

烟气条件对直流电晕自由基簇射 NO 氧化过程的影响

吴祖良¹, 高翔¹, 李明波², 张元赏¹, 吴祖成², 骆仲决¹, 倪明江¹, 岑可法¹

(1. 浙江大学能源洁净利用与环境教育部重点实验室, 杭州 310027; 2. 浙江大学环境科学与工程系, 杭州 310027)

摘要: 运用以湿空气为自由基源物质的直流电晕自由基簇射系统, 研究了烟气在反应器内的滞留时间、烟气流速和 NO 浓度对 NO 氧化过程的影响。结果表明: 烟气流速的增加会抑制电晕放电的发展, 而烟气中 NO 浓度的增加则使放电变得更加容易。NO 的氧化受烟气在反应器内滞留时间的影响较小, 而它受烟气流速的影响较大。在 2 W 的输入功率下, 当烟气在反应器内的滞留时间从 8.5 s 增加到 34.2 s 时, NO 的氧化率只从 54.5 % 提高到 57.6 %。而在 1.7 W·h/m³ 的能量密度下, 当烟气流速从 1.4 cm/s 增加到 6.3 cm/s 时, NO 的氧化率从 60.0 % 减少到 38.6 %, 能量利用率也从 20.8 g/(kW·h) 下降到了 13.3 g/(kW·h)。在湿空气流量一定的情况下, NO 初始浓度存在一个最佳值, 本实验中最佳的 NO 浓度为 100 × 10⁻⁶ 左右。

关键词: 电晕; 自由基; NO; 氧化; 影响; 烟气

中图分类号: X511, TQ534.9 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2005)03-0007-05

Effect of Flue Gas Conditions on NO Oxidation Process by DC Corona Radical Shower

WU Zu-liang¹, GAO Xiang¹, LI Ming-bo², ZHANG Yuan-shang¹, WU Zu-cheng², LUO Zhong-yang¹, NI Ming-jiang¹, CEN Ke-fa¹

(1. Clean Energy and Environment Engineering Key Lab of Ministry of Education, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China;

2. Department of Environmental Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: Using an air H₂O DC corona radical shower system, the influences of reside time of flue gas in the reactor, velocity of flue gas and NO concentration on NO oxidation process were studied. The results show that the increasing velocity of flue gas can restrain corona development and the increasing NO concentration can make discharge more easy. The reside time of flue gas in the reactor has less effect on the NO oxidation. The NO oxidation rate increased only from 54.5 % to 57.6 % at 2 W input power when the reside time of flue gas in the reactor increased from 8.5 s to 34.2 s. However, the velocity of flue gas has important effect on the NO oxidation. At 1.7 W·h/m³ energy density, when the velocity of flue gas increased from 1.4 cm/s to 6.3 cm/s, the NO oxidation rate dropped from 60.0 % to 38.6 % and the energy yield also falled from 20.8 g/(kW·h) to 13.3 g/(kW·h). Under the certain flux of humid air, NO initial concentration has a best value, which was about 100 × 10⁻⁶ in this experiment.

Key words: corona; radical; NO; oxidation; effect; flue gas

直流电晕自由基簇射 NO_x 脱除技术是非热平衡等离子体烟气治理技术中广泛使用的方法之一^[1-3]。它利用直流高压作用于喷嘴结构的电极上, 使喷嘴和极板之间产生极高的不均匀电场, 从而导致电晕放电的发生。此时自由基源物质从喷嘴中喷出后在电晕区被迅速分解, 产生了大量的活性粒子与 NO_x 发生反应, 最终完成对 NO_x 的脱除。通常, 自由基源物质一般使用氨气、碳氢化合物、水蒸气和氧气等气态物质。但是碳氢化合物由于在放电过程中易转化成其它污染物, 基本上不予采用。所以目前使用较多的是氨气、水蒸气和氧气。Toshikazu 等人^[4,5]使用氨气和氩气的混合气作为电极气进行 NO_x 的脱除, 但是由于反应过程中氨气的泄漏以及未完全反应氨气的排出, 可能对环境造成二次污染。鉴于此, 高翔等人^[6-8]提出用湿氧气作为电极气, 取得了较好的 NO_x 脱除效果。但是考虑到氧气的费

