

学校编码：10384

密级_____

学号：33120141151715

廈門大學

硕士学位论文

低温等离子体与传统脱硝工艺联用去除柴油
机尾气中氮氧化物的研究

Study on the Removal of Nitrogen Oxide from Diesel Engine
Exhaust by Non-thermal Plasma Facilitated with
Conventional Denitrification Process

孙士强

指导教师：罗津晶 副教授

专业名称：环境工程

论文提交日期：2017年5月

论文答辩时间：2017年5月

2017年5月

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

目录

摘要.....	I
英文摘要	III
第 1 章 绪论	1
1.1 课题研究背景	1
1.2 柴油机尾气脱硝技术研究进展	4
1.2.1 机内控制技术.....	4
1.2.2 机外控制技术.....	4
1.3 等离子体简介及应用	9
1.3.1 等离子体概念及分类.....	9
1.3.2 等离子体的产生方法.....	9
1.3.3 低温等离子体去除气体污染物的机理.....	11
1.3.4 等离子体去除 NO _x 的研究进展.....	11
1.4 研究目的和内容	13
1.5 本章小结	16
第 2 章 材料与方 法	17
2.1 实验系统	17
2.1.1 气体配置单元.....	17
2.1.2 等离子体反应单元.....	18
2.1.3 选择性催化还原单元.....	19
2.1.4 活性炭吸附单元.....	19
2.1.5 检测单元.....	19
2.2 实验仪器	20
2.3 实验方法	20
2.3.1 NO _x 脱除实验.....	20
2.3.2 O ₃ 浓度测定.....	21
2.3.3 活性炭表面特征分析.....	21
2.4 评价指标	21

2.5 本章小结	22
第 3 章 低温等离子体脱硝系统去除 NO_x 的研究	23
3.1 气体直接电离法	23
3.1.1 N ₂ /NO 氛围	24
3.1.2 N ₂ /O ₂ /NO 氛围	26
3.1.3 N ₂ /H ₂ O/NO 氛围	27
3.1.4 N ₂ /O ₂ /H ₂ O/NO 氛围	29
3.1.5 N ₂ /O ₂ /CO ₂ /NO 氛围	31
3.1.6 N ₂ /O ₂ /SO ₂ /NO 氛围	32
3.2 活性组分注射法	34
3.2.1 注射流量对 NO _x 转化的影响	34
3.2.2 放电电压对 NO _x 转化的影响	36
3.2.3 SO ₂ 对 NO 氧化的影响	39
3.3 本章小结	40
第 4 章 低温等离子体技术-选择性催化还原联合脱硝系统去除 NO_x 的研究	42
4.1 MnO ₂ -CuO/Al ₂ O ₃ 催化剂的 SCR 实验	42
4.2 MnO ₂ -CuO/Al ₂ O ₃ 催化剂的 NTP-SCR 实验	45
4.3 V ₂ O ₅ -WO ₃ /TiO ₂ 催化剂的 SCR 实验	46
4.4 V ₂ O ₅ -WO ₃ /TiO ₂ 催化剂的 NTP-SCR 实验	48
4.5 本章小结	50
第 5 章 低温等离子体技术-活性炭吸附联合脱硝系统去除 NO_x 的研究	52
5.1 活性炭对 NO _x 的吸附效果	52
5.1.1 常温下活性炭对 NO _x 的吸附效果	52
5.1.2 高温下活性炭对 NO _x 的吸附效果	54
5.2 两段式 NTP-AC 系统对 NO _x 的去除效果	55
5.2.1 两段式 NTP-AC 系统中 NO _x 的变化过程	56

5.2.2 O ₂ 对两段式 NTP-AC 系统去除 NO _x 的影响	58
5.3 注射法 NTP-AC 系统对 NO _x 的去除效果	60
5.4 本章小结	62
第 6 章 结论与展望	63
6.1 结论	63
6.2 不足	64
6.3 改进与展望	65
参考文献	66
研究生期间发表成果	74
致谢.....	75

