# 介质阻挡放电脱除 $NO_x$ 、 $SO_2$ 和 $Hg^0$ 研究进展

潘晓文1,张 苗1,宋 捷1,李朝兵2,赖金平2,于 洁3

(1.国能九江发电有限公司,江西九江 332000;2.国能南京电力试验研究有限公司,江苏南京 210046;3.华中科技大学煤燃烧与低碳利用全国重点实验室,湖北武汉 430074)

摘 要:燃煤污染物的排放为环境带来负担,减少燃煤烟气污染是控制大气环境污染的重要措施, 脱硫脱硝脱汞则是烟气污染控制的重点。综述现有介质阻挡放电脱除燃煤烟气污染物研究, 介绍介质 阻挡放电脱除燃煤污染物机理, 分析了不同结构介质阻挡放电反应器的放电原理及应用场景, 主要包 括空间型介质阻挡放电、沿面型介质阻挡放电、共面型介质阻挡放电、填充型介质阻挡放电和两段式 介质阻挡放电; 归纳了反应器反应参数、气体成分以及气体间的相互作用对脱除 NO<sub>x</sub>、SO<sub>2</sub>和 Hg<sup>0</sup>的影 响。讨论了催化剂协同介质阻挡放电脱除燃煤污染物与单介质阻挡放电脱除污染物的区别。确定高 效率脱除 NO<sub>x</sub>、SO<sub>2</sub>和 Hg<sup>0</sup>的最佳方式。随介质阻挡放电的电压和频率增加, 污染物脱除效率呈增加 趋势, 但频率进一步增加会降低脱除效率。O<sub>2</sub>在一定范围内可促进 NO 和 Hg 的氧化。微量 H<sub>2</sub>O 在 高能电子作用下产生 OH<sup>-</sup>和 HO<sup>2-</sup>, 从而促进 SO<sub>2</sub>和 Hg 氧化; 但过量 H<sub>2</sub>O 会抑制污染物脱除。NH<sub>3</sub>能 促进 NO 和 SO<sub>2</sub>的氧化。介质阻挡放电通过激活催化剂表面产生电子和空穴, 促进 NO、SO<sub>2</sub>和 Hg<sup>0</sup>的 氧化, 从而具有更优的污染物氧化性能。

关键词:介质阻挡放电;燃煤污染物;NO<sub>x</sub>;SO<sub>2</sub>;Hg

中图分类号:TK09 文献标志码:A 文章编号:1006-6772(2024)S1-0014-10

## Research of $NO_x$ , $SO_2$ and $Hg^0$ removal by dielectric barrier discharge

PAN Xiaowen<sup>1</sup>, ZHANG Miao<sup>1</sup>, SONG Jie<sup>1</sup>, LI Zhaobing<sup>2</sup>, LAI Jinping<sup>2</sup>, YU Jie<sup>3</sup>

(1. Guoneng Jiujiang Power Generation Co., Ltd., Jiujiang 332000, China; 2. Guoneng Nanjing Electric

Power Testing and Research Co., Ltd., Nanjing 210046, China; 3. State Key Lab of Coal Combustion,

Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract**: Air pollution brings a great burden to the environment and the reduction of flue gas pollutants is one of the most important measures to control the air pollution. The desulfurization, denitration and mercury removal are the key points in the limitation of flue gas pollution. The paper reviewed the mechanism of dielectric barrier discharge for removing flue gases, and the effects of different reactor parameters, gas composition and gas interaction on the removal of  $NO_x$ ,  $SO_2$  and  $Hg^0$  were analyzed. The main application of different dielectric barrier discharge reactor was introduced and the reactor can be divided into volume dielectric barrier discharge, surface dielectric barrier discharge fulling dielectric barrier discharge and two stage type dielectric barrier discharge. The removal of flue gases by Co catalyst barrier discharge and single dielectric barrier discharge increase, the efficiency of pollutant removal shows an increasing trend, but further increasing the frequency decreases the removal efficiency. O<sub>2</sub> can promote the oxidation of NO and Hg within a certain range. Trace amounts of H<sub>2</sub>O under high–energy electron action produce OH<sup>-</sup> and HO<sup>-</sup><sub>2</sub>, thereby promoting the oxidation of SO<sub>2</sub> and Hg. However, excess H<sub>2</sub>O can inhibit the removal of pollutants. NH<sub>3</sub> can promote the oxidation of NO and SO<sub>2</sub>. Dielectric barrier discharge activates catalyst surfaces to generate electrons and holes, promoting the oxidation of NO, SO<sub>2</sub>, and Hg<sup>0</sup>, thus exhibiting superior oxidative performance for pollutants.

收稿日期:2023-11-09;责任编辑:白娅娜 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.23110902

作者简介:潘晓文(1975—),男,江西赣州人,工程师。E-mail:12013441@ceic.com

通讯作者: チ 活(1985—), 男, 山东烟台人, 副教授, 博士。 E-mail: yujie@ hust.edu.cn

引用格式:潘晓文,张苗,宋捷,等.介质阻挡放电脱除 NO, 、SO,和 Hg<sup>0</sup>研究进展[J].洁净煤技术,2024,30(S1):14-23.

PAN Xiaowen, ZHANG Miao, SONG Jie, et al. Research of  $NO_x$ ,  $SO_2$  and  $Hg^0$  removal by dielectric barrier discharge [J]. Clean Coal Technology, 2024, 30(S1):14-23.

Key words: dielectric barrier discharge; flue  $gas; NO_x; SO_2; Hg$ 

## 0 引 言

我国能源结构中,煤炭资源占96%,其他油、气 等资源占比非常低,极其稀缺。而煤炭燃烧产生 NO<sub>x</sub>、SO<sub>x</sub>、CO<sub>x</sub>、VOCs 和 Hg<sup>0</sup>等污染物,其中以 SO<sub>2</sub>、 NO<sub>x</sub>、微量元素 Hg<sup>0</sup>对人类和动植物危害最大,严重 破坏环境,威胁人体健康<sup>[1-2]</sup>。防止燃煤烟气的污 染排放已成为工业领域最重要的环保课题之一。煤 炭清洁高效利用是中国实现可持续发展目标的重要 路径。

目前选择性催化还原和湿法烟气脱硫系统是有效脱除 NO<sub>x</sub>和 SO<sub>2</sub>的常用方法。而汞由于在烟气中 主要存在 3 种形态,即单质汞(Hg<sup>0</sup>)、氧化态汞 (Hg<sup>2+</sup>)、颗粒态汞,其中单质汞由于具有易挥发、难 溶解的特性而成为烟气中排放入大气环境的主要存 在形式<sup>[3-5]</sup>。多数氧化态汞(Hg<sup>2+</sup>)和颗粒态汞 (Hg<sub>p</sub>)可应用空气污染控制设备脱除,如静电除尘 器、纤维过滤器和湿法烟气脱硫系统等。但单质汞 (Hg<sup>0</sup>)在自然界中稳定存在,具有挥发、生物富集性 等特点,成为最具危害性的污染物之一,很难用空气 污染控制设备脱除,只有通过化学方法将 Hg<sup>0</sup>氧化 成高价态汞,再通过溶液吸收才能去除。为降低治 理成本,烟气中多种污染物协同控制技术已成为研 究热点,其中低温等离子体技术是一种具有较好应 用前景的烟气治理方法<sup>[6-9]</sup>。

