

在烟道中脱除 NO_x 并生成 HNO_3 的方法

白敏茵^①, 冷宏^{②③}, 毛首蕾^{①③}

① 大连海事大学环境工程研究所, 大连 116026;

② 大连大学环境与化学工程学院, 大连 116622;

③ 大连博羽环保技术开发有限公司, 大连 116026

E-mail: mindibai@163.com

2010-11-09 收稿, 2011-03-08 接受

国家高技术研究发展计划(2008AA06Z317)和国家自然科学基金(50778028, 60801010)资助项目

摘要 为了解决目前气体电离放电脱硝方法存在的等离子体体积庞大、能耗高、 NO_x 脱除率低以及需要依靠传统脱硝方法的协同作用等问题, 拟用小流量、高浓度的氧活性粒子[O_2^+ , $\text{O}(\text{D})$, $\text{O}(\text{P})$, O_3]、引发剂 HO_2 分别注入烟道中, 与烟气中水反应生成 $\cdot\text{OH}$, 在无吸收剂、催化剂、氧化剂及其他技术协同作用下, 实现了烟道中 $\cdot\text{OH}$ 快速氧化脱除大烟气量中的微量 NO_x 并生成 HNO_3 溶液的整个反应过程, 等离子体反应管道长度为 1~8 m. 实验结果表明, 氧活性粒子与 NO_x 摩尔比值决定了脱除率, 摩尔比选择在 2~3 为宜, 此时 NO_x 脱除率将达到 95% 左右, 回收酸液中 NO_3^- 回收率达到 58.1%; NO_x 脱除率随着实验气体温度增高而下降; O_2 含量增加对脱硝效果有 20% 左右的影响; H_2O 含量大于 4% 时脱硝率处于最高值. 可见本方法不但解决气体电离放电脱硝存在的问题, 同时又为大气污染治理提供一种绿色新方法.

关键词

氧活性粒子
 HO_2 引发剂
羟基自由基
 NO_x 脱除率
摩尔比

燃煤、燃油过程中形成 NO_x 等气体, 致使环境污染日趋严重. 由于现有技术治理成本高, 发展中国家难以承担, 再加上现有技术难以达到日趋严格的排放标准, 因而气体电离放电非平衡等离子体化学脱除 NO_x 方法应时而生. 实验研究表明, 气体电离放电是脱除 NO_x 有效方法之一^[1~6], 可在常温下同时处理几种污染物^[7]. 由于直流、脉冲电晕放电通道中的电子具有的平均能量仅为 2~3 eV, 主要消耗在 N_2 振动激励上, 只有百分之几的具有最有用能量(8.4~12.6 eV)的电子用于脱除 NO_x 反应上^[8]; 存在另一问题是电离占空比极低(流光放电通道总体积/电离电场空间体积), 约为 10^{-5} ~ 10^{-4} ^[9]. 可见, 仅以此法难以解决脱除 NO_x 存在的问题, 还需传统的液相洗涤吸收, 氧化、活性剂吸附等技术协同作用, 以求解决电晕放电脱除 NO_x 存在的问题^[10,11]. 本文采用强电离放电 ($E/n \geq 380$ Td) 方法^[12], 使电子从电场中获得平均能量 ≥ 9 eV, 其中具有最有用能量的大部分电子沉积

在 O_2 , H_2O 上, 将其离解、电离成高浓度氧活性粒子、 HO_2 引发剂, 再分别注入烟道中与烟气中水反应生成 $\cdot\text{OH}$, 实现烟道中 $\cdot\text{OH}$ 氧化脱除烟气中的 NO_x . 本技术也将为高级氧化技术治理环境污染工程提供规模化、高浓度 $\cdot\text{OH}$, 解决了高级氧化技术推广应用存在的问题, 成功地应用于环境污染治理多领域^[13,14], 并引起关注. 文中阐述烟道 $\cdot\text{OH}$ 氧化脱除 NO_x 基本原理; 建立 $\cdot\text{OH}$ 形成及其氧化脱除 NO_x 物理模型; 讨论了氧活性粒子注入量、气体温度、 O_2 、 H_2O 体积浓度对 NO_x 脱除率的影响以及回收酸液研究.