用较高且使用过程并不安全, 所以此方法不具有大规模应用的前景。因此笔者提出了利用廉价易得的湿空气作为电极气的方法进行 NO_x 的脱除。

在直流电晕自由基簇射 NO 氧化过程中, 烟气条件的变化对电晕放电特性以及 NO 的氧化效果都会产生重要的影响。对于温度、湿度的影响, 林赫等人已经开展了较为深入的研究^[6-8], 所以本文中 will 重点研究烟气在反应器内滞留时间、烟气流速和污染物初始浓度这 3 个对实际应用产生重要影响的参数。

收稿日期: 2004-06-23; 修订日期: 2004-08-13

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2002AA529180); 教育部博士点基金资助项目(20020335061); 国家自然科学基金资助项目(50176045)

作者简介: 吴祖良(1978~), 男, 博士研究生, 从事能源清洁利用、烟气等离子体治理技术的研究。

1 实验装置和方法

本实验使用的电源为高压直流除尘电源,最高电压可达 10^5 V.为了便于在实验中观察电晕放电现象,反应器的材料为有机玻璃.其内部尺寸($L \times W \times H$)为 $1\,000\text{ mm} \times 120\text{ mm} \times 100\text{ mm}$.在反应器内部上下面各粘一块 $980\text{ mm} \times 110\text{ mm}$ 的不锈钢板接地,作为负极板.放电电极有效放电部分长度为 120 mm ,其上均匀布置 7 对针形不锈钢喷嘴,喷嘴外径为 3 mm .在实验中,放电电极放在反应器中央,喷嘴垂直于极板,接正极性高压电源.喷嘴的长度为 5 mm ,电极主管的直径为 8 mm ,所以实际的放电气隙(即极间距)为 41 mm .为了使气流均匀通过反应器,在反应器的进出口处各有一块布风板.为了研究在烟气流速不变的条件下滞留时间变化的影响,在反应器侧面正中央开了一排间距为 100 mm 的电极孔,反应器结构如图 1 所示.

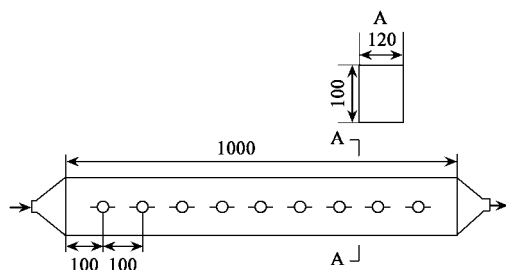


图 1 反应器结构示意图

Fig.1 The geometric schematic diagram of reactor

本实验采用的实验系统如图 2 所示.模拟烟气由空气(流量为 Q_1)和 $\text{N}_2 + \text{NO}$ 配气(NO 浓度为 4×10^{-3} ,流量为 Q_3)混合而成.空气流量和 $\text{N}_2 + \text{NO}$ 配气流量根据实验时模拟烟气流量以及 NO 的初始浓度调节.为了混合均匀,空气和 $\text{N}_2 + \text{NO}$ 配气在进入反应器前先经过 2 级混合瓶.电极气(流量为 Q_2)使用空气和水蒸气的混合气.空气由气瓶直接供应,根据实验要求调节流量.电极气在通入电极之前需经过恒温加湿器加湿,湿度由电子湿度计测定.从反应器出来的烟气,用 Testo 公司生产的 Testo t350 XL 型烟气分析仪在线测量 NO_x 浓度.实验过程中,先根据实验设计工况,通入相应的 Q_1 和 Q_2 .再根据实验要求的 NO 初始浓度,调节 Q_3 的大小,直至烟气分析仪显示固定的 NO 初始浓度.之后打开高压电源,在线记录相应的 NO 和 NO_2 浓度值.为了防止造成二次污染,处理后的尾部烟气用 25 %

的 NaOH 溶液吸收.实验在室温常压下进行.