介质阻挡放电是低温等离子的一种,具有投资 成本低、占地面积小、清洁无二次污染等优点而被广 泛研究<sup>[5]</sup>。介绍了介质阻挡放电脱除污染物的机 理,分析了不同物理参数和气体成分对脱除污染物 的影响,对比了一段式和两段式反应器,研究了催化 剂协同介质阻挡放电对脱除污染物的影响,以期掌 握介质阻挡放电与催化剂的协同机制。

## 1 介质阻挡放电反应机理

低温等离子体技术处理污染物原理为:在外加 电场作用下,放电产生的大量携能电子,轰击气体分 子,像  $O_2$ 和  $H_2O$  等<sup>[10]</sup>,发生非弹性碰撞,其中  $O_2$ 的 离解能为 5.17 eV,  $H_2O$  为(5.16±0.04) eV<sup>[11]</sup>,产生 含氧自由基和活性物种( $O^-$ 、 $OH^-$ 等),经过电离、解 离和激发,使含氧自由基和活性物种与载气等反应, 产生额外的自由基和活性物种( $O^-$ 、 $OH^-$ 、 $H_2O_2$ 、 $O_3$ 和  $HO^{2^-}$ ),然后与污染物分子发生一系列复杂的物 理和化学反应,使复杂大分子污染物转变为简单小 分子安全物质,或使有毒有害物质转变为无毒无害 或低毒低害物质,从而使污染物得以降解去除<sup>[5]</sup>, 如图1所示。因其电离后产生的电子平均能量在 1~10 eV,适当控制反应条件可使一般情况下难以 实现或速度很慢的化学反应变得十分迅速。作为环 境污染物处理领域中一项高新技术,低温等离子体 受到广泛关注。



图1 介质阻挡放电脱除污染物原理

$$\eta(\text{NO}) = \frac{c_{\text{in}}(\text{NO}) - c_{\text{out}}(\text{NO})}{c_{\text{in}}(\text{NO})} \times 100\%, \quad (1)$$

$$\eta(SO_2) = \frac{c_{in}(SO_2) - c_{out}(SO_2)}{c_{in}(SO_2)} \times 100\%, \quad (2)$$

$$\eta(\text{Hg}^{0}) = \frac{c_{\text{in}}(\text{Hg}^{0}) - c_{\text{out}}(\text{Hg}^{0})}{c_{\text{in}}(\text{Hg}^{0})} \times 100\%, \quad (3)$$

式中, $C_{in}(NO)$ 、 $C_{in}(SO_2)$ 、 $C_{in}(Hg^0)$ 分别为反应器进 口 NO、SO<sub>2</sub>、Hg<sup>0</sup> 浓度;  $C_{out}(NO)$ 、 $C_{out}(SO_2)$ 、  $C_{out}(Hg^0)$ 分别为反应器出口 NO、SO<sub>2</sub>、Hg<sup>0</sup>浓度。

## 2 物理参数与气体组分的影响

介质阻挡放电脱除 NO、SO<sub>2</sub>和 Hg<sup>0</sup>等时影响因 素很多,主要介绍物理参数和气体组分对烟气脱除 的影响。物理参数包括电源电压、频率、气体流量、 放电间隙、反应器长度、电极数量、介质板厚度、二次 电子发射系数和相对介电常数等。气体成分包括 O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、HCl 和 NH<sub>3</sub>对一体化脱除 NO、SO<sub>2</sub>和 Hg<sup>0</sup>的 影响。

#### 2.1 物理参数的影响

介质阻挡放电脱除 NO、SO<sub>2</sub>和 Hg<sup>0</sup>时,改变物理 参数对污染物脱除效率有一定影响,主要介绍源电 压、频率、停留时间、二次电子发射系数和相对介电 常数等对脱除污染物的影响。

#### 2.1.1 电源电压的影响

电源电压对介质阻挡放电脱除 NO、SO<sub>2</sub>和 Hg<sup>0</sup> 有重要影响。随电压增大,导致放电强度增强和输 www.chinacai.net 中国煤炭行业知识服务平台 www.chinacai.net 中国煤炭行业知识服务平台

2024年增刊1

入能量增强,相同条件下产生的活性粒子随之增加, 污染物分子与活性粒子碰撞几率变大,这是脱除 污染物分子效率提高的一个原因。其次,电压增 大,放电更剧烈,从而产生更多自由基等使脱除污 染物效率提高。但相对来说能流密度增加,电压 越高,单位污染物需要能量越多,即消耗越多能 量<sup>[2,12]</sup>。所以不同反应器结构有相对较优的电压 值,即达到高效脱除污染物的同时,能量消耗不会 大幅上升。

2.1.2 电源频率的影响

随电源频率增大,脱除燃煤污染物效率首先大 幅提高,原因是:① 电子撞击污染物频率加大。 ② 放电电流密度增大,导致介质表面电荷密度增 大,附加电场增强,因而击穿提前发生,气体击穿电 压升高,熄灭电压降低。但频率增大到一定程度后, 一部分产生的高能电子来不及与污染物反应就重新 组合从而导致脱除污染物效率降低。频率增大使功 率增加,通过试验和计算,得到脱除燃煤污染物的较 优频率<sup>[13]</sup>。

2.1.3 流量的影响

污染物在反应器中流量对脱除污染物有一定影响。流量越小,停留时间越长,脱除效率越高,效率 达到一定高度时逐渐趋于平稳,这是由于脱除单位 污染物需要能量逐渐加大,即(单位污染物量/单位 能量)值逐渐减小,不利于高效率低能耗脱除烟气 污染物<sup>[14]</sup>。

2.1.4 二次电子发射系数的影响

由于正离子撞击阴极产生的电子被称为二次电子,二次电子发射系数是产生的二次电子数与撞击 阴极的正离子数的比值,反映放电过程中二次电子 发射作用强弱。

增加二次电子发射系数可以通过消耗小能量得 到多放电。这是因为随二次电子发射系数增加,放 电过程中离子向瞬时阴极移动并撞击阴极时易产生 更多二次电子,这些二次电子在空间电场作用下加 速并加强空间的碰撞电离作用致使气隙内电子数目 增多,不仅增加了放电空间中的电子密度,降低了放 电过程中消耗能量,从而提高了放电效率,促进烟气 污染物脱除<sup>[15]</sup>。

2.1.5 相对介电常数的影响

相对介电常数增大时,反应器内折合场强增大, 提高了活性自由基产量,减小反应器整体阻抗,提高 气体放电电流,有利于活性自由基的生成,最终提高 了燃煤污染物的脱除效率<sup>[16-17]</sup>。常见的相对介电 常数在 0.01~0.10。一般选取较高的介质相对介电 常数。

#### 2.2 气体组分的影响

2.2.1 氧气的影响

氧气对脱除污染物有很大影响,主要是因为存 在如下反应:

$$0_2 + 0_2 \longrightarrow 0_3 + 0^-, \qquad (4)$$

其中  $O_3$ 和  $O^-$ 属于强氧化性物质,易将  $NO_3 SO_2 Hg^0$ 等氧化成易处理的  $NO_2 SO_3 HgO$  等(式(5)~ (7))。所以氧气含量影响燃煤污染物脱除<sup>[18-19]</sup>。

$$NO+O \longrightarrow NO_2$$
, (5)

$$SO_2 + 0 \longrightarrow SO_2$$
. (6)

$$Hg^0 + O \longrightarrow HgO_o$$
 (7)

