

电源特性对脉冲介质阻挡放电 NO 净化的影响

周 波, 林文锋, 王习钦, 祝秀明, 杨宏旻

(南京师范大学 动力工程学院, 江苏 南京 210042)

[摘要] 利用反应动力学模拟开展了电源特性对脉冲介质阻挡放电条件下 NO_x 净化脱除规律的影响研究, 对高能电子参与的 N_2 、 O_2 和 O 的电离解速率常数采用碰撞反应截面方法求取, 并通过数值模拟获得了反应器内活性基元、NO 及其副产物随时间的变化规律。模拟结果表明动力学模型较好地反映了活性基团浓度的脉冲变化趋势, 电源特性对 NO 的脱除具有明显的影响, 提高纳秒级脉冲峰宽及电源脉冲放电频率, 均可以有效改善 NO 的净化效果, 这些结果对等离子体氮氧化物净化装置的优化有一定的指导作用。

[关键词] 电源特性, 脉冲介质阻挡放电, NO_x 净化

[中图分类号] TM 911 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1672-1292(2009)01-0035-05

Impacts of the Characteristics of the Power Supply on the Removal of NO Under Dielectric Barrier Discharge

Zhou Bo Lin Wenfeng Wang Xiqin Zhu Xiuming Yang Hongmin

(School of Power Engineering, Nanjing Normal University, Nanjing 210042, China)

Abstract In this paper, the impacts of the characteristics of the power supply on the removal of NO_x under the dielectric barrier discharge are investigated by chemical kinetic simulation theoretically. The reaction rate constant of the ionization of N_2 , O_2 and O by electron-impact dissociation is obtained by the collision cross section method. The concentrations of active ions, atoms, free radicals and NO byproducts are predicted according to the resident time in plasma reactor. The simulation results show that the kinetic model reflects the generation of the various active radicals properly. The impact of the characteristic of the power supply on NO_x removal is obvious. Increasing the positive pulse time and the frequency of pulsed discharge will improve the removal of NO. This work will play an institutive role in optimizing the NO purification device.

Key words characteristics of the power supply, pulsed dielectric barrier discharge, NO_x purification

近年来以 NO 、 NO_2 为代表的氮氧化物排放与控制已成为我国大气污染防治的紧迫任务, 利用低温等离子体净化烟气中 NO_x 的脱硝技术作为一种高效、低成本的方法越来越引起人们的重视。国内外许多学者对此展开了研究, 目前高能电子束法^[1] (Electron beam)已成功实现示范, 但依然存在着能耗过高和辐射泄漏的问题。采用脉冲电晕放电^[2] (Pulsed Corona Discharge)和介质阻挡放电方法^[3] (Dielectric Barrier Discharge)同时脱除 NO/SO_2 的实验研究取得了丰硕成果, 但目前还在实验室研究阶段。

在试验研究的同时, 利用等离子体化学研究脱硫脱硝反应动力学机理方面的探索越来越受到瞩目, 李谦等^[4]对脉冲电晕等离子体条件下 NO 气相氧化过程进行了动力学模拟, 认为 NO 的氧化涉及与多种自由基 (O 、 OH 、 HO_2) 及中性物种的反应。宫为民等^[5]通过实验明确了脉冲放电等离子体条件下 NO 脱除过程同时存在的氧化、分解和还原 3 个途径, 并推断出实验条件下的反应机理。Stefanovic^[6]实验测量了介质阻挡放电条件下 O_2/NO_x 和 $\text{N}_2/\text{O}_2/\text{NO}_x$ 混合气体中氮氧化物组分的变化, 并与零维的反应动力学模型的结果进行了比较, 进而验证了所提出的臭氧在内的反应机理。余刚^[7]等通过自洽场分子轨道从头计算法得到了 N_2 基态和激发态分子轨道模型, 对 NO/N_2 气体放电等离子体脱除 NO 的主要机理作了分析。

