

介质阻挡放电结合水热生物质脱硝的研究

吴哲，黄超，张宁，刘思哲

(河北工业大学能源与环境工程学院，天津300401)

摘要：探索并研究了在DBD放电间隙中添加生物质（包括工业木屑、玉米秸秆、水稻秸秆和小麦秸秆）对NO脱除效率的影响。研究表明：将工业木屑和3种农作物秸秆（玉米秸秆、水稻秸秆和小麦秸秆）作为添加物质放置于反应器放电的区间内，NO脱除效率为工业木屑>玉米秸秆>水稻秸秆>小麦秸秆>无填充。对工业木屑以及3种秸秆进行水热改性处理，研究改性木屑和秸秆对NO脱除效率的影响，结果表明，工业木屑水热改性处理2h、玉米秸秆水热改性处理4h、水稻秸秆水热改性处理2h、小麦秸秆水热改性处理2h对NO的脱除效率相对比较高。

引言

在国家快速发展的经济形势下，多个行业尤其是电厂燃煤锅炉排放出的烟尘、废气对生态环境造成了极大的破坏，引发了一系列大气污染问题[1]。介质阻挡放电技术是将气体污染物通入反应器区域，当高压电极和接地电极之间被施加交流电源时，气体被击穿从而产生放电，继而产生了介质阻挡放电（DBD），这也是DBD去除污染物的原理[2]。经文献查阅，介质阻挡放电技术在烟气脱硝领域取得了一定成就，Sun Baomin[3]等研究了温度对DBD脱除NO效率的影响，结果表明，温度为298、338、373K情况下，NO的脱除效率分别为48%，55%，58%，主要原因在于，高温促进了 C_2H_2 、 N_2 、 O_2 等分子的离解，生成 $\cdot HO_2$ 、 $\cdot CH_2$ 和 $\cdot C_2H$ ，促进了NO的去除。

水热改性处理法是指在密闭的高压反应釜体系中，对体系设定合适的温度，使得水或者水溶液处于临界或者超临界的状态，从而提高反应釜中的改性物质分子的活性[4]。邢献军[5]等利用锯末生物质，采用了水热炭化法制备生物质炭，实验结果表明水热反应中，锯末开始出现孔洞结构同时产生了碳微球。

生物质是指通过光合作用而形成的各种有机体，通常包括木材、农业废弃物以及水生植物等，而生物质能则蕴藏在这些有机物中。生物质能源资源丰富且来源广泛，我国生物质资源转化为能源的潜力可达10亿t标准煤。然而从目前国内生物质能的利用现状来看，这些可回收利用的能源利用率不到3%。因此，本实验选用了生物质能源材料与介质阻挡放电技术相结合进行脱硝，所使用的生物质材料包括工业木屑、玉米秸秆、水稻秸秆和小麦秸秆，经过回收干燥处理之后进行改性，作为生物质碳材料用于脱硝处理，这种手段不仅能够解决环境问题，更是国家可持续发展战略下的必要措施。

