介质阻挡放电等离子体直接分解 NO_x 的影响因素

刘彤, 宋志民, 石川, 杨学锋* (大连理工大学凌水新化学楼等离子体物理化学实验室, 大连 116024, E-mail: labplpc@dlut.edu.cn)

摘要: 在以 γ-Al_2O_3 小球作为填充物的介质阻挡放电条件下, 研究放电电压(9~16 kV)、交流电源频率(50~1600Hz)、NO 入口浓度(50~1800ml/m^3)、气体空速(1000~6500h^{-1})、反应温度(20~250℃)、介质小球比表面积及加入 O_2 等因素对 NO 分解率的影响. 发现提高放电电压、放电频率及介质小球比表面积能显著增加 NO 分解率, O_2 的加入对 NO 的等离子体分解有强抑制作用.

关键词: NO_x; 分解; 等离子体; 介质阻挡放电

中图分类号: X701 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2000)05-0080-03

Plasma-induced Decomposition of Nitrogen Oxides in a Dielectric-Barrier Discharge Reactor

Liu Tong, Song Zhimin, Shi Chuan, Yang Xuefeng (Lab. of Plasma Phys. Chem., New Chem. Bldg. at Ling-Shui, Dalian Univ. of Technol., Dalian 116024, China E-mail: labplpc@dlut.edu.cn)

Abstract: The non thermal plasma-induced decomposition of NO in N_2 in a dielectric-barrier discharge reactor with γ-Al_2O_3 pellet bed was investigated. The effects onto the NO decomposition of the following experimental factors were systematically examined: electrical discharge voltage(9~16kV), the frequency of the electric power supply(50~1600Hz), NO concentration in the reactant gas(50~1800ml/m^3), gas space velocity(1000~6500h^{-1}), reaction temperature(20~250℃) as well as the specific surface area of the γ-Al_2O_3 and the addition of O_2. It was found that raising the discharge voltage and the frequency of the electrical power supply as well as the specific surface area of γ-Al_2O_3 pellets can enhance the NO decomposition efficiency. Addition of O_2 into the reactant gas dramatically inhibits the NO decomposition.

Keywords: nitrogen oxides; decomposition; plasma; dielectric-barrier discharge

NO_x的直接催化分解虽已研究多年, 但其活性、稳定性仍远不能满足实际需求[1]. 导致催化剂活性下降的主要因素之一是氧在催化活性中心上的强吸附. 近年来, 人们在研究具有抗氧 NO_x分解活性催化剂的同时, 包括本实验室在内的若干小组也开展了将等离子体与催化 2 种活化技术相结合协同用于 NO_x分解的研究[2,3].

介质阻挡放电是一种可以在常压下产生非平衡等离子体的放电方式, 早已成功应用于臭氧的大规模工业生产及其他等离子体工艺过程之中. 在此种放电方式中, 电极(2 个或其中之一)为一介质层所覆盖. 在填充型介质阻挡放电方式中, 由于放电沿填充小球表面发生, 从而为研究等离子体与催化活化的协同效应提供了一种理想的工作方式. 作为等离子体与催化协同应用于 NO_x分解研究的一个组成部分, 本文将着重报道在 γ-Al_2O_3 作为填充介质小球时, 各种实验因素及 O_2 的加入对 NO 分解的影响. 这方面近年国外亦有若干类似工作开展[4], 但尚未发现有系统研究各种实验因素特别是 O_2 加入对 NO 分解影响的有关报道.

1 实验装置与试验方法

实验用反应器及放电方式如图 1 所示. 图中 a 是一内径 19mm、壁厚 2mm 的石英管反应器, 其中心为一直径 2mm 的不锈钢棒, 与交流高压电源的高压输出端相连. 不锈钢棒周围填充以直径约 1.5mm 的 γ-Al_2O_3 介质小球, 其用多孔熔铸云母托盘支撑, 床层高约 100mm. 石英管外紧密缠绕以不锈钢丝网, 与交流高压电源的接地端相连. γ-Al_2O_3 床层上方置有瓷环预热段, 整个反应器用两段电炉加热, 测温热电偶紧靠反应器外壁放置.

