

王东,孙保民,肖海平,等.2014. 介质阻挡放电中添加乙炔对 NO 脱除的影响[J]. 环境科学学报,34(2):331-335

Wang D, Sun B M, Xiao H P, et al. 2014. Effect of acetylene on NO removal in dielectric barrier discharge reactor[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 34(2):331-335

介质阻挡放电中添加乙炔对 NO 脱除的影响

王东,孙保民*,肖海平,汪涛,朱翔宇,韩高岩

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

收稿日期:2013-05-15 修回日期:2013-07-30 录用日期:2013-08-17

摘要:利用介质阻挡放电(DBD)进行模拟烟气脱除 NO 实验,通过改变乙炔体积分数和烟气水蒸气含量研究添加乙炔对 NO 脱除效率的影响。结果表明:烟气中添加乙炔强化了 NO 氧化作用,随着乙炔体积分数的提高,NO 脱除率逐渐增加。在 NO/N₂/O₂/C₂H₂/H₂O 体系中,水的电负性和离解反应消耗大量高能电子,降低了活性自由基的生成,NO 脱除速率随之减慢;能量密度低于 400 J·L⁻¹时,相对湿度(RH)为 0 的情况下脱出效果最好。但随着能量密度的增加,H₂O 不会影响最终的 NO 脱除率;H₂O 的添加可以产生更多的·OH 自由基,促进 NO₂向 HNO₃转化,使出口 NO₂浓度大幅度降低。

关键词:介质阻挡放电;乙炔;水;脱除率;自由基

文章编号:0253-2468(2014)02-331-05 中图分类号:X701.7 文献标识码:A

Effect of acetylene on NO removal in dielectric barrier discharge reactor

WANG Dong, SUN Baomin*, XIAO Haiping, WANG Tao, ZHU Xiangyu, HAN Gaoyan

Key Laboratory of Condition Monitoring and Control for Power Plant Equipment, Ministry of Education, North China Electric Power University, Beijing 102206

Received 15 May 2013; received in revised form 30 July 2013; accepted 17 August 2013

Abstract: The experiment of NO removal was carried out to study the influence of acetylene concentration and relative humidity on the removal. A cylinder dielectric barrier discharge reactor was used to produce plasma. Results indicated that the oxidation of NO was strengthened in the presence of acetylene, and the removal efficiency of NO increased as more C₂H₂ was added. The water vapor in the simulated gas suppressed the corona and reduced the discharge power. Consequently, the removal efficiency of NO decreased in the presence of H₂O due to the fact that a larger number of electrons were consumed. The NO removal efficiency was the highest without the addition of H₂O in the energy density range of 0~400 J·L⁻¹. However, the effect of H₂O will be weakened with an increasing energy density; the removal efficiency of NO can reach the same value of 65%. Meanwhile, the OH radicals generated by dissociation of H₂O promoted the conversion from NO₂ to HNO₃, and the outlet concentration of NO₂ decreased sharply.

Keywords: dielectric barrier discharge; acetylene; H₂O; removal efficiency; radicals

1 引言(Introduction)

工业高速发展带来了严重的大气污染问题。氮氧化物(NO_x)作为主要的大气污染物不仅是形成酸雨和光化学烟雾的主要原因,也是引起人体呼吸道疾病的诱因之一。据《2011 年中国环境状况公报》报道:“2010 年,全国工业氮氧化物排放量为 1465.6 万吨,比 2009 年增加 14.1%;电力行业排放的 NO_x 占总量的 65.1%。”(http://zls.mep.gov.cn/hjtj/nb/2010tjnb/201201/t20120118_222725.htm)。其

中,NO 占 NO_x 总量的 90% 以上,所以 NO_x 的脱除主要是针对 NO 的脱除。介质阻挡放电(Dielectric Barrier Discharge, DBD)脱除 NO 是近年来出现的新型脱硝技术,与传统脱硝工艺相比,其具有系统简单、能量利用效率高、成本低的优点。介质阻挡放电是在放电电极中间插入绝缘介质的非平衡放电,外加电压后产生大量高能量密度等离子体,其放电产生的大量活性粒子、自由基已被广泛研究并用作脱除 NO_x、SO₂、VOCs 等气态污染物(王新新,2009)。