1 烟道 $\cdot\text{OH}$ 氧化脱除 NO_x 的基本原理及其物理模型

在强电离电场的放电间隙中建立折合电场强度分别为 250 和 380 Td 时, 电子从电离电场中获得平均能量均为 7 和 9 eV. 电子具有平均能量是按麦克斯韦规律分布的, 当电子平均能量 ≥ 9 eV 时就能满足等

离子体化学反应的需求. 其中具有最有用能量 8.4~12.5 eV 的电子将分别沉积 O_2 , H_2O 上, 足以将其激发、离解、电离成高浓度活性粒子, 并在电场参数调控下, 分别定向加工成氧活性粒子(O_2^+ , $O(^1D)$, $O(^3P)$, O_3 等)和引发剂 HO_2 . 基于过氧羟基离子 HO_2 起始反应速率常数高达 $2.2 \times 10^6 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 在 HO_2 引发剂 (浓度 $> 0.34 \text{ } \mu\text{g/L}$) 作用下氧活性粒子与烟气中的 H_2O 以极快速度生成 $\cdot OH$; 基于 $\cdot OH$ 的化学反应速率常数高达 $10^7 \sim 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 氧化电位为 2.80 V, 所以 $\cdot OH$ 将以极快反应速度、无选择地氧化脱除 NO_x 并生成雾状硝酸雾, 酸雾经荷电凝并后再被电除酸雾器回收成硝酸, 其原理方案如图 1 所示. 本方案实现不用添加催化剂、吸收剂的 $\cdot OH$ 氧化脱除 NO_x 并生成酸. 整个反应过程可在 1~8 m 长烟道中完成.

烟道中 $\cdot OH$ 氧化脱除 NO_x 的等离子体化学动力学模型如图 2 所示, 由 3 部分组成: 产生氧活性粒子等离子体反应模式; 产生 HO_2 引发剂等离子体反应模式; 烟道中 $\cdot OH$ 形成及其脱硝等离子体反应模式.

2 实验方法与流程

以 $\cdot OH$ 为主的活性基团氧化脱除 NO_x 并生成酸的实验流程如图 3 所示. 等离子体源 11, 12 是由放电电极、接地极、电介质层及隔片组成, 采用新的电介质配方和特种工艺制成十分均匀、密实的 Al_2O_3 薄层以及超窄放电间隙等技术构建成大气压强电离放电电场, 其结构如图 4 所示. 其激励等离子体源的峰值电压为 6 kV, 电流峰值为 100 mA, 频率为 11.5 kHz.

如图 3, 将标准气瓶的 N_2 , NO , O_2 , CO_2 以及干燥空气经阀体控制流量后加入配气装置 1 混合成实验气体, 再经温湿度调控器 2 调控后进入烟道 4, 并与从氧活性粒子产生器 11 输出的氧活性粒子和引发剂