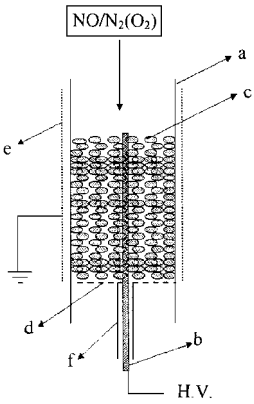
除个别实验中采用 1000~2000Hz, 0~15kV 的调频调压电源(辽阳高能束焊接研究所制)外, 其他实验中均使用 50Hz, 电压 0~20kV 可调的市频交流高压电源(大连理工大学特种电源厂制). 实验中采用 NO-N_2(NO 约 10%)混合气与 N_2 流动混合以获得不同 NO 入口浓度的原料气. 所用的 N_2, NO 及部分实验中所用

基金项目: 国家教育部碳资源综合利用开放研究实验室资助项目(97004K)及大连理工大学国家"211 工程"重点建设学科发展基金资助项目

作者简介: 刘彤(1972~), 女, 硕士, 主要研究方向为等离子体与催化活化的协同应用.

收稿日期: 1999-12-14

* 通讯联系人



a. 石英管反应器　b. 不锈钢棒高压电极　c. γ-Al_2O_3 介质小球　d. 多孔熔铸云母托盘　e. 不锈钢丝网接地电极　f. 绝缘用瓷套管

图 1　填充型介质阻挡放电反应器

O_2 纯度均大于 99.99%(各种气体均为大连光明研究所生产). 所用 γ-Al_2O_3 小球为大连理工大学化工学院自制. NO 浓度测定采用国家标准方法, 即将 NO 氧化为 NO_2 后用化学比色法进行分析. 在 NO 等离子体分解实验中, 未反应的 NO 会被反应中生成的 O_2 部分氧化为 NO_2, 但因此种分析给出的是($NO+NO_2$)总量, 故此种氧化过程对计算 NO 分解率并不产生影响.

2　各种实验因素对 NO 分解率的影响

图 2 给出了在室温、常压、放电电压 16kV(50Hz), 气体空速 $6250h^{-1}$ 及 $1000h^{-1}$ 条件下 NO 入口浓度与 NO 分解率的关系. 可明显看出, 在相同实验条件下, 较低的 NO 入口浓度易获得较高 NO 分解率. 2 种不同空速条件下实验结果对比表明, 较低 NO 入口浓度配以较高气体空速或较高 NO 入口浓度配以较低气体空速均可作为研究其他实验因素影响的规范条件. 在本研究中采用后一种类型作为标准实验条件. 表 1 给出了在室温、常压、气体空速 $1000h^{-1}$ 及 NO 入口浓度 1000ml/m^3 条件下放电电压(50Hz)与 NO 分解率及能耗(即每分解 1 个 NO 分子所需能量 eV 数)的关系. 从此表可看出, 升高放电电压可大幅提高 NO 分解率, 但同时也使分解每个 NO 分子所需的能量明显提高.

表 1　放电电压与 NO 分解率及能耗的关系

放电电压 /kV	NO 分解率 /%	注入电功率 /W	能耗 /eV
9.6	25	0.6	107
12.0	40	1.5	167
14.4	69	3.6	234
16.0	86	6.0	300

放电频率对 NO 分解率的影响见表 2, 发现较高放电频率明显有利于 NO 的分解.

表 2　放电频率对 NO 分解率的影响[1)]

NO 入口浓度 /ml·m^{-3}	气体空速 /h^{-1}	放电电压 /kV	放电频率 /Hz	NO 分解率 /%
1150	2000	16.0	50	47
1220	1960	15.0	1120	72
1220	1960	15.0	1440	80
1220	1960	15.0	1600	89

1) 室温, 常压

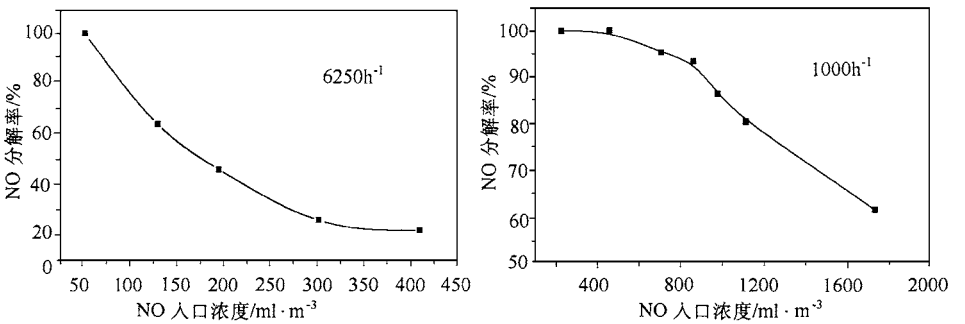


图 2　NO 入口浓度与 NO 分解率的关系(室温, 常压, 放电电压 16kV, 50Hz)

