

# 添加剂对电晕放电烟气脱硝效率和 NO<sub>x</sub> 转化影响

商克峰\*, 李国锋, 吴彦,  
李杰, 王宁会, 李锻, 朱静

(大连理工大学 静电与特种电源研究所, 辽宁 大连 116024)

**摘要:** 为提高脉冲流光电晕放电烟气脱硝效率, 实验研究了丙烯和氨气注入对烟气脱硝效率和 NO/NO<sub>x</sub> 转化的影响. 在能耗为 7.5 kJ/m<sup>3</sup>, 丙烯和氨气分别按照与一氧化氮物质的量比为 1 注入的条件下: 单独注入丙烯时, NO 和 NO<sub>x</sub> 脱除率分别达到 82% 和 22%, NO 主要氧化生成 NO<sub>2</sub> 脱除; 单独注入氨气, NO 和 NO<sub>x</sub> 脱除率分别达到 45% 和 37%, NO<sub>2</sub> 的生成量较低; 氨气和丙烯同时注入时, NO 和 NO<sub>x</sub> 脱除率分别达到 60% ~ 76% 和 50% ~ 60%, 一氧化氮和氮氧化物的脱除率都得到提高, 二氧化氮的生成得到抑制. 因此为有效脱除 NO<sub>x</sub>, 烟气中同时注入丙烯以及易与 NO<sub>2</sub> 反应的添加剂是必要的.

**关键词:** 脉冲流光电晕放电; 脱硝; 丙烯; 氨气

**中图分类号:** X511 **文献标识码:** A

## 0 引言

随着我国经济的飞速发展, 对于能源的需求也与日剧增. 而目前我国的能源仍以化石燃料为主, 尤其是原煤, 占到我国能源消耗的 70%. 化石燃料的燃烧带来巨量的工业废气排放, 造成大气中二氧化硫和氮氧化物浓度的上升和酸雨污染的日益严重, 每年给我国带来巨大的经济损失. 因此各国积极研究开发各种技术工艺来应对严峻的污染形势, 一些技术已经成熟且投入应用, 例如湿法烟气脱硫技术<sup>[1]</sup>、催化还原脱硝技术<sup>[2]</sup>. 但是这些方法是选择性的, 不能同时脱除二氧化硫和氮氧化物. 因此脉冲流光电晕放电等离子体烟气脱硫脱硝技术成为近年来各国学者研究的一个热点<sup>[3-4]</sup>. 烟气脱硫脱硝效率和能耗是制约这一技术工业应用的因素之一, 因此本文研究采用添加剂提高脉冲流光电晕放电烟气脱硝的效率, 降低能耗.

## 1 实验部分

### 1.1 实验方法

图 1 是脉冲流光电晕放电烟气脱硝工艺流程

示意图. 空气由加热器加热到实验温度 (60~80 °C) 后, 加入 NO 气体配成模拟烟气. 烟气经过脉冲流光电晕放电脱硝反应器处理后, 采用布袋除尘器收集产物.

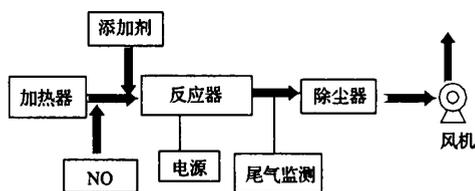


图 1 脉冲流光电晕放电烟气脱硝工艺流程

Fig. 1 Schematic of pulsed streamer corona discharge de-NO<sub>x</sub> experiments

脉冲流光电晕放电等离子体烟气脱硝反应器采用传统的线板式结构, 电晕放电系统共有 22 根星形电晕线 (4 mm × 4 mm), 电晕线间距为 90 mm, 电晕线和极板的间距为 75 mm. 电晕线电极接脉冲高压电源做阳极, 两块不锈钢板接地做阴极. 脉冲流光电晕放电系统的有效放电空间为 2 200 mm × 850 mm × 150 mm (长 × 高 × 宽).