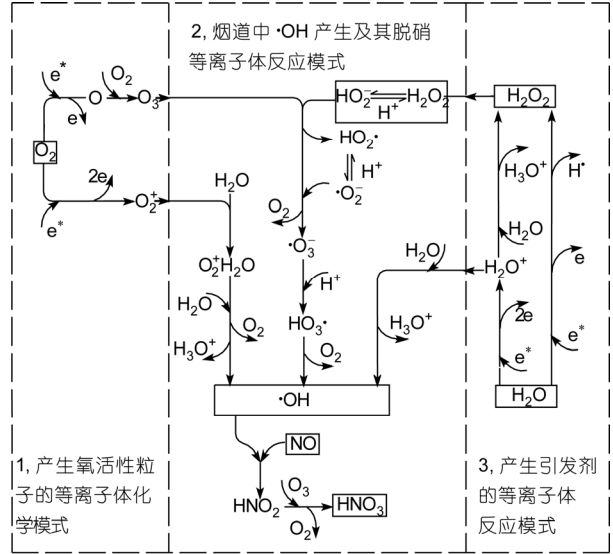


图 2 烟道中脱除 NO_x 的等离子体化学动力学模型

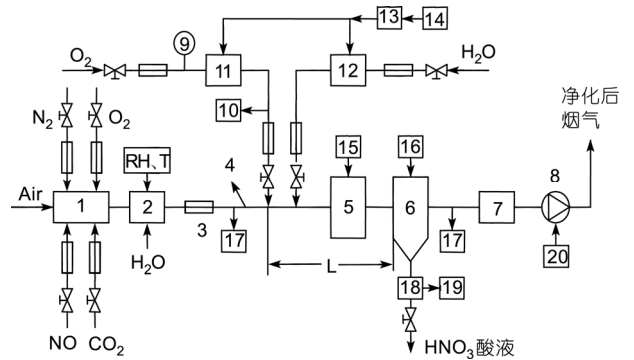


图 3 实验系统示意图

- 1, 配气装置; 2, 温湿度调控器; 3, 流量计; 4, 烟道; 5, 电荷凝并器; 6, 电除酸雾器; 7, 剩余活性粒子消除器; 8, 引风机; 9, 压力计; 10, 氧活性粒子浓度检测仪; 11, 氧活性粒子产生器; 12, 引发剂产生器; 13, 高频高压电源; 14, 电源控制装置; 15, 交变、直流高压电源; 16, 高压直流电源; 17, 烟气分析仪; 18, 贮酸槽; 19, 离子色谱仪; 20, 调频器

