

非平衡等离子体的 NO 净化试验

杨宏旻¹, 王 宁¹, 李佳凤¹, 曹斌宏¹, 李 蕊¹, 黄后学¹, 陈 弘²

(1. 南京师范大学 动力工程学院 江苏 南京 210042 2. 上海地下建筑设计研究院, 上海 200020)

[摘要] 利用介质阻挡放电在常压下产生的非平衡等离子体, 对模拟尾气中的 NO 进行了净化试验研究. 研究表明, 非平衡等离子体技术对 NO 具有明显的净化效果. 试验所获得的电极材料、输入电压、O₂ 含量、NO 初试浓度以及尾气停留时间等因素对 NO 净化效率的影响规律, 对优化设计 NO 净化装置具有指导作用. 同时从反应机理角度分析了 NO 与等离子体基元反应的过程, 发现最终的 NO 净化效果取决于两组同时存在且平行竞争的氧化和还原过程.

[关键词] 非平衡等离子, 介质阻挡放电, 还原净化, NO

[中图分类号] X511 [文献标识码] B [文章编号] 1672-1292(2007)02-0049-04

Experiment on the Purification of NO With Non-Equilibrium Plasma

Yang Hongmin¹, Wang Ning¹, Li Jiafeng¹, Cao Binhong¹, Li Rui¹, Huang Houxue¹, Chen Hong²

(1. School of Power Engineering, Nanjing Normal University, Nanjing 210042, China

2. Research Institute of Underground Building, Shanghai 200020, China)

Abstract An approach to treat nitrogen oxide (NO) in simulated engine exhaust with the non-equilibrium plasma generated by the dielectric barrier discharge is investigated experimentally. The results show that the non-equilibrium plasma is effective to purify NO. The impact of several factors on NO reduction, such as electrode materials and configuration, input voltage, content of O₂, initial concentration of NO and resident time, give directions to optimize the NO purification device. The elemental reaction mechanism involved in NO-plasma chemistry is also analyzed and the NO removal effect depends on two parallel reactions of oxidation and reduction which competes each other simultaneously.

Key words non-equilibrium plasma, dielectric barrier discharge, reduction purification, nitrogen oxide

0 引言

机动车尾气排放已成为城市大气的主要污染源. NO_x 是汽车尾气中主要的有害成分, 其中 NO 约占 NO_x 的 95%, 因此 NO 的脱除是汽车尾气治理的重点^[1, 2]. 目前传统的三元催化方法大多采用大量稀贵金属作为活性组分, 成本昂贵, 且存在催化条件难以控制等问题, 因此寻找价格低廉、性能稳定且净化效率较高的技术是当前尾气控制领域的研究热点^[3].

近年来国外出现了一种新兴的物理与化学相结合的废气处理技术——非平衡等离子体技术^[4, 5]. 将该技术应用于汽车尾气治理领域是一种新概念, 已引起人们的广泛重视^[6]. 目前在常压下获得非平衡离子的方法主要分为以下几种形式^[7, 8]: 电晕放电、辉光放电、介质阻挡放电、微波放电. 介质阻挡放电是一种强电离放电, 产生的电子能量高于电晕放电, 更加有利于汽车尾气的净化^[9, 10]. 本文采用介质阻挡放电方案, 利用高压脉冲电源, 在自行开发的反应器中进行模拟汽车排气净化的实验研究, 对影响等离子体还原净化 NO 过程的因素及规律进行了系统测试, 并对 NO 净化的机理进行了分析.

