



独创性声明

本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作和取得的研究成果，除了文中特别加以标注和致谢之处外，论文中不包含其它人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得 天津大学 或其它教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。

学位论文作者签名：王新辉 签字日期：2010 年 6 月 18 日

学位论文授权使用授权书

本学位论文作者完全了解 天津大学 有关保留、使用学位论文的规定。特授权 天津大学 可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，并采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编以供查阅和借阅。同意学校向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘。

(保密的学位论文在解密后适用本授权说明)

学位论文作者签名：王新辉

导师签名：杨臣

签字日期：2010 年 6 月 18 日

签字日期：2010 年 6 月 18 日

中文摘要

氮氧化物 (NO_x) 作为导致酸雨和光化学烟雾的主要成分, 处理问题成为环境保护领域的一大难题。机动车尾气中的 NO_x 是主要的 NO_x 污染源, 因此控制和治理机动车尾气排放已成为十分紧迫的任务。介质阻挡放电 (Dielectric Barrier Discharge, DBD) 低温等离子体处理效率高, 能量利用率高, 能同时处理多种污染物和无二次污染等优点, 成为机动车尾气净化领域近年来研究的热点。

本文以柴油机尾气中 NO_x 为研究对象, 设计了 DBD 型低温等离子体反应器, 建立了低温等离子体柴油机模拟排气处理系统。基于分析柴油机排气条件下各组分所参与的反应及影响 NO_x 转化的各种因素, 研究了施加电压幅值、氧气浓度、NO 初始浓度等因素对 NO_x 去除的影响。实验结果表明: NO 的除去率随施加电压幅值的升高而升高; 氧气浓度对 NO 的去除影响较大, 氧气浓度越大, NO 氧化为 NO_2 的趋势越强, 而 NO 的去除率越低; NO 初始浓度越高, NO 去除率越低。

在 DBD 中, 电子和活性自由基产生的时间与放电后发生化学反应过程的时间不重合, 因此将整个仿真计算过程分为两个部分: 单个微放电计算和化学反应计算。通过建立流体力学模型, 对同轴线筒电极结构中 DBD 单个丝状放电的时空演化进行了数值模拟, 用有限元分析软件求解, 给出了单个微放电中电子浓度分布的时空变化; 同时, 建立化学反应动力学模型, 用 MATLAB 编程求解, 进行计算机模拟, 探讨低温等离子体技术净化柴油机尾气 NO_x 的反应过程, 并对实验和仿真结果进行对比分析。

关键词: 柴油机 NO_x 介质阻挡放电 等离子体 数值模拟

ABSTRACT

Dealing with nitrogen oxides (NO_x) as main components which cause acid rain and photochemical smog has become a major problem in the field of environment protection. The sources of NO_x are major from vehicle exhausts in China, therefore, controlling and processing diesel emissions have become an extremely urgent task nowadays. Non-thermal plasma technology based on dielectric barrier discharge (DBD) has the advantages of high removal efficiency and energy utilization, removing NO_x and other exhaust gases simultaneously, and no secondary pollutions. DBD has gradually attracted more attentions in exhaust treatment in recent years.

This paper employed the NO_x from diesel exhausts as the investigated subject, designed the DBD plasma reactor and established simulated exhausts system based on plasma technology. In order to analyze the involved reactions between components of diesel exhausts and various factors that affect the NO_x conversion, Effects of the amplitude of the applied voltage, oxygen concentration and NO initial concentration on NO_x removal were studied. Obtained results indicate that, the NO removal rate increased with increasing the magnitude of the voltage; Oxygen concentration have a great influence on NO removal, the higher oxygen concentration is, the more NO is oxidized to NO_2 , and the lower NO removal rate is; the NO removal rate decreased with increasing NO initial concentration.

In the DBD, the time that the electrons and radicals were generated didn't coincide with the time that chemical reactions were occurred after discharge; therefore, we divided the whole numerical simulation process into two parts: single micro-discharge calculation and chemical reaction calculation. Temporal of single filaments discharge was simulated by establishing fluid dynamics model in the DBD of coaxial cylinder electrode structure. We obtained two-dimensional profiles of electron concentration in a single micro-discharge by solving with finite element analysis software; meanwhile, the chemical kinetic model was established by solving with matlab software, and the reaction mechanism that thermal plasma removed NO_x from diesel exhaust was probed. Finally, the experimental and simulation results were compared with.

KEY WORDS: Diesel, NO_x , Dielectric Barrier Discharge, Plasma, Numerical Simulation

目 录

| | |
|---|----|
| 第一章 绪论..... | 1 |
| 1.1 课题背景及研究意义..... | 1 |
| 1.1.1 NO _x 的形成及其危害..... | 1 |
| 1.1.2 柴油机排放标准..... | 2 |
| 1.2 柴油机中NO _x 的去除方法..... | 3 |
| 1.2.1 等离子体技术..... | 4 |
| 1.2.2 DBD技术与其他技术协同作用..... | 5 |
| 1.3 DBD等离子体净化柴油机尾气的研究现状..... | 6 |
| 1.4 本文的工作及研究内容..... | 8 |
| 第二章 介质阻挡放电理论基础..... | 9 |
| 2.1 DBD概述及净化NO _x 的机理..... | 9 |
| 2.1.1 DBD概述..... | 9 |
| 2.1.2 DBD净化NO _x 的机理..... | 10 |
| 2.2 DBD放电模式..... | 10 |
| 2.2.1 细丝放电..... | 11 |
| 2.2.2 均匀放电..... | 11 |
| 2.3 DBD物理过程..... | 12 |
| 2.4 DBD影响NO _x 去除率的因素..... | 14 |
| 2.4.1 电源特性..... | 14 |
| 2.4.2 反应器结构..... | 14 |
| 2.4.3 电极结构..... | 15 |
| 2.5 DBD主要参量..... | 16 |
| 2.5.1 DBD的电场强度..... | 16 |
| 2.5.2 DBD电压和电流..... | 16 |
| 2.5.3 DBD的位移电流..... | 18 |
| 2.5.4 DBD的功率..... | 19 |
| 2.6 本章小结..... | 20 |
| 第三章 DBD去除柴油机中NO ₁ 的实验研究..... | 21 |

| | |
|--|----|
| 3.1 实验系统 | 21 |
| 3.1.1 配气系统及柴油机 | 22 |
| 3.1.2 DBD 反应器结构 | 22 |
| 3.1.3 高压电源 | 23 |
| 3.1.4 气体测试仪器 | 23 |
| 3.1.5 实验实物器材 | 24 |
| 3.2 实验流程 | 24 |
| 3.3 除去率的计算方法 | 25 |
| 3.4 实验结果及分析 | 25 |
| 3.4.1 施加电压对 NO 去除率的影响 | 25 |
| 3.4.2 氧气浓度对 NO 去除率的影响 | 27 |
| 3.4.3 NO 初始浓度对 NO _x 浓度和去除率的影响 | 29 |
| 3.5 本章小结 | 30 |
| 第四章 DBD 的仿真模型及去除 NO _x 动力学模拟 | 33 |
| 4.1 理论模型 | 33 |
| 4.1.1 扩散和输运 | 33 |
| 4.1.2 DBD 细丝放电模型 | 34 |
| 4.1.3 化学反应动力学模型 | 37 |
| 4.2 仿真结果 | 41 |
| 4.2.1 微放电仿真结果 | 41 |
| 4.2.2 化学反应仿真结果 | 42 |
| 4.3 实验和仿真结果对比分析 | 45 |
| 4.4 本章小结 | 46 |
| 第五章 结论与展望 | 47 |
| 5.1 本文结论 | 47 |
| 5.2 研究展望 | 48 |
| 参考文献 | 49 |
| 发表论文和科研情况说明 | 53 |
| 致 谢 | 54 |

第一章 绪论

1.1 课题背景及研究意义

柴油发动机以其低油耗、强动力、较好的耐久性和环保性等突出优势正日益受到市场欢迎,其数量和应用领域正在逐年扩大。在我国,柴油车保有量明显增加,在机动车辆中的比例也在逐年增大,我国柴油车保有量在2010年达到1200万辆左右。尾气排放已成为城市第一大空气污染源。它严重影响环境质量,危害人类健康,限制和治理机动车尾气已成为十分紧迫的任务。“十一五”计划指出:倡导生态文明,强化环境法制,建设资源节约型和环境友好型社会。发动机采用稀燃技术可有效的提高热效率降低燃油消耗率,但是该条件下,传统的三效催化技术对削减氮氧化物(NO_x)失效,如何降低 NO_x 排放是稀燃发动机面临的关键问题。我国“863”计划已经连续多年将“稀燃发动机的排气 NO_x 净化技术”列为专项课题。开发新型的柴油机尾气净化装置以满足日益严格的排放标准是亟待解决的问题,也是当前汽车排放控制领域的研究热点。

采用稀燃技术虽然可以减少尾气有害物排放并降低燃油消耗,但是,在富氧条件下传统的三效催化转化方法失效,使 NO_x 的除去率低于15%^[1],近年来,基于DBD的非热平衡等离子体(Non-Thermal equilibrium Plasma, NTP)技术正在蓬勃开展。国际上,内燃机权威已将NTP确立为未来有效解决尾气排放污染问题的最有希望的一项技术。其特点是电子温度远高于重离子温度,这使得电子具有足够高的能量使反应物分子激发,离解和电离^[2]。NTP净化 NO_x 的处理过程涉及学科很多,主要有高压放电学、物理化学、气体动力学等,涉及到高压电源、高能电子发射、激发态离子、气体分子的激励和电离等相关知识对尾气的处理效果至关重要。由于NTP过程是依托高电压放电而形成的,深入研究气体放电原理、供电源以及电极模式、参数是认识NTP处理过程的必经之路。国内外对NTP处理汽车尾气进行了大量的研究。

1.1.1 NO_x 的形成及其危害

NO_x 作为导致酸雨和光化学烟雾的主要成分,处理问题成为环境保护领域的一大难题,烟气和机动车尾气中的 NO_x 是我国主要的两大 NO_x 污染源。 NO_x 是 NO 、 NO_2 、 N_2O_3 、 N_2O_5 等多种氮的氧化物的总称。柴油机排放的 NO_x 主要包括 NO 和 NO_2 ,它们是由进入柴油机气缸中的空气中所含的 N_2 与 O_2 在燃烧室高温条件下发生化学反应生成。燃油本身含氮量很低,不足以产生显著的 NO_x ,