CONTENT

Abstract in Chinese.....	I
Abstract in English	III
Chapter 1 Preface	1
1.1 Research background	1
1.2 Research progress of diesel engine exhaust denitrification technology	4
1.2.1 In machine treatment system	4
1.2.2 After treatment system	4
1.3 Introduction and application of plasma.....	9
1.3.1 Concept and classification of plasma.....	9
1.3.2 The method of generating plasma.....	9
1.3.3 The mechanism of non-thermal plasma removing gas pollutants	11
1.3.4 The research progress of non-thermal plasma removing NO _x	11
1.4 Research purpose and content	13
1.5 Summary.....	16
Chapter 2 Research material and method.....	17
2.1 Experiment system.....	17
2.1.1 Gas configuration unit.....	17
2.1.2 Plasma reaction unit.....	18
2.1.3 Selective catalytic reduction unit.....	19
2.1.4 Activated carbon adsorption unit	19
2.1.5 Detection unit.....	19
2.2 Experiment instrument	20
2.3 Experiment method	20
2.3.1 NO _x desorption experiment.....	20
2.3.2 O ₃ concentration measurement	21
2.3.3 Surface characterization of activated carbon	21

2.4 Evaluation index.....	21
2.5 Summary.....	22
Chapter 3 Study on the removal of NO_x by NTP denitrification system	
.....	23
3.1 Direct NTP denitrification system	23
3.1.1 N ₂ /NO composition.....	24
3.1.2 N ₂ /O ₂ /NO composition	26
3.1.3 N ₂ /H ₂ O/NO composition	27
3.1.4 N ₂ /O ₂ /H ₂ O/NO composition	29
3.1.5 N ₂ /O ₂ /CO ₂ /NO composition	31
3.1.6 N ₂ /O ₂ /SO ₂ /NO composition.....	32
3.2 Indirect NTP denitrification system	34
3.2.1 Effect of injection flowrate on NO _x conversion.....	34
3.2.2 Effect of discharge voltage on NO _x conversion.....	36
3.2.3 Effect of SO ₂ on NO oxidation	39
3.3 Summary.....	40
Chapter 4 Study on the removal of NO_x by NTP-SCR denitrification	
system	42
4.1 SCR experiment of MnO ₂ -CuO/Al ₂ O ₃ catalyst	42
4.2 NTP-SCR experiment of MnO ₂ -CuO/Al ₂ O ₃ catalyst	45
4.3 SCR experiment of V ₂ O ₅ -WO ₃ /TiO ₂ catalyst.....	46
4.4 NTP-SCR experiment of V ₂ O ₅ -WO ₃ /TiO ₂ catalyst	48
4.5 Summary	50
Chapter 5 Study on the removal of NO_x by NTP-AC denitrification	
system	52
5.1 NO_x adsorption by activated carbon	52
5.1.1 NO _x adsorption by activated carbon at room temperature.....	52
5.1.2 NO _x adsorption by activated carbon at high temperature	54

5.2 NO_x removal by two-step NTP-AC system	55
5.2.1 NO _x reaction process of two-step NTP-AC system.....	56
5.2.2 Effect of O ₂ on NO _x removal of two-step NTP-AC system	58
5.3 NO_x removal by injection NTP-AC system	60
5.4 Summary	62
Chapter 6 Conclusion and outlook	63
6.1 Conclusion	63
6.2 Disadvantages	64
6.3 Future work and suggestions	65
References	66
Published paper	74
Acknowledgements	75

摘要

氮氧化物 (NO_x) 是重要的大气污染物之一, 有 N_2O 、 NO 、 N_2O_3 、 NO_2 、 N_2O_5 等多种形态, 柴油机尾气中的 NO_x 主要以 NO 和 NO_2 的形态存在。大气中的 NO_x 主要来源于燃煤电厂、水泥行业和内燃机的废气排放, 会造成光化学烟雾、酸雨等大气污染现象, 刺激人的眼、鼻、喉、肺, 危害人类健康。作为内燃机中的主要机型, 柴油发动机广泛应用于发电机组、工农业机械和交通运输等领域, 产生的废气是大气中 NO_x 的重要来源之一。目前用于降低柴油机尾气中 NO_x 含量的技术主要是燃油高压喷射、增压中冷、废气再循环等机内控制技术, 对 NO_x 的脱除效果有限。机外控制技术主要包括选择性催化还原、 NO_x 存储还原技术等, 但也各有其应用局限性。低温等离子体技术是一种新兴的气态污染物控制技术, 能够同时去除多种污染物, 因此在大气污染治理领域备受瞩目。本文探讨了新兴的低温等离子体技术单独处理 NO_x 的应用方式和处理效果, 并将低温等离子体技术分别与传统的选择性催化还原技术、活性炭吸附技术相结合, 突破这两种传统工艺在 NO_x 脱除方面的局限, 实现更好的脱硝效果。