YIN 等<sup>[20]</sup>指出介质阻挡放电反应器中,如果没 有氧气,NO 脱除通过还原反应形成 N<sub>2</sub>和 O<sub>2</sub>而被脱 除。在 NO/N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>混合气条件下,O<sub>2</sub>在一定范围增 加促进 NO<sub>2</sub>生成。常温常压下,氧气含量对 NO 氧 化、NO<sub>2</sub>生成及 N<sub>2</sub>O 变化趋势有很大影响。NO/N<sub>2</sub>/ O<sub>2</sub>在介质阻挡放电反应器中,放电功率一定条件 下,随氧气含量增加,NO 氧化和 NO<sub>2</sub>生成逐渐达到 稳定后开始下降,原因是过多氧气会消耗放电产生 的高能电子以及逆反应的生成,所以过多氧气会抑 制 NO 脱除。

 $O_2$ 对 SO<sub>2</sub>产生的影响主要是高能电子撞击 O<sub>2</sub> 分子,放电产生的活性 O<sup>-</sup>和臭氧等会与 SO<sub>2</sub>发生氧 化反应而脱除,即 SO<sub>2</sub>+O<sup>-</sup> → SO<sub>3</sub>,SO<sub>3</sub>可直接通过 碱性溶液吸收进而提高 SO<sub>2</sub>的脱除效率<sup>[21]</sup>。

O<sub>2</sub>是影响 Hg<sup>0</sup>脱除的主要因素之一。随氧气增加, 臭氧和氧自由基随之生成, 将 Hg<sup>0</sup>氧化为 HgO, HgO 可通过电除尘器等轻易脱除, 所以汞氧化率在一定范围内随氧气含量增加而上升<sup>[22]</sup>。O<sub>2</sub>体积分数 5%时产生的 O<sub>3</sub>和 O 自由基足够使 Hg<sup>0</sup>氧化成 HgO,氧气含量过多时或>7%, 会产生额外 O<sub>3</sub>, 但汞氧化率不变。因此 O<sub>2</sub>浓度不会对 Hg<sup>0</sup>氧化产生影响<sup>[23]</sup>。

2.2.2 水蒸气的影响

H<sub>2</sub>O 对 NO、SO<sub>2</sub>和 Hg<sup>0</sup>脱除的影响主要是由于 高能电子撞击 H<sub>2</sub>O 分子及 O<sup>-</sup>和 H<sub>2</sub>O 发生反应,即 O<sup>-</sup>+H<sub>2</sub>O→OH<sup>-</sup>+OH<sup>-</sup>,从而产生 OH<sup>-</sup>和 HO<sup>2-</sup>。因 为 SO<sub>2</sub>和 OH<sup>-</sup>反应速率很强,所以 SO<sub>2</sub>可与 OH<sup>-</sup>和 HO<sup>2-</sup>快速反应形成稳定的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>。同时由于存在 OH<sup>-</sup>,NO 会生成 HNO<sub>2</sub>和 HNO<sub>3</sub>。H<sub>2</sub>O 对 Hg<sup>0</sup>的影响 非常复杂,主要取决于气体组分,单纯 H<sub>2</sub>O 对汞脱 除影响不大,因为 HgOH 在 298 K 易分解,且持续时 间只有 280 μs,在 N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/HCl 混合气中,H<sub>2</sub>O 加入 大幅提高了 Hg<sup>0</sup>氧化率<sup>[24-25]</sup>,主要原因是 Cl 和 HOCl 的形成,反应如下:

$$OH^{-}+HCl \longrightarrow H_{2}O+Cl, \qquad (8)$$

$$OH + CI \longrightarrow HOCI, \qquad (9)$$

- $H_2O+Cl_2 \longrightarrow HOCl+HCl, \qquad (10)$  $HOCl+Hg^0 \longrightarrow HgCl+OH^-, \qquad (11)$
- $HOCl+Hg^{0} \longrightarrow HgO+HCl_{\circ}$ (12)

在  $N_2/O_2/H_2O$  混合气中,少量水蒸气可提高 Hg<sup>0</sup>氧化率,水蒸气过量时,会抑制 Hg<sup>0</sup>氧化<sup>[26]</sup>,O<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 共存时,Hg<sup>0</sup>和 OH<sup>-</sup>自由基反应生成 HgOH, 而 HgOH 和 O<sub>2</sub>反应产生较稳定的 HgO,反应式 如下:

$$HgOH+O_2 \longrightarrow HgO+HO^{2-}_{\circ}$$
(13)

这是少量水蒸气促进 Hg<sup>0</sup>氧化的原因。水蒸气 抑制汞氧化的原因主要有 2 个:

1) N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O 混合气中,一部分臭氧可与 H<sub>2</sub>O、OH<sup>-</sup>自由基反应,生成 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>和 HO<sup>2-</sup>,反应式 如下:

 $H_2 O + O_3 \longrightarrow H_2 O_2 + O_2, \qquad (14)$ 

$$OH^{-}+O_{3} \longrightarrow HO^{2-}+O_{2\circ}$$
(15)

2) H<sub>2</sub>O 分解产生的 OH<sup>-</sup>自由基增加 O<sub>3</sub>和 O<sup>-</sup>的 抑制作用,使 O<sub>3</sub>和 O<sup>-</sup>减少,反应式如下:

$$0^- + 0H^- \longrightarrow 0_2 + H,$$
 (16)

$$H+O_{3} \longrightarrow OH^{-}+O_{2} \circ \tag{17}$$

 $O_3$ 和 O<sup>-</sup>对 Hg<sup>0</sup>的作用大于 H<sub>2</sub>O,所以大量 H<sub>2</sub>O 会抑制 Hg<sup>0</sup>氧化,需要较优的 H<sub>2</sub>O 含量促进 Hg<sup>0</sup>的 氧化<sup>[27]</sup>。

通常来说,H<sub>2</sub>O 对烟气中 SO<sub>2</sub>氧化有促进作用, 但抑制 NO 氧化。主要原因有:① SO<sub>2</sub>易溶解于水 中,随 H<sub>2</sub>O 含量增加形成更多 H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>;② H<sub>2</sub>O 含量 增加产生更多 OH<sup>-</sup>自由基,OH<sup>-</sup>自由基是 SO<sub>2</sub>转换 的重要条件。这 2 个原因说明 H<sub>2</sub>O 对烟气中 SO<sub>2</sub>转 化率有提升作用。而 H<sub>2</sub>O 对烟气中 NO 氧化有抑制 作用的原因主要是过多 H<sub>2</sub>O 分子会消耗高能电子 从而减少 O<sup>-</sup>和 O<sub>3</sub>自由基的产生,而 O<sup>-</sup>和 O<sub>3</sub>自由基 是脱除 NO 的主要因素,因此,过量 H<sub>2</sub>O 抑制 NO 的 脱除<sup>[28-29]</sup>。

但 OH<sup>-</sup>自由基可与 NO 发生化学反应形成亚硝酸或硝酸。增加气体中的水分子,高能电子减少,脱除 NO 所需单位能量密度增加,因此消耗的能量增加,不利于 NO 脱除<sup>[30]</sup>。