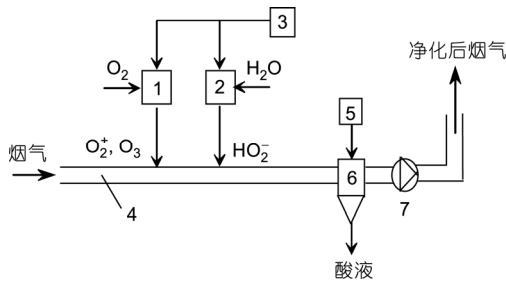


图 1 烟道中 $\cdot OH$ 氧化脱除 NO_x 并生成 HNO_3 溶液的示意图

- 1, 氧活性粒子产生器; 2, 引发剂产生器; 3, 高频高压电源; 4, 烟道; 5, 直流高压电源; 6, 电除酸雾器; 7, 引风机

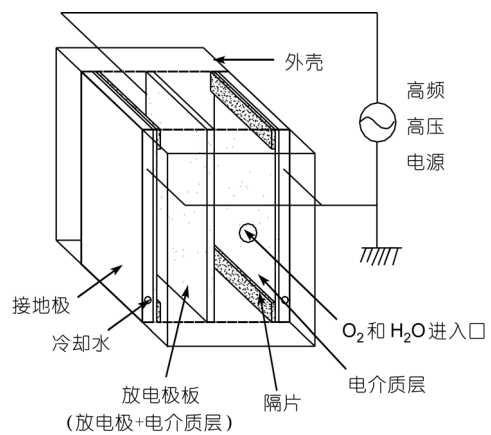


图 4 强电放电等离子体源结构

产生器 12 输出的引发剂一并注入烟道中. 其中氧活性粒子浓度达到 200~300 mg/L, 它在浓度 >0.34 $\mu\text{g/L}$ 的 HO_2 引发剂作用下, 与气道中 H_2O 分子反应生成 $\cdot\text{OH}$, 进而氧化脱除烟道中的 NO_x , 并生成亚微米酸雾, 酸雾与荷电凝并器 5 中的直流高压电场产生浓度为 10^{10} 个/ m^3 左右的负离子一并进入荷电凝并器中的交变电场里, 酸雾与离子碰撞荷电凝并成大于 5 μm 粒径的酸雾滴, 再经电除酸雾器 6 捕集回收成酸液. 其整个等离子体化学反应是在氧活性粒子、引发剂注入入口到电除酸雾器入口之间的管道中进行, 其长度 L 为 1 m, 管道采用钛钢管. 荷电凝并器中的荷电凝并折合电场强度、交变电场频率分别选取为 7 Td, 100 Hz^[15,16], 电除酸雾器是由钛钢制成的圆柱形, 外壳接地, 中间放置星形电晕极, 除雾静电电场强度为 14 kV/cm. 实验过程中尾气含有剩余的活性粒子和引发剂经剩余活性粒子消除器 7 处理成无害 O_2 , H_2O 气体, 并经 CF 型引风机 8 引风排放. 由于酸雾被电除酸雾器回收, 所以引风机、烟囱、管道可选用常规产品.

采用 Photon 型烟气分析仪 17 在线检测烟气中 NO_x , O_2 浓度以及温度、压差、流速等参量; 采用 ICS-1500 型离子色谱仪 19 定量分析酸液成分; 氧活性粒子浓度检测仪 10 由 O_2^+ , O_3 浓度测试仪组成: O_2^+ 浓度采用自制小球(ϕ 6 mm)离子浓度测试仪^[17], 解决了小直径管道中高风速的离子浓度测试难题, O_3 浓度采用 BMT964 型检测仪.

3 结果与讨论

3.1 氧活性粒子注入量对 NO, NO_x 脱除率影响实验

氧活性粒子与 NO, NO_x 摩尔比对脱除率影响的实验条件是气体流量为 1.2 m^3/h , 其中 O_2 , H_2O , NO_x 以及 NO 体积浓度分别为 12%, 3.4%, 0.028%, 0.0127%, 余下为载气 N_2 ; 气体温度控制在 80 $^\circ\text{C}$, 实验结果如图 5 曲线 1, 2 所示. 从曲线 1 可以看出, 当 n 在 0~1 之间时, NO 脱除率随着 n 增大而近似线性增至 80%; 当 n 增至 2 以后, NO 脱除率变化趋缓; 当 n 为 4 时, NO 脱除率达到了 91.5%, 仅比 $n=2$ 时增加不足 10%. 从曲线 2 可以看出, NO_x 脱除率也同样随着 n 增大而提高, 当 n 在 0~1.5 之间时 NO_x 脱除率低于 NO 脱除率, 当 n 从 2 增至 4 时, NO_x 脱除率从 91.5% 增至 97.1%, 略高于 NO 脱除率. 从实验结果可知: (1) 当 $\cdot\text{OH}$ 氧化脱除 NO_x 时 n 选取 2 比较适宜; (2) 氧活

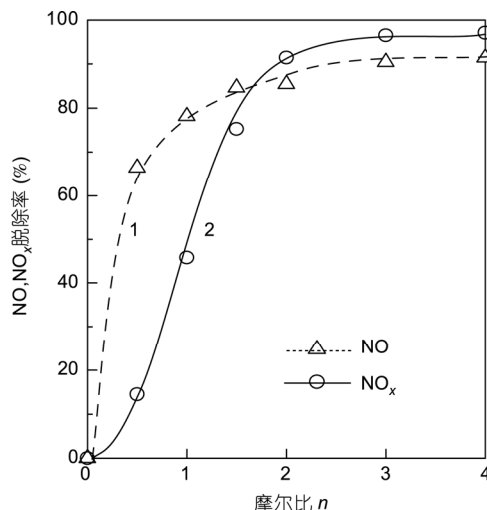


图 5 氧活性粒子与 NO_x , NO 摩尔比对脱除率影响曲线

性粒子浓度值及注入量决定了 NO_x 脱除率; (3) 当摩尔比 n 为 2, 氧活性粒子浓度 240 mg/L 时, 每脱除 1 m^3 气体中 NO_x 消耗能量为 10 W h 左右. 从等离子体化学计量比可知, 脱除 1 个 NO_x 需 1 个 $\cdot\text{OH}$, 与实验结果比较接近.