1实验流程与分析方法

1.1实验流程

整个实验装置主要由进气系统（包括NO、 N_2 、 O_2 ）、等离子体电源、同轴圆筒式介质阻挡放电反应器、烟气分析系统等组成，如图1所示。

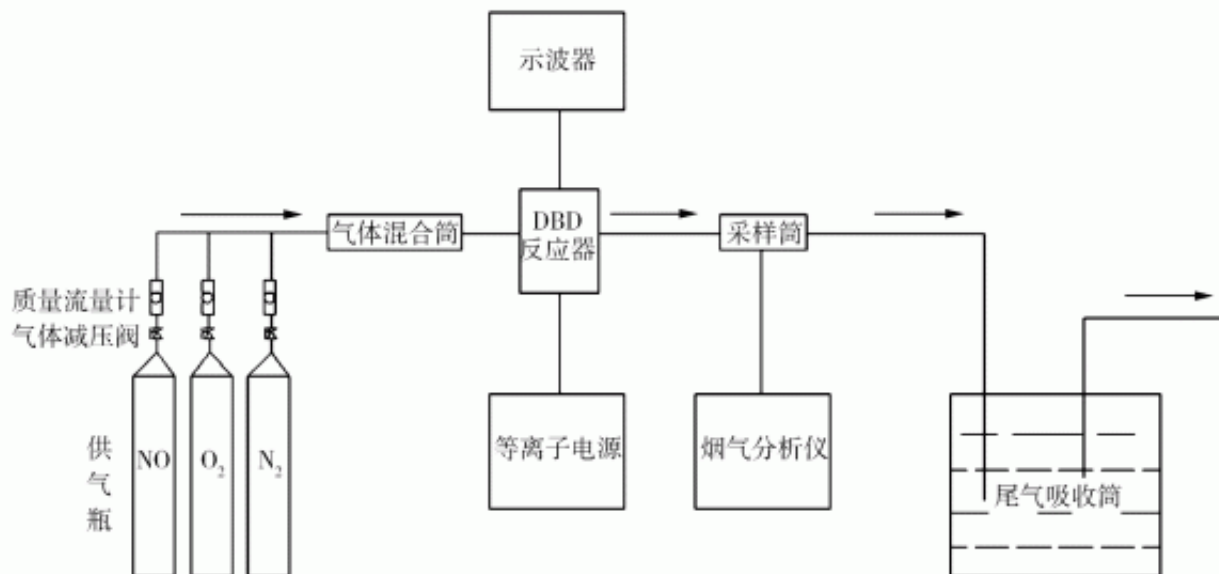


图1 试验装置

1.2工业木屑和秸秆水热改性方法

水热处理是使用磁力搅拌微型釜，将样品和蒸馏水以1：10的比例放入到磁力搅拌微型釜中，然后将处理温度设置为180℃，处理时间分别设置为0、1、2、4和6h，开始进行磁力搅拌和水热处理，反应结束后关闭装置，等装置自然冷却至25℃左右时取出材料，麻布过滤之后将改性后的材料放到干燥箱中设置105℃进行烘干处理。

1.3实验分析方法

NO脱除率（ η_{NO} ）的计算公式为：

$$\eta_{NO} = \frac{(C_{in,NO} - C_{out,NO})}{C_{in,NO}} \times 100\% \quad (1)$$