研究表明, 单独使用低温等离子体技术处理 NO_x 时, 气体直接电离法在无氧条件下能够实现 90% 以上的脱硝效率, 而活性组分注射法只能将 NO 氧化为高价态氮氧化物, 无法实现 NO_x 的脱除。使用气体直接电离法时, 混合气体中的所有气体组分都参与等离子体反应, O_2 和 H_2O 会抑制 NO 还原为 N_2 , 促进其氧化为 NO_2 , 降低 NO_x 去除率; CO_2 和 SO_2 是电负性气体, 会减弱介质阻挡放电电流, 降低活性粒子产量, 不利于 NO 的转化和 NO_x 的脱除; 实验中所用电源为交流电源, 提高放电电压可以延长有效放电时间, 增加高能电子的数量, 有利于促进各项反应的发生, 但在不同气体组分下对 NO_x 转化的影响也不同。活性组分注射法是将 O_2 经等离子体反应产生的 O_3 注射到混合气体中, O_3 能将 NO 氧化为 NO_2 , 过量时还会产生更高价态的氮氧化物。放电电压直接影响 O_3 生成量, 放电电压增大, 反应器内温度升高, 使 O_3 分解速率加快, O_3 浓度降低, NO 转化率也随之降低; 改变注射流量能灵活的控制 NO 的氧化程度, 方便调节 NO_x 中 NO 和 NO_2 的比例; 增大混合气体中 SO_2 的浓度会降低 NO 的转化率, 因为 O_3 也能将 SO_2 氧化, 虽然 O_3 与 SO_2 的反应速率低于与 NO 的反应速率。

将低温等离子体技术与选择性催化还原结合可以显著提高低温工况时的

NO_x 去除率，随着 NO_x 中 NO₂ 含量的增大，NO_x 去除率逐渐提高，这种促进作用在低温下比较明显，随着温度的上升，促进作用逐渐减弱。使用 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 催化剂时，在 200~250°C，NO_x 去除率最高可提升 70%左右。将低温等离子体技术与活性炭吸附结合可以显著提高高温时的 NO_x 去除率，140°C时，在活性炭吸附前添加等离子体反应器将 NO 氧化为 NO₂，NO_x 去除率可以由 3.14%提升至 58.30%。NO 和 NO₂ 分别以 -C(NO₂)和 -C(NO₃)的形态吸附在活性炭表面，-C(NO₂) 受热易分解，而 -C(NO₃)相对稳定，因此活性炭对 NO₂ 的吸附能力更好。

关键词：低温等离子体；选择性催化还原；活性炭吸附；氮氧化物

ABSTRACT

Nitrogen oxides (NO_x) is one of the most important air pollutants, including N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 , N_2O_5 and so on, almost 98% of the NO_x exist in the form of NO and NO_2 . NO_x mainly resource from coal-fired power plants, cement industry and internal combustion engine emissions, which may cause photochemical smoke, acid rain and other air pollution phenomenon, to stimulate people's eyes, nose, throat, lung, endangering human health. As a commonly used internal combustion engine, diesel engines are widely used for generating units, industrial and agricultural machinery, transportation and other fields, and the exhaust gas is an important source of atmospheric NO_x . At present, although several techniques are applied to reduce the NO_x emission from combustion simultaneously, such as high pressure fuel injection, pressurized cold, exhaust gas recirculation, after treatment system is still necessary to meet the increasing emission standards. The after treatment system for diesel engines mainly includes selective catalytic reduction and NO_x storage reduction technology, however, both the two process have their application limitations. Non-thermal plasma technology is a new gaseous pollutant control technology, which can simultaneously remove a variety of pollutants, attracting a great attention in the field of air pollution control. In this paper, the application and treatment of deNO_x by non-thermal plasma technology were discussed. Besides, non-thermal plasma technology was combined with traditional selective catalytic reduction and activated carbon adsorption process to break through their limitations on the NO_x removal and achieve higher denitrification efficiency.

The results show that the direct ionization method can achieve more than 90% denitrification efficiency under anaerobic condition when the NO_x is treated by non-thermal plasma technology alone, while the active component injection method can only oxidize NO into high valence nitrogen oxides, instead of reducing the NO_x . When using the gas direct ionization method, all the gas components in the mixed gas are involved in the plasma reaction, O_2 and H_2O will inhibit the reduction of NO to N_2 and promote the oxidation reaction, reduce NO_x removal rate; CO_2 and SO_2 are