本实验的 $\cdot\text{OH}$ 形成及其氧化脱除 NO_x 并生成酸反应是在 1 m 长烟道中完成的, 这是由于采用反应速率常数为 $2.2 \times 10^6 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 的 HO_2 引发剂, 在其作用下氧活性粒子与气道中的 H_2O 以极快反应速度生成 $\cdot\text{OH}$, 其反应速度常数、氧化电位分别高达 $10^7 \sim 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 2.80 V, 所以 $\cdot\text{OH}$ 快速、无选择氧化脱除 NO_x 并生成酸. 本实验基本达到“绿色化学 12 条原则”及高级氧化技术的要求. 实现了无催化剂、还原剂、氧化剂、零环境污染、零废物排放的绿色 NO_x 脱除.

3.2 气体温度变化对 NO_x 脱除率影响实验

气体温度对 NO_x 脱除率影响的实验条件同 3.1 节, 其中氧活性粒子与 NO_x 摩尔比 n 为 2, 气体温度控制在 60~110 $^\circ\text{C}$ 范围, 实验结果如图 6 所示. 当温度从 60 $^\circ\text{C}$ 增至 80 $^\circ\text{C}$ 时, NO_x 脱除率由 96.8% 下降到 90.0%, 只减小了 6.8%; 当温度从 80 $^\circ\text{C}$ 增至 110 $^\circ\text{C}$ 时, 脱除率由 90% 下降到 25.5%, 减少了 64.5%, 可见温度高于 80 $^\circ\text{C}$, 脱除率将急剧下降. 实验结果表明, 通常脱除 NO_x 反应温度控制在 60~70 $^\circ\text{C}$ 为宜, 在此温度范围内, 其脱除率几乎不受气体温度影响. 本方法将有效解决电子束法 NO_x 脱除率过低的问题. 由于燃煤电站锅炉尾部

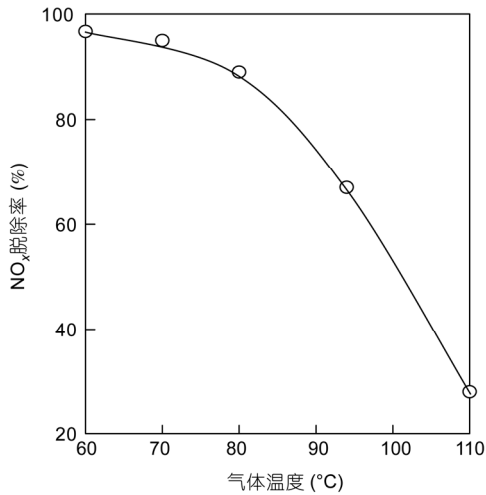


图 6 气体温度对 NO_x 脱除率影响曲线

烟气温度的 130℃左右, 需采用增湿塔或热交换器将温度降至脱硝最佳反应温度 60~70℃是可行的。

气体电离放电的 NO_x 脱除率受气体温度制约, 烟气温度的升高对 NO_x 脱除是不利的, 这是由于温度增高后气体分子动能增大, 导致气体分子的热运动加剧, 致使自由基等活性粒子加速消亡, 不利于 NO_x 脱除. 考虑脱硝运行温度过低将引发设备腐蚀、增加庞大热交换器以及烟气难以升空排放等问题, 所以气体温度不宜过低。

3.3 O₂ 体积浓度对脱硝率的影响

氧气含量对脱硝率影响的实验气体中 H₂O, CO₂, NO_x 体积浓度分别为 3.4%, 10%, 0.028%, 余下为载气 N₂; 气体温度控制在 80℃, 其实验结果如图 7 所示. 氧活性粒子与 NO_x 摩尔比 n 为 1, 氧气体积浓度从 8%增至 17%时, 脱硝率从 31.3%增至 52.2%, 增加了 20.9%; 当 n 为 2, 氧气体积浓度在相同的变化范围, 脱硝率从 72.3%增至 94.6%, 增加了 22.3%. 从实验结果可知, n 为 2 时就可以满足烟气脱硝的需要, 氧气含量对于 ·OH 脱硝效果存在 20%左右的影响, 这是由于氧气含量对 NO 氧化成 NO₂ 影响所致。