收稿日期: 2008-11-14

基金项目: “973”国家重大基础研究发展规划 (2006cb200302)、江苏省自然科学基金 (K2007224)、国家教育部留学回国人员科研启动基金资助项目。

通讯联系人: 杨宏旻, 博士, 教授, 研究方向: 燃煤污染防治。E-mail: yanghongmin@njnu.edu.cn

从以上的研究我们发现: 脉冲介质阻挡放电过程中由高能电子激发活性基团的离解反应速率常数难以确定, 涉及到的基元反应组和中间活性基团也难以得到充分的理论支持, 因此从反应动力学机理角度揭示等离子体净化过程, 是目前低温等离子体气体净化研究的热点问题. 电源特性对氮氧化物脱除的影响也少有报道.

本文利用 Maxwell 方程, 采用碰撞反应截面方法, 理论推导出 N_2/O_2 在高能电子撞击下的离解速率常数, 提出了一套介质阻挡放电条件下 $NO/O_2/N_2$ 体系反应机理, 并对反应物浓度变化的初值问题进行了数值求解, 获得了脉冲介质阻挡放电作用下活性基团 O 、 N 、 $O(^1D)$ 、 O_3 等的生成过程, 比较、分析了电源特性对等离子活性粒子和 NO 净化效率的影响.

1 脉冲放电等离子场下 $NO/N_2/O_2$ 体系反应机理

图 1 所示为脉冲放电等离子条件下活性自由基产生和参与氮氧化物净化反应的 3 个阶段. 高能电子撞击气体反应的反应速率常数是等离子化学反应动力学计算的重要步骤, 在假设电子速度符合 Maxwell 分布的条件下, 反应速率常数 $K_{20} \sim K_{22}$ 可用 (1) 式计算^[8]:

$$k = \left[\frac{8}{m_e \pi} \right]^{1/2} \delta(\zeta) \frac{(1 + \zeta_0/k_B T_e) \sqrt{k_B T_e}}{\exp(\zeta_0/k_B T_e)}, \quad (1)$$

式中, m_e 为电子质量; $k_B T_e$ 为电子能量, 在 N_2 空气或近似气体中, 介质阻挡放电形成的规约场强约为 150 Td 时, 相应的电子能量为 4 eV; ζ_0 为活化能; $\delta(\zeta)$ 为碰撞反应截面.

根据式 (1) 计算出电子撞击 N_2 和 O_2 和 O 的数率常数 K_{20} K_{21} K_{22} 见表 1 所示. 其他化学反应式与其相应数率常数可通过 NIST Database^[9] 得到. 本文化学动力学模型涉及到的 29 个化学反应见表 1

表 1 $NO_x/N_2/O_2$ 体系主要的等离子化学反应及其速率常数

Table 1 The rate constant of the reactions involved in $NO_x/N_2/O_2$ plasma system