其中大部分为 NO，一般占 NO_x 总量的 90~99%^[3]。影响柴油机排放的主要因素是缸内达到的最高燃烧温度。尾气排放随柴油机负荷增大而显著增多。因为负荷增大，可燃混合气的空燃比减小，使氧气浓度减小，但最高燃烧温度显著升高占主导因素，使排放增多。

从燃油性质及燃烧方式的角度考虑，柴油机与汽油机的主要区别有：(1) 柴油密度高于汽油密度，分子中碳原子数较多；(2) 柴油机平均混合气浓度和燃烧温度低于汽油机；(3) 柴油机压缩比和缸内燃烧压力高于汽油机。这些因素使得柴油机在排气污染物的特点、含量大小和影响参数等方面都与汽油机有很大区别。表 1-1 列出了柴油机与汽油机主要排放污染物含量比较^[4]，由表 1-1 可见，柴油机排放污染物的控制重点是 NO_x 和固体微粒 (PM)。但迄今为止，还没有成功研发出可同时降低柴油机 NO_x 和 PM 排放的后处理装置。

表 1-1 柴油机与汽油机主要排放污染物含量比较

| | 柴油机 | 汽油机 | 柴油机/汽油机 |
|-----------------------------------|-----------|-----------|---------|
| HC/10 ⁻⁶ | <300 | <1000 | <1:3 |
| CO/10 ⁻⁶ | <1000 | <10000 | <1:100 |
| NO _x /10 ⁻⁶ | 1000~4000 | 2000~4000 | ≈1:2 |
| PM(g/m ³) | 0.5 | 0.01 | >50:1 |

NO_x 对人体健康的危害和引起的环境问题主要有以下几方面^[5]：

- (1) 威胁人类和动物的身体健康。
- (2) 形成酸雨、酸雾的主要污染物。
- (3) 形成光化学烟雾。
- (4) 温室效应。

1.1.2 柴油机排放标准

20 世纪 70 年代以来，随着全世界范围内环保意识的增强，环保法规的制定不断完善，对发动机排放的要求越来越高。以美国加州颁布的第一个汽车排放法规为始点，世界其它发达国家也相继出台了符合本国国情的汽车排放法规。目前世界上形成了美国、欧洲、日本三大机动车排放法规体系，在上个世纪 90 年代，欧盟国家开始实施欧洲排放标准，然后每 4~5 年都将标准提高一级。美国自 1990 年颁布《洁净空气法》以来也在不断严格控制排放标准，目前在加州已出台实施超低排放法规和零排放法规。其中美国和欧洲的排放体系为各国广泛引用，目前我国采用的是欧洲排放标准体系。根据我国的国情，在具体法规的执行日期上要

比欧盟的各发达国家滞后 5~10 年,我国在 1999 年才提出于 2000 年达到欧 I 标准,2004 年达到欧 II 标准,2010 年达到与欧洲相同的排放标准。而实际上在 2004 年 7 月 1 日才开始实行相当于欧 II 标准的国家汽车尾气排放标准第二阶段限值(简称国 II 标准)。2007 年 4 月,国家环保总局公布了相当于欧 III 和欧 IV 标准的国家机动车污染物排放标准第三阶段限值国 III 标准。表 1-2 列出了欧盟柴油汽车尾气排放标准。

表 1-2 欧盟柴油汽车尾气排放标准

| | | CO (g km ⁻¹) | HC+NO _x (g km ⁻¹) | NO _x (g km ⁻¹) | PM (g km ⁻¹) |
|-------|------|--------------------------|--|---------------------------------------|--------------------------|
| 欧 I | 1992 | 2.72 | 0.97 | - | 0.14 |
| 欧 II | 1996 | 1.0 | 0.70 | - | 0.08 |
| 欧 III | 2000 | 0.64 | 0.56 | 0.50 | 0.05 |
| 欧 IV | 2005 | 0.50 | 0.30 | 0.25 | 0.025 |
| 欧 V | 2009 | 0.50 | 0.23 | 0.18 | 0.005 |
| 欧 VI | 2014 | 0.50 | 0.17 | 0.08 | 0.005 |

随着柴油机在轿车领域中的推广,由汽车尾气产生的 NO₂ 在人类污染源排放中所占的比重也越来越大,因此,柴油机的排放控制技术必将成为柴油机轿车化的一项关键技术,并且我国已正式加入 WTO,同国外同行之间的竞争必然日益激烈,这对国内发动机行业势必将是一个严峻的挑战。为保证车辆在使用过程中达到稳定排放限值要求,车载诊断系统被要求加装到汽车上,它将根据发动机的工作状况随时监测汽车排放的尾气是否超标,超标时即发出警示。这一标准的全面实施,标志着我国的汽车污染防治进入新的阶段。

据了解,现在部分国产品牌轿车已经具备达到欧 III 排放标准的条件。但是,专家指出,目前能够达到欧 III 排放标准的发动机,只是排放方面相比欧 II 有所改进。对于国标 III 号,由于这些车辆出厂之前没有安装车载诊断系统,因此尚不能称在完全意义上达到欧排放标准。因此,汽车尾气净化在国内显得尤为重要。

1.2 柴油机中 NO_x 的去除方法

柴油机中 NO_x 治理技术主要有以下几种:(1) 固体吸附法;(2) 催化还原法;(3) 等离子体处理法;(4) 等离子体-催化协同脱除法。

固体吸附法主要包括分子筛法、泥煤法、硅胶法和活性炭法,它是利用分子筛、活性炭等固体物质存在大量微孔,内表面高度极化,能吸附 NO_x 的特性来

净化尾气, 其中用的较多的是分子筛法, 常用的分子筛主要有丝光沸石 $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。该物质对 NO_x 有较高的吸附能力, 在有氧条件下, 能够将 NO 氧化为 NO_2 然后加以吸附^[6], 泥煤法机理很复杂, 目前仍处于实验阶段, 硅胶法不适用于含固体杂质的污染气体, 而活性炭对 NO_x 的吸附容量小且解吸再生麻烦, 处理不当又会产生二次污染。吸附法净化 NO_x 尾气的优点是净化效率高, 设备简单, 操作方便, 不消耗化学物质。缺点是由于吸附剂吸附容量小, 需要的吸附剂量大, 设备庞大, 需要再生处理过程为间歇操作, 投资费用较高, 能耗较大。

催化还原法分为选择性催化还原法 (Elective Catalytic Reduction, SCR)、三效催化剂法 (Three Way Catalyst, TWC) 和催化剂分解法三种。催化还原法是在触媒的存在下, 通过还原剂还原使 NO_x 分解的方法。其中 TWC 法是净化机动车尾气的有效手段, 贵金属 (Pt、Pd、Rh) 担载于涂有氧化铝薄层的蜂窝陶瓷上, 并添加适当的助剂 (如 La、Sr、Ba 等) 可同时除去汽车尾气中的碳氢化合物 (HC)、CO 和 NO_x , 因此该类催化剂被称为三效催化剂。TWC 的优点是净化率与燃料经济性都比较好, 主要问题是富氧条件下效率不高, 成本费用昂贵。目前, 开发以低成本的、具有储氧功能的稀土元素为主体的新三效催化剂是这一领域发展的主要方向。

1.2.1 等离子体技术

近20年来, 研究人员对各种类型的放电NTP技术在处理 NO_x 等气态污染物方面进行了大量研究。NTP因其具有处理效果好、范围广、能同时处理多种污染物和净化彻底等优点, 是目前废气处理领域颇具竞争力的一种方法, 引起各国竞相研究。实验室研究和工业示范应用结果表明, 与其他传统方法相比, 基于DBD的NTP装置费用较低, 能量利用效率更高, 能耗低, 占地少, 显示出不可替代的技术优势和经济性, 引起了国内外学者的关注。

1. 等离子体的特点

许多做随机运动的带电粒子集合在一起形成等离子体。就平均效应来说, 等离子体在宏观上呈电中性, 如图 1-1(a)所示, 本文中主要介绍弱等离子体, 这种等离子体具有如下特征:

- (1) 它们由外加电场驱动;
- (2) 其中重要的物理过程是带电粒子和中性气体分子间的碰撞;
- (3) 存在某些边界, 在这些边界处粒子的表面损失是重要的;
- (4) 稳态放电过程是通过不断电离中性粒子来维持;
- (5) 电子和离子之间不存在热平衡。

图 1-1(b)给出了一个简单的放电装置原理图。该装置中有一个电压源，在两个极板之间的电压驱动下，气体产生放电现象，电流会从一个极板流向另一个极板。此时气体被“击穿”而产生等离子体，但是这种等离子体的密度远远小于气体分子的密度，故被称为弱电离子体。

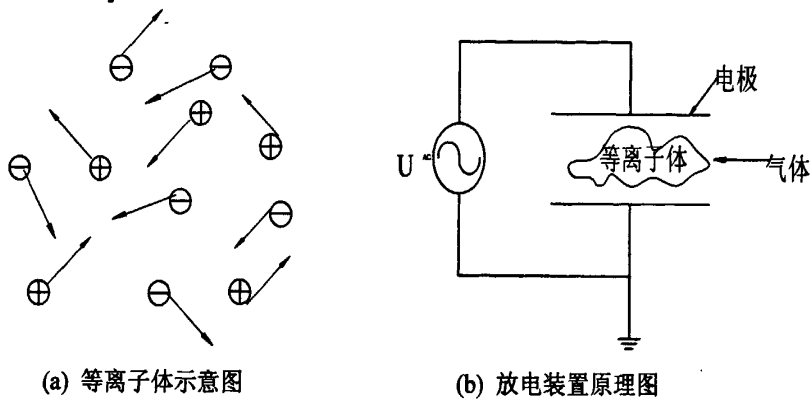


图 1-1 等离子体的示意图及放电装置原理图

等离子体经常被称为物质的第四态。众所周知，在气压恒定的条件下，处于热平衡的某种固体随着温度升高通常会变成液体。如果稳定继续升高，液体就会变成气体。当气体温度足够高时，气体中的分子就会分解为原子气。除了偶尔发生碰撞之外，这些原子会在空间中随机地向各个方向自由运动。假如进一步升高温度，原子就会分解为带电的自由粒子（电子和正离子），此时物质进入等离子体状态。通常带电粒子数密度 $n_e \approx n_i \approx n(\text{m}^{-3})$ 是描述等离子体状态的一个重要参数。

2. 等离子体的产生方式

在实验室条件下，气体放电是最常用的NTP的产生方法，通常把在电场作用下气体被击穿而导电的物理现象称为气体放电，由此产生的电离气体叫做气体放电等离子体。气体放电等离子体包括射频放电、微波放电、辉光放电、电晕放电和介质阻挡放电。辉光放电虽然能产生大面积强电离低温等离子体，但需要在很低的气压下进行；微波放电射频放电和属无电极放电，可避免电极污染，获得较纯净的等离子体，但也需要在低气压下发生。电晕放电可在常压下利用非对称电极放电产生等离子体，但难以获得大面积的等离子体。DBD是产生等离子体较理想的方法，有其独特的优点，也是最早应用的放电方法之一，是本文研究的重点。