将 γ-Al_2O_3 小球在 1200℃ 焙烧 8h 后, 其比表面积从 220m^2/g 下降至 10m^2/g, 其 NO 分解率也有所下降(表 3). 作为对照, 表 3 也给出了无填充小球时的空管反应结果. 表 3 说明, 在本实验条件下, 填充具有较大比表面积的介质小球有利于 NO 的分解.

在常压、气体空速 $1000h^{-1}$、NO 入口浓度 1000ml/m^3、放电电压 12kV(50Hz)条件下研究了反应温度对 NO 分解率的影响, 发现在室温(20℃)、60℃ 及 250℃ 时, NO 分解率均维持在 39% ~ 40% 间. 说明至少在此温度范围内, 反应温度对 NO 分解的影响很小. O_2 加入对 NO 分解有明显抑制作用(图 3), 如在室温、常压、气体空速 $1000h^{-1}$、NO 入口浓度 1000ml/m^3、放电电压 16kV(50Hz)条件下, 与不加入 O_2 的实验相比, 加入 4.5% O_2, NO 分解率从 86% 剧降至 25%.

表 3　填充小球对 NO 分解率的影响[1)]

填充小球	比表面积/m^2·g^{-1}	NO 分解率/%
γ-Al_2O_3	220	86
α-Al_2O_3[2)]	10	70
无		52

1) 室温, 常压, 气体空速 $1000h^{-1}$, NO 入口浓度 1000ml/m^3, 放电电压 16kV, 50Hz

2) 系从本实验中所用 γ-Al_2O_3 经 1200℃ 焙烧 8h 而得

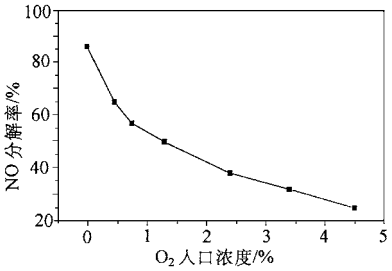


图 3 加入 O_2 对 NO 分解率的影响

3 等离子体分解 NO 的主要机制

依据化学家和物理学家对与 NO_x 脱除相关的基元过程动力学所进行的大量研究结果[5], 等离子体分解 NO 的机制应包含如下主要的基元物理-化学过程(仅讨论在 NO 分解中起主要作用的与中性粒子相关过程):

$$e + N_2 \rightarrow N_2^*(A, \text{亚稳态}) + e \quad (E_{th} = 6.224\ \text{eV}) \tag{1}$$

$$e + N_2^*(A, \text{亚稳态}) \rightarrow 2N + e \quad (E_{th} = 3.536\ \text{eV}) \tag{2}$$

$$e + N_2 \rightarrow 2N + e \quad (E_{th} = 9.760\ \text{eV}) \tag{3}$$

$$(e + NO \rightarrow N + O + e \quad (E_{th} = 6.496\ \text{eV}) \tag{4}$$

$$N + NO \rightarrow N_2 + O \quad (k = 3.25 \times 10^{-11}\ \text{cm}^3 \cdot (\text{s} \cdot \text{molecule})^{-1}) \tag{5}$$

$$O + O + N_2 \rightarrow O_2 + N_2 \quad (k = 2.8 \times 10^{-34} \exp(720/T)\ \text{cm}^6 \cdot (\text{s} \cdot \text{molecule})^{-2}) \tag{6}$$

显然等离子体分解 NO 的主要机制是通过过程(1)~(3)生成 N 原子, 然后 N 原子通过速度相当快的反应(5)使 NO 转化为 N_2 和 O 原子. 提高放电电压有利于增加高能电子的数量, 从而使 N 原子的数量有所增加. N_2 在 γ-Al_2O_3 表面的吸附使 N—N 键有所减弱, 从而也有利于在电子轰击下生成更多 N 原子(电子轰击解离脱附). 由于 N 原子的绝对数量低于 NO, 故较低的 NO 入口浓度表现出较高分解率.

