



Doctoral Thesis

## Verminderung von Stickoxiden aus Verbrennungsabgasen durch eine Barrieren-Entladung

**Author(s):**

Nasciuti, Adriano Francesco Giuseppe

**Publication Date:**

1995

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-001545561> →

**Rights / License:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH Nr. 11335

**Verminderung von Stickoxiden aus Verbrennungsabgasen  
durch eine Barrieren-Entladung**

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels eines

Doktors der Technischen Wissenschaften

der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE

ZÜRICH

vorgelegt von

ADRIANO FRANCESCO GIUSEPPE NASCIUTI

dipl. El.-Ing. ETH

geboren am 7. März 1966

von Berzona (TI)

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr.-Ing. Walter Zaengl, Referent

Dr. Timm Hans Teich, Korreferent

Prof. Dr. rer. nat. Gerhard Pietsch, Korreferent

Zürich, 1995

## Kurzfassung

Das Verfahren der Entstickung von Abgasen mittels elektrischer Entladungen basiert auf der Erzeugung von reaktiven Teilchen (Radikalen) durch die Entladungsaktivität, die die Stickstoffoxide in einem Verbrennungsabgas in weniger toxische Substanzen umwandeln können. Diese Radikale können entweder im Abgas selbst (*direkte* Behandlung) oder in einem ausgesuchten Hilfsgas (*indirekte* Behandlung) produziert werden. Verglichen mit den üblichen Entstickungstechnologien kommt der Stickoxid-Abscheidung durch elektrische Entladungen besonderes Interesse zu, da dabei kein Katalysator-Entsorgungsproblem entsteht und da neben  $\text{NO}_x$  simultan auch andere toxische Substanzen behandelt werden können. Entscheidend für die Durchsetzung des Verfahrens ist jedoch die Frage nach dem *Energieverbrauch* und der *Zusammensetzung der Behandlungsprodukte*.

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der eindeutigen Identifikation der *Produkte* der Abgasbehandlung mittels elektrischer Entladung und der genauen Bestimmung des *Energieverbrauchs* in Abhängigkeit der Zusammensetzung und der Temperatur der Abgase, der Energiedichte und der treibenden Spannungsform. Dafür wurde im Labor ein Reaktor aufgebaut, der nach dem Prinzip der *Barrieren-Entladung* arbeitet. Die Abgase wurden dabei direkt durch den Reaktor geleitet (*direkte* Behandlung). Weiterhin wurden auch ähnliche Messungen an einem *Koronareaktor* bei verschiedenen Spannungsformen durchgeführt und die Stickoxidbehandlung durch *Ozonzugabe* untersucht (*indirekte* Behandlung), um Vergleichswerte zur Barrieren-Entladung zu gewinnen. Die Analyse der behandelten Abgase bei den Laboruntersuchungen basierte auf der Fourier-Transformations Infrarot-Spektroskopie. Dadurch konnte eine umfassende Übersicht der Gaszusammensetzung gewonnen werden. Nach der Kalibration wurden damit quantitativ folgende Gaskomponenten erfasst:  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$  und  $\text{NH}_3$ .

Um Erfahrungen zu gewinnen und abzutasten, welche technischen Probleme bei der industriellen Anwendung des Verfahrens auftauchen können, wurde ferner eine *Pilotanlage* aufgebaut, mit der die Abgase aus einem Plasmabrenner mittels Barrieren-Entladung behandelt wurden.

Die *direkte* Stickoxidabscheidung aus *Verbrennungsabgasen* durch eine Barrieren-Entladung scheint durch diese Arbeiten ausschliesslich für die  $\text{NO}$ -Oxidation zu  $\text{NO}_2$  geeignet zu sein, da die weitere Oxidation von  $\text{NO}_2$  viel energieintensiver ist. Durch die vorliegende Arbeit hat sich ausserdem herausgestellt, dass die meist unberücksichtigte Bildung von unerwünschten Nebenprodukten wie Kohlenmonoxid (aus dem  $\text{CO}_2$ ) und in beschränktem Mass  $\text{N}_2\text{O}$  zumindest bei der Barrieren-Entladung unbedingt in Betracht gezogen werden muss.