| 化学反应 | 速率常数 (300~800 K) $cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ | 化学反应 | 速率常数 (300~800 K) $cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ |
|-----------------------------------|--|---------------------------------------|--|
| $N + NO \rightarrow N_2 + O$ | $k1 = 2.04 \times 10^{13}$ | $NO_3 + O \rightarrow NO_2 + O_2$ | $k16 = 1.62 \times 10^{13}$ |
| $N + NO_2 \rightarrow N_2O + O$ | $k2 = 1.81 \times 10^{12}$ | $NO + NO_3 \rightarrow 2NO_2$ | $k17 = 1.74 \times 10^{13}$ |
| $N + NO_2 \rightarrow NO + NO$ | $k3 = 1.81 \times 10^{12}$ | $NO_2 + NO_3 \rightarrow N_2O_5$ | $k18 = 2.15 \times 10^{-6}$ |
| $N + NO_2 \rightarrow N_2 + 2O$ | $k4 = 5.38 \times 10^{11}$ | $N_2O_5 \rightarrow NO_2 + NO_3$ | $k19 = 9.40 \times 10^4$ |
| $N + NO_2 \rightarrow N_2 + O_2$ | $k5 = 4.26 \times 10^{11}$ | $N_2 + e \rightarrow 2N$ | $k20 = 3.07 \times 10^5$ |
| $N + N \rightarrow N_2$ | $k6 = 6.38 \times 10^{10}$ | $O_2 + e \rightarrow O + O$ | $k21 = 6.72 \times 10^5$ |
| $N + O \rightarrow NO$ | $k7 = 1.45 \times 10^{11}$ | $O + e \rightarrow O(^1D)$ | $k22 = 1.01 \times 10^3$ |
| $N + O_2 \rightarrow NO + O$ | $k8 = 5.36 \times 10^7$ | $O(^1D) + O_3 \rightarrow 2O_2$ | $k23 = 1.45 \times 10^{14}$ |
| $NO + O \rightarrow NO_2$ | $k9 = 8.43 \times 10^{11}$ | $O(^1D) + O_3 \rightarrow 2O + O_2$ | $k24 = 1.43 \times 10^{14}$ |
| $NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$ | $k10 = 1.0 \times 10^{10}$ | $O(^1D) + N_2O \rightarrow N_2 + O_2$ | $k25 = 2.95 \times 10^{13}$ |
| $NO_2 + O \rightarrow NO_3$ | $k11 = 1.2 \times 10^{12}$ | $O(^1D) + N_2O \rightarrow 2NO$ | $k26 = 4.03 \times 10^{13}$ |
| $NO_2 + O \rightarrow NO + O_2$ | $k12 = 5.8 \times 10^{12}$ | $O(^1D) \rightarrow O$ | $k27 = 6.95 \times 10^8$ |
| $O + O_2 \rightarrow O_3$ | $k13 = 1.6 \times 10^{12}$ | $O(^1D) + O_3 \rightarrow O + O_3$ | $k28 = 1.45 \times 10^{14}$ |
| $O + O_3 \rightarrow 2O_2$ | $k14 = 4.8 \times 10^9$ | $O(^1D) + NO_2 \rightarrow NO + O_2$ | $k29 = 2.95 \times 10^{13}$ |
| $O + O \rightarrow O_2$ | $k15 = 1.0 \times 10^{11}$ | | |

注: $K_{20} \sim K_{22}$ 为一级反应速率常数, 其余为二级反应速率常数.

2 数学模型

由于脉冲放电过程中放电时间较短, 反应器空间较小, 可以假设脉冲放电产生的自由基在反应器空间内是均匀分布的. 所以在第 j 次脉冲前后, 第 i 物种的质量守恒方程如公式 (2) 描述:

$$\frac{d(c_{ij})}{dt} = R_{ij} \quad (j = 1, 2, 3, 4 \dots T-1, T), \quad (2)$$

式中, c_{ij} 表示 i 物种在第 j 次脉冲的浓度; R_{ij} 表示 i 物种在 j 次脉冲期间的变化率, 且由公式 (3) 获得:

$$R_{ij} = \sum k_a n_f n_g - \sum k_b n_p n_q \quad (j = 1, 2, 3, 4 \dots T-1, T), \quad (3)$$

式中, k_a 和 k_b 分别为生成和消耗物种 i 反应的速率常数; n_f 和 n_g 为生成物种 i 的反应中 f 和 g 物种的浓度; n_p 和 n_q 为消耗物种 i 的反应中 p 和 q 物种的浓度.

根据公式 (2)、(3) 和表 1 中涉及到的主要反应方程, 对初值问题的非线性常微分方程组进行了数值求解, 得出了各种反应物质的浓度随时间、输入能量以及电源特性的依变关系.

3 结果与分析

3.1 活性基组分的变化规律

NO 的初始浓度为 200 ppm, 以高纯氮气为平衡气, 等离子体放电脉冲频率为 100 Hz, 单脉冲注入能量为 45 mJ, 反应器的有效容积 105.4 m³, 混合气体在反应器内的停留时间为 0~2 s. 脉冲放电脱除反应过程中各物种的浓度随输入的能量密度的变化关系如图 3 所示. 为了验证模型预测的精度, 本文的模型计算结果与文献 [10] 实验数据进行对比, 可见, 本文的预测结果与文献 [10] 的实验数据趋势吻合良好.