氧活性物质消耗及 Hg<sup>0</sup>再生导致 Hg<sup>0</sup>低氧化效 率及输出不稳定的 Hg<sup>0</sup>, OH<sup>-</sup>自由基对汞的氧化作 用不大<sup>[31-32]</sup>。H<sub>2</sub>O 可促进 Hg<sup>0</sup>氧化, 因为 Hg<sup>0</sup>和 OH<sup>-</sup>自由基的反应<sup>[33]</sup>。对于 H<sub>2</sub>O 对 Hg<sup>0</sup>氧化,不同 研究得出的结果不同,H<sub>2</sub>O 在不同反应器中对 Hg<sup>0</sup> 氧化率有不同影响。

## 2.2.3 HCl 的影响

燃煤烟气中包含的 HCl 体积分数在  $10 \times 10^{-6}$  ~  $100 \times 10^{-6}$ ,而 HCl 在烟气中对 Hg<sup>0</sup>转化率有很大影响,产生 HgCl<sub>2</sub>,从而使 Hg<sup>0</sup>转化率升高。温度低于 453 K 时, HCl 不能和 Hg<sup>0</sup>反应,因为 HCl 阈能在 4.42 eV,小于 O<sub>2</sub>阈能 6.22 eV,但 HCl 分子可在反应 器中通过高能电子碰撞离解成 Cl 和 H 等物质,Cl 的碰撞可以产生 Cl<sub>2</sub>,反应器中的 Cl 和 Cl<sub>2</sub>可氧化 Hg<sup>0</sup>形成相对稳定的 HgCl<sup>[22,25,34]</sup>,反应主要如下:

$$e+HCl \longrightarrow H+Cl,$$
 (18)

$$Cl+Cl \longrightarrow Cl_2$$
, (19)

 $Hg^{0}+Cl+M \longrightarrow HgCl+M, \qquad (20)$ 

$$HgCl+Cl+M \longrightarrow HgCl_2+M, \qquad (21)$$

 $Hg^0 + Cl_2 \longrightarrow HgCl + Cl,$  (22)

$$HgCl+Cl_2 \longrightarrow HgCl_2+Cl, \qquad (23)$$

$$Hg^0 + Cl_2 \longrightarrow HgCl_{2^\circ}$$
 (24)

2.2.4 NH3的影响

NH<sub>3</sub>对脱除 NO、SO<sub>2</sub>和 Hg<sup>0</sup>有重要作用,主要是 通过形成铵盐脱除 SO<sub>2</sub>和 NO。在铵盐中 SO<sub>2</sub>与 NH<sub>3</sub> 化学计量比为 2:1,NO 与 NH<sub>3</sub>化学计量比为 1:1, 因此过多 NH<sub>3</sub>对 SO<sub>2</sub>和 NO 没有太大影响<sup>[35]</sup>。虽然 NH<sub>3</sub>主要作用是形成铵盐,如硫酸铵、硝酸铵等,但 NH<sub>3</sub>可被离解形成 NH<sub>2</sub>自由基,然后还原 NO 形成 N<sub>2</sub>,反应如下:

$$\mathrm{NH}_{2} + \mathrm{NO} \longrightarrow \mathrm{H}_{2}\mathrm{O} + \mathrm{N}_{2\,\circ} \tag{25}$$

因此,NO氧化率会随 NH<sub>3</sub>增加缓慢上升。SO<sub>2</sub> 脱除与 NH<sub>3</sub>有很大关系,因为 SO<sub>2</sub>可与大量 NH<sub>3</sub>发 生化学反应<sup>[36-37]</sup>,反应方程如下:

$$NH_3 + SO_2 \longrightarrow NH_3SO_2$$
, (26)

$$\mathrm{NH}_{3}\mathrm{SO}_{2} + \mathrm{NH}_{3} \longrightarrow (\mathrm{NH}_{3})_{2}\mathrm{SO}_{2}, \qquad (27)$$

 $(NH_3)_2SO_2+1/2O_2 \longrightarrow NH_4SO_3NH_2(s), (28)$ 

 $NH_4SO_3NH_2+H_2O \longrightarrow (NH_4)2SO_4(s)_{\circ}$  (29)

最后形成的酸盐用做化肥,因此 SO<sub>2</sub>脱除形成酸盐是一种重要方法。

NH<sub>3</sub>会抑制汞氧化。随 NH<sub>3</sub>注入模拟烟气中, Hg<sup>0</sup>氧化效率快速由 91%降至 44%,这是因为之前 HCl 分解形成 H、Cl 自由基和 Cl 等活性物质,会与 NH<sub>3</sub>快速反应生成氯化铵,进而降低 Hg<sup>0</sup>氧化 效率<sup>[14]</sup>。

2.2.5 NO、SO2和 Hg<sup>0</sup>之间相互影响

本节主要探讨介质阻挡放电高效脱除 NO、SO2

17

2024 年增刊1

和 Hg<sup>0</sup>,不仅物理因素和气体组分会影响烟气污染物脱除,而且 NO、SO<sub>2</sub>和 Hg<sup>0</sup>之间也会存在相互促进抑制作用。

NO和SO<sub>2</sub>之间的相互作用取决于反应环境。 首先在只有气相均相反应中,NO和SO<sub>2</sub>脱除过程中 不会相互影响<sup>[9,38]</sup>。在N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/SO<sub>2</sub>/NO条件 下,NO浓度不变,加入不同浓度SO<sub>2</sub>,SO<sub>2</sub>对NO脱 除没有影响。原因可能是气相环境中,SO<sub>2</sub>脱除主 要依赖OH自由基,而NO脱除主要在于O<sub>3</sub>和O自 由基。通入NH<sub>3</sub>后,均相和非均相反应同时发生形 成铵盐,SO<sub>2</sub>提高NO脱除效率,这是因为SO<sub>2</sub>和 NH<sub>3</sub>形成铵盐,使SO<sub>2</sub>氧化效率更高,促进NO的非 均相反应<sup>[23,39]</sup>。

介质阻挡放电反应器中 SO<sub>2</sub>和 Hg<sup>0</sup>之间的相互 作用目前仍存在争论。在 N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/Hg<sup>0</sup>条件下, 发现 SO<sub>2</sub>浓度对 Hg<sup>0</sup>脱除影响不大<sup>[40-41]</sup>。在 N<sub>2</sub>/ O<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub>/Hg<sup>0</sup>条件下, SO<sub>2</sub>抑制 Hg<sup>0</sup>氧化,这是由 于 SO<sub>2</sub>会消耗一定量 O<sub>3</sub>和 O 自由基,从而减少和 Hg<sup>0</sup>的相互反应<sup>[42]</sup>。在 N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub>/Hg<sup>0</sup>条件下,SO<sub>2</sub> 会促进 Hg<sup>0</sup>氧化,原因是 SO<sub>2</sub>和 O<sub>3</sub>、O 自由基反应生 成的 SO<sub>3</sub>会与生成的 HgO 反应,生成 HgSO<sub>4</sub>,因 此 SO<sub>2</sub>出口浓度低于入口浓度<sup>[22]</sup>,反应如下:

$$SO_3 + HgO \longrightarrow HgSO_{4\circ}$$
 (30)

其中 SO<sub>2</sub>绝大多数被 O<sup>-</sup>自由基氧化而不是 O<sub>3</sub>, 因为 SO<sub>2</sub>和 O<sup>-</sup>的反应速率常数大于 O<sub>3</sub>和 SO<sub>2</sub>。而 Hg<sup>0</sup>和 O<sub>3</sub>反应速率常数远大于 O<sub>3</sub>和 SO<sub>2</sub>。因而 SO<sub>2</sub> 可促进 Hg<sup>0</sup>氧化<sup>[43]</sup>。