加入 O_2 对 NO 分解的影响很难用如下 2 个速度很慢的反应来解释:

$$N + O_2 \rightarrow NO + O \quad (k = 9 \times 10^{-17}\ \text{cm}^3 \cdot (\text{s} \cdot \text{molecule})^{-1}) \tag{7}$$

$$O \text{ 或 } O(^1D) + N_2 \rightarrow NO + N \quad (\text{强吸能反应}, k \text{ 接近于零}) \tag{8}$$

笔者曾使用纯 N_2 与 5% 或 10% O_2 混合作为原料气, 发现在室温、常压、气体空速 $1000\ h^{-1}$、放电电压 16kV(50Hz)条件下, 生成的 NO 浓度小于 $15\ m\ l/m^3$. 这说明从纯气相反应角度看, 反应(7)、(8)的影响确实很小. 估计加入 O_2 对 NO 分解的抑制作用与 O_2 在 γ-Al_2O_3 表面的强吸附阻抑了 N_2 等的吸附有关. 除此之外, O_2 的抑制作用可能还与 O_2 的存在使部分 NO 通过在室温下即可进行的反应转变为 NO_2 有关:

$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$$

而 NO_2 在等离子体反应器中与 N 原子又会发生如下反应:

$$NO_2 + N \rightarrow 2NO \quad (k = 6 \times 10^{-13}\ \text{cm}^3 \cdot (\text{s} \cdot \text{molecule})^{-1}) \tag{10}$$

虽然反应(10)的速度不快, 但其仍然消耗了 N 原子并生成 2 个 NO 分子, 因而对 NO 脱除有负作用. 为证实这一点, 在不装填 Al_2O_3 小球的等离子体反应器中, 在完全相同的实验条件下, 进行了不加入 O_2 和加入 10% O_2 的 2 组对照实验, 发现相应的 NO 分解率从 52% 降低为 42%, 虽不如填充 Al_2O_3 小球的等离子体反应中降低得多, 但 O_2 的纯气相抑制作用仍相当明显.

4 结论

在 γ-Al_2O_3 小球作为填充物的介质阻挡放电条件下, 放电电压、交流电源频率、NO 入口浓度、气体空速、反应温度、介质小球比表面积及加入 O_2 等因素对 NO 分解率的影响为: 提高放电电压、放电频率及介质小球比表面积能显著增加 NO 分解率; O_2 的加入对 NO 的等离子体分解有强抑制作用, 这可能与 O_2 在 γ-Al_2O_3 表面的强吸附及其引发的某些气相反应有关. 单纯等离子体分解 NO 在原料气体空速、能耗等方面离实用要求还有相当大差距, 在研究进一步提高等离子体分解 NO_x 效率的同时, 探索其与催化活化的协同作用应是 NO_x 直接分解研究取得突破的重要途径. 用于此种 NO_x 协同分解的催化剂应具有对 NO_x 的合适吸附能力, 使分解所需的多相反应得以进行, 而其对 O_2 的吸附则应愈弱愈好, 这样有利于在等离子体气氛下 O_2 的电子轰击脱附.

参考文献:

1 Hamada H. Exhaust gas after-teatment catalysts. J. Jpn. Inst. Energy, 1998, **77**(5): 382~395.

2 宋志民, 宋朝霞, 杨学锋等. Synergistic effects of partial discharge plasmas and catalysts on the decomposition of NO. Proceedings of 13th Intern. Symposium on Plasma Chemistry, Aug. 1997, Beijing: 1816~1819.

3 Kanda N, Irie T, Kojima R et al. Apparatus and method for exhaust gas treatment by catalytic decomposition and pulsed plasma discharge. Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 06 91, 138, 05 Apr. 1994, 1~5.

4 Penetrante B M, Hsiao M C, Merritt B T. Comparison of electrical discharge techniques for nonthermal plasma processing of NO in N_2. IEEE Trans. on Plasma Science, 1995, **23**(4): 679~687.

5 Matzing H. Chemical kinetics of flue gas cleaning by irradiation with electrons. Adv. in Chem. Phys. Ed. by Prigogine I and Rice S A. 1991, **LXXX**: 315~401.