氧气存在条件下 DBD 脱除 NO 很难达到理想

基金项目:国家自然科学基金(No. 51206047)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 51206047)

作者简介:王东(1990—),男,E-mail:wangd1112@126.com; * 通讯作者(责任作者),E-mail:sbm@ncepu.edu.cn

Biography: WANG Dong (1990—), male, E-mail:wangd1112@126.com; * Corresponding author, E-mail:sbm@ncepu.edu.cn

的脱除效果. 大量研究证明, 添加烃类可以有效地促进 NO 向 NO₂ 的转化, 提高 NO 脱除率. 例如, Shin 等(2003)通过软件模拟的方法证实, 介质阻挡放电中添加乙烯有利于提高 NO 的脱除效率; Ravi 等(2003)通过实验研究了乙烯、乙烷对 DBD 脱除 NO 的影响, 结果表明, 在输入能量密度为 50 J·L⁻¹ 时, 添加与 NO 相同体积的乙烯和乙烷能够将 NO 脱除率从 60% 分别提高到 78% 和 85%. 其他学者(杜旭等, 2011)研究证明, 在输入能量密度为 200 J·L⁻¹ 时, 添加 2 倍于 NO 浓度的乙烯可以使 NO 脱除率由 24% 提高到 73%.

因此, 本文通过实验研究烟气中添加乙炔对介质阻挡放电脱除 NO 的影响, 主要通过改变乙炔浓度和相对湿度(RH)具体分析乙炔存在条件下 NO 的反应途径, 继而进一步深入探讨脱除 NO 的理论机理.

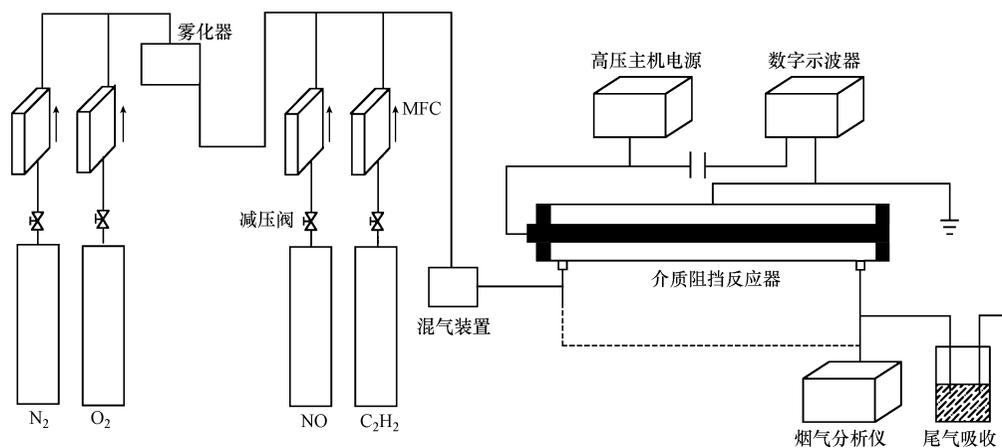


图1 介质阻挡放电实验系统

Fig. 1 Schematic diagram of DBD plasma experiment

NO 的脱除率 η 计算公式如下:

$$\eta = \frac{[\text{NO}]_{\text{in}} - [\text{NO}]_{\text{out}}}{[\text{NO}]_{\text{in}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中, η 为 NO 脱除率, $[\text{NO}]_{\text{in}}$ 为反应器进口 NO 浓度 ($\mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$), $[\text{NO}]_{\text{out}}$ 为反应器出口 NO 浓度 ($\mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$).

放电功率 P 和能量密度 ε 的计算公式分别如式(2)和(3)所示.

$$P = fkCK_xK_yA \quad (2)$$

$$\varepsilon = P/Q \quad (3)$$

式中, P 为放电功率 ($\text{J} \cdot \text{s}^{-1}$), f 为放电频率 (Hz), k 为分压比 ($\text{V} \cdot \text{V}^{-1}$), C 为测量电容 (F); K_x 、 K_y 分别为示波器水平和垂直灵敏度 ($\text{cm} \cdot \text{V}^{-1}$), A 为李萨如

2 实验装置和方法 (Experiment instruments and method)

图1为介质阻挡放电实验流程图. 各组分气体经过质量流量计(MFC)后进入混合器, 混合均匀后进入 DBD 反应器, 反应器入口和出口的气体浓度由烟气分析仪在线监测. 水蒸气由经过超声波雾化器的气体携带, 相对湿度由反应器入口的 Testo-606 湿度计测量. 反应后尾气由碱液吸收后排出.

