

# 介质阻挡放电技术应用于NO<sub>x</sub>脱除的研究进展

张瑜, 米俊锋\*, 杜胜男

辽宁石油化工大学石油天然气工程学院, 抚顺 113001

**摘要** 传统的NO<sub>x</sub>处理方法无法满足日益严苛的排放标准, 介质阻挡放电技术(dielectric barrier discharge)因具有安全清洁、价格低廉、操作简单等优势, 受到广泛关注。对近年来介质阻挡放电去除NO<sub>x</sub>的研究进展进行了总结, 主要从反应器结构特性、电源特性及反应器内气体组分等方面对NO<sub>x</sub>转化率、反应条件及反应机理进行了综述。分析了介质阻挡放电技术协同各类催化剂对转化率的提升效果, 提出了介质阻挡放电技术应用于NO<sub>x</sub>脱除存在的挑战、障碍和发展方向。

**关键词** 介质阻挡放电; 氮氧化物; 介质材料; 协同催化

煤炭和石油的燃烧产生的氮氧化物(NO<sub>x</sub>)是大气污染的主要来源之一, 主要以NO、NO<sub>2</sub>的形式存在<sup>[1]</sup>。NO<sub>x</sub>排放不仅会为人带来咽喉刺激、胸闷恶心等健康问题, 还会造成酸雨、雾霾、光化学烟雾等环境问题<sup>[2]</sup>。中国政府对NO<sub>x</sub>排放制定了严格的标准, 要求现有燃油锅炉以及额定容量在65 t/h以上的燃煤非发电锅炉NO<sub>x</sub>超低排放质量浓度稳定在50 mg/m<sup>3</sup>以下<sup>[3]</sup>。目前较为成熟的去除烟气中的NO<sub>x</sub>方法有选择性催化还原法(SCR)、选择性非催化还原法(SNCR)和低温等离子体法(NTP)等<sup>[4]</sup>。

其中, 介质阻挡放电技术作为一种新型的低温等离子体技术, 具有占地面积小、无二次污染、设备简单、能耗低等优势, 在污染物治理方面具有良好的发展前景<sup>[5-6]</sup>。

## 1 介质阻挡放电技术

### 1.1 介质阻挡放电反应器

1857年, 德国西门子公司发明了介质阻挡放电技术(DBD), 至今已有160多年的历史<sup>[7]</sup>。介质

收稿日期: 2022-03-24; 修回日期: 2023-01-25

基金项目: 辽宁省教育厅科学研究项目(L2020027)

作者简介: 张瑜, 硕士研究生, 研究方向为大气环境污染治理, 电子信箱: 1244782296@qq.com; 米俊锋(通信作者), 副教授, 研究方向为大气及水体环境污染治理, 电子信箱: 260824403@qq.com

引用格式: 张瑜, 米俊锋, 杜胜男. 介质阻挡放电技术应用于NO<sub>x</sub>脱除的研究进展[J]. 科技导报, 2023, 41(11): 52-60; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2023.11.005

阻挡放电也被称为无声放电,起初是为了生产臭氧而开发,后来广泛应用于污染控制、燃料和化学品合成等技术领域,其用于NO<sub>x</sub>脱除的根本原因在于极板放电时要在极板间产生低温等离子体<sup>[8-9]</sup>。与其他NTP技术相比,DBD技术具有以下优点:(1)运行成本低、安全性能高、技术成熟度高<sup>[10]</sup>;(2)几何结构简单,等离子体空间分布均匀;(3)设计简单、在工业应用中可以进行适宜的升级<sup>[11]</sup>;(4)在大气压或高于大气压的条件下产生,不需要真空设备就能在较低的温度下获得化学反应所需的活性粒子,具有特殊的光、热、声、电等物理过程及化学过程<sup>[12]</sup>。

典型的DBD反应器由2个电极组成,介质覆盖在电极上或悬挂在放电空间里,在电极之间施加的交流电压,激发周围气体电离,形成稳定的介质阻挡放电。介质层阻挡了在2个电极之间传输电荷量,限制了电流,从而阻止了放电转变为热状态<sup>[13]</sup>。从介质层的插入形式来看,DBD反应器主要分为单介质阻挡放电(SDBD)、双介质阻挡放电(DDBD),如图1所示,图中HV表示高压电。表1为SDBD与DDBD优缺点对比,需根据实际应用情况进行合理的选择。对于气体净化,采用双介质阻挡放电配置的反应器更适合,因为它不仅将电极从等离子反应室隔离,而且保护内电极减少在化学反应过程中碳的沉积和副产物的生成<sup>[14]</sup>。

## 1.2 反应机理

DBD等离子体的主要化学过程是DBD产生的低温等离子体与原子(O、N)、高能电子和活性离子间的反应,从而实现净化的目的<sup>[19]</sup>。Lu等<sup>[20]</sup>建立了均匀阻挡放电的流体模型,证实了在等离子体中,