收稿日期: 2005-09-19; 修回日期: 2006-11-20.

基金项目: 国家“八六三”高技术研究发展技术资助项目 (2003AA642010).

作者简介: 商克峰\* (1976-), 男, 博士生, E-mail shangkf2002@yahoo.com.cn.

## 1.2 测试方法

实验中, 添加剂(氨气, 丙烯) 一氧化氮的流量由标定的流量计控制, 模拟烟气中 NO 浓度采用 NOA-305A 型 NO<sub>x</sub> 气体测试仪 (SHIMAZU, 日本) 测定. 烟气的流量 (Q)、湿度、温度由 Hydro Palm-3 型气体参数测试仪 (Rotronic, 瑞士) 测定.

图 2 是脉冲流光电晕放电电路示意图, 脉冲放电电路采用火花间隙式开关. 储能电容的容量为 100 nF, 成形电容的容量为 1.33 nF. 脉冲流光电晕放电注入反应器的功率通过电压探头 (EP-100K) 和电流探头 (A6302) 测试, 由数字存储示波器 (HP54810A) 采样并计算单次脉冲注入能量 (E<sub>p</sub>), 利用式 (1) 计算注入反应器的功率 (P), 脱硝能耗 (E<sub>c</sub>) 采用式 (2) 计算.

$$P = f \times E_p \quad (1)$$

$$E_c = \frac{3.6P}{Q} \quad (2)$$

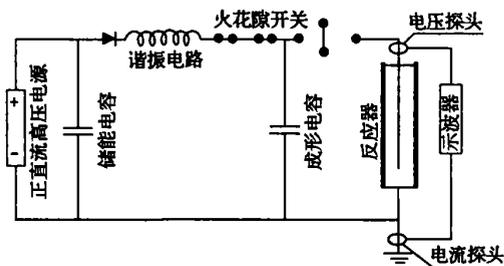


图 2 脉冲流光电晕放电电路示意图

Fig. 2 Schematic of pulsed streamer corona discharge circuit

## 2 实验结果

为提高脉冲流光电晕烟气脱硝效率, 实验研究了丙烯注入、氨气注入以及氨气和丙烯同时注入 3 种情况对烟气脱硝效率和 NO/NO<sub>x</sub> 转化的影响.

### 2.1 丙烯注入对 NO/NO<sub>x</sub> 脱除的影响

图 3~ 5 是单独注入丙烯时, 丙烯注入量对 NO 与 NO<sub>x</sub> (NO 与 NO<sub>2</sub>) 的脱除率和 NO<sub>2</sub> 生成的影响.

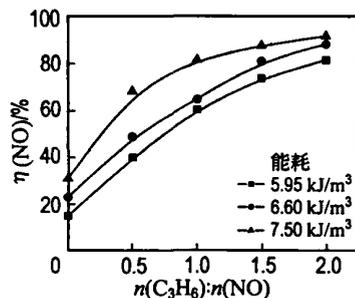


图 3 NO 的脱除率与 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 注入量的关系

Fig. 3 NO removal as a function of C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> injection

图 3 和图 4 中, NO 的初始体积分数为 153 × 10<sup>-6</sup>, 烟气流量为 180 m<sup>3</sup>/h. 图中曲线表明: NO/NO<sub>x</sub> 的脱除率随着丙烯的用量、能量注入的增加而提高, 但是丙烯注入量对 NO 脱除的影响更大. 当能耗为 7.5 kJ/m<sup>3</sup>, 丙烯按照与一氧化氮物质的量比为 0~ 2 注入烟气时, NO 的脱除率从 31% 上升到 92%, NO<sub>x</sub> 脱除率从 13% 上升到 25%. 图 3 和图 4 表明, 虽然丙烯注入可以大大提高 NO 的脱除率, 但是总氮氧化物的脱除率不高, 其原因可以由图 5 解释.