3.4 H₂O 体积浓度对脱硝率的影响

H₂O 体积浓度对 NO_x 脱除率影响的实验气体中 O₂, CO₂, NO_x 体积浓度分别为 12%, 10%, 0.028%, 余下为载气 N₂; 气体温度为 80℃; 氧活性粒子与 NO_x 摩尔比 n 为 2, 其实验结果如图 8 所示. H₂O 体积浓度

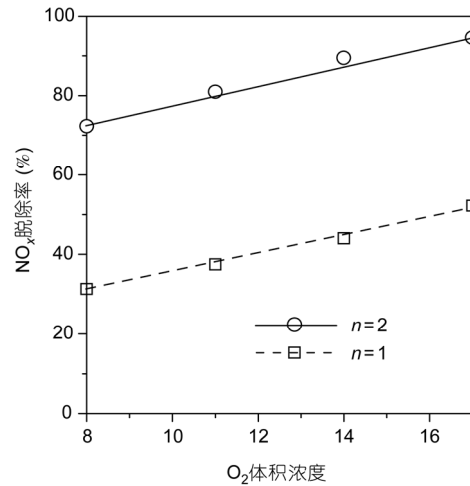


图 7 O₂ 体积浓度对 NO_x 脱除率影响曲线

从 0%增至 4%时, 脱硝率从 77.1%增至 94%; H₂O 体积浓度从 4%增至 8%时, 脱硝率变化趋势变得平缓, 仅在 94%左右变化。

·OH 氧化脱硝方法将成为燃煤电厂烟气、柴油机尾气脱除 NO_x 的最有效、简便和低能耗的方法. 从实验数据可知, 水的含量对烟气脱硝效果影响很大, 这是由于烟气中水与注入氧活性粒子反应方可生成 ·OH 所致, 实验气体中含水量是 ·OH 脱硝的重要决定性因素之一. 总之, 烟气中含水量达到 4%以上时, 脱硝率将达到最佳值, 通常烟道中的含水量基本上满足了烟气 ·OH 脱硝的需要, 不需要外加调控 H₂O 量。

3.5 酸根离子回收率

酸根离子回收率实验条件: 气体流量为 1.2 m³/h,

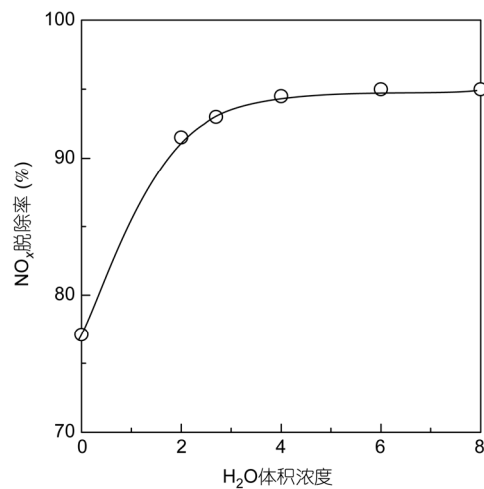


图 8 H₂O 体积浓度对脱硝率影响的曲线

其中 O_2 , CO_2 , H_2O , NO_x 浓度(v/v)分别为 12%, 10%, 6.5%, 0.05%, 余下为载气 N_2 ; 气体温度控制在 59.2~60℃ 范围内, 实验结果如图 9 所示. 采用酸资源回收率 η (每摩尔酸液中酸根离子质量/每摩尔理论计算酸根离子质量) 来评价烟气中酸资源回收效果.

