

非热等离子体结合 CuO 催化剂或 Ca(OH)₂ 吸收剂去除氮氧化物

黄立维¹, 松田仁树²

(1. 浙江工业大学生物与环境工程学院, 杭州 310032; 2. 日本名古屋大学能源科学与工程系, 名古屋 464-8603, 日本)

摘要: 采用非热等离子体结合催化或现场化学吸收的 2 种方法来去除气流中的 NO_x。结果表明, 非热等离子体结合催化, 反应器内的 CuO 催化剂能有效地促进 NO 的还原反应; 相对于催化还原 NO 而言, 脉冲电晕作用下能有效地降低 NO 催化还原的反应温度。当催化剂为 CuO, 脉冲电压为 18kV, 反应温度为 200℃, 还原剂为 1% CO 及 NO 进口浓度为 719 mg/m³ 条件下, NO 的去除率达到了 100%。非热等离子体结合现场化学吸收方法, 是一种在常温下从气流中净化氮氧化物的有效方法, NO 的去除率远远高于反应器内没有吸收剂的情况。可以认为反应器内的 Ca(OH)₂ 吸收剂通过与 NO 的氧化产物 NO₂ 或 NO₃ 的吸收反应促进了 NO 的去除。当反应器内有 Ca(OH)₂ 吸收剂存在时, 在脉冲电压为 18kV, O₂ 浓度为 2% 及 NO 进口浓度为 1 050 mg/m³ 条件下, NO 的去除率达到了 100%。

关键词: 非热等离子体; 电晕; CuO 催化剂; Ca(OH)₂ 吸收剂; 氮氧化物; 去除

中图分类号: X701 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)10-1941-05

Removal of NO_x by Nonthermal Plasma Combined with CuO Catalyst or in situ Ca(OH)₂ Absorption

HUANG Liwei¹, Hitoki Matsuda²

(1. College of Biological and Environmental Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China; 2. Department of Energy Science and Engineering, Nagoya University, Nagoya 464-8603, Japan)

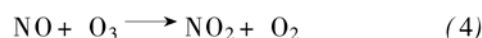
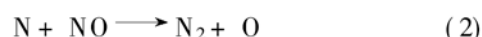
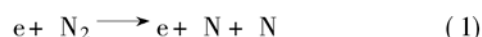
Abstract: The removals of NO by a wire-in-tube nonthermal plasma reactor combined with catalysis or in situ chemical absorption were investigated. Experimental results show that the plasma reduction of NO was much enhanced by the CuO catalyst in the reactor. On the other hand, for the catalytic reduction of NO, the reaction temperature was effectively decreased by the pulsed corona discharge. A NO reduction of 100% by the plasma reactor combined with CuO catalyst was achieved under the operation condition of inlet NO concentration 719 mg/m³, 1% CO, pulse voltage 18 kV and reaction temperature 473 K. For plasma combined with in situ absorption, it was found that NO removal was much higher than by the reactor without Ca(OH)₂ sorbent. It was demonstrated that in situ absorption of NO oxidation products of NO₂ and/or NO₃ by Ca(OH)₂ was responsible for the promotion of NO removal. NO removal of 100% was achieved for 1 050 mg/m³ NO in a gas mixture of 2% O₂ and 98% N₂ with a pulse voltage of 18 kV.

Key words: nonthermal plasma; corona; CuO catalyst; Ca(OH)₂ sorbent; NO_x; removal

氮氧化物(NO_x)主要包括 NO 和 NO₂, 产生于燃料燃烧和各种生产加工过程。大量的氮氧化物排放是引起大气光化学雾和酸雨的主要原因之一。一般地, 治理 NO_x 废气的主要方法有干法和湿法 2 大类^[1, 2], 其中, 作为干法的选择性催化还原法(SCR)是目前处理燃烧废气的主要手段之一, 但催化剂对运行条件要求较高, 还原剂氨气价格较贵; 湿法是采用各种吸收剂对 NO_x 进行吸收处理, 但对含 NO 较多的 NO_x, 其处理效率低, 且废液需二次处理。

由脉冲放电和无声放电等产生的非热等离子体技术作为 1 种新型的废气治理技术, 近年来得到各国研究者的广泛研究^[3~10]。其基本原理是利用电晕放电所产生的大量高能电子和各种活性自由基,