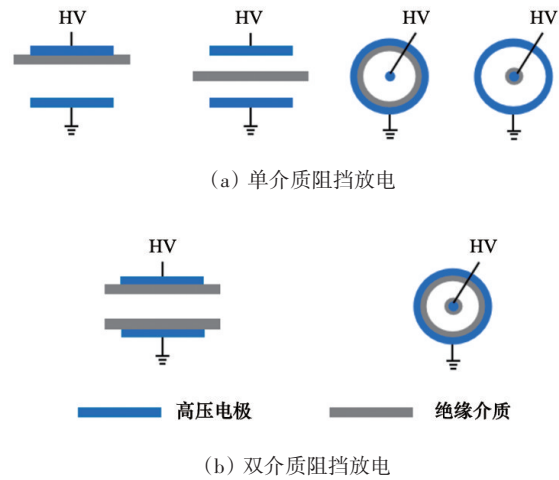


图1 单、双介质阻挡放电基本形式

电子可以在1~10 eV范围内拥有能量,产生O、N等不同种类的活性物质。Wennberg等<sup>[21]</sup>利用放电流技术对N原子进行共振荧光检测,研究了基态氮原子与NO和NO<sub>2</sub>的快速自由基反应,发现反应动力学与其他自由基-自由基反应一致。Wine等<sup>[22]</sup>研究表明碰撞引起的振动激发了基态分子(H、O<sub>2</sub>等)的V-E能量转移,从而形成了HO<sub>2</sub>·。

当放电能量足够高时,N<sub>2</sub>和O<sub>2</sub>分子被激活到更高的能量状态,与高能电子碰撞后电离,从而促进一系列的化学反应过程<sup>[23]</sup>(式(1)~(5))。由于O<sub>2</sub>的离解能(5.2 eV/分子)低于N<sub>2</sub>的离解能(9.8 eV/分子),在相同放电条件下,电子更容易与O<sub>2</sub>相互作用,产生强氧化物(O·和O<sub>3</sub>),如式(6)、(7)所示。这些氧化物促进了NO的氧化反应<sup>[24]</sup>。

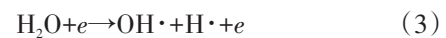
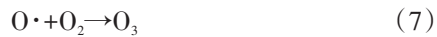
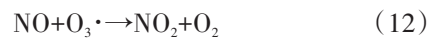


表1 SDBD与DDBD优缺点对比<sup>[15-18]</sup>

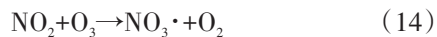
| 放电形式 | 优点   | 缺点   |
|------|--|--|
| SDBD | (1) 放电强度较大,转化率较高<br>(2) 在低压的情况下,转化率较高<br>(3) 体积较小,质量轻                  | (1) 用电量较大<br>(2) 矿化效率低<br>(3) 等离子体向水介质中活性物质传质质量低 |
| DDBD | (1) 放电均匀和稳定,能耗和温度较低<br>(2) 保护电极,避免电极腐蚀<br>(3) 提高电极转换效率,避免固体残渣沉积,影响反应性能 | (1) 微放电数量少<br>(2) 输入功率较低                         |



Obradovic 等<sup>[25]</sup>对低温等离子体去除  $\text{NO}_x$  的方式进行了总结,分为直接氧化和间接氧化2种。直接氧化法通过放电空间产生的  $\text{OH}\cdot$ 、 $\text{HO}_2\cdot$ 、 $\text{O}\cdot$  以及  $\text{O}_3$  将  $\text{NO}$  氧化成  $\text{NO}_2$ , 氧化后的  $\text{NO}_2$  和气体本身的  $\text{NO}_2$  与  $\text{OH}\cdot$  进一步反应生成  $\text{HNO}_3$ , 主要途径如式(8)~(13)<sup>[26]</sup>



同时,  $\text{NO}_2$  可以与  $\text{O}_3$  反应生成  $\text{NO}_3\cdot$ , 此为间接法去除氮氧化物的主要原理<sup>[27]</sup>:



由于臭氧相对于  $\text{NO}_2$  的化学活性较低, 臭氧氧化并不是直接氧化法中的重要过程。而在间接氧化法中, 由于反应区内不存在高活性的自由基  $\text{O}\cdot$ 、 $\text{OH}\cdot$  和  $\text{HO}_2\cdot$ , 因此它显得更为重要。