介质阻挡反应器长 530 mm, 采用单层石英介质层, 外径 26 mm, 介质层厚度 2 mm. 内电极为直径 12 mm 的铜电极, 介质管外包裹一层 450 mm 长的铜网(150 目)作为外电极. 等离子体主机电源为供电电源, 电压可调范围为 0 ~ 30 kV, 频率可调范围为 0 ~ 25 kHz. 数字示波器记录 DBD 放电的李萨如图形, 后期通过李萨如图形计算放电功率.

图形面积与示波器界面面积的比值 ($\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$), ε 为输入能量密度 ($\text{J} \cdot \text{L}^{-1}$), Q 为气体体积流量 ($\text{L} \cdot \text{s}^{-1}$).

3 实验结果与分析 (Experiment results and discussion)

3.1 乙炔体积分数对 DBD 脱除 NO 的影响

实验中 DBD 反应器进口 NO 浓度设定为 500 $\mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$, O₂ 体积分数 6%, 模拟烟气中乙炔的体积分数分别设定为 0、0.05% 和 0.1%. 通过改变反应器的放电功率得到不同 C₂H₂ 体积分数下的 NO 脱除率曲线, 结果如图 2 所示. 可知, 加入乙炔后 NO 脱除率有明显的上升趋势, 且随着乙炔的体积分数提高, NO 脱除率逐渐增大. 当输入能量密度为 250

$\text{J}\cdot\text{L}^{-1}$, 乙炔体积分数分别为 0、0.05% 和 0.1% 时, NO 脱除率分别为 23%、42%、47%.

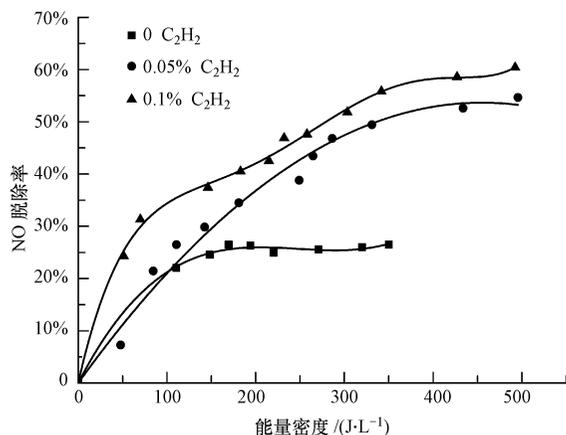
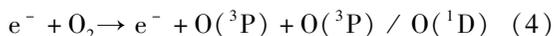


图2 不同乙炔体积分数下 NO 脱除率曲线

Fig.2 Curves of NO removal efficiency under different acetylene contents

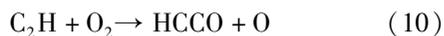
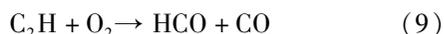
$\text{N}_2/\text{NO}/\text{O}_2$ 体系中, O_2 键能 ($498.36 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) 远低于 N_2 键能 ($945.33 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). O_2 的离解消耗大量的高能电子从而产生基态氧原子 $\text{O}(^3\text{P})$ (式(4)), 此过程抑制了活性 N 原子的生成. NO 的脱除主要通过 NO 与 $\text{O}(^3\text{P})$ 的氧化反应从而生成 NO_2 (式(5)), 但反应器中较高的 NO_2 浓度导致生成 NO 的反应式(6)得到加强, 最终体系中 NO 的脱除和生成达到平衡, 输入能量密度达到一定值后 NO 的脱除率不再增加 (Zhu *et al.*, 2005).