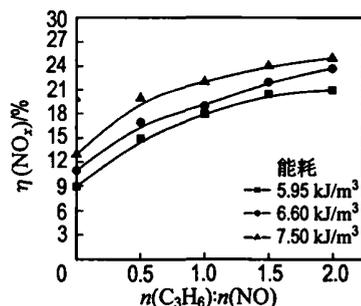


图 4 NO<sub>x</sub> 的脱除率与 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 注入量的关系

Fig. 4 NO<sub>x</sub> removal as a function of C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> injection

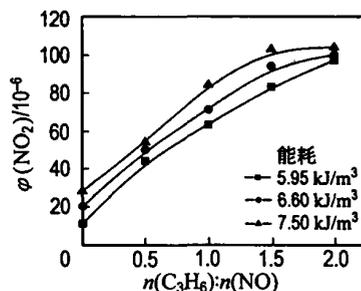


图 5 NO<sub>2</sub> 的生成与 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 注入量的关系

Fig. 5 NO<sub>2</sub> production as a function of C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> injection

图 5 是烟气经过电晕放电处理后, NO<sub>2</sub> 的生成量和丙烯注入量的关系. 图 5 中的曲线表明: NO<sub>2</sub> 的生成量随着丙烯注入量增大迅速上升, 这说明丙烯注入后, NO 主要通过氧化反应生成 NO<sub>2</sub> 脱除. 所以单独注入丙烯时, 可以获得较高的 NO 脱除率, 而 NO<sub>x</sub> 的脱除率不高.

### 2.2 氨气注入对 NO/NO<sub>x</sub> 脱除的影响

图 6 是单独注入氨气时, NO、NO<sub>x</sub> 的脱除率和 NO<sub>2</sub> 的生成量与能耗 ( $E_c$ ) 的关系. 本实验中, 烟气流量为 201 m<sup>3</sup>/h, NO 初始体积分数为  $95 \times 10^{-6}$ , NH<sub>3</sub> 按照与 NO 物质的量比为 1 添加. 图 6 中的曲线表明 NO 和 NO<sub>x</sub> 的脱除率随注入烟气能量的提高而提高, 能耗为 7.5 kJ/m<sup>3</sup> 时, NO 和 NO<sub>x</sub> 的脱除率分别达到 45% 和 37%. 单独注入氨气时, NO<sub>2</sub> 生成量较低. 此实验说明, 氨气注入有利于 NO<sub>2</sub> 的脱除.

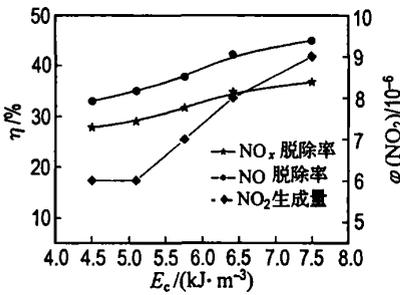


图 6 NH<sub>3</sub> 注入时 NO/NO<sub>x</sub> 脱除率、NO<sub>2</sub> 生成量和能耗的关系

Fig. 6 NO/NO<sub>x</sub> removal and NO<sub>2</sub> production as a function of energy cost with ammonia injection

### 2.3 氨气和丙烯同时注入对 NO/NO<sub>x</sub> 脱除影响

图 7 是氨气和丙烯同时注入时, NO<sub>2</sub> 的生成量与能耗的关系. 本实验中, NO 的初始体积分数为  $153 \times 10^{-6}$ , 烟气流量为 180 m<sup>3</sup>/h, 丙烯按照与 NO 的物质的量比为 1 添加, 氨气按与酸性气体物质的量比为 1 注入. 从图 7 可以看出, 同单独注入丙烯相比, 氨气注入后, NO<sub>2</sub> 的生成量大大降低了. 因此为有效地脱除一氧化氮和二氧化氮, 氨气和丙烯同时注入是必要的.