## 2 不同因素对 DBD 反应器去除 $\text{NO}_x$ 的影响

### 2.1 DBD 反应器电源特性

#### 2.1.1 电极材料

接地电极和高压电极的材料直接影响 DBD 反应器的放电性能, 进而影响  $\text{NO}_x$  的转化率。常见的高压电极主要有铜<sup>[28]</sup>、活性炭或纳米碳材料<sup>[29]</sup>、钨<sup>[30]</sup>、镍<sup>[31]</sup>、不锈钢<sup>[32]</sup> 等。Zhang 等<sup>[33]</sup> 研发一种  $\text{CuO@Cu/Ag/MWNTs}$ /海绵结构作为电极, 可以有效降低能耗, 提高系统的放电效率, 具有良好的应用价值。Long 等<sup>[34]</sup> 则通过将  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  纳米线和多壁碳纳米管 (MWNTs) 吸附在纯海绵上, 制备了一种新型的  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MWNTs}$ /海绵电极。Cai 等<sup>[35]</sup> 对铝、铜、不锈钢、钨等 4 种电极材料进行试验, 结果表明, 不

锈钢电极具有最佳的  $\text{NO}$  氧化性能和最高的能量效率。Selvarajan 等<sup>[36]</sup> 通过对黄铜和纯铜的电流、火花间隙、极性、脉冲开关时间等几个参数进行研究, 发现纯铜电极性能优于黄铜。放电极材料的选择对 DBD 反应器性能起着决定性的作用, 在放电极材料的不断改良过程中, DBD 技术对氮氧化物的转化率也随之提高。

#### 2.1.2 电压对 DBD 放电强度的影响

郭大江等<sup>[37]</sup> 采用示波器采集信号的方式进行测量, 发现了  $\text{NO}_x$  的转化率起初会随着外加电压的增加而显著的增加, 当电压升高到 80 V 后趋于平缓的状态,  $\text{NO}$  的转化率为 96%,  $\text{NO}_2$  转化率达 75%。Allamsetty 等<sup>[38]</sup> 发现当电压为 21~24 kV 时,  $\text{NO}_x$  从 246 mL/L 降低到 173 mL/L。Guo 等<sup>[39]</sup> 在固定频率 15 kHz 的状态下进行实验, 得到与上述相同的结论, 电压升至 45 kV 时,  $\text{NO}$  的转化率为 90%。反应(15)的存在导致  $\text{NO}$  无法完全转化, 且随着电压的增加, 该反应逐渐加剧。Hafeez 等<sup>[40]</sup> 表明产生这一现象的主要原因是外加电压的增加会导致电能密度的增加, 继而产生更多的高能电子, 这也会增加电子与空气分子碰撞的可能性。因此, 在反应器上施加电压时, 一旦达到击穿电压, 电子就会将空气中的  $\text{O}_2$  分子分解成激发态氧原子。



由此可见, 电压的变化对  $\text{NO}$  转化率和  $\text{NO}_x$  转化率具有重要的影响。随着电压的不断升高, 加速活性粒子的生成, 增加碰撞的几率, 从而提升  $\text{NO}_x$  的转化率。但电压对  $\text{NO}_x$  的影响具有一定限度, 超过峰值基本趋于稳定。

### 2.2 DBD 反应器结构

#### 2.2.1 放电间隙

放电间隙是影响反应器性能的重要参数, 决定着反应器内自由基活动区域的大小, 较小的放电间隙能够提高反应器放电区域的均匀性及放电强度, 相应的反应区域通过的气体流量会降低, 影响反应器的处理量。由气体击穿定律可知<sup>[41]</sup>, 在其他条件不变情况下, 放电场强随着放电间隙的减小而增大, 高能电子数量增多,  $\text{NO}_x$  转化率也随之提升。

$$V = \frac{Bpd}{\ln[Apd/\ln(1/\gamma)]} \quad (16)$$

式中,  $V$  为气体击穿电压;  $\gamma$  为气体汤生第三电离系数;  $A$ 、 $B$  为与周围气体有关的系数;  $p$  为放电区域气体压强;  $d$  为反应器放电间隙。

Xie 等<sup>[42]</sup>通过实验发现, 气体压力一定时, 放电间隙越小,  $\text{NO}_x$  的转化率越高, 此现象符合气体击穿定律。导致这一现象的主要原因是放电间隙的减小会使其空间平均电场逐渐增强, 电离的几率升高, 电子能量也升高, 继而促进了  $\text{NO}_x$  的转化。Allamsetty 等<sup>[38]</sup>对放电间隙宽度为 8.5、8.0、7.5 mm 的 3 种反应器进行实验, 对所得数据进行非线性回归分析, 得到相同结论, 即放电间隙为 7.5 mm 时, 处理后的气体中  $\text{NO}_x$  浓度较低。

反应器内形成强烈的电场, 导致更多的化学反应发生, 从而提高  $\text{NO}_x$  的去除率。因此, 当放电间隙宽度较小时, 即 7.5 mm 时, NTP 处理后的排气中  $\text{NO}_x$  浓度较低。