图 4 为 1.6~2.0 s 内 N、O 原子的变化趋势的放大图. 可见自由基 (N、O) 浓度变化受到脉冲放电的影响也出现了脉冲变化. 随着电晕脉冲放电的发生, N 迅速产生, 生成的 N 在脉冲后与气体中 NO 和 NO₂ 快速反应而湮灭; 生成 O 原子, O 原子又与混合气体反应生成 O₂、O₃ 等. 当 NO 和 NO₂ 完全脱除后, 电离生成的 N 原子的复合反应速度比较慢, 即 N 原子不能全部复合为 N₂, 因此反应的后阶段, 反应气体中 N 原子的浓度快速上升.

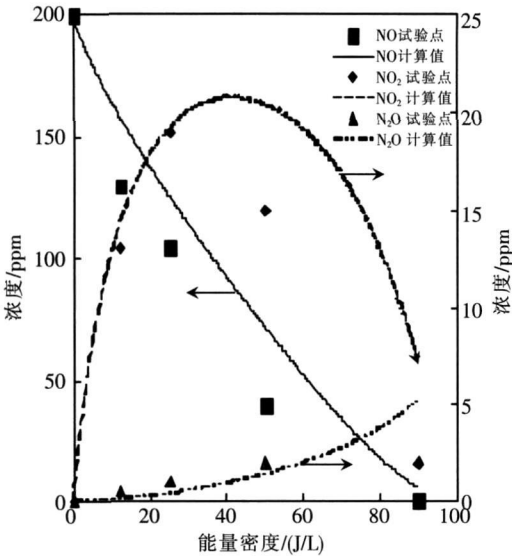


图 3 本文模型结果与实验结果的比较

Fig.3 Comparison of results of simulation and experiments in reference

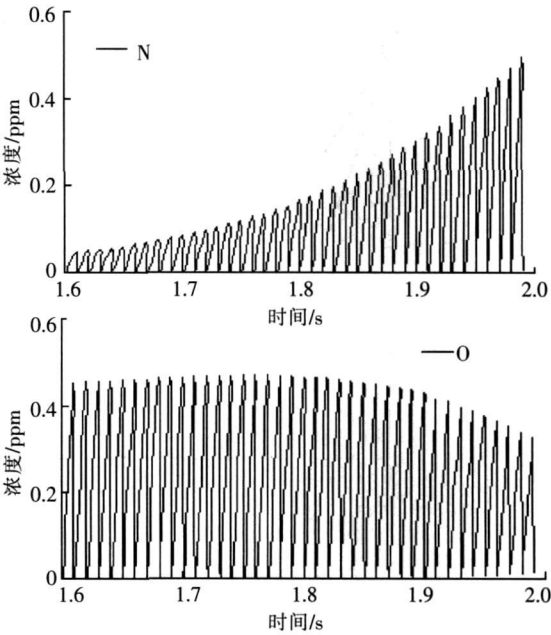


图 4 脉冲放电条件下 N、O 活性基团的生成和消亡规律

Fig.4 Generation and exhaust of N and O radical under NO_x/N₂/O₂ plasma system

3.2 电源特性参数对 NO/N₂ 浓度变化的影响

由图 5 知低温等离子体电源的脉冲峰宽时间与 NO 的脱除率密切相关: 峰宽时间为 5×10^{-8} s 时脱除 NO 需要 2 s, 峰宽时间为 1×10^{-7} s 时脱除 NO 需要 1 s, 峰宽时间为 1.5×10^{-7} s 时脱除 NO 甚至不到 1 s. 同样, 峰宽时间对 NO₂ 的影响也比较明显: 峰宽时间每增加 $10^{-8} \sim 10^{-7}$ s 就能对 NO 及 NO₂ 浓度变化产生较

大的影响. 反应器中混合气体化学反应过程中, NO 的脱除率随着反应时间的延长递增: 当混合气体反应总时间为 1 s NO 脱除了近 60%; 当反应总时间延长为 2 s NO 脱除了将近 100%. 若将反应总时间再延长, NO 就可以基本脱除了.