乙炔加入后, C_2H_2 分子的碳碳三键中包含两个键能较低的 π 键 ($314 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) 和一个键能较高的 σ 键, 其 C—H 键的键能 ($549.49 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) 也明显小于 N—N 键能. 在 DBD 放电产生的高能电子作用下, C_2H_2 分子化学键断裂形成活性碳氢自由基, 有如下反应 (孟庆喜等, 2005):

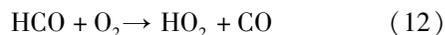


反应(7)生成的 C_2H 可以迅速与 O_2 反应生成 HCCO 和 HCO 自由基 (Su *et al.*, 2000; 白洪涛等, 2004):



反应(7)、(8)生成的 H 自由基和反应(9)生成的 HCO 可以继续与 O_2 反应生成强氧化性的自由

基团:



HO_2 自由基在 NO 向 NO_2 的转化过程中具有重要作用, 同时 C_2H 、HCCO 自由基也参与 NO 的脱除反应, 促进 NO 的脱除 (Liu *et al.*, 2005; Debasis *et al.*, 1998):

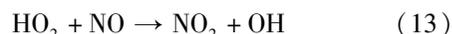


图3为不同乙炔体积分数下 NO_2 出口浓度与能量密度的关系曲线. 由图可知, 添加乙炔后 NO_2 出口浓度迅速增加; 能量密度为 $100 \text{ J}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 乙炔体积分数为 0、0.05%、0.1% 情况下的 NO_2 出口浓度分别为 75 、 107 、 $153 \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$. 随着输入能量密度的增大, 出口的 NO_2 浓度趋于稳定或有所降低. 模拟烟气含有 0.1% 乙炔时 NO_2 出口浓度达到最大值所需能量密度略小.

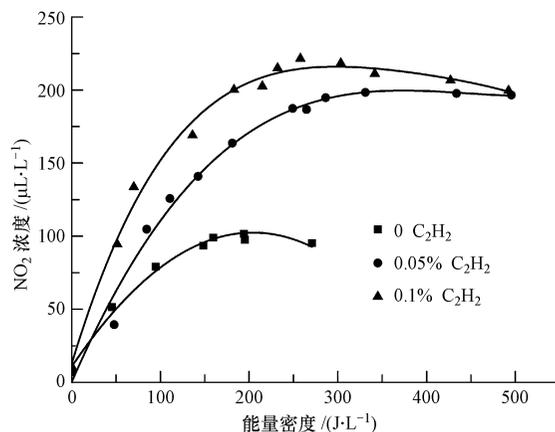


图3 不同乙炔体积分数下 NO_2 浓度曲线

Fig.3 Curves of NO_2 concentration under different acetylene contents

乙炔的添加有效地促进了 NO 向 NO_2 的氧化过程, 反应式(13)中 HO_2 自由基氧化 NO 的反应处于优势, 介质阻挡放电产生的高能电子主要用来维持 O_2 和 C_2H_2 分子激发引起的一系列碳氢自由基的反应; 由于 N 原子还原 NO 的脱除途径在很大程度上被抑制, DBD 脱除的 NO 绝大部分被转化为 NO_2 . 随着能量密度的增大, 体系中 NO_2 浓度逐渐增大, 生成 NO_2 的反应(5)、(13)和 NO_2 的消耗反应(6)达到平衡 (Zhu *et al.*, 2005; 汪涛等, 2012), NO_2 浓度达到最高值并趋于稳定; 混合气含有 0.1% C_2H_2 时体系最大 NO_2 浓度为 $225 \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$, 对应的 NO 脱除率

为 50% 左右. 此时继续提高输入能量密度 NO 脱除率的小幅度增加主要得益于少量的 N 原子还原 NO 和反应式 (14)、(15) 的存在, NO 转化为 N_2 和一系列含氮有机物.

图 4 为不同乙炔体积分数下反应器出口的 CO 浓度曲线. 由图可知, 添加乙炔后 CO 生成量急剧增加, C_2H_2 在由 C_2H 、 HCO 、 $HCCO$ 等一系列自由基参与的脱除 NO 反应中分解为 CO. 增大乙炔体积分数后, CO 生成浓度相应提高进一步验证了 C_2H 等自由基反应的增强, 从而使 NO 脱除率增大.