在设计 DBD 反应器时, 放电间隙尽可能狭窄均匀, 提升高能电子的产出率, 放电过程热量分布

均匀, 避免热集中现象的产生。

## 2.2.2 介质材料

DBD 反应器中介质材料的选择是优化击穿电压的关键, 可以通过改变介质材料质地、厚度、机械性能、绝缘强度、耐热性能等属性来优化 DBD 等离子体系统的击穿电压, 提高氮氧化物的转化率。绝缘介质在放电过程中产生 3 种作用: (1) 为放电提供相对均匀稳定且可产生大量低温等离子体的优良条件; (2) 有效避免电极与放电气体直接接触而造成的电极腐蚀; (3) 可以限制累积电荷的数量, 降低放电间隙内气体的击穿电压<sup>[43]</sup>。DBD 反应器中用于绝缘阻挡的材料通常是玻璃<sup>[44]</sup>、石英、氧化铝、莫来石, 还可以是陶瓷、耐热玻璃、聚四氟乙烯 (PTFE)<sup>[45]</sup>、环氧树脂等聚合物。目前, 复合的氧化铝陶瓷是相对热门的介质材料。表 2 为介质材料的相关研究进展。

在关于 DBD 技术去除  $\text{NO}_x$  的相关研究中, 优质的介质阻挡材料可以明显提升反应器的性能, 其介电常数、尺寸、形状等因素都会对其产生影响, 通常选用介电常数较高、表面光滑、吸附少的材料, 还需

表 2 介质材料研究进展

| 介质材料   | 结论  | 文献   |
|--|---|------|
| ZrO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub>   | 该复合材料的性能优于 BaTiO <sub>3</sub> 、Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、ZrO <sub>2</sub> 等单一材料的性能, 可能是因其氧原子含量更高, 稳定了反应中产生的氧原子  | [46] |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ;<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ;<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +CeO <sub>2</sub> | 将掺杂氧化物的氧化铝陶瓷与纯氧化铝陶瓷相比较, 发现掺杂氧化物的氧化铝陶瓷等离子体参数具有良好的效果  | [47] |
| 无铅体陶瓷  | 用固相反应法制备 Bi <sub>0.35</sub> Na <sub>0.65-0.5x</sub> Rb <sub>0.5x</sub> Ti <sub>0.7</sub> Nb <sub>0.3</sub> O <sub>3</sub> ( $x=0\sim 0.05$ ), 发现此种陶瓷电容系数较低, 介电损耗极低且在高直流偏置电压下, 具有稳定的介电性能稳定性  | [48] |
| 石英、氧化铝、<br>莫来石、<br>派热克斯玻璃  | 对 4 种介电材料的能源效率, 产生等离子体电荷的数量等方面进行研究, 发现石英和氧化铝的能源效率相对较高, 石英具有最低的相对介电常数  | [49] |
| 玻璃、氧化铝、<br>环氧树脂  | 击穿电压随介电常数的增大而减小, 当 $\epsilon_r=15$ 时, 击穿电压变化很小或接近饱和   | [50] |
| 玻璃纤维/CLST/<br>PTFE   | 将 LD125 玻璃纤维 (GF) 引入 CaO-Li <sub>2</sub> O-Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (CLST)/PTFE 复合材料中, 在 GF 含量为 5% 时, 综合性能最好  | [51] |
| PTFE/CNT   | 采用冷压缩法制备一种球形 Ca <sub>0.55</sub> Nd <sub>0.3</sub> TiO <sub>3</sub> (CNT)/PTFE 复合材料可以达到 $\epsilon_r=12$ , $\tan\delta=8.5\times 10^{-4}$ 的最佳性能   | [52] |
| PTFE/LMT   | Li <sub>2</sub> Mg <sub>3</sub> TiO <sub>6</sub> (LMT) 和 PTFE 复合材料在 70 wt% 条件下, 表现出良好的介电性能: $\epsilon_r=6.17$ , $\tan\delta=0.0019$ , $\tau_c=123 \text{ mL}/(\text{L}\cdot^\circ\text{C})$ | [53] |

要考虑材料的加工以及价格问题。

## 2.3 气体组分

### 2.3.1 氧气含量

烟气燃烧状态的变化主要取决于O<sub>2</sub>含量,因此O<sub>2</sub>的影响是不可忽视的。Cui等<sup>[54]</sup>表明在反应体系中引入O<sub>2</sub>,会产生2种反应途径:一种是O·/O<sub>3</sub>进一步氧化NO生成NO<sub>2</sub>,如式(8)和(12),另一种是N·与O·、O<sub>3</sub>之间的自由基诱导反应,如式(17)–(19)中所述,促使NO再生。当电压超过30 kV时会形成大量的N·和O/O<sub>3</sub>,此时,NO生成率明显提高。Wang等<sup>[55]</sup>在NO/N<sub>2</sub>体系中研究证明,加入氧后,氧电离产生大量O原子,并消耗放电产生的大量电子,证明了上述观点。