electronegative gas, which will reduce the number of high-energy electrons and decrease the amount of active particles generated, inhibiting the transformation of NO and NO_x removal; discharge voltage directly determines the number of high-energy electrons in the reactor, high discharge voltage is conducive to the promotion of the reactions, which have different effects on NO_x conversion under different gas components. When the active component injection method is used, O₃ produced by O₂ is injected into the mixed gas to oxidize NO. O₃ can oxidize NO into NO₂ and high valence nitrogen oxides when it is excessive. The discharge voltage directly affects the amount of O₃ generated, the discharge voltage increases, the reactor temperature increases, so that the O₃ decomposition rate is accelerated and O₃ concentration decreased, reducing the NO conversion. The amount of NO oxidation can be controlled by changing the injection flow, which will help to adjust the ratio of NO and NO₂ in the mixed gas. Increase the concentration of SO₂ in the mixed gas will reduce the NO conversion rate, because O₃ can also oxidize SO₂, although the reaction rate of O₃ reacting with SO₂ is lower than the reaction rate with NO.

Non-thermal plasma technology combined with selective catalytic reduction can significantly improve the NO_x removal rate at low temperature. When using V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalyst, the removal rate of NO_x can be increased above 70% between 200°C and 250°C. With the increase of NO₂ content in NO_x, the removal rate of NO_x is gradually increased. This promoting effect is obvious at low temperature. With the increase of temperature, the promoting effect is gradually weakened. Combining non-thermal plasma technology with activated carbon adsorption can significantly improve the NO_x removal rate at high temperature. At 140°C, the addition of plasma reactor before activated carbon adsorption can increase the NO_x removal rate from 3.14% to 58.30%. NO and NO₂ are adsorbed on the surface of activated carbon in the form of -C(NO₂) and -C(NO₃). -C(NO₂) is easily decomposed by heat, while -C(NO₃) is relatively stable, so the adsorption capacity of NO₂ is better.

Keywords: Non-thermal plasma; Selective catalytic reduction; Activated carbon adsorption; Nitrogen oxides

第1章 绪论

1.1 课题研究背景

氮氧化物 (NO_x) 是多种氮氧化合物的统称, 包括 N_2O 、 NO 、 NO_2 、 N_2O_3 、 N_2O_5 等^[1], 是一种重要的大气污染物。柴油机排放的尾气中, NO_x 主要以 NO 和 NO_2 的形式存在, 其中 NO 约占总含量的 90-95%, 其余为 NO_2 ^[2-4]。自 21 世纪以来, 随着经济的迅速发展, 我国已经成长为全球第二大经济体, 同时能源消耗也快速增长, 直接导致了 NO_x 排放的增加。排放到大气中的 NO_x 会发生一系列复杂的化学反应, 引发光化学烟雾、对流层臭氧浓度增加和酸雨等环境污染现象, 对人类健康产生严重危害。为此, 国家一直致力于 NO_x 减排事业。

2013 年国务院发布《关于印发大气污染防治行动计划的通知》, 俗称大气十条, 其中明确提到, 要进一步整治重点行业的环保改造项目, 建设脱硫脱硝和除尘等相关配套设施, 加强柴油机(车)排放净化, 京津冀、长三角、珠三角区域等“三区十群”的火电、钢铁、水泥、化工等行业要执行大气污染物特别排放限值^[5]。在国家的“十二五”规划中, 继二氧化硫之后, NO_x 也成为了新的约束性指标, 到 2015 年, 重点行业和重点地区的 NO_x 排放总量要比 2010 年降低 10%^[6]。虽然在国家政策和法规的推动之下, 近几年来我国 NO_x 排放量逐年递减(如图 1-1 所示)^[7], 但我国仍是亚洲 NO_x 排放量最高国家, NO_x 的排放仍需严格控制, 刻不容缓。

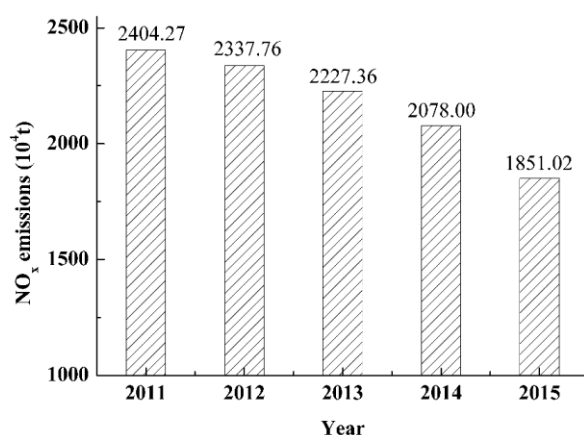


图 1-1 2011-2015 年全国 NO_x 排放量

Fig. 1-1 NO_x emissions from 2011 to 2015 in China.