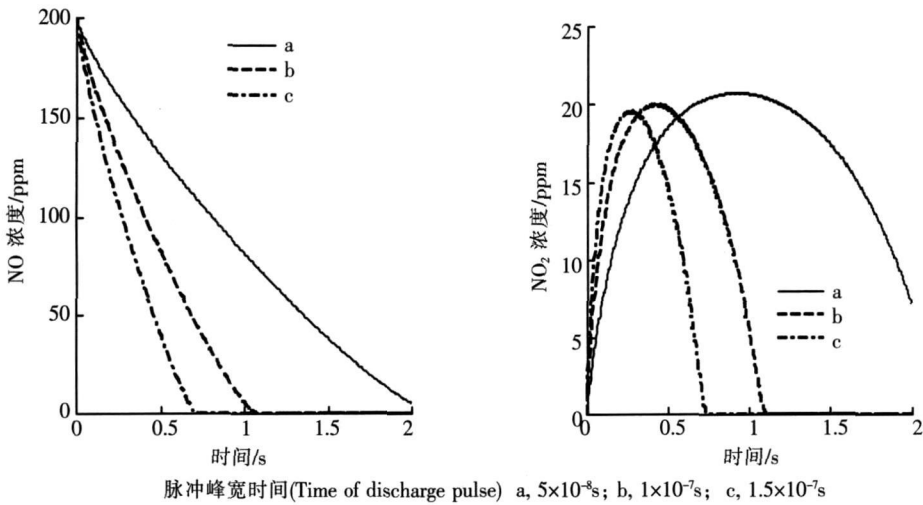


图 5 脉冲峰宽时间变化对 NO/NO₂ 的影响

Fig.5 The effect of time of discharge pulse on the removal of NO/NO₂

如图 6 所示知低温等离子体脉冲放电频率对 NO 和 NO₂ 也有影响: 当放电频率为 200 Hz 时, 混合气体反应时间为 1 s NO 脱除率近 100%; 当放电频率为 100 Hz 时, 反应时间为 2 s NO 脱除率近 100%; 当放电频率为 50 Hz 时, 反应时间为 2 s NO 脱除率约为 65%. 放电频率对 NO₂ 的影响也比较明显: 放电频率为 200 Hz 时, 混合气体反应时间为 0.5 s NO₂ 就有下降趋势; 放电频率为 100 Hz 时, 混合气体反应 1 s NO₂ 有下降趋势; 放电频率分别为 50 Hz 时, 混合气体反应 2 s NO₂ 才有下降的趋势. 由此可看出, 脉冲放电频率越快, NO_x 脱除效果越好.

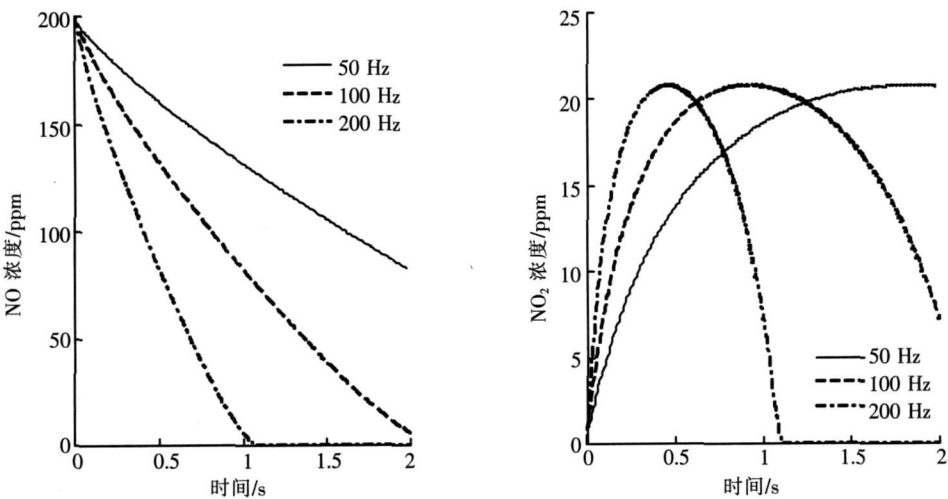


图 6 脉冲放电频率变化对 NO/NO₂ 的影响

Fig.6 The effect of frequency of discharge of power supply on the removal of NO/NO₂