氧活性粒子与 NO_x 摩尔比 n 对烟气中酸资源回收率影响实验结果, n 为 0.9 时, NO_3^- 回收率为 26.5%; n 为 2.2 时, 回收率达到 54.8%; 当 n 为 3 时, NO_3^- 回收率达到 58.1%. 从实验结果可知: 当 n 从 0 增至 2.2

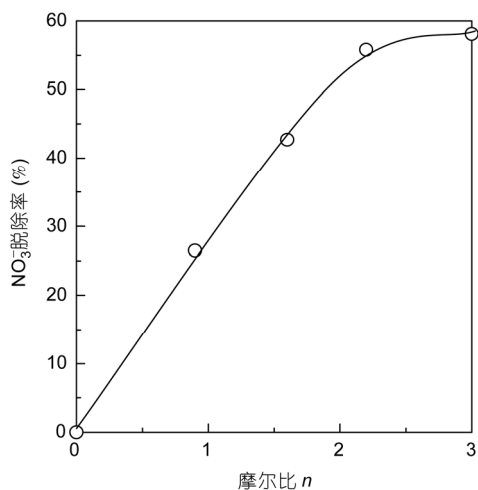


图 9 氧活性粒子与 NO_x 摩尔比对 NO_3^- 回收率影响曲线

时, NO_3^- 回收率与 n 近似成线性增加函数关系, 每增加 1 摩尔比时 NO_3^- 回收率增加 24.9%; n 从 2.2 增至 3 时, 仅比 $n = 2.2$ 时增加 3.3%, 增加速率仅为 4.1% 每摩尔比. 对 NO_3^- 回收率而言, n 取 2.2 为好, 氧活性粒子消耗量大为减少.

4 结论

本文采用多学科交叉方法解决目前气体电离放电等离子体化学烟气脱除 NO_x 存在的问题: (1) 采用了强电离放电方法把 O_2 , H_2O 离解、电离成氧活性粒子及 HO_2 引发剂, 在小流量、高浓度引发剂作用下, 氧活性粒子与 H_2O 反应生成 $\cdot OH$, 解决了高级氧化技术的高浓度 $\cdot OH$ 规模产生问题, 同时也为脱除 NO_x 提供了必要的基础条件; (2) 依据高级氧化技术概念进行烟气脱除 NO_x 的研究, $\cdot OH$ 快速、无选择及零污染排放地脱除烟气中 NO_x 并生成 HNO_3 溶液, 有效解决气体电离放电方法存在的等离子源庞大、需添加 NH_3 、能耗高和 NO_x 脱除率低等问题, 同时也解决了气体电离放电方法产生新 NO 的问题. 实验结果表明, NO_x 脱除率达 95% 左右, 回收酸液中 NO_3^- 回收率达到 58.1%. 从而证明了此技术方案是可行的, 其深层意义是把目前高级氧化技术从水深度处理扩展到气体污染治理领域中.

参考文献

- 1 Khacef A, Cormier J M. Pulsed sub-microsecond dielectric barrier discharge treatment of simulated glass manufacturing industry flue gas removal of SO_2 and NO_x . *J Phys D Appl Phys*, 2006, 39: 1078–1083
- 2 Chang J S. Recent development of plasma pollution control technology. A critical review. *Sci Technol Adv Mater*, 2001, 2: 571–576
- 3 Rosocha L A, Korzekwa R A. Advanced oxidation and reduction processes in the gas phase using nonthermal plasma. *J Adv Oxid Technol*, 2003, 4: 247–264
- 4 Jaworek A, Krupa A, Czech T, et al. Modern elect rostatic devices and methods for exhaust gas cleaning: A brief review. *J Electron*, 2007, 65: 133–155
- 5 Yamamoto T, Fujishima H, Okubo M, et al. Pilot-scale NO_x and SO_x removal from boiler emission using indirect-plasma and chemical hybrid process. *IEEE Trans Ind Appl*, 2010, 46: 29–37
- 6 Dorai R, Kushner M J. Repetively pulsed plasma remediation of NO_x in soot laden exhaust using dielectric barrier discharges. *J Phys D Appl Phys*, 2002, 35: 2954–2968
- 7 Yamamoto T, Okubo M, Nagaoka T, et al. Simultaneous removal of NO_x , SO_x , and CO_2 at elevated temperature using a plasma-chemical hybrid process. *IEEE Trans Ind Appl*, 2002, 38: 1168–1173
- 8 Penetrante B M, Bardsley J N, Hsiao M C. Kinetic analysis of non-thermal plasmas used for pollution control. *Jpn J Appl Phys*, 1997, 36: 5007–5017
- 9 曹玮, 骆仲决, 徐飞, 等. 脉冲电晕放电协同烟气脱硫脱硝试验研究. *环境科学学报*, 2008, 28: 2487–2492
- 10 Broer S, Hammer T. Selective catalytic reduction of nitrogen oxides by combining a non-thermal plasma and a $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ catalyst. *Appl Catal*, 2000, 28: 101–111