式中， $C_{in,NO}$ 为NO的进口浓度； $C_{out,NO}$ 为NO

出口浓度。

2实验结果与分析

2.1 DBD添加工业木屑和秸秆对NO去除效率的影响

将电源频率设定为9.1kHz，输入电压为20~50V，选用工业木屑和玉米秸秆、水稻秸秆、小麦秸秆作为添加物，DBD对NO的脱除率如图2所示。

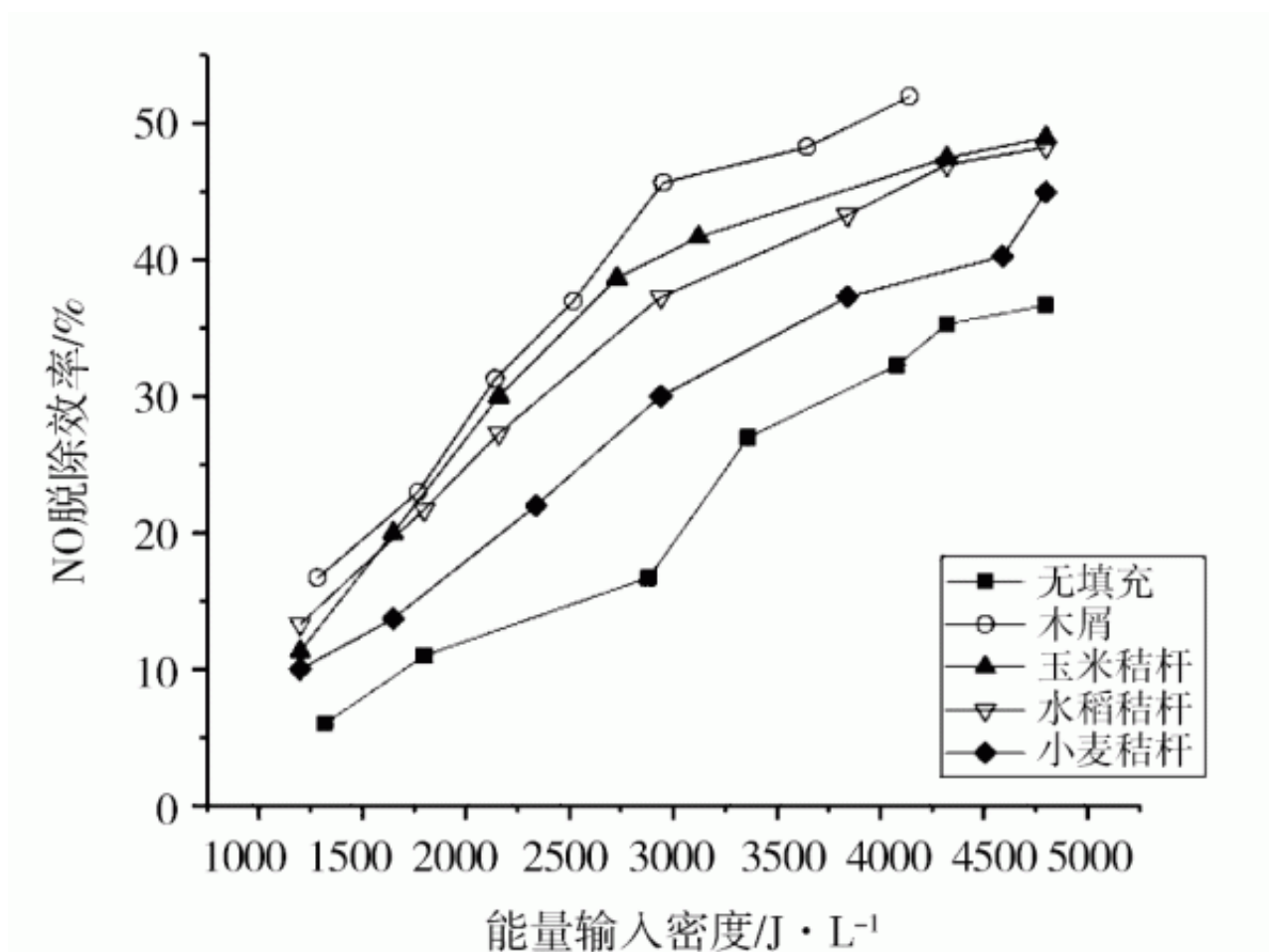


图2 工业木屑和三种秸秆添加到 DBD 对 NO 脱除效率的影响

由图2可以看出，相同实验参数条件下在反应器放电间隙添加工业木屑后NO的脱除效率确实有大幅度地提高。在能量输入密度为3000J/L时，添加工业木屑时后NO脱除效率为45%左右；分别添加小麦秸秆、水稻秸秆、玉米秸秆时的NO脱除效率分别为30%、36%和40%。对DBD分解NO的促进能力顺序为：工业木屑>玉米秸秆>水稻秸秆>小麦秸秆，其中添加工业木屑对NO的脱除效率要高于三种秸秆，可见工业木屑的吸附性要优于这三种秸秆的吸附性。工业木屑中含有大量的羟基、羧基等官能团，使其具备一定程度的吸附性能，同时还含有纤维素和木质素等成分，使其具备一定的还原性能，而且工业木屑属于工业废弃物容易获得，是一种比较好的吸附材料[6-7]。