图 8 和图 9 表明的是 NO 的初始体积分数对 NO/NO<sub>x</sub> 脱除的影响. 丙烯按照与 NO 的物质的量比为 1 注入, 氨气按与酸性气体物质的量比为

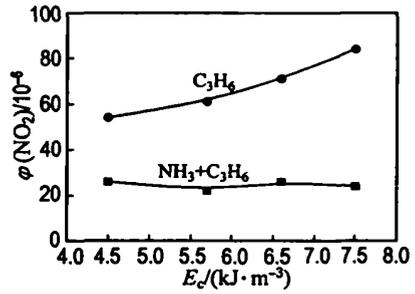


图 7 氨气、丙烯同时注入时 NO<sub>2</sub> 生成量与能耗的关系

Fig. 7 NO<sub>2</sub> production as a function of energy cost with ammonia and propene injection

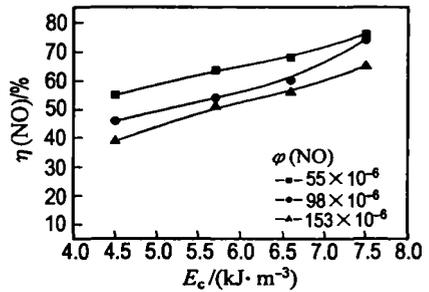


图 8 NO 脱除率与能耗的关系

Fig. 8 NO removal as a function of energy cost

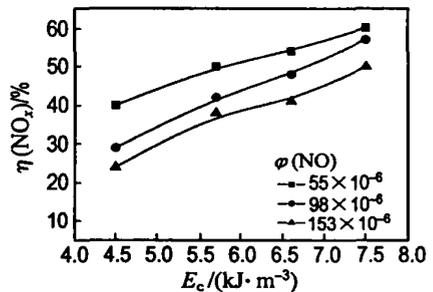


图 9 NO<sub>x</sub> 脱除率与能耗的关系

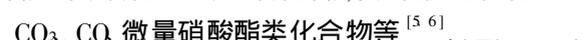
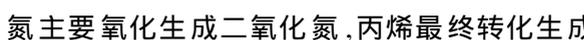
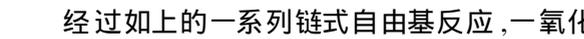
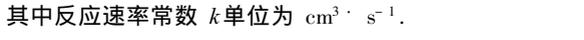
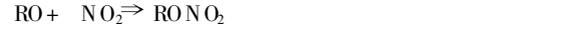
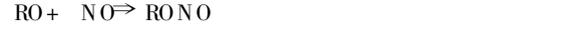
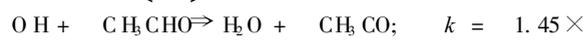
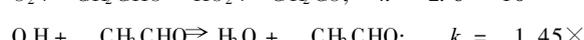
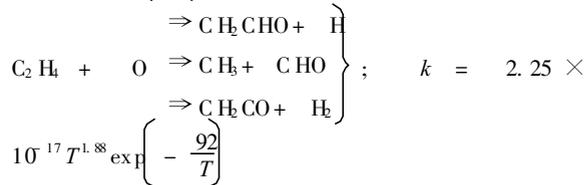
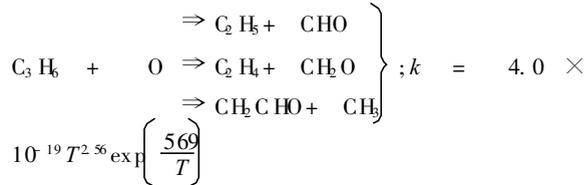
Fig. 9 NO<sub>x</sub> removal as a function of energy cost

1 注入. 图中的数据表明: 同单独注入氨气和丙烯时相比, 氨气和丙烯同时注入可以同时获得较高的 NO 和 NO<sub>x</sub> 的脱除率; 同时, 一氧化氮的初始体积分数影响 NO/NO<sub>x</sub> 的脱除率, NO 的初始体积分数升高, NO/NO<sub>x</sub> 的脱除率降低. 本实验中, 能耗为 7.5 kJ/m<sup>3</sup>, NO 的初始体积分数为  $55 \times 10^{-6}$ , NO 和 NO<sub>x</sub> 的脱除率分别达到 76% 和 60%; NO 的初始体积分数从  $55 \times 10^{-6}$  升高到  $153 \times 10^{-6}$ , NO<sub>x</sub> 的脱除率从 60% 下降到 50%.