1.2.2 DBD 技术与其他技术协同作用

1. DBD 和催化协同作用处理

近年来，DBD 技术的研究逐渐趋向于与催化技术相结合来脱除 NO_x ，主要原理如下^[7]：等离子体中可源源不断地产生大量的高活性物种，这在普通的化学反应中不易得到，这些活性物种含有很高的能量，可以引发位于等离子体附近的

催化剂,并可降低反应的活化能。同时催化剂还可选择性地促进等离子体产生的副产物反应,得到无污染物质。

按催化剂放于 DBD 反应器的方式可分为涂覆式 DBD 和填充式 DBD。涂覆式是在 DBD 电极、反应器表面涂一层金属物质作为催化剂,填充式 DBD 是将填充介质置于 DBD 反应器内。文献^[8]用 DBD 和蜂窝型催化剂(V_2O_5/TiO_2)对 NO 的去除效果进行了研究,催化剂置于等离子体余辉区。当气体温度在 100~200 °C 时,NO_x 的去除率达到了 80%,而单独用催化剂时 NO_x 去除率为 40%~70%。Katamoto 等^[9]将光催化剂 TiO₂ 涂覆在等离子体反应器内壁,考察了 DBD 去除 NO_x 的效果。结果表明,当等离子体反应器中引入光催化剂时,NO_x 的去除率提高了 10%~30%,在气体流速为 1250 mL/min 时,其最大去除率达到 60%。相比普通催化剂,等离子体作用后的催化剂具有高度分布的活性物质并且加强了催化剂的活性和选择性,延长了催化剂寿命。这些特性将使得等离子体-催化技术有更大的应用前景。如何将这些催化成分组合起来制成纳米颗粒复合催化剂,提高其催化效能,这是今后需要突破的难点。

2. DBD-臭氧协同处理

DBD 时可以生成氧化能力极强的羟基($\cdot OH$) 自由基,而臭氧由于有较高的氧化还原电位,它能与气体分子进行直接反应或与 $\cdot OH$ 自由基进行间接反应,实现净化 NO_x 的目的。Grundmann^[10]用 DBD-臭氧同时处理煤烟和柴油发动机废气,发现温度对煤烟和柴油发动机废气的处理效果有很大影响,主要产物为 CO 和 CO₂。DBD-臭氧技术具有广阔的应用前景,但目前国内外学者对该技术的机理认识尚有待深入,需要进一步研究。

1.3 DBD 等离子体净化柴油机尾气的研究现状

DBD 最大的优势在于可以在大气压下产生 NTP,大大降低了其装置的成本和增加了它的可行性,因此在工业领域有着广泛的应用前景。但 DBD 净化 NO_x 是十分复杂的过程,而且影响这一过程的因素很多。目前关于 DBD 技术净化机理的研究比较多,但还未形成指导实践的理论体系。虽然前人在等离子体净化 NO_x 的反应动力学方面进行过探索,但其研究比较分散,而且对过程动力学模型研究也很少,且存在理论计算难以用实验完全验证缺点。

Taiji shoyama 等从 DBD 的本质——微放电出发,在理论上推证出:缩小单个微放电的产生区域是提高去除率的有效手段,即均匀性比较好的放电可能具有更高的去除率^[11]。Ehara 采用 DBD 方法研究了电极形状和残渣对柴油机排气处理的影响^[12],他们还在管道型反应器里使用锯齿型电极对 NO_x 的除去效果进行了研

究,认为锯齿型电极可以发生连续高密度等离子体放电和低密度等离子体放电,使去除效果提高。

Iwasaki 试图采用沿面放电与光催化剂方法提高 NO 的去除率^[13]。日本金泽工业大学的 Yoshioka 等采用注入臭氧的方法来提高 NO_x 的去除效果^[14]。日立制作所的 Shinkawa 采用介质阻挡放电法对 NO_x 的去除效率的影响因素进行了系统研究^[15]。实验表明,NO_x 的净化率与电晕放电电极的线径、起晕电压和电流有关,净化率随气体湿度的程度而变,存在一个最佳值,此时的净化率最高。

在等离子体直接脱除 NO_x 过程中,高能电子的动能主要用来激发背景气体,如 N₂、O₂ 和水蒸气,并产生 O、N 和 OH 等自由基。这些活性原子和自由基进一步引发脱除 NO_x 的化学反应。所以,添加剂对等离子体脱除 NO_x 的影响特性也是一个研究热点。常用的添加剂有 NH₃、CO₂、碳氢化合物和水蒸气。Leipold 等^[17]证明在等离子反应器中,主要通过 N 原子将 NO 还原为 N₂ 和 O₂ 而脱除,O₂ 的存在会造成 N₂O 和 NO₂ 的生成。Khacef 等^[16]通过实验证明在 NO/C₃H₆/O₂/N₂ 体系中,碳氢化合物对 NO_x 脱除有两个作用:一是在过量 O₂ 存在下气体放电有助于 NO 氧化为 NO₂;二是降低转化过程中的能耗。

1. 去除 NO_x 仿真研究进展

目前,研究人员一方面通过实验方法研究不同条件下 DBD 处理 NO_x 的去除率,将实验室的研究结果推广到大规模工业应用中。另一方面,由于 DBD 去除 NO_x 的过程受外部运行参数、反应器结构和气体条件等因素影响较大,实验时工作量繁琐,有时很难得到准确的结果。因此,通过数值模拟方法优化反应器结构及电源装置,找到合适的参数范围,可以有效的对其调节,提高处理效率。

在具体研究体系中,可以通过改变决定等离子体的相应参数,来影响或改变等离子体化学反应方向和反应产物,获得一定程度上的化学反应的选择性,进而提高 NO_x 去除率。部分学者根据 DBD 处理 NO_x 的物理化学过程,建立了 DBD 尾气处理的动力学过程仿真模型,从极短时间内实际实验很难观测到的微观角度对 DBD 尾气处理的物理化学过程进行了分析。陈松龄等^[17]用一维模型分析了处理过程中各种气体含量随时间、电压等的变化规律。Yoshioka 等^[18]在考虑扩散的情况下用二维模型重点讨论了水气含量对 NO 处理过程的影响。

2. DBD 技术脱除 NO_x 的研究成果

从 20 世纪 90 年代初,NTP 直接脱除 NO_x 成为废气净化研究领域的热点,但目前仍处于基础研究阶段。在 DBD 技术脱除 NO_x 过程中,电源、气体温度、气体组分、电极结构、添加剂、空速等对 NO_x 去除率有显著的影响。表 1-3 总结了部分研究成果^[19-26]。

表 1-3 DBD 脱除 NO_x 部分研究结果

| NO _x / 10 ⁶ | O ₂ % | 添加气 A/ppm | 添加气 B/% | 空速 (L/min) | T/°C | 电压 类型 | 电极 结构 | η[NO _x] /% |
|--------------------------------------|------------------|------------------------------------|------------------------|---------------|-------|----------|----------|---------------------------|
| 280 | 12 | | | 2 | 25 | 脉冲 | 管-筒 | 25 |
| 200 | 10 | | | 5 | 10~25 | 交流 | 多针-平板 | 75 |
| 200 | | | | 2 | R.T. | 脉冲 | 线-筒并联 | ≈100 |
| <300 | | | H ₂ O(g)/1 | 1.5 | 16 | 交流 | 线-筒 | 98 |
| 250 | 3 | CH ₄ /3000 | CO ₂ /7.6 | 116 | R.T. | 交流 | 线-筒 | 6.8 |
| 500 | 10 | C ₂ H ₆ /500 | H ₂ O(g)/10 | 1000 | 260 | 脉冲 | 线-筒 | 43 |
| 500 | 10 | C ₂ H ₂ /500 | CO ₂ /12 | 200 | 200 | 交流 | 线-筒 | 3.8 |
| 500 | | | NH ₃ /1 | 4 | 600 | 交流 | 管-筒 | 60 |

1.4 本文的工作及研究内容

本课题通过DBD方式产生低温等离子体，从实验和仿真方面对DBD等离子体技术净化柴油机尾气中NO_x进行了研究，为技术的实用化提供理论依据和技术指导。本文主要研究内容如下：

(1) 分析了柴油机排放物中NO_x的形成和危害，介绍了目前国内外DBD等离子体净化汽车尾气的研究现状。分析表明目前DBD等离子技术去除柴油机中NO_x是最有潜力的技术。

(2) 介绍DBD的理论基础以及DBD去除NO_x的机理，以NO_x去除为目的，设计与交流电源匹配的DBD反应器及柴油机模拟排气处理系统。为研究等离子体区域的复杂化学反应，研究了在N₂/NO/O₂混合气中电压幅值、NO初始浓度、氧气浓度等因素对NO_x去除效率的影响。

(3) 通过建立流体力学模型，对同轴线筒电极结构中大气压DBD单个丝状放电的时空演化进行了数值模拟，用有限元分析软件求解，给出了单个微放电中电子浓度分布的时空变化；同时，建立化学反应动力学模型，用MATLAB编程求解，进行计算机模拟，探索低温等离子体技术净化柴油机尾气NO_x的反应机理。

(4) 将模拟结果与实验结果进行对比分析，分析所建模型的正确性，并验证实验结果的可靠性。

第二章 介质阻挡放电理论基础

2.1 DBD 概述及净化 NO_x 的机理

2.1.1 DBD 概述

DBD 又称无声放电,是将固体绝缘介质插入放电空间的一种气体放电,可在大气压或高于大气压的条件下产生放电的形式。在 DBD 的结构中,介质层的绝缘性质使其表面在微观上近似为均匀分布的小“局部电容”^[27],这使得绝缘介质具有两个作用:一是限制微放电中带电粒子的运动,即限制了电流密度的自由增长,使微放电成为一个个短促的脉冲;二是防止局部火花放电或弧光放电,实现在高压下发生气体放电,使微放电均匀稳定地分布于电极之间的间隙。与其他技术相比, DBD 特有的优点是:

(1) 等离子体操作范围较广,可在常压甚至在加压下进行反应,通常气压在 $10^4 \sim 10^6 \text{ Pa}$; 允许的电子能量也比较宽在 $1 \sim 10 \text{ eV}$, 频率从 50 Hz 到 MHz 的数量级均可使用,便于各种不同的化学反应来选择。