2.2 DBD结合水热改性生物质对NO脱除效率的影响

2.2.1 DBD结合水热改性工业木屑对NO脱除效率的影响

将水热改性处理后的工业木屑添加到DBD反应器中，DBD对NO的脱除效率如图3所示。

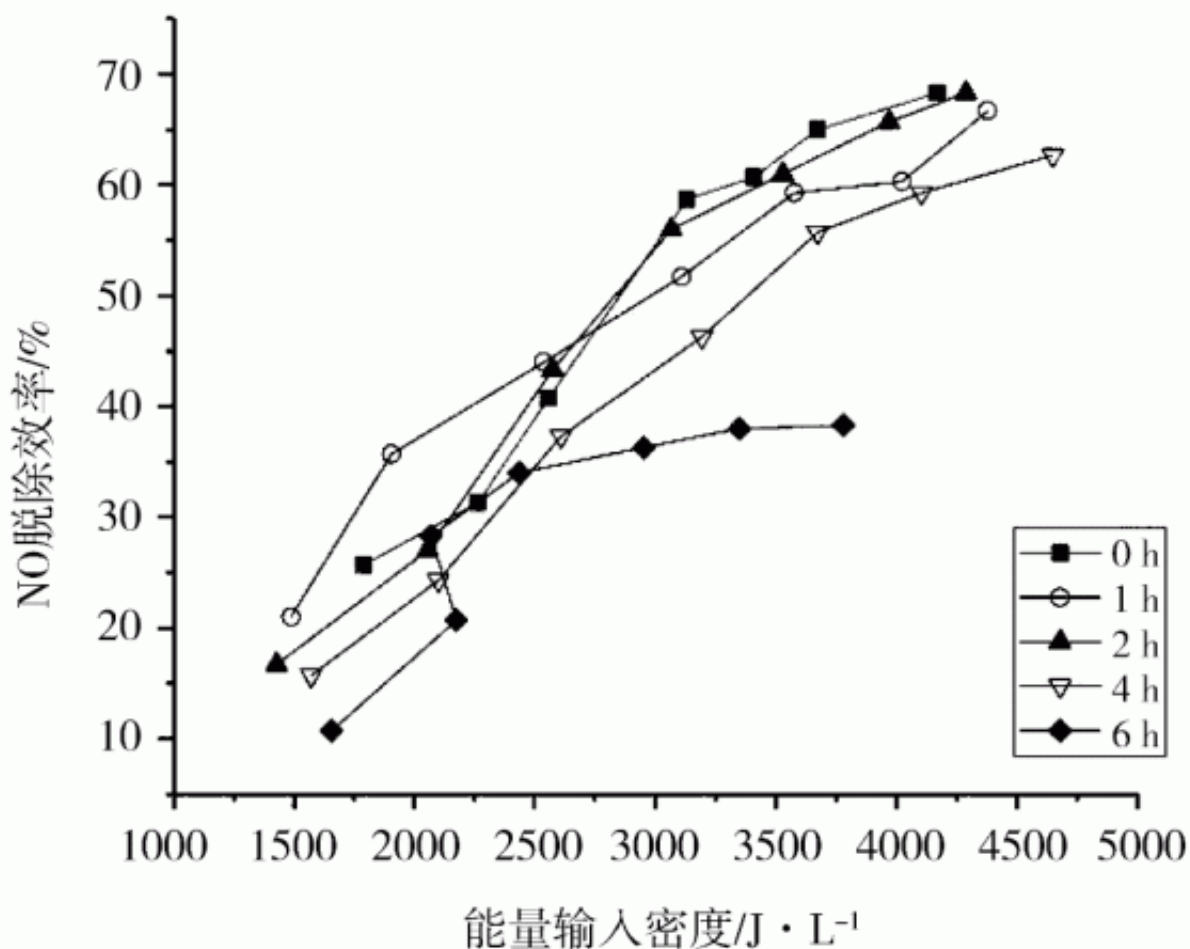


图3 改性工业木屑添加到 DBD 中对 NO 脱除效率的影响

从图3可以看到, 处理时间为0、2和1h的工业木屑的脱硝效率更高, 而处理时间为4h和6h的工业木屑脱除效率相对较低, 尤其是处理6h的工业木屑最高脱除效率仅为38.3%, 而未经处理的木屑脱除效率可达到52%, 可见在过长的高温高压处理条件下, 再加上过长的处理时间, 很可能会造成水热炭化形成的结构被完全破坏掉, 反倒使木屑的吸附性能不如原始状态。另外木屑本身的材质比较松软, 因此水热处理时间在2h内为最佳, 其中0h和2h处理时间的木屑脱除效率最高达到68.3%。