NO 是化石燃料燃烧产生 NO<sub>x</sub>中最主要的成 分<sup>[44-49]</sup>。在介质阻挡放电反应器中, NO 主要与 O<sub>3</sub> 和 O<sup>-</sup>自由基反应而影响 Hg<sup>0</sup>氧化, 因此 NO 对 Hg<sup>0</sup> 的氧化有抑制作用<sup>[40]</sup>。NO 浓度对 Hg<sup>0</sup>氧化有抑制 作用,这是由于 NO 与 O<sub>3</sub>的反应速率常数大于 Hg<sup>0</sup> 和 O<sub>3</sub><sup>[22,50-52]</sup>, O<sub>3</sub>先与 NO 发生化学反应, 因此 Hg<sup>0</sup>氧 化率下降。

总之,气体成分对脱除污染物的影响主要在于 不同气体组分和浓度在反应器中产生的自由基和活 性分子的数量。① 在介质阻挡放电反应器中, $O_2$ 分 解会产生  $O_3$ 和  $O^-$ 自由基,促进 NO、SO<sub>2</sub>和 Hg<sup>0</sup>的氧 化;② H<sub>2</sub>O 对污染物的影响主要是与其他气体污染 物协同作用产生。H<sub>2</sub>O 可促进 SO<sub>2</sub>氧化,由于 SO<sub>2</sub> 和 OH 自由基反应速率常数较大,很容易发生反应。 H<sub>2</sub>O 的存在会抑制 NO 氧化,但可提高 NO<sub>x</sub>脱除效 率。H<sub>2</sub>O 对 Hg<sup>0</sup>影响复杂,取决于处理过程中气体 组分;③ HCl 分子可在介质阻挡放电过程中分解成 Cl 和 Cl<sub>2</sub>从而促进 Hg<sup>0</sup>的氧化;④ NH<sub>3</sub>的注入会提高 NO 和 SO<sub>2</sub>脱除效率,通过热反应和多相自由基反 应,但 HCl 和 NH<sub>3</sub>会发生快速反应从而抑制 Hg<sup>0</sup>氧 化;⑤ 低温等离子体处理过程中,NO、SO<sub>2</sub>和 Hg<sup>0</sup>之 间有相互反应,气相同相反应时,NO 和 SO<sub>2</sub>之间不 会发生反应,但注入 NH<sub>3</sub>后,形成酸盐使 SO<sub>2</sub>间接促 进 NO 脱除;⑥ 研究表明 SO<sub>2</sub>和 Hg<sup>0</sup>处理过程中的 相互影响存在争议;⑦ NO 对 Hg<sup>0</sup>的氧化起抑制作 用,这是因为 NO 会先与自由基(O,OH)和活性分 子(O<sub>3</sub>)发生反应。

## 3 介质阻挡放电反应器的影响

介质阻挡放电是有绝缘介质插入放电空间的一种非平衡态气体放电,又称无声放电。在两放电电极之间充满某种工作气体,并将其中1个或2个电极用绝缘介质覆盖,也可将介质直接悬挂在放电空间或采用颗粒状的介质填充其中,当两电极间施加足够高的交流或脉冲电压时,电极间气体被击穿而放电,即产生了介质阻挡放电。介质阻挡放电反应器结构主要有5种:空间型介质阻挡放电、沿面型介质阻挡放电、共面型介质阻挡放电、填充型介质阻挡放电、

#### 3.1 空间型介质阻挡放电结构

空间型介质阻挡放电结构中,放电发生在平行 板电极或同轴圆筒电极之间的空间,空间型介质阻 挡放电装置如图2所示。在电极间安插介质(通常 为石英等材料)可防止在放电空间中形成火花或弧 光放电,形成大气压强下稳定的气体放电<sup>[53]</sup>。图2 (a)中可在介质两边生成2种不同的等离子体。图 2(b)中放电发生在两层介质之间,可避免放电等离 子体直接与金属电极接触,对于腐蚀性气体或高纯 度等离子体,这种构型具有独特的优点有利于电荷 沉积与扩散,从而形成貌似辉光的相对均匀的放电 形貌,适合应用于电光源、材料表面处理等应用领 域。图2(c)中放电反应发生在电介质与低压电极 间的区域,是一种很实用的结构,常用来制造臭氧发 生器。

#### 3.2 沿面型介质阻挡放电结构

沿面型介质阻挡放电结构中,放电电极分布在 介质板两侧,放电在电极附近紧贴介质板表面进行, 可在介质板表面产生较大面积的等离子体层,早期 用于制造臭氧,研究表明沿面型介质阻挡放电可用 于常压下气流控制,在不需要机械活动部件的情况 下将电能转化为空气动能,在机起降、风力发电等空 气动力学领域应用前景广阔<sup>[54-55]</sup>。沿面型介质阻





图 2 空间型介质阻挡放电装置

挡放电结构如图3所示。



#### 3.3 共面型介质阻挡放电结构

共面型介质阻挡放电反应器结构中,电极置于 介质同一层,即正负电极均在一个平面上,放电发生 在介质另一侧。共面介质阻挡放电是等离子体显示 器中广泛采用的技术,其中工作气体是单组分惰性 气体或混合气,在方波电压驱动下,在低频或高频下 放电都是典型的辉光模式,由于表面电荷的作用,等 离子体显示器中的共面放电可在低于击穿电压下维 持,放电沿表面的扩展是这种共面型介质阻挡放电 的主要特征<sup>[55-56]</sup>。共面型介质阻挡放电反应器结 构如图 4 所示。



图4 共面型介质阻挡放电反应器结构

#### 3.4 填充型介质阻挡放电结构

填充型介质阻挡放电是将催化剂直接填充于反应器内,等离子体和催化剂同时作用于待处理气体, 所有污染物气体和背景气体发生放电反应,产生自由基和活性物质,由于不同反应速率常数发生化学反应,形成不同分子,进而脱除烟气污染物<sup>[57]</sup>。填充的催化剂可能使介质阻挡放电中的电场增强,导致折合场强增大,而折合场强是影响分子分解速率的重要因素。经过模拟和试验发现,催化剂会促进烟气污染物脱除<sup>[58]</sup>。填充型介质阻挡放电脱除NO、SO<sub>2</sub>、Hg<sup>0</sup>的试验装置如图 5 所示。



图 5 填充型介质阻挡放电脱除 NO、SO2、Hg<sup>0</sup>的试验装置

## 3.5 两段式介质阻挡放电

两段式介质阻挡放电是将 O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O 等对脱除 NO、SO<sub>2</sub>和 Hg<sup>0</sup>有影响的气体通入介质阻挡放电反 应器,发生激发、电离、离解后通入要脱除的混合气 中脱除。使得 NO 被 O<sub>3</sub>氧化为 NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>被氧化 为 SO<sub>3</sub>, Hg<sup>0</sup>被氧化为 HgO;O<sup>2+</sup>与气体中的 H<sub>2</sub>O 反应 产生 OH<sup>-</sup>;OH<sup>-</sup>和 NO<sub>2</sub>反应形成 HNO<sub>3</sub>, SO<sub>3</sub>氧化为 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 再通过碱性吸收塔吸收<sup>[58-59]</sup>。两段式介质 阻挡放电脱除 NO、SO<sub>2</sub>、Hg<sup>0</sup>的反应器如图 6 所示。