1 实验装置

本实验的实验系统如图 1 所示, 装置主要包括模拟尾气输配系统、高压脉冲电源、等离子反应器和尾

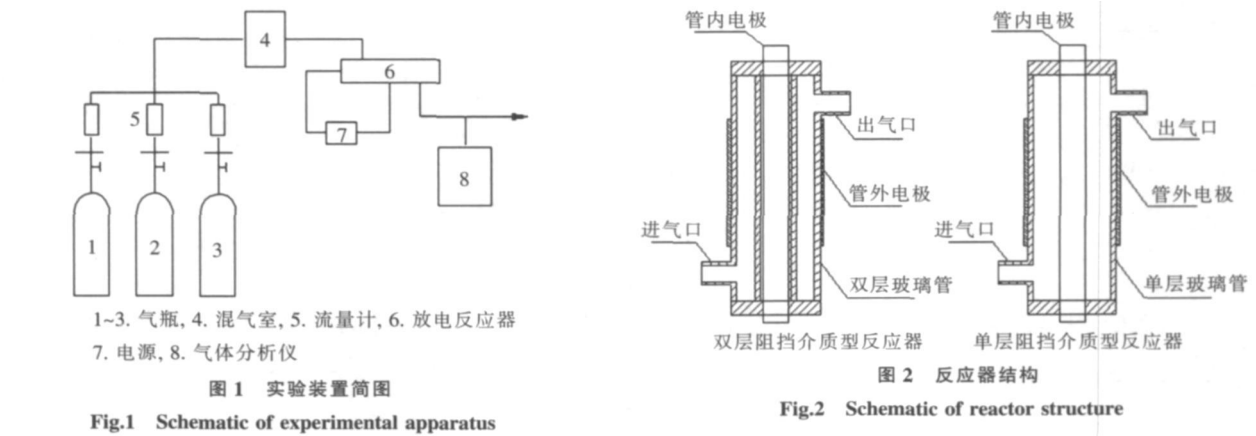
收稿日期: 2006-10-10

基金项目: 合肥市科技计划 (2006048) 资助项目.

作者简介: 杨宏旻 (1972-), 副教授, 博士, 主要从事燃烧污染防治方面的教学与研究. E-mail: yanghongmin@njnu.edu.cn

气分析系统四部分. 等离子体系统由介质阻挡放电反应器和脉冲高压电源组成. 模拟尾气输配系统包括气瓶、流量计和混气室. 试验采用了高纯氮气作载气, 通过调节高纯 NO、空气和 CO₂ 气体的配比, 达到模拟尾气的标准. 主要气体体积百分比浓度范围为: O₂ (2% ~ 15%), CO₂ (10% ~ 30%), NO (0.04% ~ 0.15%).

本实验的反应器采用同轴式玻璃管结构, 如图 2 所示. 模拟尾气从电极间环状通道流过, 与放电产生的等离子体发生反应. 试验采用 ZH-838 型高压实验变压器, 输入电压 0~220V 连续可调, 通过 TDG C2 型高压脉冲电源转换为 1~20 kV, 频率 40 kHz. 尾气分析系统采用 NHA-500 型尾气分析仪.



2 实验结果与分析

2.1 反应器结构及电极材料

介质阻挡放电的关键之一在于反应器的结构设计及电极材料的选择. 本实验反应器采用线筒型结构, 分别对单、双层介质阻挡条件下, 以铜、不锈钢、铝等作为电极材料, 进行了净化交叉实验. 测试条件和数据如表 1 所示. 调节混合气体流量 5 L/min, O₂ 占 11%, NO 占 0.08%.

比较以上实验数据, 综合考虑到双层玻璃管保护电极等优点, 最终确定实验装置的最佳方案为: 双层玻璃管, 铜棒做管内电极, 管外壁包铝网做管外电极.

2.2 非平衡等离子体净化 NO 的影响因素

2.2.1 输入电压的影响

电压是介质阻挡放电的一个重要参数, 它的高低直接影响到净化效率. 图 3 为输入电压与 NO 净化率的关系. 实验中, NO 和 O₂ 的体积百分比浓度分别控制为 0.08% 和 11.43%, 平衡气为高纯氮气.

从图 3 可以看出, 输入电压对 NO 净化率的影响非常大. 随着输入电压的升高, 开始阶段, NO 净化率的提高幅值很大; 而输入电压达到 175V 之后, NO 净化率的上升幅值变得很小, 趋于稳定. 这是因为在一定的电压范围内, 随着脉冲电压的升高, 输入功率增大, 产生的等离子体增多, N、OH、O 等活性粒子与 NO 发生一系列反应生成 N₂、O₂ 等稳定气体, 所以 NO 净化率上升. 但继续提高输入电压后, 极间电压的上升使得在单位时间内放电区域中产生大量高能电子, 它们对流经放电区的气体进行轰击, 使得像强氧化性的 O₃、活性氧原子 [O] 之类的自由基增多, 加强了 NO 到 NO₂ 的转化, 有部分 N₂ 的化学

表 1 各种反应器结构及电极材料实验对比

反应器结构	电极材料		净化率 /%
	管内电极	管外电极	
单层介质阻挡	铜棒	铝网	53.2
	铜棒	不锈钢网	47.8
双层介质阻挡	铜棒	铝网	77.9
	铜棒	不锈钢网	50