2.2.2 DBD添加水热改性玉米秸秆对NO脱除效率的影响

将水热改性处理后的玉米秸秆添加到DBD反应器中, DBD对NO的脱除效率如图4所示。

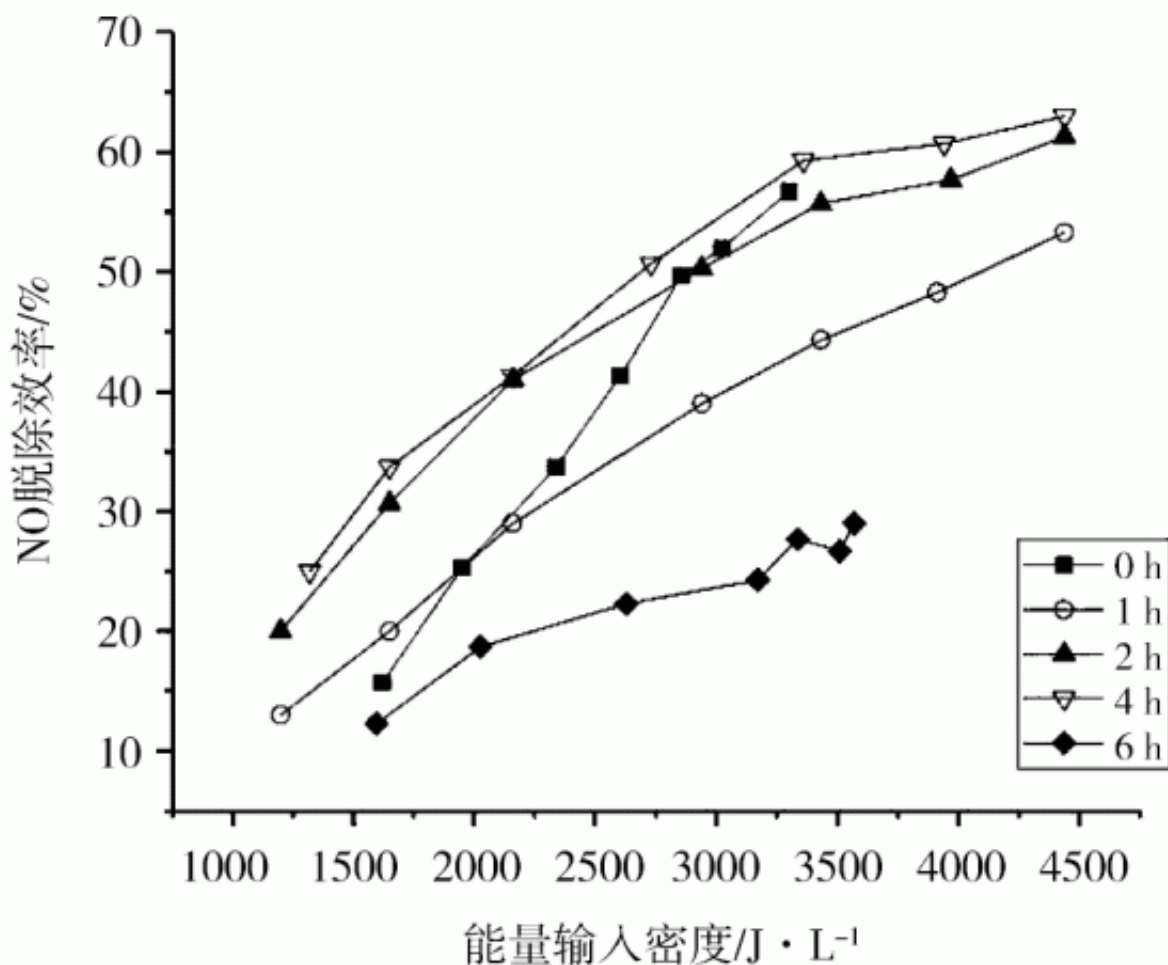


图4 改性玉米秸秆添加到 DBD 中对 NO 脱除效率的影响

由图4可知,随着能量输入密度的增加,不同处理时间的玉米秸秆对NO的脱除效率基本上都随之增大。其中改性之后脱除效果最好的是处理4h的玉米秸秆,最大的脱除效率可达到63%,相比于未经处理的玉米秸秆可提高14%。接下来处理效果比较好的是处理时间为2h的玉米秸秆,脱除效率最高为61.3%;处理时间为0h的玉米秸秆,脱除效率最大值为56.7%;处理时间为1h的玉米秸秆,最大脱除效率为53.3%。然而处理时间6h的玉米秸秆,最大脱除效率仅为29%,比未处理的秸秆还低20%。马富芹[8]等研究了不同水热时间对玉米秸秆的影响,结果表明当水热时间过长的时候,玉米秸秆本身较大的孔隙结构会被破坏,比表面积反而减小,可以进行吸附作用的活性官能团被破坏,导致NO脱除效率反而降低。