比较 5 种不同类型的介质阻挡放电反应器,主 要应用见表 1,可知两段式的介质阻挡放电较其他 反应器存在以下优点:① 整个等离子体内的反应发 生在混合气中,因此投资成本和系统尺寸减少; ② 介质阻挡放电和选择性催化段可分别选择最优 2024 年增刊1

#### 洁净煤技术

第30卷



图 6 两段式介质阻挡放电脱除 NO、SO2、Hg<sup>0</sup>的反应器

运行条件;③ 回收产品中的  $HNO_3$ 和  $H_2SO_4$ 可被再利用。

类型	应用
空间性介质阻挡放电	用于臭氧发生器及工业中高分子和
	金属薄膜等的改性、表面张力的提高,
	污染物的脱除等
沿面型介质阻挡放电	飞机起降、风力发电等空气动力学领域
共面型介质阻挡放电	等离子体显示器等
填充型介质阻挡放电	协同催化剂从而促进污染物
	(NO、SO <sub>2</sub> 、Hg <sup>0</sup> 和 VOCs 等) 脱除
两段式介质阻挡放电	与 SCR 共同脱除污染物(NO、SO <sub>2</sub> 、
	Hg <sup>0</sup> 和 VOCs 等)

)

## 4 介质阻挡放电协同催化剂

为减少能量消耗,提高污染物的脱除效率,研究 了低温等离子体协同催化剂技术[60-61]。其中介质 阻挡放电协同光催化剂脱除污染物的催化剂主要分 为2类,一类是光催化剂,包括二氧化钛(TiO,)、氧 化锌(ZnO)、氧化锡(SnO<sub>2</sub>)、二氧化锆(ZrO<sub>2</sub>)、硫化 镉(CdS)等多种氧化物硫化物半导体,其中二氧化 钛(Titanium Dioxide)因其氧化能力强、化学性质稳 定无毒,成为世界上最常用的光催化剂;一类是金属 催化剂,主要是贵金属及铁、钴、镍等过渡元素。脱 除燃煤污染物的催化剂可分为非负载型和负载型催 化剂。非负载型金属催化剂指不含载体的金属催化 剂,按组成分为单金属和合金2类。通常以骨架金 属、金属丝网、金属粉末、金属颗粒、金属屑片和金属 蒸发膜等形式应用。负载型催化剂指金属组分负载 在载体上的催化剂,用以提高金属组分的分散度和 热稳定性,使催化剂有合适的孔结构、形状和机械强 度。所以主要介绍介质阻挡放电协同光催化剂和负 载型催化剂脱除污染物。

催化剂的加入可分为2种:①将催化剂放在放

电区域,有3种形式:直接在放电反应器中放1层催 化剂;作为等离子体反应器的涂层或电极;作为填充 床的填充材料。这种系统的优点是所有反应可同时 发生,结构简单<sup>[62]</sup>。②将催化剂放在放电区域后, 优点是等离子体反应器和催化器的反应器可分别在 各自优化条件下运行<sup>[63]</sup>。

放电过程中,高能激发原子和分子的跃迁将发 出紫外线,其包含的光子能量大于光催化剂的带隙 能,光催化剂表面被激活产生电子和空穴,电子和空 穴分别是很强的还原剂和氧化剂从而促进 NO、SO<sub>2</sub> 和 Hg<sup>0</sup>的氧化<sup>[64-66]</sup>。其中 TiO<sub>2</sub>是低温等离子协同 光催化剂系统中典型的光催化剂,因为 TiO<sub>2</sub>具有高 催 化活性和耐蚀性以及高稳定性和无毒性等 优点<sup>[67]</sup>。

在介质阻挡放电协同光催化剂的混合系统中, TiO<sub>2</sub>附着的分子筛作为光催化剂,对NO和SO<sub>2</sub>脱除 有促进作用。在介质阻挡放电协同光催化剂和分子 筛混合系统中,NO和SO<sub>2</sub>脱除效率分别是介质阻挡 放电协同催化剂的系统的1.04~3.40倍和1.02~ 3.50倍,且电压越低,TiO<sub>2</sub>光催化剂对污染物脱除效 率作用越大。因此TiO<sub>2</sub>薄膜可明显提高介质阻挡 放电反应器的能量效率<sup>[68]</sup>。在介质阻挡放电协同 光催化剂系统中,研究TiO<sub>2</sub>纳米颗粒的透明结构对 Hg<sup>0</sup>脱除的影响,发现在放点区域的TiO<sub>2</sub>纳米颗粒 能提高Hg<sup>0</sup>脱除效率,约20%<sup>[69]</sup>。

结合 BET、XRD、SEM、FT-IR 等表征手段,在固定床多相催化反应装置上对一系列过渡金属氧化物催化剂 *M*/TiO<sub>2</sub>(*M*=Mn、Co、Ce、Fe、Cu、Cr、Ni、Zn 和Zr)催化氧化 NO 活性进行测试,筛选出 Mn-Cu/TiO<sub>2</sub>具有最优的低温活性。结果显示由溶胶-凝胶法制得的 TiO<sub>2</sub>上锰铜双活性组分在一定有条件下可更好氧化 NO<sup>[70]</sup>。

CuCeO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>和 MnCuCeO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>两种催化剂 中,MnCuCeO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>催化剂在较低反应温度下具备

一定催化氧化能力。在一定条件下, CuCeO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> 的活性可以高于 MnCuCeO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>催化剂, 但经过动 力学分析, 得到 2 种催化剂的反应活化能, 发现 Cu-CeO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>催化剂活化能高于 MnCuCeO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>催化 剂, 从而推断出 MnCuCeO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>催化剂的催化活性 好于 CuCeO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>催化剂<sup>[71]</sup>。

研究指出, CuO/ $\gamma$  - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂具有较好的 SO<sub>2</sub>和 NO<sub>x</sub>协同脱除性能。因而在不同条件下,应用介质阻挡放电协同 CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂对 NO 脱除进行研究:与单一等离子体或催化剂相比,介质阻挡放电协同 CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂能促进 NO 脱除。且这种催化剂可与燃煤机组烟气中 SO<sub>2</sub>和 O<sub>2</sub>发生化学反应生成 CuSO<sub>4</sub>达到脱除二氧化硫的目的。与其他催化剂相比,CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂成本低,环境污染少,同时可产生工业所需硫酸硫磺等物质用于回收利用<sup>[72]</sup>。

#### 5 结语与展望

低温等离子技术不仅可同时脱除烟气污染物中 NO、SO<sub>2</sub>和 Hg<sup>0</sup>,且相对传统技术具有节约空间、成 本低、运行条件简单等优势,低温等离子体是一种有 前景的技术,未来会扩展到大规模应用中,实现商业 化应用。但目前仍然存在一些弊端:同时脱除 NO、SO<sub>2</sub>和 Hg<sup>0</sup>有争议,需进一步研究;需探索大规 模反应器;高效率低能耗对应的参数需经过试验和 模拟得出;缺乏机理研究。

#### 参考文献:

- [1] AN J T, SHANG K F, LU N, et al. Performance evaluation of nonthermal plasma injection for elemental mercury oxidation in a simulated flue gas [J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 268: 237-245.
- [2] 周志培. 介质阻挡放电脱除烟气中 NO 的实验研究[D]. 北京: 华北电力大学,2010.
- [3] ZHUANG Y, THOMPSONJ S, ZYGARLICKEC J, et al. Development of a mercury transformation model in coal combustion flue gas
  [J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38 (21): 5803-5808.
- [4] 竹涛,马名烽,李冉冉,等.等离子体联合动力波技术协同控制 铅锌冶炼烟气中 Hg、SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>实验研究[J].高电压技术, 2016,42(2):384-391.
- [5] 柳赟.介质阻挡放电低温等离子体脱除 NO<sub>x</sub>的研究[D].北 京:华北电力大学,2011.
- [6] OBRADOVIĆ B M, SRETENOVIĆ G B, KURAICAM M. A dualuse of DBD plasma for simultaneous NO<sub>x</sub> and SO<sub>2</sub> removal from coal – combustion flue gas [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 185(2/3): 1280-1286.
- [7] MALIKM A, KOLBJ F, SUN Y H, et al. Comparative study of NO

removal in surface-plasma and volume-plasma reactors based on pulsed corona discharges [ J ]. Journal of Hazardous Materials, 2011,197: 220–228.