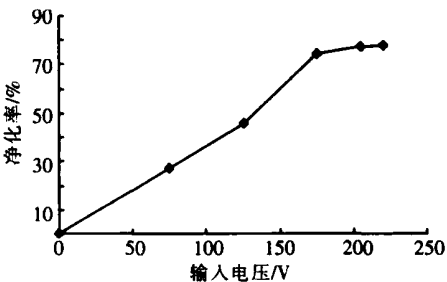


图 3 输入电压与 NO 净化率的关系

Fig.3 Relation between purification efficiency and input voltage

键也可能在等离子体的作用下重新结合生成 NO 和 NO₂。同时, 极间电压升高后, 电晕放电逐渐向火花放电过渡, 出现频繁击穿, 能耗迅速增大。两方面原因综合导致了 NO 总体净化率上升幅值下降。

2.2.2 NO 初始浓度的影响

汽车尾气中 NO 浓度随工况不同, 一般体积百分比浓度在 0.04% ~ 0.1% 范围内变化。图 4 为 NO 初始浓度对于净化率影响曲线。实验条件为输入电压 125V, O₂ 11.45%, 平衡气为 N₂。由图 4 可见, 随着初始浓度增大, NO 的净化率逐渐降低, 这是由于在一定实验条件下, 等离子体系统产生的活性粒子数是稳定的, NO 浓度越高, NO 分子与活性粒子碰撞的概率就越小, 从而使 NO 净化率总体呈现下降趋势。同时可以注意到初始浓度增加的过程中, NO 浓度较低时, 净化率下降幅值比浓度较高时幅值小, 这是因为浓度较低情况下, 提高 NO 初始浓度即增大了活性粒子与 NO 分子碰撞的概率, 故净化量是增加的, 于是净化率下降幅值较小; 当浓度达到一定值后, 有限的活性粒子几乎全部与 NO 反应, 净化率不再增加, 因此随着 NO 初始浓度提高, 净化率下降幅值变大。

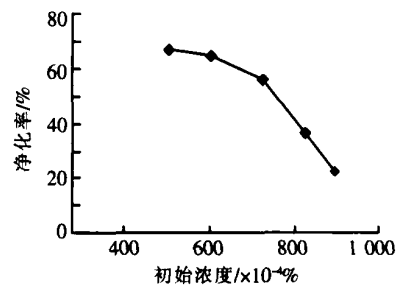


图 4 NO 初始浓度与净化率的关系

Fig.4 Relation between purification efficiency and initial NO concentration

2.2.3 停留时间的影响

通过调节混合气体进入反应器的流量, 改变停留时间。图 5 为混合气体在反应器中的停留时间对 NO 净化率的影响。在相同的输入电压条件下, NO 净化率随混合气停留时间的延长而下降, 当停留时间达到一定值后, 净化率趋于不变。在一定电压条件下, 输入功率一定, 放电反应器产生的活性粒子数是稳定的, 混合气的停留时间愈长, NO 与活性粒子的结合愈充分, 从而使 NO 净化率不断上升。但停留时间超过一定值以后, 放电产生的活性粒子同 NO 反应充分, NO 净化率的增加已经很少, 即净化率保持在较高水平。

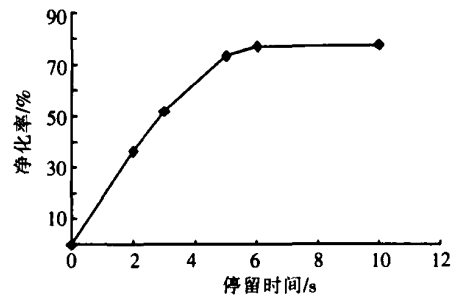


图 5 停留时间与净化率的关系

Fig.5 Relation between purification efficiency and resident time

2.2.4 O₂ 浓度的影响

等离子体净化 NO 时发生的氧化还原反应复杂, 反应中间产物 NO₂ 及 NO 生成量会随着 O₂ 浓度变化而变化。图 6 为 O₂ 含量对净化率的影响, 实验条件为输入电压 175V, NO 的体积百分比浓度为 0.1%, 平衡气为 N₂。由图 6 可见, 随着 O₂ 含量的增大, NO 的净化率明显降低, 表明 O₂ 对 NO 的净化有抑制作用。分析 NO 反应机理不难发现, 在 NO 转化过程中同时存在着氧化和还原这样两个相互竞争的过程, 较高的 O₂ 浓度在高压放电条件下易产生 O₃、O 等氧化性粒子, 有助于发生生成 NO 的氧化反应, 不利于净化 NO, 从而使净化率呈大幅下降。