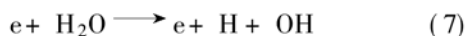
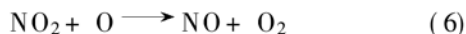
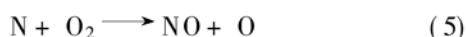
这些高能电子和活性自由基与有害气体发生化学反应, 最终使有害物转化为无害物。研究发现用非热等离子体技术能实现 NO_x 的氧化和还原反应, 在有氧化剂存在下主要发生氧化反应, 而在还原剂存在下主要发生还原反应^[11~14]:



收稿日期: 2006-01-23; 修订日期: 2006-06-03

基金项目: 国家留学基金会(CSC)2005 年度留学基金项目; 日本教育、科学、体育和文化省专项基金项目

作者简介: 黄立维(1964~), 男, 博士, 主要研究方向为大气污染控制, 能源有效利用和固废资源化技术, E-mail: hliwei@mail.hz.zj.cn



由于非热等离子体化学反应难于控制,许多研究采用各种方法来控制 NO_x 的转化和提高 NO_x 的去除率. Yang等^[15]报导了采用两段式,即先经非热等离子反应器使 NO_x 中 NO 被氧化为 NO_2 后,再由吸收器吸收,以解决用液体吸收法对含 NO 较多的 NO_x 处理效率较低的问题. 该法虽然克服了 NO 难于吸收的问题,但其工艺依然复杂. 也有报导采用水膜放电反应器^[16],但该法的实际应用面临的困难是由于水的蒸发导致能耗很大,并且被处理气体温度不能超过 100°C 和水的二次处理问题.

本实验研究了非热等离子体技术结合催化和现场化学吸收的2种方法来去除气流中的 NO_x . 非热等离子体结合催化方法是在电晕放电反应器内加入非贵金属催化剂,在较低的温度下实现氮氧化物的还原. 非热等离子体结合现场化学吸收的方法是在电晕放电反应器内加入固体吸收剂,使被处理气体通过由吸收材料表面和另一放电电极组成的空间

时,气流中的 NO 在电晕放电作用下被氧化为 NO_2 ,所生成的 NO_2 即被装在反应器内的固体吸收剂吸收去除,从而达到气体净化的目的.

1 材料与方法

本实验装置如图1所示,主要由配气系统,电晕反应器,高压脉冲电源(HPVG)和采样检测系统组成. 样气中的 NO 浓度设定为 719 mg/m^3 和 $1\,050\text{ mg/m}^3$ 2种,采用浓度为 $2\,876\text{ mg/m}^3$ 的 NO/N_2 标准钢瓶气体,根据实验要求以一定的比例与氮气、一氧化碳或氧气混合配置而成. 气体流量设定为 500 mL/min . NO_x 浓度(包括 NO 和 NO_2)采用化学发光法 NO_x 分析仪(Yanaco, ECL-88A0)测定. NO 的去除率定义为:

$$\eta = \frac{c_{\text{in}} - c_{\text{out}}}{c_{\text{in}}} \times 100\% \quad (9)$$

其中, c_{in} 和 c_{out} 分别为反应器前后气流中的 NO 浓度. 在实验中,为保证测定数据准确性,在同一工况下直到最近的3组数据误差在 3 mg/m^3 以内作为取值标准.

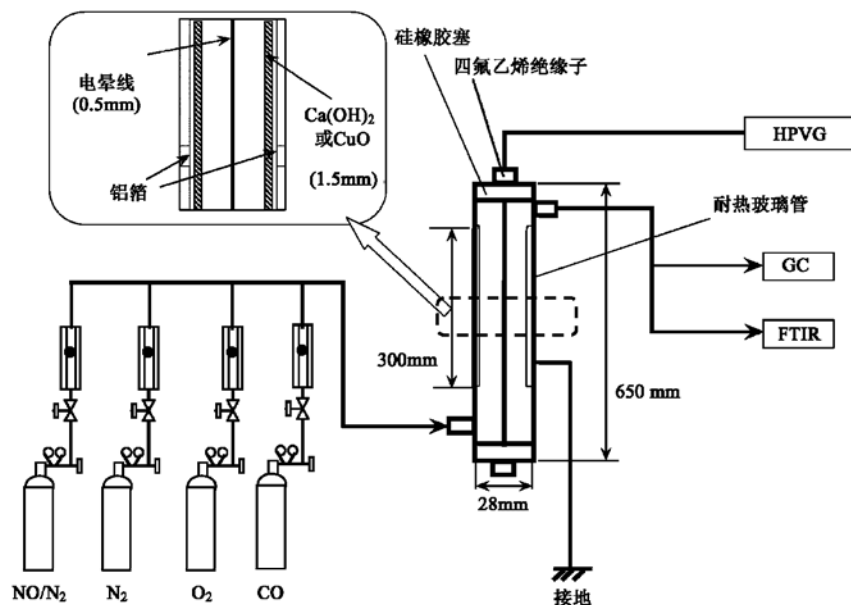


图1 实验装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of experimental system