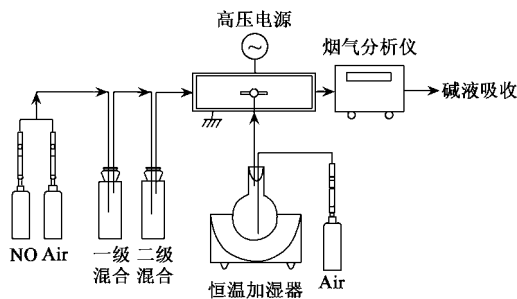


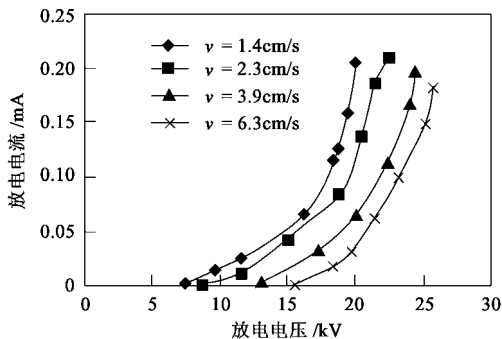
图 2 实验系统示意图

Fig.2 The schematic diagram of experimental set-up

2 实验结果与分析

2.1 电晕放电特性

图 3 是不同烟气流速下的放电特性图.从图 3 可知,随着烟气流速的增加,起晕电压和击穿电压都有所增加.相同电压下,当烟气流速增加时,放电电流有所减少.根据针板式的电晕放电原理^[9],起晕电压和击穿电压由 p 、 D 、 R 决定(p 为气体压强, D 为两极间距, R 为针尖半径,在喷嘴结构的电极中就是喷嘴半径).在实验过程中,反应器和电极线性结构不变,气体的压力基本维持一定,所以从 p 、 D 、 R 角度出发无法对实验现象做出解释.本文认为有其它可能的原因:电晕放电的电流主要是由正负电荷在阴阳极之间的运动形成,而气流的增加使电荷在放电气隙间的空间扩散加快,甚至沿气流方向吹散.在这里,主要把电流的减少归结为放电空间正离子的影响.因为在放电间隙电子的运动的速度远远大于气流的速度,反应通道中气体流速的改变对它影响几乎可以忽略.但是对于质量大的正离子来说,



烟气: $[\text{NO}] = 45 \times 10^{-6}$, $t = 25^\circ\text{C}$, $\text{RH} = 70\%$
电极通气: $Q_2 = 0.3\text{ m}^3/\text{h}$, $t = 25^\circ\text{C}$, $\text{RH} = 95\%$

图 3 不同烟气流速下的放电特性

Fig.3 The discharging characteristics under different velocity of flue gas

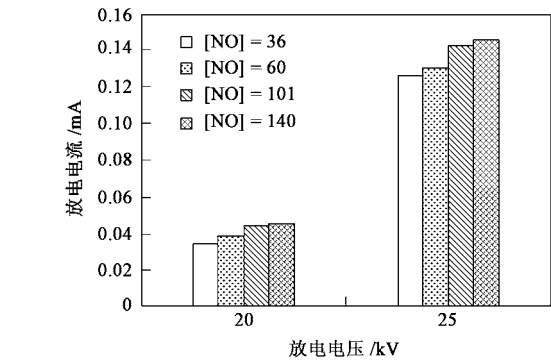
它本身的运动速度较慢,通道中流速的增加可能使部分正离子离开电晕区域,这就使它轰击负极板产生次级电子的概率降低,从而抑制放电发展.

在 NO 浓度变化对电晕放电特性影响的实验中,NO 的初始浓度分别是 36×10^{-6} 、 60×10^{-6} 、 101×10^{-6} 和 140×10^{-6} .表 1 是不同 NO 初始浓度下的 V-I 特性值.从表 1 可以看出,随着浓度的升高,起晕和击穿电压都略有减少.同时从图 4 可以看出,在相同的电压下,电流有一定的增加.气体放电特性受气体成分变化的影响较大,在其他条件不变的情况下,通常电离电位越小的气体,它的起晕和击穿电压就越小,放电也就更加容易^[10].在本实验模拟烟气中,NO 电离电位最小,所以 NO 浓度的增加将减小烟气的起晕和击穿电压,且促进放电的发展.但是由于 NO 的浓度相对于 N₂ 和 O₂ 而言只占很小的一部分,所以对整个放电的影响并不是很大.