2.2.3 DBD添加水热改性水稻秸秆对NO脱除效率的影响

将水热改性处理后的水稻秸秆添加到DBD反应器中,DBD对NO的脱除效率结果如图5所示。

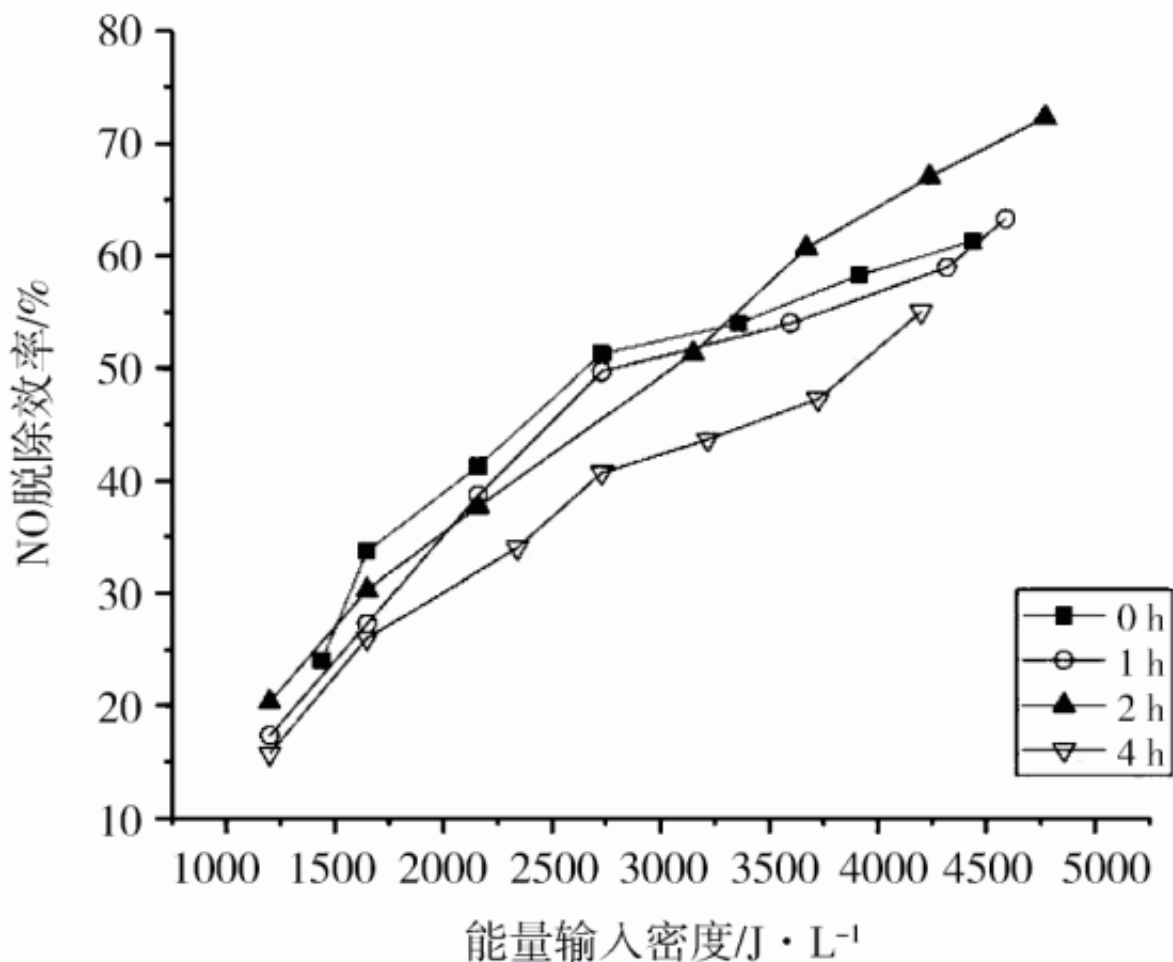


图5 改性水稻秸秆添加到 DBD 中对 NO 脱除效率的影响

由图5可以看出,在0~2h处理时间范围内,随着水热处理时间的增加,NO的脱除效率也呈正向增加,其中0h到1h之间略微升高,最高脱除效率仅增加2%;1h到2h之间有明显上升,最高脱除效率差值达到9%。处理时间为4h时相比于未处理的水稻秸秆还是略有提高,但并不明显;6h水热处理后的水稻秸秆结构被完全破坏,无法用于实验研究。因此,对于水稻秸秆来说,水热处理2h是最有条件,可达到72.3%的脱除效率。ZHANG等[9]通过水热法改性稻壳,研究发现改性后的结构中孔径分布十分广泛。