(2) 无声放电呈微放电形式,通过放电间隙的电流由大量细微的快脉冲电流细丝组成,放电表现稳定、均匀。在两电极之间的电介质可防止放电空间形成局部火花或弧光放电,证明了化学反应的安全进行。

(3) 无声放电具有较大体积的等离子体放电区,也就是在反应过程中反应分子接触的较充分,有利于反应完成。

DBD 能够在很大的气压和频率范围内工作,而目前常用的工作条件是气压为 $10^4 \sim 10^6 \text{ Pa}$, 频率为 $50 \text{ Hz} \sim 1 \text{ MHz}$ 。在大气压强 (10^5 Pa) 下, DBD 呈现微放电通道的结构,也就是说通过放电气隙的电流由大量快脉冲电流细丝组成。电流细丝在放电空间和时间上都是无规则分布的,这种电流细丝就称为微放电。单根放电细丝的典型参数是:寿命(脉冲的半高宽)几十 ns,直径约 0.1 mm ,电流密度 $0.1 \sim 1 \text{ kA/cm}^2$,电子数密度 $10^{14} \sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$,输送电荷约 100 pC ,输运能量为几 $\mu \text{ J}$ 。

DBD 抑制电弧的原理可用图2-1来说明^[28]:气隙击穿前, DBD 系统可等效为 C_d 和 C_g 的串联,其中 C_d 是电介质的电容量, C_g 是放电气隙的电容量。气隙击穿后,开关闭合, C_g 并联一个随时间变化的等离子体电阻 $R(t)$ 。显然,气隙电压 U_g 可以用 (2-1) 式表示:

$$U_g = U_a - U_d = U_a - \frac{1}{C_d} \int i dt \quad (2-1)$$

式中, U_a 和 U_d 分别是外加电压和阻挡介质上电压。当气隙击穿后, 电流 i 迅速增大, 阻挡介质上累积的电荷及产生的 U_d 随之迅速增大, 导致 U_g 急剧下降, 放电熄灭, 这也就阻碍了电弧的形成。

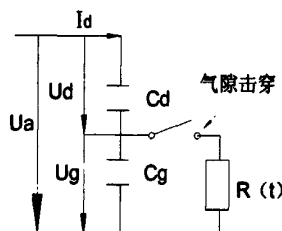


图 2-1 DBD 抑制电弧原理图

2.1.2 DBD 净化 NO_x 的机理

在常压下通过 DBD 产生低温等离子体, 利用等离子体中大量的高能电子、激发态粒子 O 、 N 等以及由于粒子之间相互碰撞产生的活性自由基和活性离子, 引发一系列复杂的物理、化学反应, 从而实现对 NO_x 净化目的^[29]。等离子体直接脱除 NO_x 主要有两条途径: 一是还原途径, 最终产物是 N_2 , 此过程化学方程式为 $\text{N} + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}$; 另一条是氧化途径, 此过程可以简单的表示为 $\text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3$; 发生那种反应主要取决于电子的平均能量、电子密度、气体温度、气体分子浓度及其共存的气体成分等。因此, 高能电子撞击气体分子的反应在气体净化的整个反应体系中有重要作用。对 NO_x 的去除, 由于反应 $\text{NO} + \text{O} \rightarrow \text{NO}_2$ 和反应 $\text{NO}_2 + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$ 并存, 使得 O 自由基消耗在 $\text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}$ 这样一个中断链过程中。近年来, 开始研究等离子体与催化剂、紫外线照射、还原剂、吸收剂或吸附剂等的协同效应, 希望实现 NO_2 的还原、吸收或吸附, 通过控制 NO_2 的浓度抑制或减弱 $\text{NO}_2 + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$ 的发生, 提高 O 自由基的利用效率, 提高处理效率。

2.2 DBD 放电模式

依赖于放电气体的种类、介质的属性及外加电压的幅值与频率, 一般 DBD 可以呈现两种不同的放电模式, 即细丝放电和均匀放电。

2.2.1 细丝放电

在大多数条件下, DBD 总是呈现出细丝放电模式, 即存在时间只有几十纳秒的电流细丝在放电空间和时间内都是无规则分布的, 这种电流细丝就称为微放电。早在 1932 年, 电气工程师 Buss 就曾经发现在 DBD 系统的空气间隙中产生大量狭窄明亮的放电细丝^[30]。现在人们对于微放电通道的形成与演化主要是基于 Raether、Loeb 及 Meek 等人提出的流光理论。当外加电压超过一定的阈值, 在气体间隙内将引起电子雪崩, 当电子雪崩发展到一定程度则会形成流光, 在几个或几十个纳秒内流光将横跨整个放电间隙, 从而形成一条由弱电离等离子体形成的放电通道。大量的电子离子将在电场的作用在这条通道内分别向阳极和阴极运动, 并沉积在介质表面形成表面电荷, 表面电荷将产生与外加电场反向的附加场, 从而削弱电离通道内的总电场并使其低于引起电子雪崩的阈值, 导致微放电通道的熄灭。一般而言, 从微放电的形成到结束所持续的时间低于一百纳秒。由于在电离通道内电子的运动速度要大于离子, 从而在电离通道内往往会有较高的离子密度。

目前, 大气压下的 DBD 主要是以细丝放电模式出现。这主要是由大气压下气体放电性质决定的。根据气体放电理论^[28], 气体中电子的平均自由行程 λ_e 与气压 p 成反比, 大气压下 λ_e 非常短。电子在距离为 d 的气隙中从阴极到阳极所经历的碰撞次数 $N = d/\lambda_e \propto pd$ 非常多, 电子雪崩强烈发展转变为流注(细丝)。均匀模式的 DBD 处理尾气均匀且处理效率高, 但大气压下实现难度大。人们在实验中总结出许多有关细丝放电的基本特性, 但是由于微放电通道中电流密度高、存在时间短, 且随机出现, 所以目前细丝放电的整体时空演化理论研究相对较少, 主要是实验观测。对单个微放电通道的发展时空演化相对多一些。

2.2.2 均匀放电

均匀大气压 DBD 由于其显著的优点和巨大的工业应用前景, 早在 1968 年, 就有人曾在 DBD 系统中发现了类似于低气压中的辉光放电特性的放电现象^[31], 1988 年日本大学的研究人员等人报道了一种在惰性气体中可以稳定存在大气压下的辉光放电现象, 并称之为大气压辉光放电, 并且他们在后继研究中指出, 这种放电比细丝放电产生活性粒子的效率更高^[32]。自这次被报道以来就一直倍受人们的关注。因为诸如细丝放电产生的非均匀的等离子体必然导致对材料的处理也是非均匀的, 并且有可能损伤材料表面, 因此许多工业应用如对薄膜、纺织品以及纤维等材料进行处理的时候对等离子体的均匀性往往有特殊的需求。在气体净化领域, 均匀模式的 DBD 处理气体均匀且处理效率高, 但大气压下实现难度大。

近年来对均匀大气压 DBD 的实验和模拟研究已被广泛进行,人们对这种放电的性质也有了一定的了解和认识。但是在这样一个具有强烈非线性的空间放电系统中,放电行为是非常复杂的,有许多方面仍然处于研究讨论之中。

2.3 DBD 物理过程

由于 DBD 的电流主要是流过微放电通道形成的,因此放电的主要过程也就必定发生在微放电中,微放电是 DBD 的核心。为了研究的方便,对于每个电流细丝在交流电压变化的一个周期内的变化可以分为三个阶段来分析。

(1) 放电的形成(放电击穿);

DBD 是在高压的非平衡放电,这种放电击穿和其它放电的相似之处是电子在外电场中获取能量,通过碰撞把能量转移给其他分子,使其激发或离解,产生电子雪崩。当气体所受的电压超过其击穿电压时,气体被击穿。在气压为 10^5Pa 以上时,击穿的气体就引起大量的电流细丝通道,而每一个通道相当于一个单个击穿(微放电)。表 2-1 给出了氧气作为反应气体时产生的微放电主要特征^[33]。

表2-1 微放电的主要特性

| | |
|------------------|---------------------------------------|
| 气体压强 P | 10^5Pa |
| 电场强度 E | $0.1\sim 100\text{KV/cm}$ |
| 折合电场强度 E/n | $10\sim 200\text{Td}^{(*)}$ |
| 微放电寿命 τ | $1\sim 10\text{ns}$ |
| 微放电电流通道半径 r | $0.1\sim 0.2\text{mm}$ |
| 每个微放电中运输的电荷量 q | $100\sim 1000\times 10^{-12}\text{C}$ |
| 电流密度 j | $100\sim 1000\text{A/cm}^2$ |
| 电子密度 n_e | $10^{14}\sim 10^{15}\text{cm}^{-3}$ |
| 电子平均能量 T_e | $1\sim 10\text{eV}$ |
| 电离度 x | 10^{-4} |
| 周围气体温度 T_g | 300K |

*Td为折合电场强度单位(汤生), $1\text{Td}=10^{-17}\text{V}\cdot\text{cm}^2$

当微放电两端的气体电压稍低于气体击穿电压时,电流就会截止。只有电压重新升高到气体的击穿电压,才会发生第二次放电,由于绝缘介质的绝缘特性,使得这些单个的微放电能相互独立地发生在很多位置上,而不会相互干扰。可以看出,在交流电源的每半周期里都会出现大量时间短促的电流脉冲群,随机地布

满在整个放电空间内。图2-2所示为施加不同交流电压时，频率为5 kHz的同轴圆柱电极结构DBD微放电波形。

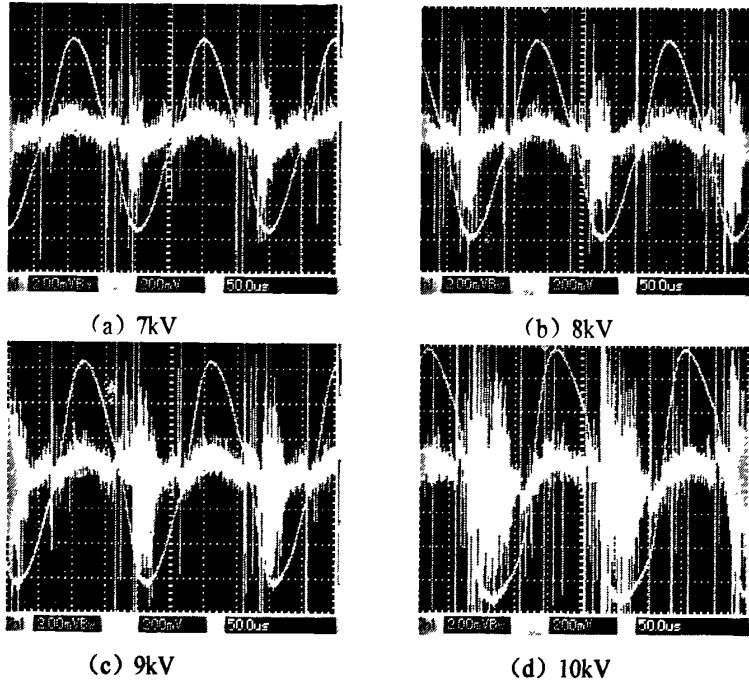


图2-2 不同电压幅值的放电波形

(2) 气体间隙的电流脉冲（电荷的输送）；

气体被击穿，导电通道建立后，空间电荷在放电间隙运输并积累在阻挡介质上，这时介质表面将建立起方向与外电场相反的电场，从而削弱电场作用直到为零，中断放电电流。因此，微放电电流呈脉冲状。实验测量和理论计算都表明，微放电持续的时间是非常短的，一般为10ns左右。