表 1 不同 NO 初始浓度下的 V-I 特性值¹⁾

NO 初始浓度/ $\times 10^{-6}$	起晕电压/kV	击穿电压/kV
36	15.8	24.6
60	15.5	24.0
101	15.1	23.4
140	15.0	23.4

1) 烟气: $Q_1 = 0.96 \text{ m}^3/\text{h}$, $t = 15^\circ\text{C}$, RH = 70%; 电极通气: $Q_2 = 0.16 \text{ m}^3/\text{h}$, $t = 15^\circ\text{C}$, RH = 90%



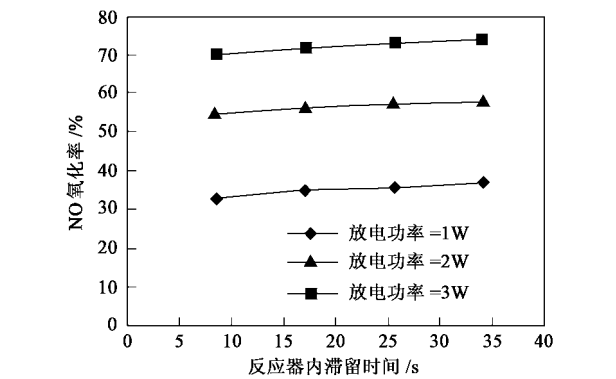
烟气: $Q_1 = 0.96 \text{ m}^3/\text{h}$, $t = 15^\circ\text{C}$, RH = 70%
电极通气: $Q_2 = 0.16 \text{ m}^3/\text{h}$, $t = 15^\circ\text{C}$, RH = 90%

图 4 不同 NO 初始浓度下的 V-I 特性
Fig. 4 V-I characteristics under different NO initial concentration

2.2 NO 的氧化

烟气在反应器内的停留时间是指烟气流经电极到反应器出口所需的时间.在烟气流速不变的前提下,改变电极的放置位置势必改变烟气在反应器内

的停留时间.本实验中,在总流量为 $1.012 \text{ m}^3/\text{h}$ 时,电极分别放在 2 号、4 号、6 号和 8 号位,相应的停留时间为 34.2 s、25.6 s、17.1 s 和 8.5 s.从图 5 可知,随着烟气在反应器内停留时间的延长,NO 的氧化率略有增加.当放电功率为 2 W 时,NO 的氧化率从 54.5% 增加到了 57.6%.所以在 NO 氧化过程中,单纯的改变烟气在反应器内的停留时间对 NO 的脱除并没有很大的益处.



烟气: $Q_1 = 0.7 \text{ m}^3/\text{h}$, $[\text{NO}] = 45 \times 10^{-6}$, $t = 25^\circ\text{C}$, RH = 70%

电极通气: $Q_2 = 0.3 \text{ m}^3/\text{h}$, $t = 25^\circ\text{C}$, RH = 95%

图 5 烟气在反应器内的停留时间对 NO 氧化的影响
Fig. 5 NO oxidation efficiency under different reside time in the reactor

图 6 是不同烟气流速下能量密度与 NO 氧化率的关系.这里的能量密度定义为单位气体体积中所注入的能量的大小.从图 6 可知随着烟气流速的增加,反应中最大能量密度明显减少,从 $6.8 \text{ W}\cdot\text{h}/\text{m}^3$ 下降到 $1.7 \text{ W}\cdot\text{h}/\text{m}^3$.从而 NO 的最高氧化率也相应减少,从 100% 逐渐减少到 38.6% 左右.另外从图 6 又可知,在相同的能量密度下,随着烟气流速的增加,NO 氧化效率和能量利用率呈逐渐减少的趋势.当能量密度为 $1.7 \text{ W}\cdot\text{h}/\text{m}^3$ 时,随着烟气流速的增加,NO 的氧化率从 60% 减少到 38.6%.由此可见烟气流速的变化对 NO 的氧化过程有重要的影响.