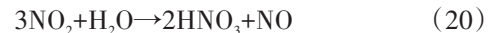
Paulauskas等<sup>[56]</sup>实验表明,当氧浓度大于或等于6%时,直接等离子体处理烟气中O<sub>2</sub>含量对NO氧化为NO<sub>2</sub>起着重要作用。Abdelaziz等<sup>[57]</sup>研究发现NO<sub>2</sub>浓度随含氧量的增加而增加,直到含氧量达到最优水平(20%)。NO<sub>2</sub>最大浓度为1.4 mL/L,仅为O<sub>3</sub>(54 mL/L)的2.6%。Chen等<sup>[43]</sup>分别对低氧(0.5%~4%)、中氧(4%~10%)和富氧(10%~21%)3种状态进行研究,发现在低氧和富氧状态下NO可以迅速转化为NO<sub>2</sub>,甚至N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,获得较高的转化率,中氧(6%)状态NO<sub>2</sub>浓度出现轻微下降。为了进一步验证,又对Ar+15%O<sub>2</sub>+15%O<sub>2</sub>+NO、15%O<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>+NO和15%O<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>3组进行放电对比实验,得到相同结论。Wang等<sup>[55]</sup>进行了类似实验发现在1% O<sub>2</sub>浓度下,不会产生NO。而当O<sub>2</sub>浓度为14%,产生的NO浓度高达1018 mL/L。当O<sub>2</sub>浓度为5%,能量密度为0.9 kJ/L时,NO<sub>2</sub>浓度可达最大值380 mL/L。Paulauskas等<sup>[56]</sup>发现当O<sub>2</sub>浓度接近0,电流为6 A时NO转化率达到最高值89%。且随着入口气流中O<sub>2</sub>浓度的增加NO转化率降低,此结果与上述实验结果有较大的差异,其主要原因可能是NO分解反应产生O<sub>2</sub>。当O<sub>2</sub>浓度较高时,会加速(17)–(19)的逆反应,产生更多的NO,消耗更多的N物质和电子,从而导致NO转化率降低。

### 2.3.2 相对湿度

在煤炭和石油燃烧过程中,烟气中不可避免地存在H<sub>2</sub>O。An等<sup>[58]</sup>研究表明与干气相比,在比能量密度(SED)为301.8 J/L条件下,H<sub>2</sub>O含量为4%和6%时,NO氧化率分别从92.5%提高到96.1%和98.3%。Wang等<sup>[59]</sup>的实验结果则与之相反,当SED为150 J/L时, $\eta_{\text{NO}}$ 随着气体中H<sub>2</sub>O含量升高而下降。

相对湿度对NO<sub>x</sub>去除的影响可归因于2点。

1) 在相对湿度较低的情况下,部分NO<sub>x</sub>与H<sub>2</sub>O分子直接反应产生HNO<sub>3</sub>(式(20)),部分NO<sub>x</sub>与H<sub>2</sub>O分子间接反应,水分子反应产生的OH·和HO<sub>2</sub>·(式(3)–(5))将NO、NO<sub>2</sub>、HNO<sub>2</sub>氧化成HNO<sub>2</sub>、HNO<sub>3</sub>(式(9)、(10)、(13))<sup>[60]</sup>。



2) 当气体中H<sub>2</sub>O分子浓度较高时,在放电区域内形成大量的细放电通道。反应器内等离子体放电趋向于流线型放电,均匀性较低,从而导致自由电子与分子碰撞的几率降低<sup>[61]</sup>。随着空气湿度的增加,等离子体中形成的自由基OH·、HN·、HO<sub>2</sub>·通过反应(21)–(24)产生NO,进而促进NO<sub>2</sub>生成<sup>[57]</sup>。此现象解释了Guo等<sup>[39]</sup>观察到的湿度抑制了DBD反应器去除氮氧化物。



## 3 结论

综述了不同因素对介质阻挡放电技术去除NO<sub>x</sub>的影响,结论如下。

1) 反应器放电电压一定,NO<sub>x</sub>的转化率与外部电压呈非线性单调关系,外部电压的升高加速活性粒子的产生,促进NO<sub>x</sub>的氧化,当超过电压的临界值,反应达到饱和状态,NO<sub>x</sub>转化率不再发生变化。

2) 在电压固定的情况下,当反应器的放电间隙较小时,放电产生的能量增加,NO<sub>x</sub>转化率也随之提升。

3) 当氧气含量较低时,O<sub>2</sub>的存在抑制氮氧化

物的转化,随着氧气浓度的增加,高能电子与 $O_2$ 碰撞产生的 $O\cdot$ 、 $O_3$ 主导反应,促进氮氧化物的去除。 $NO$ 随湿度增加的总体趋势与含氧量增加的趋势恰恰相反,说明少量水有利于 $NO_x$ 转化。