实验表明,丙烯和氨气同时注入时,在较低的能耗下,既可获得较高的 NO 脱除率,NO<sub>2</sub> 的生成量也得到了抑制.

### 3 结果讨论

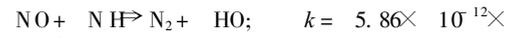
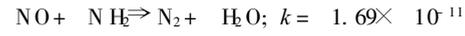
本文的实验表明,当单独注入丙烯时,虽然在较低能耗下获得了较高的 NO 脱除率,但总 NO<sub>x</sub> 脱除率不高,这主要是因为当丙烯注入烟气时,电晕放电过程中生成的 O 和 OH 自由基引发丙烯的氧化反应,不断生成 RO<sub>3</sub>、HO<sub>2</sub> 等过氧自由基,这些过氧自由基取代 O<sub>2</sub>、OH 等自由基成为主要的氧化物种,烟气中的 NO 被氧化生成 NO<sub>2</sub>. 丙烯注入时 NO 脱除的主要反应途径如下<sup>[5]</sup>:



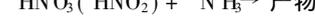
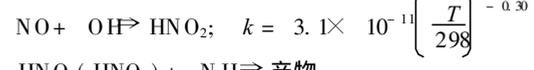
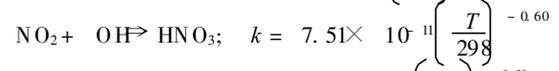
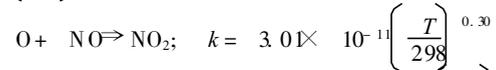
其中反应速率常数  $k$  单位为  $cm^3 \cdot s^{-1}$ .

经过如上的一系列链式自由基反应,一氧化氮主要氧化生成二氧化氮,丙烯最终转化生成 CO<sub>3</sub>、CO、微量硝酸酯类化合物等<sup>[5,6]</sup>.

当氨气注入时,氨气在脉冲电场中可生成 NH<sub>2</sub>、NH 等还原性自由基<sup>[7]</sup>,这些自由基可以与 NO/NO<sub>2</sub> 反应生成 N<sub>2</sub>,同时,NO 被 O<sub>2</sub>、OH 等自由基氧化生成 NO<sub>2</sub>、HNO<sub>3</sub> 等酸性化合物,也可和氨气反应生成铵盐而脱除. 所以,氨气注入时 NO<sub>2</sub> 的生成量较低. 氨气注入时 NO 脱除发生的主要反应如下:



$$\left(\frac{T}{298}\right)^{-0.50} e^{-0.12}$$



...

本文的实验结果表明,当氨气和丙烯同时注入时,一氧化氮和氮氧化物的脱除率都得到了提高,并且二氧化氮的生成量得到了抑制. 这是因为丙烯和氨气同时注入时,一方面丙烯生成的 HO<sub>2</sub>、RO<sub>2</sub> 等强氧化性自由基可以氧化 NO 生成 NO<sub>2</sub>,同时氨气及其在脉冲电场中生成的 NH<sub>2</sub>、NH 自由基可以与 NO、NO<sub>2</sub> 反应生成 N<sub>2</sub> 和铵盐,从而二氧化氮的生成量下降,氮氧化物的脱除率得到提高. 因此,为同时获得较高的 NO 和 NO<sub>x</sub> 脱除率,同时注入丙烯和氨气是可行和必要的.