(3) 高活性物种的形成和等离子体化学反应的启动

自由基是一种在通常条件下不能稳定存在的分子，很容易与其它分子或原子发生反应。这三个阶段所经历的时间过程相差较大，有数量级的差别。一般放电的击穿在几个ns内完成，电荷输送在1~100ns中进行，分子、原子的激发和反应所需的时间可能达到微秒级，甚至延续到秒。

放电的形成和电荷的传递过程可以形成微放电，在微放电形成的初期主要是电子在外加电场的作用下获得能量，与周围的气体分子发生碰撞，使气体分子激发电离，从而生成更多的电子，引起电子雪崩，形成微放电通道。在微放电后期伴随大量的化学反应发生。在微放电的后期已经开始有部分原子或分子发生了激发，产生了一些自由基、离子、激发态分子或原子、分子等较大的粒子。在DBD

条件下,准分子在从激发态回到基态的过程中会发射窄带的特征光谱,得到相关的自由基、准分子等的信息。

2.4 DBD 影响 NO_x 去除率的因素

2.4.1 电源特性

等离子反应器的电源电压形式主要有交流、脉冲和直流。若施加直流恒定电压,气隙中放电一次并熄灭后,因堆积在阻挡介质上的电荷没有消失,下一次放电难以发生。因此, DBD 的外加电压通常为交变电压,除了交变电压源之外,也可以采用单极性的脉冲电压,但其电压幅值必须足够高,以致于可以使阻挡介质上的最高充电电压大于气隙击穿电压^[28]。这样,在外加电压 U 的下降沿,当 U 降到足够低时,仅靠阻挡介质上残留电荷产生的电压,便可使气隙反向击穿,这消除了阻挡介质上的残留电荷,以便下一个外加电压脉冲到来时气隙再一次放电。

研究证实,脉冲电源只加速质量较小的电子,而不加速质量较大的离子,能量利用率高^[34],理论上峰值电压与放电频率越高、带宽越窄、脉冲越陡,放电所产生的净化效率越高,放电电压和脉冲频率影响 NO_x 的净化效率,其中放电电压是最主要的影响因素。但是,车载高压电源的供给受到限制,电源的参数指标不能无限的提高。在实际应用中,电源参数的指标越高、制作的成本越高,设计电源时还应考虑过载保护功能。要达到较好的净化效果,电源和反应器两者必须紧密结合。关键问题是还要适合车载、成本低、性价比高。可见,脉冲电压是综合效果较好的电压形式,但由于这类电源的输出特性对负载的变化十分敏感,因此高压电源与反应器的匹配是当前亟待解决的问题。另外,在脉冲电压上负载合适的支流积压的技术也显示出较好的研究前景。

要合理设计反应器的放电电源,就必须从 DBD 的特点出发,对负载的电气性能有一个宏观的认识,对负载电压与电流的关系、放电间隙发生放电的条件、放电过程的放电开始时间、负载平均等效电容以及有放电过程的功率消耗等有一个定量的分析。

2.4.2 反应器结构

反应器设计直接影响放电的稳定性能、电源能耗、处理效率等。因此可以优化 DBD 反应器扩展放电空间来得到更加均匀放电的等离子体。Mizuno 证明利用喷嘴向线-筒式反应器中喷水可以明显提高 NO_x 的去除效率^[35]。喷射式反应器可

以方便的采用各种添加剂,但由于需要一套喷射系统,结构复杂,而且喷射气体的回收也较为困难,仅适合于实验研究。Higashi^[36]等设计了一种 DBD 与动态喷油相结合的后处理装置,是目前处理效果较好的。同时实现了 SO₂ 去除率为 70%、NO_x 的去除率为 20%,缺点是体积过大,结构复杂。Rajanikanth^[37]采用独立的等离子反应器用以生成 N 原子,将其注入到 DBD 反应器中进一步净化,脱除柴油机废气中的 NO_x。当单独采用 DBD 反应器时,NO_x 去除率为 14%,而当注入 N 原子时,NO_x 去除率达 38%。此类反应器便于控制能耗,而且可以在低温条件下脱除 NO。

2.4.3 电极结构

电极的材质和形式是决定其安全性、高效性的主要原因,当前研究主要从两个方面进行突破:一是电极材质,二是电极结构。通常的反应器中有一个金属电极直接同放电气体接触,这使得金属电极会对 DBD 的物理和化学过程产生影响。这些金属电极(及其部分氧化物)可以直接影响放电的物理参数,如电子平均能量等,金属电极同时也是加入反应区的固体催化剂,可以改变 DBD 等离子体反应的转化率和选择性等。当前,在 DBD 反应实验中,钨、铜、不锈钢等材质的电极应用最为广泛。

DBD 可以分为同轴圆管式和平板式,其中同轴圆管式处理气态污染物的研究较多。几种常用 DBD 反应器的电极结构形式:线-筒式、管-筒式、多针-平板式以及沟状式。文献^[21]实验结果表明:在柴油机负载情况下,管-筒电极结构反应器的 NO_x 去除率为 90%,而线-筒电极结构反应器的 NO_x 为 53.4%。Takaki^[20]比较了电极为平板、沟状和多针板式结构的 DBD 反应器对脱除模拟柴油机尾气中 NO_x 的影响。研究表明,多针板式反应器比平板式的 NO_x 脱除率较高,且多针板式反应器电极上角锥数目的增多对 NO_x 脱除有显著影响。

因为开发出一种全新的电极基本形式难度很大,所以大多数研究人员尝试通过对常见电极基本形式的改造来提高放电效率,如电极基本形式的“串联”(如多级线筒间隔布置)、线筒电极“并联”、以及在电极之间填充电介质等。Shimomura 等^[21]将一定数目的同轴线-筒电极结构的 DBD 反应器并联,利用纳秒级脉冲电源研究了反应器结构对 NO_x 去除率的影响。实验结果表明,当储存在气体中的能量足够高时,NO 和 NO_x 的去除率接近 100%。获得最大处理率时,NO 初始浓度越大需要并联的反应器数目越多。

2.5 DBD 主要参量

2.5.1 DBD 的电场强度

采用双介质层电极结构, 假定两个电极上分别覆盖厚度为 l_d 的介质薄片, 放电间隙为 l_g 。当作用在电极上电压为 V 时, 介质通量密度是均匀的, 在介质和放电间隙间的电场强度 E_d 和 E_g 反比于相应的电容率 ϵ_d 和 ϵ_g , 即有

$$\frac{E_d}{E_g} = \frac{\epsilon_g}{\epsilon_d} \quad (2-2)$$

于是有

$$V = 2l_d E_d + l_g E_g \quad (2-3)$$

因此绝缘介质和气隙上的电场强度为

$$E_d = \frac{V \epsilon_g}{2l_g \epsilon_g + l_d \epsilon_d} \quad (2-4)$$

$$E_g = \frac{V \epsilon_d}{2l_d \epsilon_g + l_g \epsilon_d} \quad (2-5)$$

2.5.2 DBD 电压和电流

在DBD的电特性中放电的电流和电压是一对重要的电学参量, 它们的大小直接与放电功率有关。放电区域中的电流是由通过放电器的位移电流和放电间隙中随机分布的微放电构成。可以定义一个平均放电电压 u_d , 它在放电作用的周期内是一个常量, 即使在强放电时也是一样。当放电间隙上电压 u_g 小于 u_d 时, 不发生放电现象, 这时电路是由介质电容和气隙电容串联组成; 当放电间隙电压 u_g 达到 u_d 时, 就出现微放电, 而且一直持续到外界电压达到极大值 u_{op} 为止。在存在微放电的整个时间过程内, 放电电压的数值在微放电出现时和截止后的电压值之间。该数值是一个平均值, 主要取决于放电气体成分, 间隙中的粒子浓度以及间隙宽度。

设没有放电时加在放电间隙两端的电压为

$$u_g = u \frac{C_d}{C_g + C_d} \quad (2-6)$$

这里 C_g 放电间隙处的电容, C_d 是介质的电容。可以通过下面的方程来计算放电电流 i_{dis}

$$i_{dis} = i \left(1 + \frac{C_g}{C_d}\right) - C_g \frac{du}{dt} \quad (2-7)$$

所以

$$i = \frac{i_{dis} + C_g \frac{du}{dt}}{1 + \frac{C_g}{C_d}} \quad (2-8)$$

也可以改写成另一种形式

$$i = i_{dis} + i_{micro} = C_{DBD} \frac{du}{dt} + \sum_{n=1} i_n(t) \quad (2-9)$$

其中 C_{DBD} 为放电器的电容, u 为其外加电压, $\sum_{n=1} i_n(t)$ 是微放电对测量值的贡献。

放电区域中的电流是由通过放电器的位移电流和放电间隙中随机分布的微放电电流构成。

当电极上施加正弦波电压时, 介质阻挡放电的微放电电流简图如图2-3所示。从 DBD 的物理机理以及放电特点可知道, 只有当反应器放电间隙的电场强度 E_g 大于气体的击穿电场强度 E_D 时, 放电间隙的气体才会发生放电现象。对于间隙宽度为 l 的放电间隙, 由 $V_D = E_D \cdot l$ 就可以计算出发生气体放电时放电间隙电压。同时 DBD 还具有这样一个重要的特点, 那就是当放电通道的间隙电压达到放电要求时, 即使再继续升高反应器负载电压或电流, 放电间隙电压却基本保持不变, 这个电压称之为放电维持电压 V_D 。