- 11 Yamamoto T, Kajimoto A, Okubo M, et al. PM and NO_x removal for Diesel engine emission using Ozonizer and chemical hybrid reactor. *IEEE Trans Ind Appl*, 2008, 44: 1431–1435
- 12 白敏茹, 白希尧, 张芝涛, 等. 强电场电离放电产生羟基自由基等离子体反应过程的研究. *核聚变与等离子体物理*, 2004, 24: 219–224
- 13 Bai M D, Zhang Z T, Bai M D, et al. Effects of hydroxyl radicals on introduced organisms of ship's ballast water based micro-gap discharge. *Plasma Sci Technol*, 2007, 9: 206–210
- 14 Zhang Z T, Bai M D, Yang B, et al. Killing of red tide organisms in sea enclosure using hydroxyl radicals based micro-gap discharge. *IEEE Trans Plasma Sci*, 2006, 34: 2618–2623
- 15 Bai M D, Wang S L, Chen Z G, et al. The Effects of submicrometer dust charging and coagulation on ESP efficiency by using alternating electric field. *IEEE Trans Plasma Sci*, 2010, 38: 127–132
- 16 刘栋, 白敏冬, 王永伟, 等. 交变电场频率对微细粉尘凝并影响的实验研究. *科技导报*, 2009, 27: 61–64
- 17 孙健, 白敏冬, 毛程奇, 等. 单极性带电粒子浓度测试方法的研究. *物理学报*, 2007, 56: 3972–3976

A method for NO_x removal and HNO₃ production in a flue

BAI MinDi¹, LENG Hong^{2,3} & MAO ShouLei³

¹*Environmental Engineering Institute, Dalian Maritime University, Dalian 116026, China;*

²*College of Environmental and Chemical Engineering, Dalian University, Dalian 116622, China;*

³*Dalian Boyu Environmental Technology Corporation, Dalian 116026, China*

New methods for denitration that are compatible with traditional methods are required to overcome problems with denitration by gas ionization discharge, including the large size of the plasma source, high energy consumption and low NO_x removal. Active oxygen species (e.g. O₂⁺, O(¹D), O(³P), O₃) and HO₂⁻ initiator were injected under low-flow and high-concentration conditions into a flue to react with the H₂O molecules in the flue gas to generate ·OH radicals, which can oxidize NO_x and generate HNO₃ liquid as a resource substance. This whole reaction took place in a 1 to 8 m flue without catalyst or reductant and eliminated environmental pollution and waste emission. Experimental results show that the optimal molar ratio was between 2 and 3, at which point the NO_x removal efficiency was 95% and the NO₃⁻ recovery efficiency in the recovered acid liquid was 58.1%. Furthermore, the NO_x removal efficiency decreased as gas temperature increased, the influence of O₂ content in ·OH radicals denitration was around 20% and the NO_x removal efficiency was maximized when the H₂O concentration exceeded 4%. This method not only resolves the denitration problems of gas ionization discharge but also provides a new, green method for atmospheric pollution control.

active oxygen species, HO₂⁻ initiator, ·OH radicals, NO_x removal efficiency, molar ratio

doi: 10.1360/972010-2096