- [8] SHANG K F, WU Y, LI J, et al. Reduction of NO<sub>x</sub>/SO<sub>2</sub> by wireplate type pulsed discharge reactor with pulsed corona radical shower[J]. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2006, 26 (5): 443-454.
- [9] WANG Z H,ZHOU J H,ZHU Y Q, et al. Simultaneous removal of NO<sub>x</sub>,SO<sub>2</sub> and Hg in nitrogen flow in a narrow reactor by ozone injection: Experimental results [J]. Fuel Processing Technology, 2007,88(8): 817-823.
- BHASAVANICH D, ASHBY S, DEENEY C, et al. Flue gas irradiation using pulsed corona and pulsed electron beam technology
  C ]//Ninth IEEE International Pulsed Power Conference. IEEE, 1993, 1: 441.
- [11] 高翔. 自由基簇射技术脱除烟气中多种污染物[J]. 技术与市场,2007,14(10): 26.
- [12] LIU Y X, ADEWUYIY G. A review on removal of elemental mercury from flue gas using advanced oxidation process: Chemistry and process [J]. Chemical Engineering Research and Design, 2016,112: 199-250.
- [13] 宋新新. 大气压介质阻挡放电特性的理论研究[D]. 济南:山东大学,2013.
- [14] MA S M,ZHAO Y C,YANG J P, et al. Research progress of pollutants removal from coal – fired flue gas using non – thermal plasma [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017, 67: 791–810.
- [15] 陈波. 大气压脉冲介质阻挡放电特性及放电参数效应研究 [D]. 济南:山东大学,2013.
- [16] 汪涛.介质阻挡放电脱除氮氧化物的实验研究和动力学分析 [D].北京:华北电力大学,2015.
- [17] 潘杰. 大气压 Ar、N<sub>2</sub>和 Ar/O<sub>2</sub>气体脉冲介质阻挡放电等离子 体机理及特性的数值研究[D]. 济南;山东大学,2016.
- [18] ARAI M, SAITO M, YOSHINAGA S. Effect of oxygen on NO<sub>x</sub> REMOVAL in corona discharge field: NO<sub>x</sub> behavior without a reducing agent[J]. Combustion Science and Technology, 2004, 176 (10): 1653-1665.
- [19] JIANG Y Z, AN J T, SHANG K F, et al. Oxidation efficiency of elemental mercury in two DBD plasma reactors [J]. JournalofPhysics: ConferenceSeries, 2013, 418:012118.
- [20] YIN S E, SUN B M, GAO X D, et al. The effect of oxygen and water vapor on nitric oxide conversion with a dielectric barrier discharge reactor [J]. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2009,29(6): 421-431.
- [21] 李玲蔚. 等离子体脱硫脱硝脱汞一体化研究[D]. 南京:南京 航空航天大学,2012.
- [22] NIU Q,LUO J J,SUN S Q, et al. Effects of flue gas components on the oxidation of gaseous Hg0 by dielectric barrier discharge plasma[J]. Fuel,2015,150: 619–624.
- [23] TSENGC H, KEENERT C, LEE J Y, et al. Enhanced effect of *in situ* generated ammonium salts aerosols on the removal of NO<sub>x</sub> from simulated flue gas [ J ]. Environmental Science & Technology, 2001, 35(15): 3219–3224.

2024年增刊1

- [24] GOODSITEM E, PLANEJ M C, SKOV H. A theoretical study of the oxidation of Hg<sup>0</sup> to HgBr<sub>2</sub> in the troposphere [J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38(6): 1772-1776.
- [25] KO K B, BYUN Y, CHO M, et al. Influence of HCl on oxidation of gaseous elemental mercury by dielectric barrier discharge process[J]. Chemosphere, 2008, 71(9): 1674-1682.
- [26] WANG Z H, JIANG S D, ZHU Y Q, et al. Investigation on elemental mercury oxidation mechanism by non – thermal plasma treatment [J]. Fuel Processing Technology, 2010, 91 (11): 1395–1400.
- [27] WANG M Y, ZHU T L, LUO H J, et al. Effects of reaction conditions on elemental mercury oxidation in simulated flue gas by DC nonthermal plasma [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, 50(10): 5914–5919.
- [28] YUC J,XU F,LUO Z Y, et al. Influences of water vapor and fly ash addition on NO and SO<sub>2</sub> gas conversion efficiencies enhanced by pulsed corona discharge[J]. Journal of Electrostatics, 2009,67 (6): 829-834.
- [29] WANG W C, ZHAO Z B, LIU F, et al. Study of NO/NO<sub>x</sub> removal from flue gas contained fly ash and water vapor by pulsed corona discharge[J]. Journal of Electrostatics, 2005, 63(2): 155-164.
- [30] LIN H, GAO X, LUO Z Y, et al. Removal of NO<sub>x</sub> from wet flue gas by corona discharge [J]. Fuel, 2004, 83 (9): 1251-1255.
- [31] SOMMAR J, GÅRDFELDT K, STRÖMBERG D, et al. A kinetic study of the gas-phase reaction between the hydroxyl radical and atomic mercury[J]. Atmospheric Environment, 2001, 35 (17): 3049-3054.
- [32] BERGAN T, RODHE H. Oxidation of elemental mercury in the atmosphere; Constraints imposed by global scale modelling [J]. Journal of Atmospheric Chemistry, 2001, 40(2): 191-212.
- [33] YANG H M, LIU H, WU H, et al. Photochemical removal of gaseous elemental mercury in a dielectric barrier discharge plasma reactor[J]. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2012, 32 (5): 969–977.
- [34] GALBREATHK C,ZYGARLICKEC J. Mercury speciation in coal combustion and gasification flue gases [J]. Environmental Science and Technology, 1996, 30(8): 2421–2426.
- [35] MOKY S, LEEHW, HYUNYJ, et al. Removal of NO and SO<sub>2</sub> by pulsed corona discharge process[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2001, 18(3): 308-316.
- [36] BASFARA A, FAGEEHAO I, KUNNUMMAL N, et al. Electron beam flue gas treatment (EBFGT) technology for simultaneous removal of SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> from combustion of liquid fuels [J]. Fuel, 2008, 87(8/9): 1446-1452.
- [37] MOKY S, NAMI S. Modeling of pulsed corona discharge process for the removal of nitric oxide and sulfur dioxide [J]. Chemical Engineering Journal, 2002, 85(1): 87–97.
- [38] KIMH H, WUC X, KINOSHITA Y, et al. The influence of reaction conditions on SO/sub 2/oxidation in a discharge plasma reactor[J]. IEEE Transactions on Industry Applications, 2001, 37 (2): 480-487.
- [39] VAN VELDHUIZENE M, ZHOUL M, RUTGERSW R. Combined

effects of pulsed discharge removal of NO,  $SO_2$ , and NH<sub>3</sub> from flue gas[J]. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 1998, 18 (1): 91–111.