本实验所采用的线-筒式反应器,圆筒材料为耐热玻璃管,内径 28 mm ,内壁衬有 0.3 mm 厚的铝箔作为接地极.电晕线为直径 0.5 mm 的不锈钢丝,接脉冲电源,有效放电长度为 300 mm .对于非热等离

子体结合催化方法,采用氧化铜作为催化剂,催化剂直接涂覆在反应器内的接地极铝箔表面.制作过程是先把氧化铝粉末($40\sim 60\mu\text{m}$)在浓度为 50% 的硝酸铜溶液中浸渍 3 h ,然后把负载铜的氧化铝粉末浆

液均匀地涂覆在反应器内铝筒表面,厚度约为 1.5mm,等在空气中自然晾干 1h 后,把反应器放入加热炉内在 350℃下焙烧 5h 成型。

对于非热等离子体结合现场化学吸收方法,固体吸收剂也是涂覆在反应器内的接地极铝箔表面。复合电极的制作过程是把 60% (体积分数) 的水和 40% (体积分数) 的氢氧化钙粉末(试剂级)混合后的浆液均匀地涂覆在反应器内铝箔表面,在空气中自然晾干 1h 后,放入加热炉内在 110℃下烘干 3h 成型。吸收剂厚度约为 1.5mm (0.15 g/cm²)。

脉冲电源采用典型的旋转火花开关(RSG)型电源,主要由直流高压和脉冲形成电路组成。电源参数为脉冲电压宽度小于 300μs,脉冲前沿小于 50μs。在本实验中设定脉冲重复频率为 50Hz。加入反应器的能量是采用高压探头测量脉冲电压和电流波形后计算得到。通过对反应器内接地极表面分别有 CuO 催化剂层和 Ca(OH)₂吸收层的情况下,对放电性能影响的测量比较,发现除了起晕电压有一定的提高外,脉冲电压和电流波形参数没有明显的变化。

2 结果与讨论

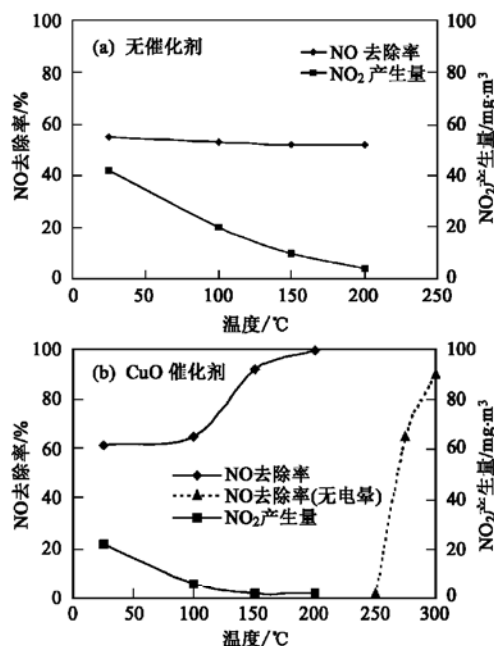
2.1 脉冲电晕法结合催化法

图 2 给出了在电晕反应器内没有和有催化剂 2 种情况下,用 CO 还原 NO 的实验结果,其中图 2(a)为没有催化剂时的 NO 去除结果,图 2(b)为有 CuO 催化剂存在下的 NO 去除情况。样气中 NO 浓度为 719mg/m³,还原剂 CO 的浓度为 1%,气体流量为 500mL/min,脉冲电压为 18kV。从图 2(a)可以看出没有催化剂时,NO 的去除率在室温时为 55% 左右,并随着温度的上升基本不变。但反应器出口 NO₂ 的浓度却随温度的上升而下降,同时也检测到有 CO₂ 的生成(反应 10),表明 CO 的存在抑制了 NO₂ 的生成。