### 参考文献(References)

- [1] Nguyen V, Nguyen B, Huang C, et al. Photocatalytic  $NO_x$  abatement: Recent advances and emerging trends in the development of photocatalysts[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 270: 121912.
- [2] Si M, Shen B, Adwek G, et al. Review on the  $NO$  removal from flue gas by oxidation methods[J]. *Journal Environment Science*, 2021, 101: 49–71.
- [3] Li Y, Yang C, Yao M, et al. Research and engineering practice of catalytic absorption of  $NO_2$  by tetrabutylammonium hydrogen sulfate for simultaneous removal of  $SO_2/NO_x$ [J]. *Fuel*, 2021, 283: 118858.
- [4] 刘思哲, 黄超, 张宁, 等. 介质阻挡放电协同  $Fe_2O_3@SiO_2$ -EDTA 催化剂脱除  $NO$ [J]. *化工环保*, 2021, 4(5): 601–605.
- [5] Pei X, Gidon D, Yang Y, et al. Reducing energy cost of  $NO_x$  production in air plasmas[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 362: 217–228.
- [6] 王瑶瑶, 佟曦, 黄超, 等. 介质阻挡放电结合吸附剂和催化剂对  $NO$  转化效率的研究[J]. *电力学报*, 2022, 37(1): 51–57.
- [7] Deng J, He L, Zhao B, et al. Effects of air relative humidity on spectral characteristics of dielectric barrier discharge plasma assisted combustion reactor[J]. *Vacuum*, 2020, 175: 109189.
- [8] Gao Y, Peng X, Zhang Z, et al. Ternary mixed-oxide synergy effects of nano  $TiO_2-Fe_2O_3-MOx(M=Mn, Ce, Co)$  on  $\alpha$ -pinene catalytic oxidation process assisted by nonthermal plasma[J]. *Materials Research Express*, 2021, 8(1): 15509.
- [9] 黄寅, 孟永鹏, 马鑫哲, 等. 表面电荷对介质阻挡放电发展的影响[J]. *中国电机工程学报*, 2023, 43(8): 3248–3260.
- [10] Zeghioud H, Nguyen-Tri P, Khezami L, et al. Review on discharge plasma for water treatment: Mechanism, reactor geometries, active species and combined processes [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2020, 38: 101664.
- [11] Nitsche T, Budt M, Apfel U P. Plasmachemical trace-ox-ygen removal in a coke oven gas with a coaxial packed-bed-DBD reactor[J]. *Chemie Ingenieur Technik*, 2020, 92(10): 1559–1566.
- [12] George A, Shen B, Craven M, et al. A review of non-thermal plasma technology: A novel solution for  $CO_2$  conversion and utilization[J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2021, 135: 109702.
- [13] Bogaerts A, Neyts E C. Plasma technology: An emerging technology for energy storage[J]. *ACS Energy Letters*, 2018, 3(4): 1013–1027.
- [14] Zhou W, Guan Z, Zhao M, et al. Characteristics and mechanism of toluene removal from gas by novelty array double dielectric barrier discharge combined with  $TiO_2/Al_2O_3$  catalyst[J]. *Chemosphere*, 2019, 226: 766–773.
- [15] Li S, Dang X, Yu X, et al. The application of dielectric barrier discharge non-thermal plasma in VOCs abatement: A review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 388(C): 124275.
- [16] 于欣, 党小庆, 李世杰, 等. 单介质和双介质阻挡放电低温等离子体降解甲苯的比较[J]. *环境工程学报*, 2020, 14(4): 1033–1041.
- [17] Li S, Dang X, Yu X, et al. High energy efficient degradation of toluene using a novel double dielectric barrier discharge reactor[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 400: 123259.
- [18] Zhou W, Ye Z, Nikiforov A, et al. The influence of relative humidity on double dielectric barrier discharge plasma for chlorobenzene removal[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 288: 125502.
- [19] Golubovskii Y B, Maiorov V, Behnke J, et al. Influence of interaction between charged particles and dielectric surface over a homogeneous barrier discharge in nitrogen [J]. *Institute of Physics Publishing*, 2002, 35: 751–761.
- [20] Lu W J, Abbas Y, Mustafa M F, et al. A review on application of dielectric barrier discharge plasma technology on the abatement of volatile organic compounds[J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*. 2019, 13(2): 30.
- [21] Wennberg P O, Anderso J G. Kinetics of reactions of ground state nitrogen atoms ( $^4S_{3/2}$ ) with  $NO$  and  $NO_2$ [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1994, 99(D9): 18839–18846.
- [22] Wine P H, Nicovlch J M, Thompson R J, et al. Kinetics of  $O(3P)$  reactions with  $H_2O_2$  and  $O_3$ [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1983, 87(20): 3948–3954.
- [23] Obradovic B M, Sretenovic G B, Kuraicaa M M. A dual-