4 结 论

- (1) 提出了一套包含高能电子撞击下 N₂ /O₂ 离解反应在内的反应动力机理, 并采用碰撞反应截面方法, 理论求解出离解反应的速率常数. 获得了脉冲介质阻挡放电作用下 O、N、O(¹D)、O₃ 等活性基团的生成和消亡过程; 在此基础上, 模拟及分析了脉冲介质阻挡放电条件下 NO 及其不同产物的浓度变化过程;
- (2) 比较、分析了电源特性、初始组分浓度、纳秒级上升沿脉冲宽度对等离子体活性粒子和 NO 净化效率的影响, 发现: 每个脉冲峰宽时间越长, NO、NO₂ 浓度减少的趋势越快, NO、NO₂ 的脱除效果越好; 增加脉冲放电频率对 NO、NO₂ 的脱除效果有明显的促进作用.

[参考文献] (References)

- [1] Okhiro Tokunaga Electron beam irradiation technology for purification of flue gas[J]. Journal of the Institute of Electrostatics Japan 1995 19(4): 296-300
- [2] Senichi Masuda Hideyuki Nakao Control of NO_x by positive and negative pulsed corona discharges[J]. IEEE Transactions on Industry Applications 1990 26(2): 374-383
- [3] Chang M , Kushner M J Rood M J Simultaneous removal of SO₂ and NO from simulated flue gas streams using dielectric barrier discharge plasmas[J]. Plasma Chem Plasma Proc 1992 12(3): 565-567.
- [4] 李谦, 李劲. 脉冲电晕烟气脱硫脱硝的化学动力学分析[J]. 环境科学学报, 1998 18(3): 236-241.
Li Qian, Li Jin Kinetics of flue gas desulphurization and denitrogenation by pulsed corona[J]. Acta Scientiae Circumstantiae 1998 18(3): 236-241. (in Chinese)
- [5] 宫为民, 朱爱民, 刘辉, 等. 脉冲电晕放电去除 NO 的反应途径研究[J]. 中国环境科学, 1997, 17(4): 369-372
Gong Wein, Zhu Ain, Liu Hui et al Study on reaction pathways of NO promotion by pulse corona discharge[J]. China Environmental Science 1997, 17(4): 369-372 (in Chinese)
- [6] Stefanovic J , binov N K, Deryugin A A. Kinetics of ozone and nitric oxides in dielectric barrier discharges in O₂/NO_x and N₂/O₂/NO_x mixtures[J]. Plasma Sources Science and Technology, 2001(10): 406-416
- [7] Yu Gang, Yu Qi, Zeng Kesong et al Synergistic removal of nitrogen monoxide by non-thermal plasma and catalyst simultaneously[J]. Journal of Environmental Sciences 2005 17(4): 627-630
- [8] Zhao G , Hu X D, Yeung M C Non thermal plasma reactions of dilute nitrogen oxide mixtures NO_x in nitrogen[J]. Ind Eng Chem Res 2004 43(2): 2315-2323
- [9] NIST Chemical Kinetics Database on the Web, Standard Reference Database 17, Version 7.0, Release 1.4[E /OL]. <http://kinetics.nist.gov/kinetics/index.jsp>
- [10] Hu Xudong, Zhang Jijun Transformations and destruction of nitrogen oxides——NO, NO₂ and N₂O—— in a Pulsed corona discharge reactor[J]. Fuel 2003 82(13): 1675-1684

[责任编辑: 刘 健]