Der Betrieb mit steiflankigen und/oder impulsförmigen Spannungen im Gegensatz zu "konventionellen" Spannungsformen hat sich sowohl für die *Koronaentladung* wie für die *Barrieren-Entladung* als sehr vorteilhaft bezüglich Energieverbrauch erwiesen. Die Barrieren-Entladung war aber deutlich effizienter als die Koronaentladung: die Effizienzen der Barrieren-Entladung bei sinusförmiger Spannung waren vergleichbar mit denjenigen der Koronaentladung bei Impulsbetrieb.

Durch einen Vergleich der Effizienzen der Barrieren-Entladung (direkte Behandlung) mit der Methode der Stickoxidbehandlung durch Ozonzugabe (indirekte Behandlung) war klar festzustellen, dass die letztgenannte Methode bezüglich NO und NO<sub>2</sub> die viel höhere energetische Effizienz aufweist. Weiterhin verursacht die selektive Wirkung des Ozons auf NO und auf NO<sub>2</sub> keine CO- und N<sub>2</sub>O-Bildung. Beim direkten Verfahren können jedoch infolge der grösseren Vielfalt an gebildeten Radikalen auch Schadstoffe umgewandelt werden, die bei Ozon-Einleitung unbeeinflusst bleiben würden.

## Abstract

Nitrogen oxides removal from flue gases can be effected by reactions with active species (radicals) produced in an electrical discharge. These radicals can be generated in the flue gas itself (*direct mode*) or in a specific gas added to the main gas stream (*indirect mode*). Compared to common exhaust gas clean-up technologies the removal of nitrogen oxides using electrical discharges can be of particular interest, because of absence of catalyst deposit problems and the possibility of simultaneous removal of further noxious substances. However, the acceptance of the method will be decided by its *energy consumption* and the composition of the *products* resulting from the treatment.

The work presented here is concerned with the unambiguous and quantitative determination of the electrical discharge treatment products from synthetic exhaust gases and an exact measurement of the energy consumption of the process. The parameters varied were the composition and the temperature of the exhaust gases, the energy density and the applied voltage. A reactor was constructed based on the concept of the *barrier discharge*. The gases passed directly through the reactor (*direct mode*). Later on, these measurements were complemented by operation of a corona reactor with different types of voltages (DC, AC and pulsed) as well as nitrogen oxides treatment by ozone injection (*indirect mode*) in order to gain comparative values to those of the barrier discharge measurements. The quantitative analysis of the treated gases was carried out by means of Fourier transform infrared spectroscopy. This method permits a global overview of the gas composition. After calibration the following gas components could simultaneously be measured quantitatively: CO<sub>2</sub>, CO, NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, O<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, HNO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub> and NH<sub>3</sub>.

To achieve some experience and to test possible technical problems in the industrial application of the system, a *pilot plant* has been built up. The construction was based on the concept of the barrier discharge and the flue gases treated were produced by a plasma furnace.

The treatment of nitrogen oxides in the *direct mode* by barrier discharge proved to be only suitable for the oxidation of NO into NO<sub>2</sub>, since the subsequent oxidation of NO<sub>2</sub> required a very high energy input. This work shows, however, the importance of the generally ignored production of undesired by-products such as carbon monoxide (from CO<sub>2</sub>) and, on a smaller scale, N<sub>2</sub>O. These findings must definitely be taken into account at least when working with a barrier discharge.

The operation with steep-fronted or short-pulse voltages compared to conventional supply voltages (DC and sinusoidal AC) has, however, indicated its usefulness with respect to energy consumption for *corona discharge* as well as for *barrier discharge reactors*. The barrier discharge was clearly more efficient

than the corona discharge: the efficiency of the barrier discharge driven with sinusoidal voltage was comparable to that of a *pulsed* corona discharge.

Comparing the efficiencies of a barrier discharge (*in direct mode*) to the treatment of nitrogen oxides by ozone injection (*indirect mode*) clearly shows the better efficiency of the last-mentioned method with respect to NO and NO<sub>2</sub> removal. Furthermore, ozone injection, given the selective effect on NO and on NO<sub>2</sub>, avoids the formation of CO and N<sub>2</sub>O. On the other hand, direct treatment with its extensive range of radical species produced, may permit the treatment of other noxious substances which would not be affected by ozone.