当反应器内有氧化铜催化剂时,NO 的去除率在室温时为 62% 左右,比没有催化剂时的 NO 去除率要高 5%。这结果表明常温下,氧化铜催化剂的存在对电晕放电下的 NO 去除率有一定的促进作用。当反应温度上升到 100℃时 NO 的去除率开始明显上升,并在 200℃时达到 100%,同时,出口 NO₂ 的浓度却随温度的上升到 100℃以上而降到了 0。而在没有电晕放电时,仅靠反应器内的催化剂作用,NO 的还原反应要在 250℃以上才能进行,如图 2(b)中虚线表示。这表明电晕与催化结合显著降低了

NO 的催化还原温度,或者说催化剂促进了电晕法的还原 NO 作用。

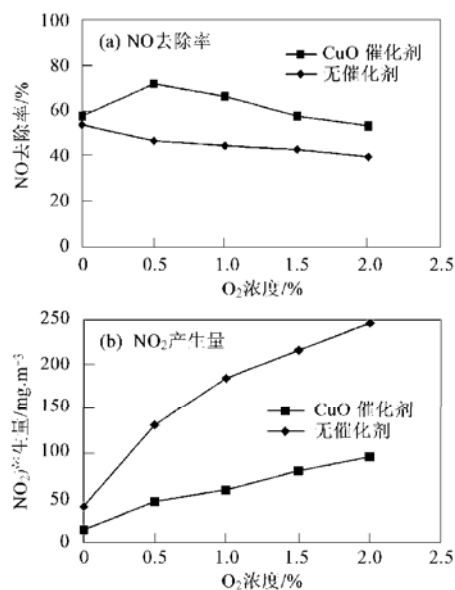


NO 进口浓度为 719 mg/m³; CO 为 1%; 脉冲电压 18kV

图 2 反应温度对 NO 去除和 NO₂ 产生的影响

Fig. 2 NO reduction and NO₂ yield as a function of reaction temperature

图 3 所示为气流中 O₂ 浓度对 NO 去除的影响, NO 的浓度为 719 mg/m³, CO 的浓度为 2%, 脉冲电



NO 进口浓度为 719 mg/m³; CO 为 2%; 脉冲电压为 18kV

图 3 氧气浓度对 NO 去除和 NO₂ 产生的影响

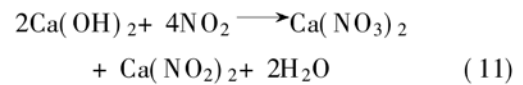
Fig. 3 Influence of O₂ concentration on NO removal and NO₂ yield

压为 18kV. 由图 3 可见, 在没有催化剂存在时, 随着氧气的浓度由 0% 提高到 2%, NO 的去除率由 50% 下降到 40%, 见图 3(a), 同时 NO₂ 的生成量快速地从 29 mg/m³ 上升到 173 mg/m³ 左右, 见图 3(b). 随着 O₂ 浓度的增加, NO₂ 的生成主要来自于 O₂ 离解产生的强氧化性 O 原子或 O₃ 分子与 NO 氧化反应 (反应 3 和 4). 在有催化剂存在时, 随着 O₂ 的浓度从 0 增加到 0.5%, NO 的去除率是上升的, 这个现象可能是由于在催化剂的作用下, 加入的少量 O₂ 促进了 CO 的氧化, 消耗了 O 原子, 进而导致 NO 去除率的提高. 但随着进一步提高气流中的 O₂ 的浓度, NO 的还原反应受到了影响, 导致 NO 去除率的下降, 但仍然高于没有催化剂存在的情况. 同时, 反应器出口的 NO₂ 浓度也得到了有效的抑制. 这说明即使在有氧气存在的情况下, CuO 催化剂也能很好地起作用.

2.2 脉冲电晕结合现场固体吸收法

图 4 比较了浓度为 1 050 mg/m³ 的 NO 在电晕反应器内没有和有 Ca(OH)₂ 吸收剂时的实验结果, 图 4(a) 为 NO 去除率与脉冲电压的关系, 图 4(b) 为反应器出口 NO₂ 的浓度与脉冲电压的关系. 从图 4(a) 可以看出 NO 的去除率随着施加在反应器的脉冲电压的增加而提高, 并且当反应器内有 Ca(OH)₂

吸收剂存在时, NO 的去除率比没有吸收剂时提高了近 40%. 从图 4(b) 中也可发现没有吸收剂时反应器出口 NO₂ 浓度约为 173 mg/m³ 左右, 而有 Ca(OH)₂ 吸收剂存在时出口 NO₂ 的浓度仅为 21 mg/m³ 左右. 采用离子分析仪 (DKK, IA-100) 对实验结束后反应器中的固体吸收剂的水溶液进行分析, 发现有硝酸根和亚硝酸根离子的存在. 这个结果表明反应器内 Ca(OH)₂ 吸收剂可能通过与 NO 的氧化产物 NO₂ 反应 (反应 11), 生成亚硝酸钙和硝酸钙, 从而促进了 NO 的去除.