- use of DBD plasma for simultaneous  $\text{NO}_x$  and  $\text{SO}_2$  removal from coal-combustion flue gas[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 185: 1280–1286.
- [24] Liang C, Cai Y, Li K, et al. Using dielectric barrier discharge and rotating packed bed reactor for  $\text{NO}_x$  removal [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 235: 116141.
- [25] Wang T, Sun B M, Xiao H P. Effects of gas temperature on  $\text{NO}_x$  removal by dielectric barrier discharge[J]. *Environment Technology*, 2013, 34(17–20): 2709–2716.
- [26] Ma S, Lee S, Kim K, et al. Purification of organic pollutants in cationic thiazine and azo dye solutions using plasma-based advanced oxidation process via submerged multi-hole dielectric barrier discharge[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 255: 117715.
- [27] Yang L, Lian K, Zhang X, et al. Nitric oxide removal from flue gas using dielectric barrier discharge coupled with negative pulse corona[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2019, 143: 170–179.
- [28] 庞吉宏, 胡舜迪, 洪欢欢, 等. 载气中  $\text{N}_2$  浓度影响介质阻挡放电离子化效率的数值模拟研究[J]. *真空科学与技术学报*, 2022, 42(3): 201–208.
- [29] Hatakeyama Y, Suga A, Shimabukuro I, et al. Effect of the thickness of single-walled carbon nanotube electrodes on the discharge properties of Li-air batteries[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2020, 878: 114603.
- [30] Zhang H, Li K, Li L, et al. High efficient styrene mineralization through novel  $\text{NiO-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  packed pre-treatment/treatment/post-treatment dielectric barrier discharge plasma[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 343: 759–769.
- [31] Xu W, Lin K, Ye D, et al. Performance of toluene removal in a nonthermal plasma catalysis system over flake-like HZSM-5 zeolite with tunable pore size and evaluation of its byproducts[J]. *Nanomaterials*, 2019, 9(2): 290.
- [32] Caihong Q, Hui G, Pin L, et al. Toluene abatement through adsorption and plasma oxidation using ZSM-5 mixed with  $\text{g-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  or  $\text{BaTiO}_3$ [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2018, 63: 449–455.
- [33] Zhang Y, Nie J, Yuan C, et al.  $\text{CuO@Cu/Ag/MWNTs}$ /sponge electrode-enhanced pollutant removal in dielectric barrier discharge (DBD) reactor[J]. *Chemosphere*, 2019, 229: 273–283.
- [34] Long Y, Nie J, Yuan C, et al. Preparation of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MWNTs/sponge}$  electrode to enhance dielectric barrier plasma discharge for degradation of phenylic pollutants and Cr(VI) reduction[J]. *Applied Catalysis. B, Environmental*, 2021, 283: 119604.
- [35] Cai Y, Lu L, Li P. Study on the effect of structure parameters on NO oxidation in DBD reactor under oxygen-enriched condition[J]. *Applied Sciences-Basel*, 2020, 10(19): 6766.
- [36] Selvarajan L, Senthil Kumar N, Raja R, et al. Effects of process parameter on performance measures in electrical discharge machining using copper and brass electrodes [J]. *Materials Today: Proceedings*, 2020, 46(19): 9257–9262.
- [37] 郭大江. 介质阻挡放电脱除  $\text{NO}_x$  的实验研究[J]. *重庆理工大学学报(自然科学)*, 2020, 34(10): 186–194.
- [38] Allamsetty S, Mohapatro S. Prediction of  $\text{NO}_x$  concentration in nonthermal plasma-treated diesel exhaust using dimensional analysis[J]. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 2018, 46(6): 2034–2041.
- [39] Guo X, Xu Y, Chen M, et al. Study on the performance of NTP with wood fiber in NO removal[J]. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2020, 40(4): 921–936.
- [40] Hafeez A, Javed F, Fazal T, et al. Intensification of ozone generation and degradation of azo dye in non-thermal hybrid corona-DBD plasma micro-reactor[J]. *Chemical Engineering and Processing*, 2021, 159: 108205.
- [41] Oskooei A B, Koohsorkhi J, Mehrpooya M. Simulation of plasma-assisted catalytic reduction of  $\text{NO}_x$ , CO, and HC from diesel engine exhaust with COMSOL[J]. *Chemical Engineering Science*, 2019, 197: 135–149.
- [42] Xie D, Sun Y, Zhu T, et al. Nitric oxide oxidation and its removal in mist by nonthermal plasma: Effects of discharge conditions[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, 56(39): 11336–11343.
- [43] Chen S, Wang T, Wang H, et al. Insights into the reaction pathways and mechanism of NO removal by SDBD plasma via FT-IR measurements[J]. *Fuel Processing Technology*, 2019, 186: 125–136.
- [44] Harizanova R, Slavov S, Vladislavova L, et al. Barium titanate containing glass-ceramics-The effect of phase composition and microstructure on dielectric properties [J]. *Ceramics International*, 2020, 46(15): 24585–24591.
- [45] Laiadi A, Chentouf A, Laghmich Y. Electrical modelling of homogeneous and filamentary dielectric barrier discharge at atmospheric pressure[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2020, 24:160–165.
- [46] Li J, Zhu S, Lu K, et al.  $\text{CO}_2$  conversion in a coaxial di-