- [40] ANJ T, SHANGK F, LU N, et al. Oxidation of elemental mercury by active species generated from a surface dielectric barrier discharge plasma reactor [J]. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2014, 34(1): 217-228.
- [41] KOK B, BYUN Y, CHO M, et al. Pulsed corona discharge for oxidation of gaseous elemental mercury [J]. Applied Physics Letters, 2008, 92(25): 251503.
- [42] CHEN Z Y, MANNAVAD P, MATHURV K. Mercury oxidization in dielectric barrier discharge plasma system [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006, 45(17): 6050–6055.
- [43] BYUN Y, KOHD J, SHIND N. Removal mechanism of elemental mercury by using non-thermal plasma [J]. Chemosphere, 2011,83(1): 69-75.
- [44] SANCHÍS J, OLIVEIRAL F S, DELEÃOFB, et al. Liquid chromatography – atmospheric pressure photoionization – Orbitrap analysis of fullerene aggregates on surface soils and river sediments from Santa Catarina (Brazil) [J]. Science of the Total Environment, 2015, 505: 172–179.
- [45] SCHNEIDERIL, TEIXEIRAEC, AGUDELO-CASTAÑEDADM, et al. FTIR analysis and evaluation of carcinogenic and mutagenic risks of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons inPM<sub>1.0</sub>[J]. Science of the Total Environment, 2016, 541: 1151-1160.
- [46] KRONBAUERM A, IZQUIERDO M, DAI S F, et al. Geochemistry of ultra-fine and nano-compounds in coal gasification ashes: A synoptic view[J]. Science of the Total Environment, 2013, 456: 95-103.
- [47] DIASC L, OLIVEIRAMLS, HOWERJC, et al. Nanominerals and ultrafine particles from coal fires from Santa Catarina, South Brazil
   [J]. International Journal of Coal Geology, 2014, 122: 50–60.
- [48] PÉREZ F, LLORCA M, KÖCK-SCHULMEYER M, et al. Assessment of perfluoroalkyl substances in food items at global scale [J]. Environmental Research, 2014, 135: 181-189.
- [49] SILVAL F O, MORENO T, QUEROL X. An introductory TEM study of Fe-nanominerals within coal fly ash[J]. Science of the Total Environment, 2009, 407(17): 4972-4974.
- [50] ZHUA M, SUN Q, NIUJH, et al. Conversion of NO in NO/N<sub>2</sub>, NO/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, NO/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> and NO/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> systems by dielectric barrier discharge plasmas [J]. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2005, 25(4): 371–386.
- [51] MORENO Saavedra H, PACHECO Pacheco M, PACHECO-SOTE LOJ O, et al. Modeling and experimental study on nitric oxide treatment using dielectric barrier discharge [J]. IEEE Transactions on Plasma Science, 2007, 35(5): 1533-1540.
- [52] RUTTERA P, SHAKYAK M, LEHR R, et al. Oxidation of gaseous elemental mercury in the presence of secondary organic aerosols
   [J]. Atmospheric Environment, 2012, 59: 86–92.
- [53] 孙红华.介质阻挡放电低温等离子体脱硫脱硝研究[D].北 京:华北电力大学,2009.
- [54] 李清泉,房新振,许光可,等.沿面型介质阻挡放电的电气特 性[J].电工电能新技术,2012,31(1):26-29,83.

22

- [55] 房新振.沿面型介质阻挡放电相关特性和影响因素的研究 [D].济南:山东大学,2013.
- [56] 欧阳吉庭,何锋,缪劲松,等. 共面介质阻挡放电特性研究 [J]. 物理学报,2006,55(11): 5969-5974.
- [57] 李华. 低温等离子体协同锰基催化剂催化氧化去除氮氧化物 [D]. 昆明,昆明理工大学,2009.
- [58] 王东.介质阻挡放电等离子体脱除氮氧化物的实验研究[D]. 北京:华北电力大学,2014.
- [59] BAIM D, ZHANGZ T, BAIM D. Simultaneous desulfurization and denitrification of flue gas by • OH radicals produced from O<sup>2+</sup> and water vapor in a duct[J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(18): 10161-10168.
- [60] RAJANIKANTHB S, ROUT S. Studies on nitric oxide removal in simulated gas compositions under plasma-dielectric/catalytic discharges [J]. Fuel Processing Technology, 2001, 74 (3): 177-195.
- [61] PARKS Y, DESHWALB R, MOONS H. NO<sub>x</sub> removal from the flue gas of oil-fired boiler using a multistage plasma-catalyst hybrid system [J]. Fuel Processing Technology, 2008, 89 (5): 540-548.
- [62] MOKY S, KOHD J, SHIND N, et al. Reduction of nitrogen oxides from simulated exhaust gas by using plasma - catalytic process
   [J]. Fuel Processing Technology, 2004, 86(3): 303-317.
- [63] VAN DURME J, DEWULF J, LEYS C, et al. Combining nonthermal plasma with heterogeneous catalysis in waste gas treatment: A review[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2008, 78(3/4): 324-333.
- $[\,64\,]$  NASONOVA A , PHAMHC , KIMDJ , et al. Application of  $\rm TiO_2-$

coated alumina beads to dielectric barrier discharge-photocatalyst hybrid process for NO and  $SO_2$  removals [J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2011, 11(2): 1323-1327.

- [65] JÕGI I, HALJASTE A, LAAN M. Hybrid TiO<sub>2</sub> based plasma-catalytic reactors for the removal of hazardous gasses [J]. Surface and Coatings Technology, 2014, 242: 195–199.
- [66] NASONOVA A, PHAMH C, KIMD J, et al. NO and SO<sub>2</sub> removal in non-thermal plasma reactor packed with glass beads-TiO<sub>2</sub> thin film coated by PCVD process[J]. Chemical Engineering Journal, 2010,156(3): 557-561.
- [67] YANGH M, HOUW H, ZHANGH R, et al. Oxidation of elemental mercury with non-thermal plasma coupled with photocatalyst
   [J]. Journal of Advanced Oxidation Technologies, 2012, 15(2): 321-327.
- [68] NASONOVA A, KIMK S. Effects of TiO<sub>2</sub> coating on zeolite particles for NO and SO<sub>2</sub> removal by dielectric barrier discharge process[J]. Catalysis Today, 2013, 211: 90–95.
- [69] YANGH M, LIU H, WU H, et al. Photochemical removal of gaseous elemental mercury in a dielectric barrier discharge plasma reactor[J]. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2012, 32 (5): 969-977.
- [70] 何川. Mn-Cu/TiO<sub>2</sub>催化剂的制备及其低温催化氧化 NO 的实验研究[D].南京:南京理工大学 2010.
- [71] 赵宁. 铜铈锰基催化剂催化氧化 NO 性能研究[D].北京:北 京化工大学,2014.
- [72] 高岩,彭吉伟,栾涛. 低温等离子体协同 CuO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>联合脱 硝研究[J]. 山东工业技术,2015(12):51-52.