2.2.4 DBD添加水热改性小麦秸秆对NO脱除效率的影响

将水热改性处理后的小麦秸秆添加到DBD反应器中,DBD对NO的脱除效率结果如图6所示。

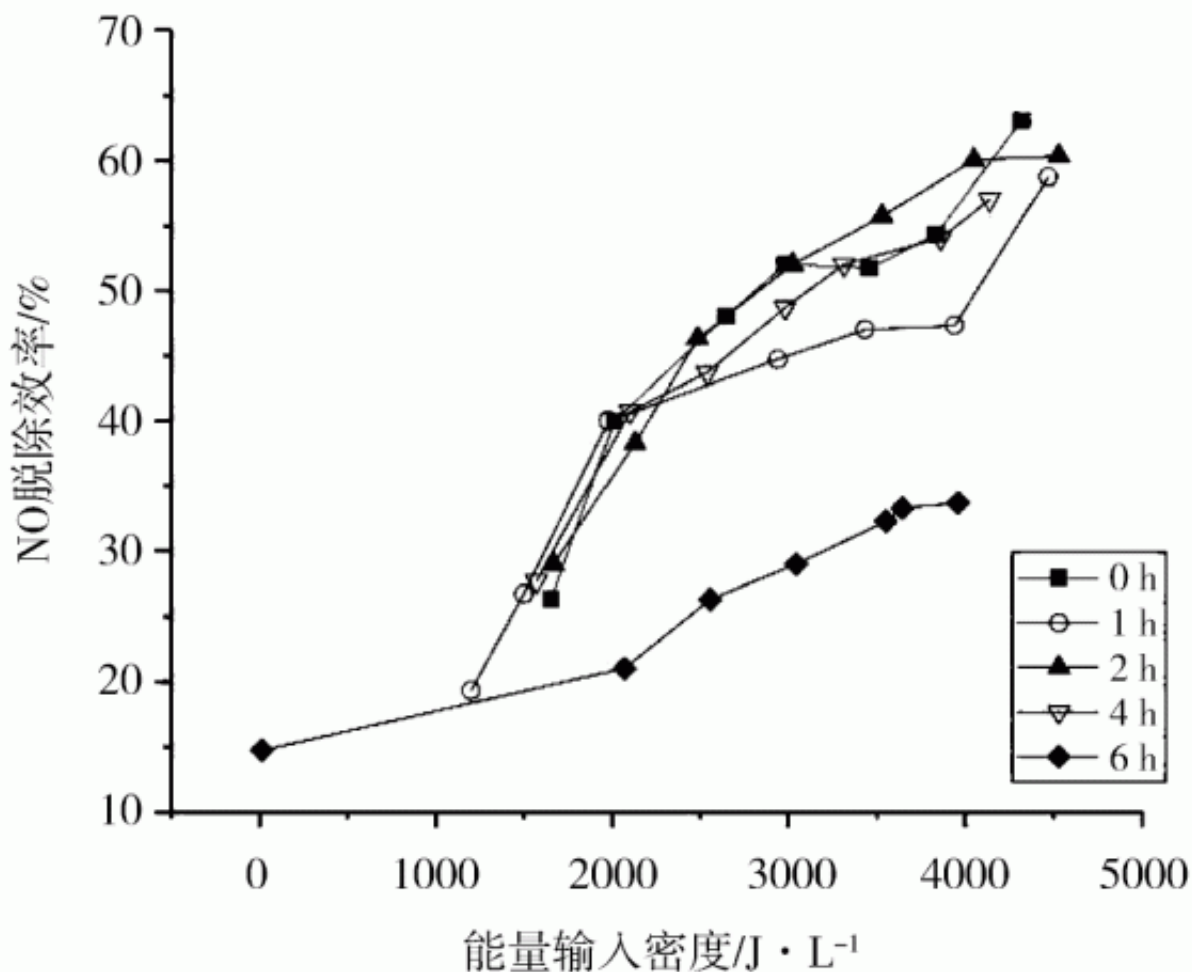


图6 改性小麦秸秆添加到 DBD 中对 NO 脱除效率的影响

由图6可以看出，除了处理时间为6h的小麦秸秆，其他四种处理时间下的小麦秸秆对NO的脱除效率基本没有太大的差别，脱除效率比未进行处理的秸秆高出12%~18%，具有一定程度的效果。而6h处理的小麦，不仅形态结构被破坏，本次实验发现能量输入密度也相对较低，导致脱除效率还不如未处理的小麦秸秆。高英等[10]选择了不同的生物质原料研究水热炭的形成和理化结构，结果表明，从小麦秸秆经水热改性后的电镜扫描中可以看出，小麦秸秆呈絮状，表面结构比较松散，孔隙结构也比较发达，吸附性能比较好。

3结束语

本研究通过介质阻挡放电技术与生物质能源材料相结合，并对生物质材料在180℃温度下水热改性不同时间，得到如下结论：

(1) 在相同的实验条件下，NO脱除效率为工业木屑>玉米秸秆>水稻秸秆>小麦秸秆>无填充，由此可见工业木屑本身对NO的脱除效果相对更好。

(2) 生物质材料的改性会增强其吸附性能，结果表明工业木屑水热处理2h、玉米秸秆水热处理4h、水稻秸秆水热处理2h、小麦秸秆水热处理2h对NO的脱除效果相对更佳。

(3) 影响介质阻挡放电NO脱除效果的因素有很多，有研究表明，温度升高，NO脱除效率也会升高；另外，环境的湿度也会有一定的影响。本实验只对180℃水热温度进行了研究，应当增大温度范围进行研究。

参考文献

- [1] 郭艳军,陈昊宇,刘 超. 能源相关的氮氧化物排放现状与控制研究[J]. 建筑热能通风空调,2018,37(9):48 – 51.
- [2] 王 磊. 介质阻挡放电反应器的结构优化设计[D]. 北京:华北电力大学,2011.
- [3] Wang tao, Sun Baomin. Effect of temperature and relative humidity on NOX removal by dielectric barrier dis-

- charge with acetylene [J]. Fuel Processing technology, 2016, 114: 109 – 114.