在电晕处理过程中,反应主要可划分为 2 个阶段^[11]:一是自由基反应阶段,自由基反应是相当迅速的反应过程,只需几个微秒甚至更短的时间内就可以反应完全,其有效作用区域是喷嘴口附近的电晕区;二是热化学反应阶段,其反应较慢,往往需要几秒甚至更长的时间,其有效作用区域从喷嘴电极到反应器出口这段距离;而就 NO 的氧化而言,主要依靠 NO 同电晕放电产生的 O、O₃ 和 H₂O₂ 等自由基的反应,对 NO 氧化起决定性作用的是烟气喷嘴附

近的电晕区域内的滞留时间.对于图 5,实验中电极和反应器线性结构不变,所以电晕区域的大小也是不变的.同时烟气流速保持一定,以致烟气在电晕区域的滞留时间也不变.所以单改变电极放置位置(即烟气在反应器内的滞留时间)对 NO 的氧化影响不大.而对于图 6,随着烟气流速的变化,烟气在反应器内的滞留时间和在电晕区域的滞留时间都发生了变化.但由上面的分析可知,在这里 NO 氧化效率的明显减少显然是由烟气在电晕区内滞留时间的减少而引起的.

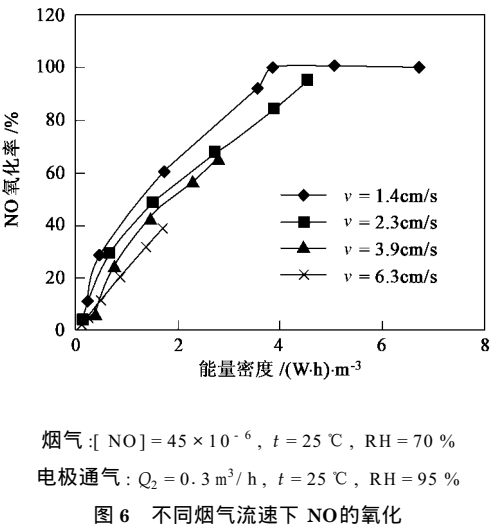


Fig. 6 NO oxidation under different velocity of flue gas

2.3 能量利用率

图 7 是不同烟气流速下能量利用率与能量密度的关系.这里的能量利用率的定义为单位能量输入脱除 NO 的质量数,单位为 $\text{g}/(\text{kW}\cdot\text{h})$.从图 7 可知,随着能量密度的增加,NO 的能量利用率先增加而后减少.刚开始时,随着注入能量的增加,电晕放电产生的活性粒子增加,NO 与活性粒子的碰撞概率也随之增加.但当能量注入继续增加时,放电明显增强,流光电晕产生,可能引起电极气中少量 N_2 的分解,浪费了一定的能量,所以能量利用率有所下降^[12].另外从图 7 可知,在相同的能量密度下,随着烟气流速的增加,能量利用率呈逐渐减少的趋势.当能量密度为 $1.7\text{ W}\cdot\text{h}/\text{m}^3$ 时,NO 脱除的能量利用率从 $20.8\text{ g}/(\text{kW}\cdot\text{h})$ 下降到了 $13.3\text{ g}/(\text{kW}\cdot\text{h})$.这里能量利用率的下降也可归结于烟气在电晕区内滞留时间的减少.

在 NO 浓度变化对能量利用率的影响实验中,NO 的初始浓度分别是 36×10^{-6} 、 60×10^{-6} 、 $101 \times$

10^{-6} 和 140×10^{-6} .图 8 是不同 NO 初始浓度下的能量利用率情况.从图 8 可知,随着浓度的增加,能量利用率有一定的增加.但是当浓度进一步增加时,能量利用率又有降低的趋势.在电极气(湿空气)流量以及能量注入一定的情况下,放电产生的活性粒子是一定的,其所能氧化的 NO 数量也是一定的,所以必定存在一个 NO 浓度可以最大限度的利用放电产生的活性粒子.从图 8 可知,本实验条件下,当 NO 浓度为 100×10^{-6} 左右时,能够取得最佳的能量利用率.显然,对于 NO 的氧化率来说,随着浓度的增加它势必减少.所以在实际应用过程中,应该综合考虑 NO 的氧化率以及能量利用率这 2 个因素,选择适当的浓度,以期在较高的氧化率下同时取得较高的能量利用率.