### 4 结 论

(1) 单独注入丙烯时,NO 和 NO<sub>x</sub> 脱除率分别达到 82% 和 22%,NO 主要氧化生成 NO<sub>2</sub> 脱除.

(2) 单独注入氨气,NO 和 NO<sub>x</sub> 脱除率分别达到 45% 和 37%,NO<sub>2</sub> 的生成量较低.

(3) 氨气和丙烯同时注入时,NO 和 NO<sub>x</sub> 脱除率分别达到 60% ~ 76% 和 50% ~ 60%,一氧化氮和氮氧化物的脱除率都得到了提高,二氧化氮的生成得到抑制.

### 参考文献:

[1] SRIVASTAVA R K, WOJCIECH J, CARL S. SO<sub>2</sub>

- scrubbing technologies: A review [J]. **Environ Prog**, 2001, **20**(4): 219-227
- [2] MUZIO L J, QUARTUCY G C, CICHANOWICZ J E. Overview and status of post-combustion NO<sub>x</sub> control: SNCR, SCR and hybrid technologies [J]. **Int J Environ Pollut**, 2002, **17**(1-2): 4-30
- [3] LI J, WU Y, WANG N H, *et al.* Industrial-scale experiments of desulfuration of coal flue gas using a pulsed corona discharge plasma [J]. **IEEE Trans Plasma Sci**, 2003, **31**(3): 333-337
- [4] WU Y, LI J, WANG N H, *et al.* Industrial experiments on desulfurization of flue gases by pulsed corona induced plasma chemical process [J]. **J Electrostatics**, 2003, **57**(3-4): 233-241
- [5] FILMONOVA E A, KIM Y H, HONG S H, *et al.* Multiparametric investigation on NO<sub>x</sub> removal from simulated diesel exhaust with hydrocarbons by pulsed corona discharge [J]. **J Phys D Appl Phys**, 2002, **35**(21): 2795-2807
- [6] MARTIN A R, SHAWCROSS J T, WHITEHEAD J C. Modeling of non-thermal plasma aftertreatment of exhaust gas streams [J]. **J Phys D Appl Phys**, 2004, **37**(1): 42-49
- [7] URASHIMA K, CHANG J S, PARK J Y, *et al.* Reduction of NO from natural gas combustion flue gases by corona discharge radical injection technology [J]. **IEEE Trans Ind Appl**, 1998, **34**(5): 934-939

## Effect of additives on NO<sub>x</sub> removal and transformation by pulsed corona discharge

SHANG Ke feng<sup>\*</sup>, LI Guo feng, WU Yan,  
LI Jie, WANG Ning hui, LI Duan, ZHU Jing

(Inst. of Electrostatics & Specific Power, Dalian Univ. of Technol., Dalian 116024, China)

**Abstract** For enhancement of NO/NO<sub>x</sub> removal by the pulsed streamer corona discharge, the effects of additives such as C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> and NH<sub>3</sub> on NO/NO<sub>x</sub> removal and transformation were studied. In the experiments, under the conditions of the energy consumption of 7.50 kJ/m<sup>3</sup> and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>& NH<sub>3</sub> injected into flue gas with the same molecule dose of NO, NO and NO<sub>x</sub> removal rate reached 82% and 22% respectively when only C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> was injected into flue gas, and NO was removed mainly by conversion to NO<sub>2</sub>. When only NH<sub>3</sub> was injected into flue gas, NO and NO<sub>x</sub> removal rate reached 45% and 37% respectively, and NO<sub>2</sub> production quantity was low. When both C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> and NH<sub>3</sub> were injected into flue gas, NO and NO<sub>x</sub> removal rate reached 60% - 76% and 50% - 60% respectively, NO and NO<sub>x</sub> removal rate increased, and NO<sub>2</sub> production was restrained. So simultaneous injection of C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> and additives reacting easily with NO<sub>2</sub> was required for effective removal of NO<sub>x</sub>.

**Key words** pulsed streamer corona discharge; de-NO<sub>x</sub>; propene; ammonia