- [4] 施尔畏,夏长泰,王步国,等. 水热法的应用与发展 [J]. 无机材料学报,1996,11(2):193 – 206.
- [5] 邢献军,范方宇,施苏薇,等. 锯末水热生物炭特征研究[J]. 太阳能学报,2018,39(2):299 – 306.
- [6] Vazquez – Guerrero A, Alfaro – Cuevas – Villanueva R, Rutia – ga – Quinones J G, et al. Fluoride removal by aluminum – modified pine sawdust: Effect of competitive ions [J]. Ec – ological Engineering, 2016 (94):365 – 379.
- [7] Meghna Kapura, Monoj Kumar Mondala. Magnetized saw – dust for removal of Cu (II) and Ni (II) from aqueous so – lutions [J]. Desalination and Water Treatment,2016,57(27):12620 – 12631.
- [8] 马富芹,王树中,高新杰,等. 反应时间对玉米秸秆水热碳化固体产物特性的影响[J]. 中原工学院学报,2018,29(4):18 – 22.
- [9] ZHANG WEILI,TAO HAIXIANG,ZHANG BAOHUA, et al. One pot synthesis of carbonaceous monolith with surface sulfonic groups and its carbonization/activation [J]. Carbon,2011,49(6):1811 – 1820.
- [10] 高 英,袁巧霞,陈安平,等. 生物质水热过程中水热炭理化结构演变特性[J]. 太阳能学报,2016,37(12):3126 – 3231.

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/172800.html>