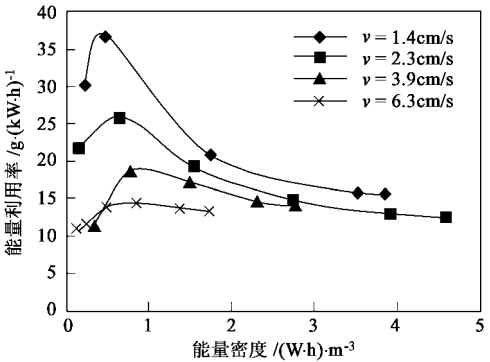


Fig. 7 Energy yield of NO oxidation under different velocity of flue gas

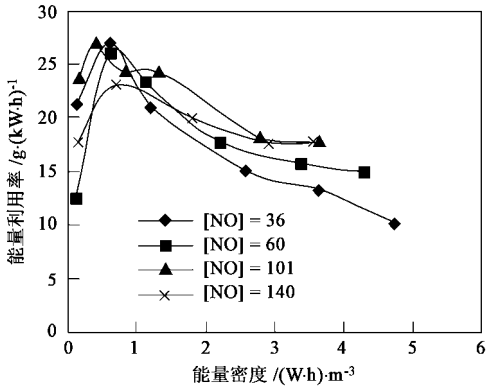


Fig. 8 Energy yield under different NO initial concentration

3 结 论

(1) 烟气流速的增加会抑制电晕放电的发展,使放电愈加困难;而随着烟气中 NO 浓度的增加,起晕和击穿电压都有所降低,放电变得更加容易.

(2) 烟气在反应器内的滞留时间变化对 NO 的氧化影响不大.随着滞留时间的增加,NO 的氧化效率只是略有提高;同时随着流速的增加,NO 氧化效率呈逐渐减少的趋势,这主要归结于烟气在电晕区域滞留时间的减少.

(3) 在流光电晕产生前,随着能量密度的增加能量利用率随之升高,而之后又呈下降趋势;随着烟气流速的增加,NO 氧化效率和能量利用率呈逐渐减少的趋势;在湿空气流量一定的情况下,NO 浓度存在一个最佳值使能量利用率达到最大.

参考文献:

[1] Chang J S. Recently development of plasma pollution control technology: a critical review[J]. Science and Technology of Advanced Materials, 2001, 2(3 ~ 4): 571 ~ 576.

[2] Chang J S. Next generation integrated electrostatic gas cleaning systems[J]. Journal of Electrostatics, 2003, 57: 273 ~ 291.

[3] Yan K P, Yamamoto T, Kanazawa S, *et al.* NO removal

characteristics of a corona radical shower system under DC and AC/DC superimposed operation[J]. IEEE Transaction on Industry Applications, 2001, 37(5): 1449 ~ 1504.

[4] Ohkubo T, Kanazawa S, *et al.* NO_x Removal by a Pipe with Nozzle plate Electrode Corona Discharge System[J]. IEEE Trans. Ind. Appl., 1994, 30(4): 856 ~ 861.

[5] Ohkubo T, Kanazawa S, *et al.* Time dependence of NO_x removal rate by a corona radical shower system[J]. IEEE Trans. Ind. Appl., 1996, 32(5): 1058 ~ 1062.

[6] 林赫, 高翔, 等. 烟气湿度对自由基簇射脱除烟气中的 NO_x 的影响[J]. 动力工程, 2003, 23(3): 2444 ~ 2448.

[7] Lin H, Gao X, Luo Z Y, Cen K F, *et al.* Removal of NO_x from wet flue gas by corona discharge[J]. Fuel, 2004, 83(9): 1251 ~ 1255.

[8] 林赫, 高翔, 等. 直流电晕自由基簇射脱除烟气中的 NO_x[J]. 中国电机工程学报, 2002, 22(8): 150 ~ 155.

[9] 徐学基. 气体放电物理[M]. 上海: 复旦大学出版社, 1996. 243 ~ 248.

[10] 徐学基. 气体放电物理[M]. 上海: 复旦大学出版社, 1996. 108.

[11] Kim H H, Prieo G, *et al.* Performance evaluation of discharge plasma process for gaseous pollutant removal[J]. Journal of Electrostatics, 2002, 55: 25 ~ 41.

[12] Gallimberti I. Impulse corona simulation for flue gas treatment[J]. Pure and Appl. Chem., 1988, 60(5): 663 ~ 674.