- electric barrier discharge plasma reactor in the presence of mixed  $ZrO_2-CeO_2$ [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(1): 104654.
- [47] Kelar J, Přibyl R, Pazderka M, et al. Change of fundamental properties of dielectric barrier discharge due to the alumina-based barrier layer composition[J]. *Vacuum*, 2020, 174: 109180.
- [48] Wu J Y, Zhang H F, Meng N, et al. Perovskite  $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ -based materials for dielectric capacitors with ultrahigh thermal stability[J]. *Materials & Design*, 2020, 198: 109344.
- [49] Ozkan A, Dufour T, Bogaerts A, et al. How do the barrier thickness and dielectric material influence the filamentary mode and  $CO_2$  conversion in a flowing DBD[J]. *Plasma Sources Science & Technology*, 2016, 25(4): 45016.
- [50] Srivastava A K. Selection of dielectric material for producing diffuse dielectric barrier discharge plasma at atmospheric pressure[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2019, 18: 1033-1038.
- [51] Zheng L, Zhou J, Shen J, et al. Effects on the thermal expansion coefficient and dielectric properties of CLST/PTFE filled with modified glass fiber as microwave material[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2019, 30(5): 1111-1114.
- [52] Peng H, Ren H, Dang M, et al. Novel high dielectric constant and low loss PTFE/CNT composites[J]. *Ceramics International*, 2018, 44(14): 16556-16560.
- [53] Luo F, Tang B, Fang Z, et al. Effects of coupling agent on dielectric properties of PTFE based and  $Li_2Mg_3TiO_6$  filled composites[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(16): 20458-20464.
- [54] Cui S, Hao R, Fu D. Integrated method of non-thermal plasma combined with catalytical oxidation for simultaneous removal of  $SO_2$  and  $NO$ [J]. *Fuel*, 2019, 246: 365-374.
- [55] Wang T, Sun B. Effect of temperature and relative humidity on  $NO_x$  removal by dielectric barrier discharge with acetylene[J]. *Fuel Processing Technology*, 2016, 144: 109-114.
- [56] Paulauskas R, Jõgi I, Striūgas N, et al. Application of non-thermal plasma for  $NO_x$  reduction in the flue gases [J]. *Energies*, 2019, 12(20): 3955.
- [57] Abdelaziz A A, Ishijima T, Osawa N. Quantitative analysis of ozone and nitrogen oxides produced by a low power miniaturized surface dielectric barrier discharge: Effect of oxygen content and humidity level[J]. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2019, 39: 165-185.
- [58] An J, Jiang Y, Zhang Z, et al. Oxidation characteristics of mixed  $NO$  and  $HgO$  in coal-fired flue gas using active species injection generated by surface discharge plasma[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 288: 298-304.
- [59] Wang Z Y, Kuang H L, Zhang J F, et al. Nitrogen oxide removal by non-thermal plasma for marine diesel engines[J]. *Rsc Advances*, 2019, 9(10): 5402-5416.
- [60] Yang L, Zhang X, Kan Q, et al. Effect of gas composition on nitric oxide removal from simulated flue gas with DBD-NPC method[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2019, 27(12): 3017-3026.
- [61] Deng J, He L, Zhao B, et al. Effects of air relative humidity on spectral characteristics of dielectric barrier discharge plasma assisted combustion reactor[J]. *Vacuum*, 2020, 175: 109189.

## Review of research on removing NO<sub>x</sub> with dielectric barrier discharge technology

ZHANG Yu, MI Junfeng\*, DU Shengnan

College of Petroleum Engineering, Liaoning Petrochemical University, Fushun 113001, China

**Abstract** Under the situation of rapid economic development emissions of nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>) from electric power, metallurgy, chemical industry and other industries have posed a huge threat to the ecological environment and human health. Therefore, the country's NO<sub>x</sub> emission standards are becoming more and more stringent, NO<sub>x</sub> governance is facing severe challenges. Traditional NO<sub>x</sub> treatment methods cannot meet increasingly stringent emission standards and the dielectric barrier discharge technology (DBD) has received widespread attention because of its advantages of safety and cleanliness, low price and simple operation. The recent research progress of NO<sub>x</sub> removal by dielectric barrier discharge is summarized and discussed, and the NO<sub>x</sub> conversion rate, reaction conditions and reaction mechanism are mainly reviewed in terms of reactor structure characteristics, power supply characteristics and gas components. At the same time, the conversion enhancement effect of the dielectric barrier discharge technology in cooperation with various catalysts is also summarized. Finally, challenges, obstacles and future development directions of NO<sub>x</sub> removal using dielectric barrier discharge technology are presented.

**Keywords** dielectric barrier discharge; nitrogen oxides; dielectric material; synergistic catalysis ●



(责任编辑 祝叶华)