当负载交变电压或电流在放电间隙上产生的电压足以达到放电维持电压 V_D 时, 放电间隙将发生放电现象, 称之为有放电过程, 但整个有放电过程并不是连续放电, 而是分为不放电阶段和放电阶段, 在放电间隙电压低于放电维持电压 V_D 的阶段, 放电间隙不会发生放电现象, 即为不放电阶段。当放电间隙电压达到放电维持电压 V_D 时, 放电间隙将发生放电现象, 即为放电阶段。在整个放电阶段, 放电间隙电压不再升高, 而是维持不变, 同时由于负载电压或电流的周期性, 放电过程也具有周期性。

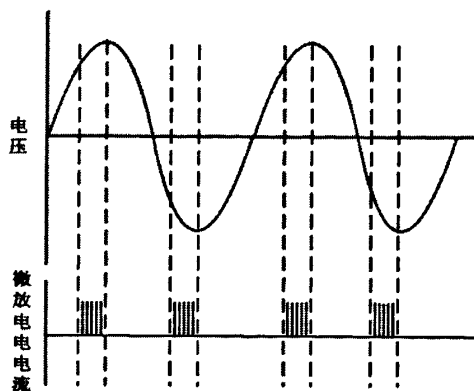


图 2-3 介质阻挡放电外界电压和微放电电流

2.5.3 DBD 的位移电流

由于低频DBD频率范围是50 Hz到10 kHz，高频介质阻挡放电的频率范围为100 kHz以上，我们在实验过程中频率为5 kHz，所以下面只分析低频DBD的等效电路和位移电流。低频DBD中，放电电极金属板、电介质、放电间隙及接地电极金属板组成的系统可等效为 C_d 和 C_g 的串联，其中 C_d 是电介质的电容量， C_g 是放电间隙的电容量， V_{op} 是电源电压的峰值。

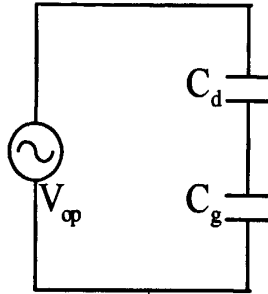


图2-4 低频介质阻挡放电的等效电路

对 C_d 而言，不存在微放电，仅有位移电流。电容器充电的过程中，导线中自由电子的定向运动形成的电流中止在极板上，而极板上的正电荷的电量在增加，极板间的电场的场强 E 在增大，存在场强的变化。在充电过程中，两电极之间虽无传导电流，却有变化的电场，而且场强的变化率 $\frac{\partial E}{\partial t}$ 的方向与传导电流的方向相同，这好象是 $\frac{\partial E}{\partial t}$ 把中断在电容器两极板上的电流连接起来了。在电容器放电过程中，传导电流从正极出发中止在负极上，而电容器内部存在着减小的电场，电场强度的变化率 $\frac{\partial E}{\partial t}$ 的方向由负极指向正极，它也把中断了的电流连接起来。由此可见，对于非稳恒电流，传导电流不连续，但在传导电流中断的地方，因电荷分布随时间变化而产生变化的电场 $\frac{\partial E}{\partial t}$ 。麦克斯韦把电场的变化率看作是一种电流密度，相应的电流称为位移电流。用 j_d 表示位移电流密度，麦克斯韦假定在真空中：

$$j_d = \epsilon_0 \frac{\partial E}{\partial t} \quad (2-10)$$

其中： ϵ_0 为真空电容率。

位移电流与传导电流产生的机理不同，传导电流是电荷定向移动形成的，而位移电流是变化的电场形成的；传导电流需要导体，位移电流不需要导体，可以存在于真空中、导体中、介质中。实验过程中采用的线筒状DBD反应器，内电极作为高压电极，外电极作为低压电极，当电源电压的正半周施加在两电极之间时，内电极电位高于外电极。随着电源电压从零升高到正的最大值，微放电在放

电间隙中的某点或多点连续发生,导致正离子、正电荷大量聚集在介质阻挡层内表面及附近区域,该区域占据了放电间隙的大部分,该区电荷密度较大;电子、负电荷大量聚集在介质阻挡层的外表面区域,该区电荷密度较小。所以在施加电压的正半周时,在放电间隙中发生的单个微放电电流的幅值较小,单个微放电中传送的电荷量较小。这就有可能使所施加电压上升过程中的单位时间内,电源输送给间隙等效电容极板上的电荷量大于所发生的微放电中传输的电荷量,从而使发生在放电间隙中的多个微放电过程在时间和空间上连续,表现在微放电电流波形在时间上连续。当所施加电源电压升到正的最大值时刻,电源电压上升率减小到零,给放电间隙等效电容充电的位移电流接近于零,此刻电源电压正半周内微放电电流终止。

在电压负半周时,外电极电位高于内电极。外加电源电压从零逐渐升高到负的最大值的过程中,正离子、正电荷大量聚集在介质阻挡层外表面,占据了放电间隙的大部分,该区域电荷密度较小;电子、负电荷大量聚集在内介质阻挡层的外表面区域,该区电荷密度较大。所以在负半周时,在放电间隙中发生的单个微放电电流的幅值较大,传送的电荷量较大。这就有可能使在外加电压上升过程中的单位时间内,电源输送给气隙等效电容极板上的电荷量小于微放电中传输的电荷量,从而使放电间隙中的多个微放电过程在时间和空间上间断,表现为微放电电流波形在时间上出现间断。当外加电源电压由正变负而反向时,正离子电荷还没有来得及大量离开介质阻挡层附近区域,外加电压只需上升一个较小的数值,就有可能使放电间隙中某些强场强区域发生微放电。这样在传导电流中断或部分中断的地方,就有位移电流接上去。传导电流与位移电流的总和称为全电流,全电流具有闭合性。

2.5.4 DBD 的功率

像其他类型放电一样,DBD的功率是它的一个重要参量,根据实验测得的放电伏安特性可以计算介质阻挡放电的功率。在电压-电荷李萨茹图形的帮助下,可以正确确定放电功率,在一个周期内的放电能量(W_n)可以表示为

$$W_n = \int_{t=0}^{t=T} u(t)i(t)dt \quad (2-11)$$

$$W_n = \int_{Q(t=0)}^{Q(t=T)} u(t)dQ \quad \text{其中 } dQ(t) = i(t)dt \quad (2-12)$$

在式(2-12)中,积分的结果代表在一个周期内电压-电荷李萨茹图形所围的面积,所以放电的功率 P 可以表示为

$$P = W_n \cdot f \quad (2-13)$$

式中 f ——输入电压的频率

通过电压-电荷李萨茹图形可以方便地计算出放电的功率，实验条件下测得的功率除了包含放电功率外，还含有在电路中损耗的一部分功率。因而实测功率是输入到反应器的功率，不是单纯的放电功率。实际条件下，这一部分电路中损耗的功率是不可避免的。瞬时的放电功率是目前尚未解决的研究课题。

2.6 本章小结

1. 阐述了DBD低温等离子体净化 NO_x 的机理，以及DBD的放电模式，分析得出采用介质阻挡放电产生低温等离子体的方式适于柴油机尾气处理的要求。
2. 探讨了介质阻挡放电的一般性质，建立典型的介质阻挡放电模型，并对介质阻挡放电的基本参量以及物理过程作详细分析。

第三章 DBD 去除柴油机中 NO_x 的实验研究

柴油机尾气在 DBD 反应器中的反应过程十分复杂,影响 NO 去除效率的因素很多,以 $\text{N}_2/\text{NO}/\text{O}_2$ 的模拟尾气在 DBD 反应器被处理的过程中,高能电子起到了很重要的作用,而高能电子的能量来源于外加电场,因此电压是最主要的影响因素,NO 数目关系到等离子体处理的任务,因此处理前的 NO 浓度与 NO 去除率有关。另外,柴油机排气相对于汽油机排气来说,一个很大差别在于含氧量较高,因此有必要研究 O_2 浓度对 NO 去除率的影响,本章通过实验探讨了 NO 去除率与这些因素之间的关系。

3.1 实验系统

实验装置设计要点:

(1) 确保试验系统的稳定性、可重复性,尽可能排除干扰因素。进入反应器之前,气体尽可能使其接近初始状态,不生成或转化为其它形式的有害物质。

(2) DBD 反应器的阻挡介质和放电间隙要尽量小,但是要兼顾反应器的可靠性和放电空间的尺寸,气体流动性要科学合理,能进行可靠有效的反应。

(3) 应尽量将高压线与其他电极距离保持不低于 20cm,因为只要高压线与任何电极靠近,在大气环境下它们本身可能就会发生微放电。

(4) 电源要求在能耗相对低的条件下,达到较理想的处理效果。

(5) 反应器设计和制造应力求经济、实用,安装方便。

(6) 尾气分析:采用气体分析仪,每次测量气体时都要校零,并且设置合适的上下限值。

根据以上原则,设计制造了 DBD 反应器和一套模拟排气试验系统,系统示意图如图 3-1 所示。该试验系统由柴油机、配气系统、DBD 反应器、电源测试设备和气体分析仪等组成。该系统工作稳定、实验可重复性好,配气系统操作简单、混合气成分配制精确,自行设计的反应器操作简单、功耗较低,放电稳定,能够满足实验要求。

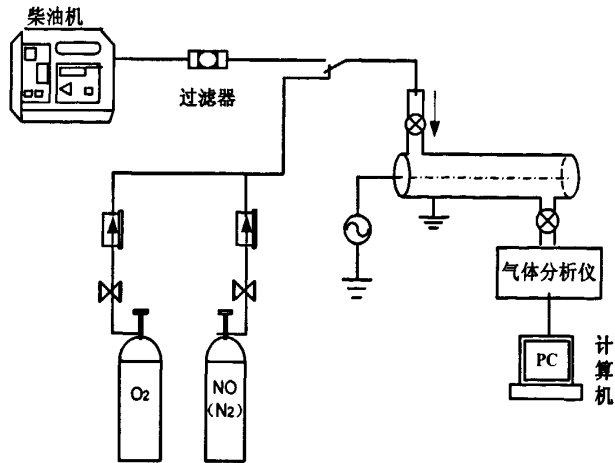


图 3-1 实验系统图

3.1.1 配气系统及柴油机

模拟尾气的配气系统包括 NO 标准气瓶 (N_2 平衡气)、 O_2 标准气瓶，以及配套的流量计和控制阀，各标准气的纯度如表 3-1 所示。柴油机发动机型号为 CF2500CL ，功率 2.5 kW，实验中实际的运行功率为 2.0 kW。