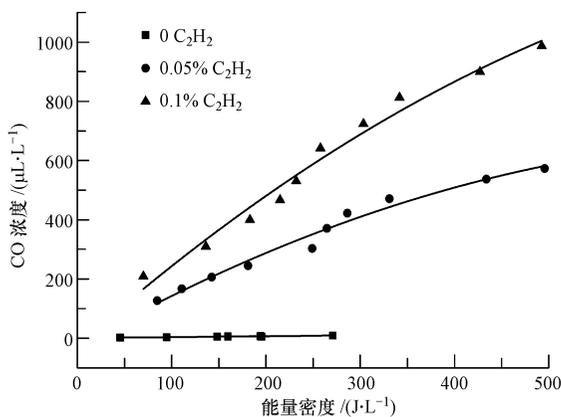


图 4 不同乙炔体积分数下 CO 浓度曲线

Fig. 4 Curves of CO concentration under different acetylene contents

3.2 相对湿度对 DBD 脱除 NO 的影响

在 $NO/N_2/O_2/C_2H_2$ 体系中考察了相对湿度 (RH) 对介质阻挡放电脱除 NO 的影响, 反应器进口 NO 浓度为 $500 \mu L \cdot L^{-1}$, O_2 体积分数为 6%, 模拟烟气中乙炔体积分数保持为 0.1%, 相对湿度分别取 0、60%、90%.

H_2O 是电负性气体, 气隙放电过程中其对自由电子的吸附作用大于释放作用, H_2O 分子与电子和带电自由基可以结合形成重离子和负离子, 其在放电空间中移动缓慢, 大幅度减少了气隙电子密度, 抑制放电, 减小放电功率. 图 5 为随着外加电压的增大放电功率的变化曲线. 结果表明, 水的加入不利于放电; 在相同外加电压情况下, 加入水后放电功率明显减小, 且相对湿度 RH 越大, 放电功率越小.

不同相对湿度对 NO 脱除率和 NO_2 浓度的影响如图 6 所示. 由图 6a 可知, 在 $NO/N_2/O_2/C_2H_2$ 体系中添加 H_2O 对 NO 脱除率有一定的影响, 在 RH=0、60%、90% 时, NO 脱除率均能达到 65% 左右; 但能量密度较低时, 添加 H_2O 后脱除率曲线斜率减小, 即 NO 的脱除速率降低. NO 脱除率相同