在有氧气存在下, NO 的去除过程应有利于按照氧化反应 3 和 4 进行. 同时, N₂ 离解产生的 N 原子可以与 O₂ 反应生成 NO, 从而形成了与 NO 的还原反应 2 的竞争, 争夺 N 原子, 而 NO₂ 又可经反应 6 还原为 NO^[12]. 图 5 为氧气含量对 NO 去除的影响, 其中图 5(a) 和图 5(b) 给出了当气流中氧气浓度由 0 到 2% 变化时 NO 去除率和反应器出口 NO₂ 浓度的变化. NO 的浓度为 1 050 mg/m³, 脉冲电压为 18kV. 由图 5 可见, 当反应器内没有吸收剂时, 随着氧气浓度从 0 增加到 2%, NO 的去除率从 50% 下降到 35%, 同时 NO₂ 的产生量从 171 mg/m³ 提高到 317 mg/m³. Chen 等^[10] 也报道过 O₂ 的存在会降低

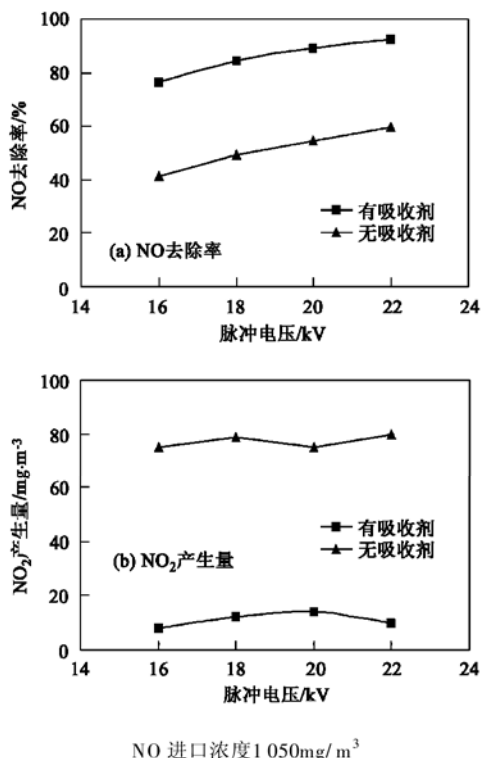
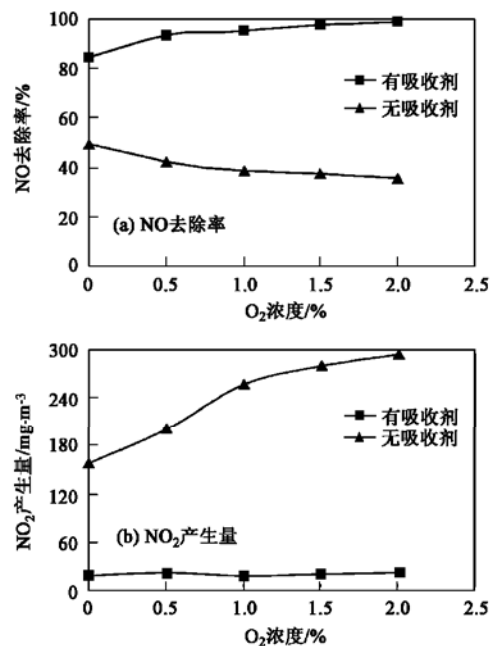


图 4 脉冲电压对 NO 去除和 NO₂ 产生量的影响

Fig. 4 Influence of pulse voltage on NO removal and NO₂ yield



NO 进口浓度 1 050 mg/m³, 脉冲电压为 18kV

图 5 氧气浓度对 NO 去除和 NO₂ 产生量的影响

Fig. 5 Influence of O₂ concentration on NO removal and NO₂ yield

NO 去除率的情况. 另一方面, 当反应器内有吸收剂存在时, NO 去除率却从 85% 提高到 99.5% 以上. 从出口的 NO₂ 浓度来看, 图 5(b), 与没有吸收剂时反应器出口 NO₂ 浓度相比, 随着氧浓度的增加而增加, 有吸收剂存在时出口 NO₂ 的浓度也在 21 mg/m³ 左右. 由此可以认为有吸收剂存在时, 通过对 NO₂ 的吸收去除, 促进了 NO 的氧化去除反应.