气体经减压阀调节其压力，利用流量计对使用的各气瓶流量进行控制，从而控制流入 DBD 反应器的模拟气的组分和在反应器的停留时间，气体由上而下进入石英管反应器。试验系统中所有管路均采用不锈钢和聚四氟乙烯管，这两种材料能够减少管壁对等离子体产物和 NO_x 吸收，同时避免 NO_x 和 O_3 对管道的腐蚀。

表 3-1 标准气体参数

| 气体种类 | 纯度 | 气体容积和材料 |
|-----------------------------------|-----------------|-----------|
| NO (N_2 作为平衡气) | 200ppm | 40L 不锈钢气瓶 |
| O_2 | $\geq 99.999\%$ | 40L 不锈钢气瓶 |

3.1.2 DBD 反应器结构

实验采用的 DBD 反应器结构如图 3-2 所示。图 3-2 所示为同轴线管式反应器结构，石英玻璃耐高温，作为阻挡介质的石英管长 80 cm，外管半径为 4 mm，壁厚 1 mm；石英管外层包以锡箔作为接地电极；管心固定直径为 0.2 mm 的电阻丝作为高压电极。电阻丝处于放电管的中心能使介质阻挡放电管内等离子体更加均匀，另一方面可防止局部电场增强导致介质层击穿现象的发生，故会提高装置的运行时间，该反应器具有放电稳定、起晕电压低、电场强度高，稳定工作等优点。

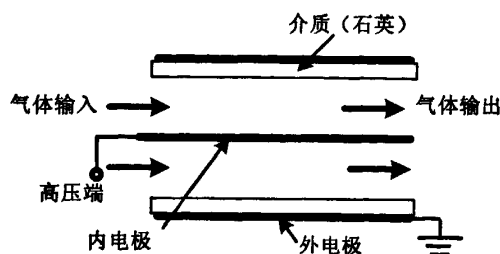


图 3-2 DBD 反应器结构

3.1.3 高压电源

采用一台频率为 4-20 kHz、幅值为 0-60 kV 可调的 CTP-2000K 交流电源作为实验电源。该装置是专为低温等离子体试验设计的电源。它可以在大气压下、低气压下和各种气体环境中产生稳定的 DBD，且可以配接各种气体反应器。调压器可控制电源的输入电压。加在反应器上的电压和通过反应器的电流的测量主要使用数字式示波器和高压探头采集并储存电压、电流波形。

3.1.4 气体测试仪器

DBD 反应器排气出口连接气体分析仪，用于测量尾气处理前后各气体成分的含量。试验采用一台气体分析仪(R1PGM-2000)进行气体浓度采样分析。便携式气体分析仪内置 3 个传感器，能实时检测 NO 、 NO_2 的 ppm 浓度和 O_2 的百分比浓度。混合后的气体通过 R1PGM-2000 的内置传感器时，相应成分的含量值便在显示屏上出现。R1PGM-2000 具有一定的量程，每次测量都要设置合适的上下限值。并且在测量前后都需要在洁净的空气中进行一段时间的清洗自洁。各标准气体混合均匀需要一定的时间，反应器开始工作到稳定也需要一定时间，所以试验时要观察各气体体积分数稳定后再进行数据采集。

通过调节标准气 NO (平衡气 N_2) 和 O_2 的流量计来得到符合各种体浓度要求的混合气体。在实验中先估算出各标准气的流量，将这些流量值设定在质量流量计上，通气后根据混合气体在流量计和气体分析仪上显示的读数，再对流量计进行微调。

3.1.5 实验实物器材

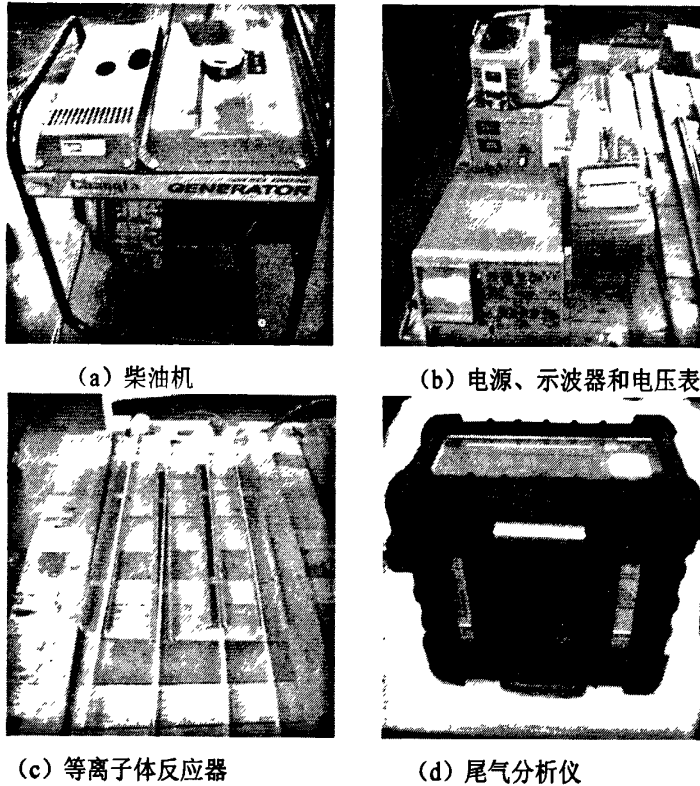


图 3-3 实验器材

3.2 实验流程

DBD去除模拟尾气和实际柴油机中 NO_x 的整个实验的流程图如图3-1所示，柴油机发动机型号为CF2500CL，功率2.5 kW，实验中实际的运行功率为2.0 kW，柴油机一部分气体从排气管支路中引出通过处理器，另一部分气体排出室外，这样可能含有较多 NO_x 的尾气就不会滞留在室内对实验人员造成伤害。处理后的尾气采用气体分析仪（R1PGM-2000）进行浓度采样分析；模拟尾气 O_2 和 NO （平衡气 N_2 ）经过气体减压阀和质量流量计控制流量，混合气进入DBD反应器，原料气在反应器中发生反应，待气体流速处于稳定状态时，测量尾气中的 NO_x 气体浓度；导气管为优质耐压管。整个实验系统中所有连接部分均用生胶带密封好，以确保不会泄露。根据示波器所示波形，调节输出电压的幅值和频率。研究不同电压幅值、氧气含量、 NO 初始浓度等对 NO 、 NO_2 和 NO_x 浓度和除去率的影响。

3.3 除去率的计算方法

氮氧化物的除去率由以下公式决定：

$$R(\%) = \frac{[NOx_0] - [NOx]}{[NOx_0]} \quad (3-1)$$

式中[NO_{x0}]和[NO_x]分别代表处理前后氮氧化物的浓度。

3.4 实验结果及分析

3.4.1 施加电压对 NO 去除率的影响

电压对于 DBD 是一个十分重要的影响因素，本文在室温条件下，分别采用实际柴油机尾气和模拟尾气，通过改变放电电压来研究其对 NO 去除率及 NO₂ 生成率的影响。实验中测得的电压是施加在反应器两电极间的电压。

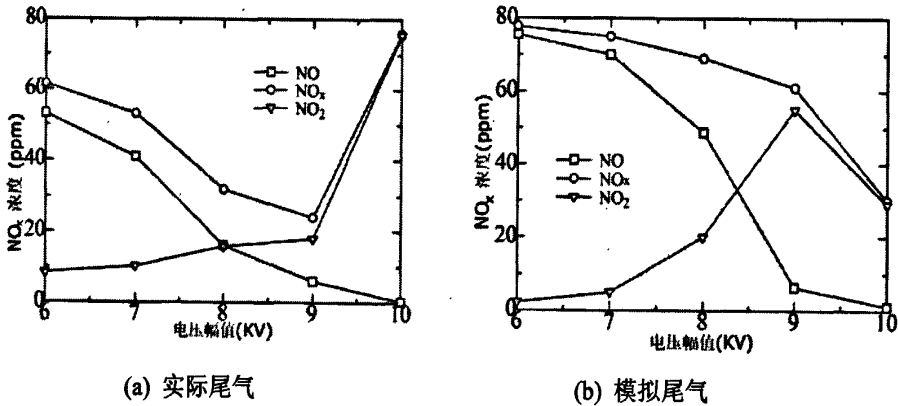


图 3-4 处理后实际尾气、模拟尾气中 NO_x 浓度与电压幅值的关系

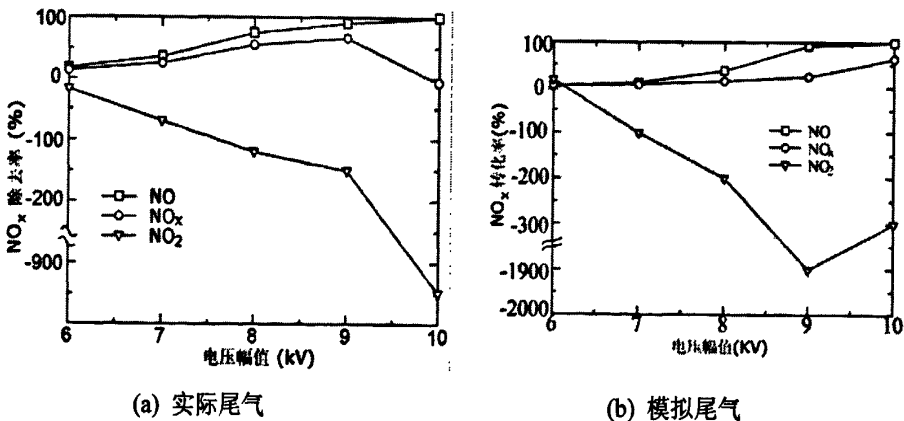


图 3-5 处理后实际尾气、模拟尾气中 NO_x 除去率与电压幅值的关系

同轴圆柱反应器的介质半径为 4 mm, 在两电极间施加频率为 5 kHz, 幅值分别为 6、7、8、9 和 10 kV 的交流电压, 采样时间 60s; 模拟气体 O_2 含量为 10%, 进口 NO 浓度为 80ppm, 实验结果如图 3-4, 3-5 所示。图 3-5 所示为实际尾气和模拟尾气中 NO_x 的浓度同交流电压幅值之间的关系。在实际尾气中, 随电压幅值的增加, NO 、 NO_x 浓度下降, 而 NO_2 浓度上升, 当交流电压幅值增加到 9 kV 以上时, NO_2 浓度迅速增加, 导致了 NO_x 浓度上升, 这是因为实际尾气中含有水分, 所以水分子会与 O 原子发生反应生成 OH, 当输入的能量较低时, OH 主要生成 HNO_2 ; 当能量较高时, 大部分 NO 被氧化成 NO_2 , 即 NO_2 的生成率有显著的提高。模拟尾气在电压从 6 kV 增加到 9 kV 时, NO_x 浓度变化趋势与实际尾气相同, 但 NO_2 浓度上升趋势较快, 当电压增加到 10kV 时, NO_2 浓度下降, 因为 NO 这阶段主要发生还原反应。