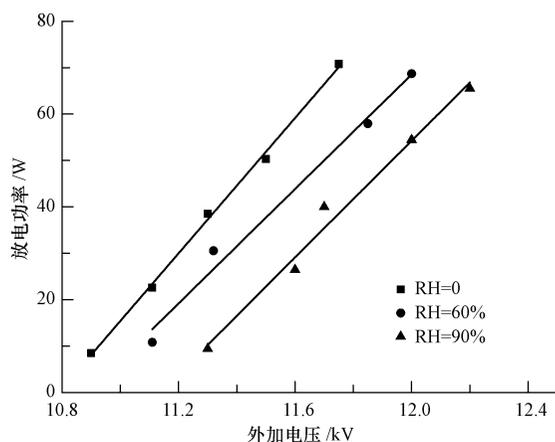


图 5 不同相对湿度下放电功率曲线

Fig. 5 Curves of discharge power under different relative humidity

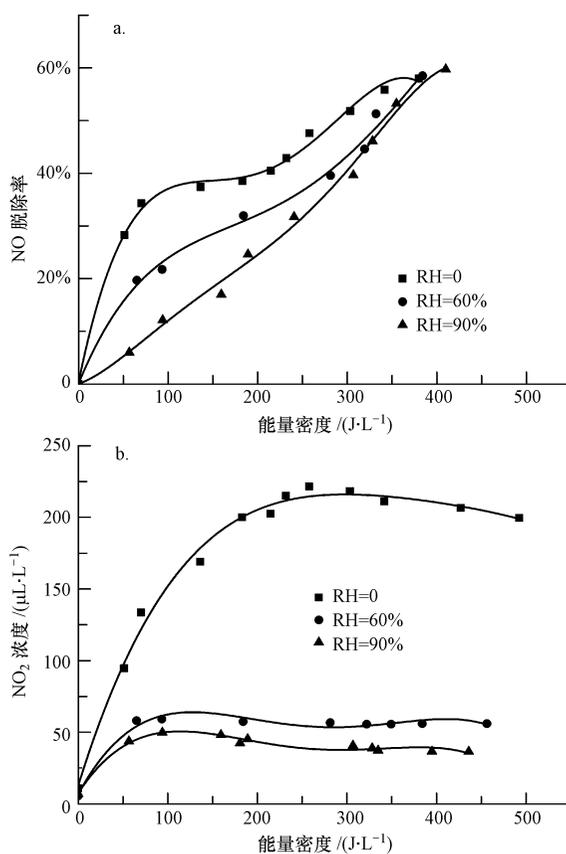
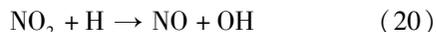
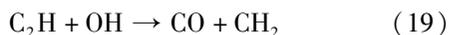
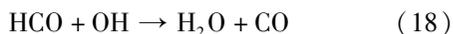
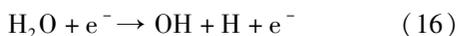


图 6 不同相对湿度下 NO 脱除率 (a) 和 NO_2 浓度 (b) 曲线

Fig. 6 Curves of NO removal efficiency (a) and NO_2 concentration (b) under different relative humidity

时, 相对湿度越小, 所需的能量密度越低; RH=0、60%、90% 时, 达到 40% NO 脱除率所需的最小能量密度分别约为 180、265、290 $J \cdot L^{-1}$. 由图 6b 可知, H_2O 对生成 NO_2 浓度的影响较大, 未添加 H_2O 时, NO 脱除产物主要为 NO_2 ; 加入 H_2O 后, 生成的 NO_2 浓度急剧减少, 保持在 $60 \mu L \cdot L^{-1}$ 以下.

由于加水后相同外加电压下放电功率的减小,放电产生的电子数目降低,电子与气体分子的碰撞频率的进一步降低导致用于脱除 NO 的活性自由基减少(吴锴等,2010;Sun *et al.*, 2009). 王丽娜等(2008)研究表明,加入水后,在气体体系中,电子与 H₂O 分子碰撞生成 OH、H 自由基(反应式(16)),此过程也消耗大量高能电子,降低了放电产生的电子密度,弱化了 N₂、O₂ 分子、C₂H₂ 分子的离解. OH 自由基可以消耗放电产生的活性 N 原子(反应式(17)),同时氧化 NO 的反应中重要的中间产物 HCO、C₂H 自由基也进一步与 OH 反应(反应式(18)、(19));NO 的氧化产物 NO₂ 在 H 自由基作用下被还原为 NO(反应式(20)).



综上所述,H₂O 对 NO 脱除没有促进作用,H₂O 的存在抑制了放电并消耗大量高能电子,RH = 60%、90% 时,NO 脱除率增加较为缓慢,在能量密度低于 400 J·L⁻¹ 时,不加水的脱除效果最好. 但是随着外加电压的提高,放电功率增加,反应器空间内的高能电子数快速增长,H₂O 吸附电子对 N₂、O₂、C₂H₂ 分子离解的抑制作用明显减弱,HCO、C₂H、HO₂ 自由基的生成反应占主导地位,达到一定输入能量密度时,3 种含水量条件下能达到的最大 NO 脱除效率相同.

添加 H₂O 后 NO₂ 生成浓度大幅度降低主要有两个原因:①H₂O 的加入使得体系内 OH 自由基浓度较高,NO 氧化产物 NO₂ 可以与其反应生成稳定产物 HNO₃(反应式(21)),HNO₃ 不发生逆反应,有利于 NO 的脱除;②NO₂ 可以与水直接反应(孙保民等,2010;Tas *et al.*, 1997).



4 结论(Conclusions)

1) N₂/NO/O₂ 体系中添加乙炔能促进 NO 的氧化反应,C₂H₂ 分子激发了一系列强氧化性自由基的产生,增强了 NO 脱除过程.