3 结论

(1) 非热等离子体结合催化剂方法, 反应器内的催化剂能有效地促进 NO 的还原反应; 脉冲电晕作用能有效地降低 NO 催化还原的反应温度. 当催化剂为 CuO, 脉冲电压为 18kV, 反应温度为 200 °C, 还原剂为 1% CO, NO 浓度为 719 mg/m³ 条件下, NO 的去除率达到 100%.

(2) 非热等离子体结合现场化学吸收的方法能大大地提高 NO 的去除率, 是 1 种在常温下实现从气流中净化氮氧化物的有效方法. 电晕反应器内 Ca(OH)₂ 吸收剂通过与 NO 的氧化产物 NO₂ 反应, 生成亚硝酸钙和硝酸钙, 从而促进了 NO 的去除. 气流中氧气的存在有利于 NO 的去除. 当反应器内有 Ca(OH)₂ 吸收剂存在及脉冲电压为 18kV, O₂ 浓度为 2% 时, NO 浓度为 1 050 mg/m³ 条件下, NO 的去除率达到了 100%.

参考文献:

- [1] Bradford M, Grover R, Paul P. Controlling NO_x emissions - part 2 [J]. Chemical Engineering Progress, 2002, **98** (4): 38 ~ 42.
- [2] Srivastava R K, Neuffer W, Grano D, *et al.* Controlling NO_x emission from industrial Sources [J]. Environmental Progress, 2005, **24**(2): 181~ 197.
- [3] Zhao G B, Janardhan Garikipati S V B, Hu X D, *et al.* Effective of oxygen on nonthermal plasma reactions of nitrogen oxides in nitrogen [J]. AIChE Journal, 2005, **51**(6): 1800~ 1812.
- [4] Dors M, Mizeraczyk J. NO_x removal from a flue gas in a corona discharge catalyst hybrid system [J]. Catalysis Today, 2004, **89**(1): 127~ 133.
- [5] Lee Y H, Chung J W, Choi Y R, *et al.* NO_x removal characteristics in plasma plus catalyst hybrid process [J]. Plasma Chemistry and Plasma processing, 2004, **24**(2): 137~ 154.
- [6] Chen Z, Mathur V K. Nonthermal plasma electrocatalytic reduction of nitrogen oxide [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2003, **42**(26): 6682~ 6687.
- [7] McLaren C R, Mathur V K. Nitrogen oxide decomposition by barrier discharge [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2000, **39**(8): 2779~ 2787.
- [8] Huang L W, Nakajyo K, Hari T, *et al.* Decomposition of carbon tetrachloride by a pulsed corona reactor incorporated with In situ absorption [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2001, **40**(23): 5481~ 5486.
- [9] Yamamoto T, Okubo M, Hayakawa K, *et al.* Towards ideal NO_x control technology using a plasma-chemical hybrid process [J]. IEEE Transaction on Industry Applications, 2001, **37** (5): 1492~ 1498.
- [10] Chen Z, Mathur V K. Nonthermal plasma for gaseous pollution control [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2002, **41**(9): 2082~ 2089.
- [11] Moo B C, Kushner M J, Rood M J. Gas-phase removal of NO from gas streams via dielectric barrier discharge [J]. Environmental Science & Technology, 1992, **26** (4): 777~ 781.
- [12] Gentile A C, Kushner M J. Reaction chemistry and optimization of plasma remediation of N_xO_y from gas streams [J]. Journal of Applied Physics, 1995, **78**(3): 2074~ 2085.
- [13] Penetrante B M, Hsiao M C, Merritt B T, *et al.* Comparison of electrical discharge techniques for nonthermal plasma processing of NO in N₂ [J]. IEEE Transactions on Plasma Science, 1995, **23**(4): 679~ 687.
- [14] Sathiamoorthy G, Kalyana S, Finney W C, *et al.* Chemical reaction kinetics and reactor modeling of NO_x removal in a pulsed streamer corona discharge reactor [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1999, **38**(5): 1844~ 1855.
- [15] Yang C L, Beltran M, Kravets Z, *et al.* Corona-induced chemical scrubber for the control of NO_x emissions [J]. Environmental Progress, 1998, **17**(3): 183~ 189.
- [16] Mizuno A, Shimizu K, Matsuoka T, *et al.* Reactive absorption of NO_x using wet discharge plasma reactor [J]. IEEE Transactions on Industrial Applications, 1995, **31**(6): 1463~ 1468.