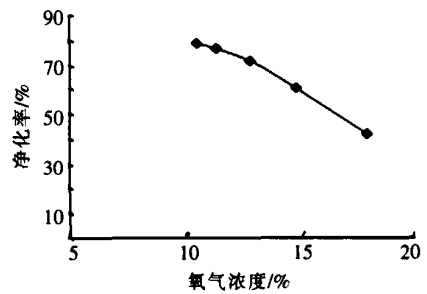


图 6 氧气浓度与净化率的关系

Fig.6 Relation between purification efficiency and oxygen concentration

3 结论

本文采用介质阻挡放电技术产生非平衡等离子体, 对其净化模拟尾气中 NO 的特性进行了机理验证性实验研究, 结果表明: 利用介质阻挡放电技术形成非平衡等离子体, 可以有效抑制模拟尾气中 NO 的排放, 具有较好的净化效果。提高输入电压, 降低 NO 初始浓度, 延长混合气停留时间, 降低 O₂ 浓度, 都可以在一定程度上提高 NO 的净化率。

[参考文献] (References)

- [1] 童澄教. 内燃机排放与净化 [M]. 上海: 上海交通大学出版社, 1994: 48–52.
Tong Chengjiao. The Exhaust and Purification of Internal Combustion Engine [M]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University Press, 1994: 48–52 (in Chinese).
- [2] 陈建军, 王帅帅, 冯长根. 汽车尾气中 NO 的脱除方法 [J]. 化学通报, 2004, 67(9): 656–660.
Chen Jianjun, Wang Shuaishuai, Feng Changgen. The way of NO removal in automobile exhaust [J]. Chemical Bulletin, 2004, 67(9): 656–660 (in Chinese).
- [3] 陈松玲, 路森, 储金宇, 等. 机动车排放净化技术研究 [J]. 中国农机化, 2005, 1(1): 53–55.
Chen Songling, Lu Sen, Chu Jinyu, et al. Study of purification technology for exhaust of vehicle [J]. Chinese Agriculture Machine, 2005, 1(1): 53–55 (in Chinese).
- [4] Hacham R, Akıyan A H. Air pollution control by electrical discharges [J]. IEEE Transaction on Dielectrics and Electrical Insulation, 2000, 7(5): 654–683.
- [5] Eliasson B, Kogelschatz U. Non-equilibrium volume plasma chemical processing [J]. IEEE Transaction on Plasma Science, 1999, 19(6): 1063–1077.
- [6] Yan K, Kanazawa S. Oxidation and reduction processes during NO_x removal with corona-induced non-thermal plasma [J]. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 1999, 19(3): 422–443.
- [7] 刘明海, 邬钦崇, 俞国扬. 低温等离子体技术在汽车尾气治理的发展动向 [J]. 环境科学动态, 1999, 23(3): 18–21.
Liu Minghai, Wu Qinchong, Yu Guoyang, et al. The development of application of non-thermal plasma in treatment of vehicle exhaust [J]. Trends of Environmental Science, 1999, 23(3): 18–21 (in Chinese).
- [8] 郭春文. 低温等离子体法净化汽车尾气 [J]. 重庆三峡学院学报, 2003, 19(6): 113–115.
Guo Chunwen. Treatment of exhaust with non-thermal plasma [J]. Journal of Chongqing Three Gorge College, 2003, 19(6): 113–115 (in Chinese).
- [9] 蔡忆昔. 低温等离子体技术在降低柴油机排放中的应用 [J]. 中国机械工程, 2005, 24(16): 2238–2241.
Cai Yixi. Application of non-thermal plasma in purification of the exhaust of diesel engine [J]. China Mechanical Engineering, 2005, 16(24): 2238–2241 (in Chinese).
- [10] 冯志宏, 吕保和. 低温等离子体净化汽车尾气中 NO 的研究 [J]. 车用发动机, 2005(5): 57–60.
Feng Zhihong, Lü Baohe. Study of purification NO in exhaust of vehicle with non-thermal plasma [J]. Vehicle Engine, 2005(5): 57–60 (in Chinese).

[责任编辑: 严海琳]