柴油机是各种产业化运用的内燃机中热效率最高的机型，因具有功率高、能耗低、经济性优越等优势，广泛用于发电机组、工农业机械、货运汽车和船舶运输等领域^[8]。2014 年全国能源消费总量为 4.26×10^9 t 标准煤，其中柴油消费量为 1.72×10^8 t，远高于汽油、煤油消费量^[7]。柴油机根据转速不同可分为低速、中速和高速柴油机，中低速柴油机常用于大型船舶的动力系统，高速柴油机一般用于发电机组、中小型工农业机械、汽车和小型船舶。由于我国柴油含硫量较高和柴油机技术相对落后，国内以柴油机为动力源的轻型车不足 1%，汽油车占据汽车市场的主要份额。但在欧美地区，因柴油机动力强劲、油耗低、CO₂ 排量低及柴油税低的缘故，柴油车更受欧美消费者的青睐，90% 的商用车均为柴油车^[9]。除了在车辆上具有广泛应用，95% 以上的船用动力设备也采用柴油机作为动力源，随着国内水运和国际远洋运输的不断发展，柴油机的应用需求也不断增长。由此可见，无论国内国外，柴油机都是一种广泛使用的动力机械。

柴油机采用压燃技术，相比于汽油机具有更高的空燃比，柴油机尾气中 N₂ 约占 75.2%，CO₂ 约占 7.1%，有害排放物约占 0.81%，O₂ 及其他成分约占 16.89%^[10]。柴油机尾气的有害排放物主要包括 CO、HC、NO_x 和 PM，与汽油机相比，柴油机在 CO 和 HC 的排放上得到明显控制，但却显著增加了 NO_x 和 PM 的排放。根据柴油机运行工况和实际功率的不同，尾气中有害排放物的浓度也会有所变化，NO_x 浓度约为 200~1500 ppm，CO 浓度约为 300~1300 ppm，HC 浓度通常在 50 ppm 以内^[11]。根据环境保护部《2015 年中国机动车污染防治年报》，2014 年全国机动车共排放 627.8 万吨 NO_x，其中 70% 都来自柴油车的排放^[12]。近年来，我国不断完善针对柴油机尾气污染物排放控制的国家标准，对以柴油机为动力源的轻型车、重型车和非道路移动机械尾气排放都做出了明确要求，如表 1-1、1-2 和 1-3 所示^[13]。由此可见，柴油机尾气对于 NO_x 的排放具有巨大贡献，对环境保护和人类健康具有不利影响，国内外对柴油机尾气中 NO_x 的排放限制日趋严格，因此对柴油机尾气脱硝进行研究具有深远意义。

表 1-1 轻型柴油车尾气 NO_x 排放限值Table 1-1 NO_x emission limits for light-duty diesel vehicle exhaust

类别	车辆质量 M (kg)	阶段III		阶段IV		阶段V		阶段VI	
		6a	6b	6a	6b	6a	6b	6a	6b
NO _x 排放限值 (g/km)	第一类车	全部	0.50	0.25	0.180	0.060	0.035		
		M≤1305	0.50	0.25	0.180	0.060	0.035		
	第二类车	1305<M≤1760	0.65	0.33	0.235	0.075	0.045		
		1760<M	0.78	0.39	0.280	0.082	0.050		
执行日期*		2007.7.1	2010.7.1	2018.1.1	2020.7.1	2023.7.1			

*执行日期为发动机型式核准日期，自此日期之后一年起，凡不满足相应阶段要求的新车不得销售、注册登记，不满足相应阶段要求的新发动机不得销售和投入使用。

表 1-2 重型柴油车尾气 NO_x 排放限值Table 1-2 NO_x emission limits for heavy-duty diesel vehicle exhaust

阶段	III	IV	V
NO _x 排放限值 (g/kW·h)	5.0	3.5	2.0
执行日期*	2007.1.1	2010.1.1	2012.1.1

*执行日期为发动机型式核准日期，自此日期之后一年起，凡不满足相应阶段要求的新车不得销售、注册登记，不满足相应阶段要求的新发动机不得销售和投入使用。

表 1-3 非道路移动机械柴油机尾气 NO_x 排放限值Table 1-3 NO_x emission limits for diesel engines of non-road mobile machinery

阶段	额定净功率 P _{max} (kW)	NO _x (g/kW·h)	HC+NO _x (g/kW·h)
III	P _{max} > 560	-	6.4
	130 ≤ P _{max} < 560	-	4
	75 ≤ P _{max} < 130	-	4
	37 ≤ P _{max} < 75	-	4.7
	P _{max} < 37	-	7.5

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库