2) 乙炔体积分数的提高有利于 NO 脱除率的提高,但不同乙炔体积分数下生成 NO₂ 的浓度最终趋于一致.

3) 模拟烟气中水的加入不利于脱除 NO,水对电子的吸附作用和 H₂O 分子的离解消耗部分高能电子,导致 NO 脱除率降低;在能量密度低于 400 J·L⁻¹ 时,不加水条件下的 NO 脱除效果最好. 但放电功率增加到一定值后,体系高能电子密度增大,H₂O 不再制约脱除 NO 的碳氢自由基反应,不同相对湿度下的最大 NO 脱除率相同. 而 H₂O 的加入极大地提高了体系 OH 自由基的水平,NO 氧化产物 NO₂ 转化为 HNO₃,出口 NO₂ 浓度较大程度减少.

责任作者简介: 孙保民(1959—),教授,博士生导师,能源与动力工程学院锅炉技术研究所所长,主要从事电站锅炉新型燃烧器的开发及应用和污染物控制研究,目前已发表论文 50 余篇. E-mail: sbm@ncepu.edu.cn.

参考文献(References):

- 白洪涛,黄旭日,于健康,等. 2004. 乙炔基自由基 C₂H 与氧气反应的密度泛函理论研究[J]. 化学学报,62(5):461-466
- Debasis S, Jozef P, Minh T N. 1998. Theoretical studies on C₂H + NO reactions: mechanism for HCN + CO and HCO + CN formation[J]. Chemical Physics Letters, 283(2): 91-96
- 杜旭,孙保民,肖海平,等. 2011. 介质阻挡放电条件下添加乙炔对 NO 氧化影响的试验研究[J]. 动力工程学报,31(11):882-886
- Liu P J, Pan X M, Chang Y F, *et al.* 2005. Reaction mechanism and kinetics for HCCO radical with NO [J]. Chemical Research in Chinese Universities, 21(1): 92-95
- 孟庆喜,张金生,申伟,等. 2005. O(³P)与 C₂H₂ 反应机理的量子化学研究[J]. 西南师范大学学报,30(3):495-499
- Ravi V, Mok Y S, Rajanikanth B S, *et al.* 2003. Temperature effect on hydrocarbon-enhanced nitric oxide conversion using a dielectric barrier discharge reactor[J]. Fuel Processing Technology, 81(3): 187-199
- Shin H H, Yoon W S. 2003. Hydrocarbon effects on the promotion of non-thermal plasma NO-NO₂ conversion[J]. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 23(4): 681-704
- Su H M, Yang J X, Ding Y H, *et al.* 2000. Reaction of C₂H with NO and O₂ studied by TR-FTIR emission spectroscopy [J]. Chemical Physics Letters, 326(1): 73-79
- 孙保民,尹水娥,高旭东,等. 2010. 不同背景气体下非平衡等离子体脱硝的实验研究[J]. 环境科学学报, 30(1):66-71
- Sun B M, Yin S E, Gao X D, *et al.* 2009. Effect of oxygen and water vapor on NO conversion with a dielectric barrier discharge reactor [J]. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 29(6): 421-431
- Tas M A, Van Hardeveld R, Van Veldhuizen E M. 1997. Reactions of NO in a positive streamer corona plasma[J]. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 17(4): 371-391
- 汪涛,孙保民,肖海平,等. 2012. 介质阻挡放电中气体成分对 NO_x 脱除的影响[J]. 化工学报,63(11):3652-3659
- 王丽娜,刘忠伟,朱爱民,等. 2008. 介质阻挡放电等离子体中 OH 和 HO₂ 自由基的数值模拟计算[J]. 物理化学学报,24(8): 1400-1404
- 王新新. 2009. 介质阻挡放电及其应用[J]. 高电压技术,35(1): 1-11
- 吴锴,秦楷,孙常浩,等. 2010. 电负性对局部放电特性的影响[J]. 高电压技术,36(6):1372-1378
- Zhu A M, Sun Q, Niu J H, *et al.* 2005. Conversion of NO in NO/N₂, NO/O₂/N₂, NO/C₂H₄/N₂ and NO/C₂H₄/O₂/N₂ system by dielectric barrier discharge plasma [J]. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 25(4): 371-385