为



正离子和 NO 的交换反应为



紧接有



反应(3)和(5)对除去 NO_x 比较重要,因为在很大程度上取决于电子碰撞产生 N 原子的多少^[2]。

对于第二种方式,则



反应(10)是一种最理想的方式,采用在 Al₂O₃ 催化剂作用下的研究。首先在 Al₂O₃ 上形成一个活性表面,无需很高的温度,还原反应就可在 Al₂O₃ 表面进行^[3]。详细的机理有待进一步探索。

另外,由于使用 Cu 电极,在等离子体中存在有一定量的 Cu 离子,其中 Cu⁺ 具有较强的催化活性^[4]。对于同相 2NO → N₂ + O₂ 的直接分解,很多实验者都在致力于这方面的工作,但试验数据都不能达到精确的机理解释。有一种半经验的机理^[5]认为,在有 Cu 离子作为催化剂的环境下,是按下列方式直接分解的。



在催化剂表面为



反应过程如图 5 所示。

实际上包括了三大反应步骤:1)NO 的氧化还原

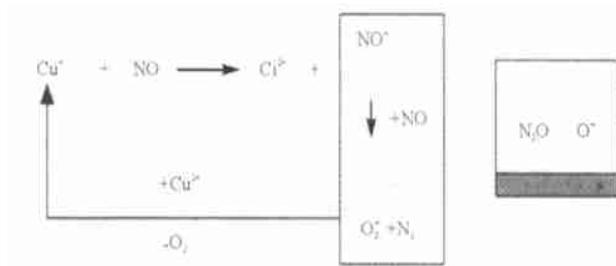
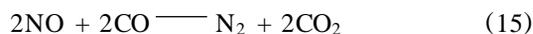


图 5 有 Cu⁺ 作为催化剂条件下 NO 的直接分解反应过程

反应——NO⁺ (Cu⁺ → Cu²⁺);2) 气相反应或在催化剂表面上的反应;3) O₂⁻ 离子的氧化——O₂ (Cu²⁺ → Cu⁺)。

在有 Al₂O₃ 金属催化剂存在的情况下,CO 对 NO 有较强的还原作用,直接的气相反应有^[6]



当模拟烟气中含有较多的 O₂ 时,对还原 NO 不利:1) 催化剂被存在的氧吸附而覆盖于其表面使还原反应受到抑制;2) 由于氧和一些活性还原组分相互进行反应,从而削弱还原 NO 反应的进行。

3 结 论

1) 随着输入功率的增加,NO 还原率增加,在本实验设备条件下,NO 还原率最大达到 95 % 以上。

2) 当模拟烟气中含有微量 CO 时,更有利于 NO 的还原。而在实际的锅炉燃烧中,CO 确实存在,因此有利于还原 NO。

3) 当模拟烟气中含有较多的氧气时,不利于 NO 的还原。

因此,非平衡态等离子体技术是一种有效的并有较好发展前途的燃烧烟气污染物治理方法。

参考文献:

[1] Akiyama H, Kawamura K, Takeshita T *et al.* Removal of NO_x using discharges by pulsed power[A]. *Tenth IEEE International Pulsed Power Conference Digest of Technical Paper*[C], 1995. 133—137

[2] XU Xudong, Kushner Mark J. Microstreamer expansion and toxic gas remediation efficiency in dielectric barrier discharges[A]. *IEEE International Conference on Plasma Science*[C], 1996. 145—149

[3] Burch R, Sullivan J A, Watling T C. Mechanistic consideration for the reduction of NO_x over Pt/Al₂O₃ catalysts under lean-burn Conditions[J]. *Catalyst Today*, 1998, 42(1): 13—23.

[4] 赵化桥. 等离子体化学与工艺[M]. 合肥: 中国科技大学出版社, 1993.

[5] Hums E. Is advanced SCR technology at a standstill? A provocation for the academic community and catalyst manufactures[J]. *Catalysis Today*, 1998, 42(1): 25—35

[6] Dragos Ciuparu, Abdelhamid Bensalem, Lisa Pfefferle. Pd-Ce Interactions and adsorption properties of palladium: CO and NO TPD studies over Pd-Ce/Al₂O₃ catalysts[J]. *Applied Catalyst B: Environmental*, 2000, 25: 241—255