图 3-5 所示为实际尾气和模拟尾气中 NO_x 的除去率同交流电压幅值之间的关系。在实际尾气中, 随着放电电压的升高, NO 的除去率从不到 10% 上升到 98% 左右, 在电压从 6 kV 增加到 9 kV 时 NO 去除率上升幅度明显, 之后保持平稳; NO_2 的除去率呈负方向增加, 同时, NO_x 的除去率先升高, 在 9 kV 左右时达到最高约 50%。在模拟尾气中, NO 、 NO_x 去除率最高分别达到 99%、60%, 比实际尾气的去除率高。这是因为实际尾气中含有水分、 CO_2 等, 对 NO 的去除有抑制作用。混合气中 CO_2 的存在, 将降低活性自由基 O_3 和 OH 的产生量, 从而影响 NO 的脱除。

从图中可以看出, 随着放电电压的增高, NO 除去率增加了, 因为随着电压的升高, 注入体系的能量升高, 产生了较多的高能电子和活性产物, 而且在电压的从 6kV 到 9kV 区间内, NO 转化率有明显的提高。这可能是因为当能量达到使粒子发生有效化学反应以前, 能量多用于改变粒子的转动能^[38], 即放电反应有其“启动电压”。

在放电电压较低时, NO 的去除率接近于 NO_2 的生成率, 这是由相互转化的能量需求不同决定的, 转化每摩尔 NO 为 NO_2 所需要的能量为 8600KJ/mol, 但将 NO_x 脱除需要的能量远比这来的高, 因而随着电压的增大, 输入能量增高, 从而使得 NO_x 去除率增高^[39]。

对 DBD 数值模拟的结果表明, 尽管外加电压在一个较大的范围内变化, 但放电时间由于空间电荷的屏蔽作用, 放电间隙内的电场强度基本保持不变, 也就是说, 电压的变化对高能电子数密度没太大的影响^[40]。但由于在交变电压变化的整个周期内, 并不是都在放电, 只有当施加电压达到起始击穿电压时才开始放电, 而当施加电压提高, 将延长有效的放电时间, 即 NO 被处理的时间增长, 从而会提高的 NO 去除率及 NO_2 的生成率。但对于一定的浓度的 NO_x , 随着电压的提高,

放电所产生的活性粒子数逐渐达到饱和而使得 NO_x 的转化率变化趋于平缓。

3.4.2 氧气浓度对 NO 去除率的影响

在本章的后续研究内容中, 将混合气流量固定为 2L/min, 放电频率固定为 5KHz。同轴圆柱反应器的介质半径为 4 mm。为了能够比较低温等离子体反应器处理废气所消耗的电能, 引入能量密度 SED (special energy density) 的概念。它表示流过低温等离子体反应器每升气体所消耗的能量, 在标称状态下 (20℃, 1 × 10⁵pa) 等于输入功率与气体流速之比, 单位为 J/L。这个参数可以用来评价低温等离子体处理尾气的电能消耗率。其公式为

$$SED=P/\varphi \quad (3-2)$$

式中 P , 注入到反应器的功率, W , φ : 处理模拟气的流量, L/min。由注入到反应器的能量密度的计算公式知, 增大电源电压幅值和电源频率都能使能量密度增大, 减小处理气体的流量也使能量密度增大。

NTP 处理柴油机中 NO_x 的反应机理相当复杂, 要清楚地分析在柴油机排气条件下各组分所参与的反应及影响 NO_x 转化的各种因素, 仍具有相当大的困难, 因此, 可以先将一个或几个组分单独进行分析, 了解各组分之间的相互影响, 从而有利于分析真实排气条件下 NO_x 的处理效果。柴油机排气相对于汽油机排气来说, 一个很大差别在于含氧量较高。氧气对低温等离子体区中 NO_x 的转化反应有重要作用。混合气中没有氧气存在时, NO 几乎全部被还原为 N₂, 但是氧气的存在会抑制低温等离子体区中 NO 的还原反应, 同时促进 NO 的氧化反应。因此, 需要研究初始氛围存在 O₂ 的情况。

N₂/O₂/NO 混合气在 DBD 反应器放电区发生的化学反应主要有:
NO_x 的去除可以概括为:



NO 还原反应:



NO₂ 转化反应:





实验使用的混合气体由 N₂, O₂, NO 以适当的比例混合而成, NO 的初始浓度为 200ppm, 其中 O₂ 含量分别为 2%、5%、10%。图 3-6(a)表示了不同氧气浓度下 NO 的去除率与能量密度的关系, 在电源频率一定的条件下, 通过调压器可以调节激励电压, 从而改变输入到 DBD 反应器的能量密度。随着能量密度的增大, NO 去除率均会提高。当能量密度为 180J/L 时, 氧气含量为 2%、5%、10%时, NO 转化率相应为 98%、73%、65%, 可以清楚地发现, NO 的转化反应与 O₂ 浓度关系很大, 氧气含量越高, NO 的去除率越低。随着混合气中 O₂ 浓度的减少, 反应式 (3-9) 的发生几率增大, NO 被还原为 N₂ 的几率变大, NO 转化率随 O₂ 浓度的减小而增大。O₂ 的存在对 NO 的脱除有负作用, O₂ 的加入占据了介质层对 NO 的吸附位, 因而在含氧体系中, NO 的去除率降低, 即使含量很少, 还原作用也会被抑制。文献指出^[41], O₂ 的加入会降低放电产生的高能电子数的密度, 这将使得 NO 的去除率降低。除去外界加入的 O₂, NO 被还原后生成的 O₂ 同样影响高能电子数的密度。

高能电子通过反应式 (3-3)、(3-8) 与氧气、氮气分子发生碰撞, 形成基态粒子 O 和 N。由于氧气分子的键能小于氮气分子, 故在能量密度较低时, 反应式 (3-3) 的发生几率远大于反应式 (3-8), NO 主要通过反应式 (3-4) 转化为 NO₂, 去除率随能量密度的提高而增大; 能量密度较高时, 反应式 (3-8) 的发生几率增大, 生成的 N 原子数量增加, 通过反应式 (3-14) 将会生成额外的 NO, NO 转化率随即开始减小。

不同氧气浓度下 NO₂ 的浓度随能量密度变化如图 3-6(b)所示, NO₂ 的浓度随着氧气的含量增加而增大。当有氧气参与时, 氧气在等离子体作用下分解为 O、O₃ 等活性粒子, NO 分子会部分的与这些粒子反应, 氧化成 NO₂。在氧气含量较低时 NO₂ 浓度增加趋势比较明显。在混合气中加入氧气时, 具有一定能量的原子可起正反两个方面的作用。一方面发生 (3-9) 反应分解 NO; 同时发生 (3-13) 反应生成 NO。在 DBD 条件下, 氧气被高能电子撞击, 生成氧化性更强的 O 和 O₃, 使部分 NO 通过反应 (3-4) 生成 NO₂, 但是 NO₂ 又与 O 进一步反应生成 NO^[42]。

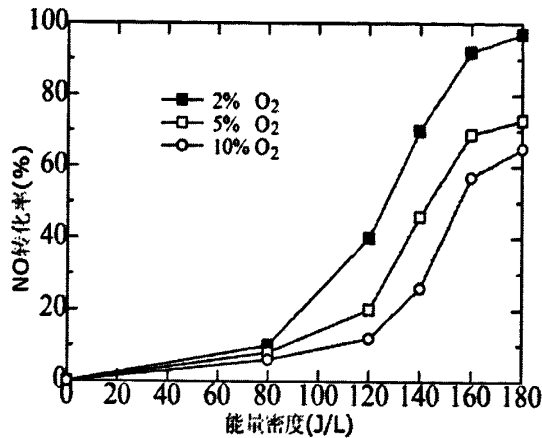


图 3-6(a) 氧气初始浓度分别为 2%、5%、10% 时，NO 去除率随能量密度的变化规律

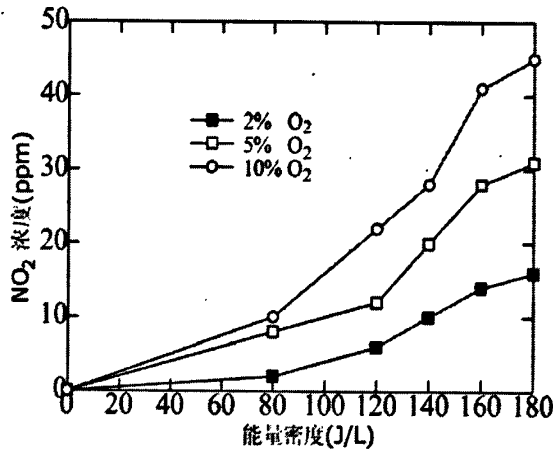


图 3-6(b) 氧气初始浓度分别为 2%、5%、10% 时， NO_2 浓度随能量密度的变化规律

3.4.3 NO 初始浓度对 NO_x 浓度和去除率的影响

实际柴油机尾气中，负载功率因数不同时，处理的尾气中排出的 NO 的浓度各不相同，于是有必要对 NO 初始浓度与去除率之间的关系作出研究。在本实验中研究了不同 NO 初始浓度对 NO 去除率及 NO_x 浓度的影响规律，氧气浓度为 10%。

不同 NO 初始浓度下 NO_x 浓度随能量密度的变化关系如图 3-7 所示。NO 初始浓度越高，产生 NO_2 相应较多，达饱和后又会降低。虽然 NO 分子与活性 N 原子碰撞的几率增大，但 NO 分子数目已达到或超过了活性 N 原子的饱和程度，使得 NO 去除率下降。NO 初始浓度对整个 NO_x 的去除有着重要的影响，在一定的电压、频率、停留时间等条件下，NO 初始浓度的增加，将使得处理后气体中 NO 和 NO_2 浓度均增加，因为 NO 初始浓度的增加，其与活泼粒子的反应能力变

大,从而更多的 NO 转变为 NO₂^[41]。

图 3-8 为 NO 初始浓度不同时, NO 去除率随能量密度的变化关系,可以看出, NO 初始浓度越低, NO 的转化率越高。在能量密度为 180J/L 时, NO 初始浓度从 100ppm 增加到 150ppm 时, NO 的去除率从 89%降到 70%左右。这种变化可以这样解释: 对于一个给定的能量, 能去除的 NO 分子个数是一定的, NO 初始浓度升高必然导致其去除率的降低^[43]。

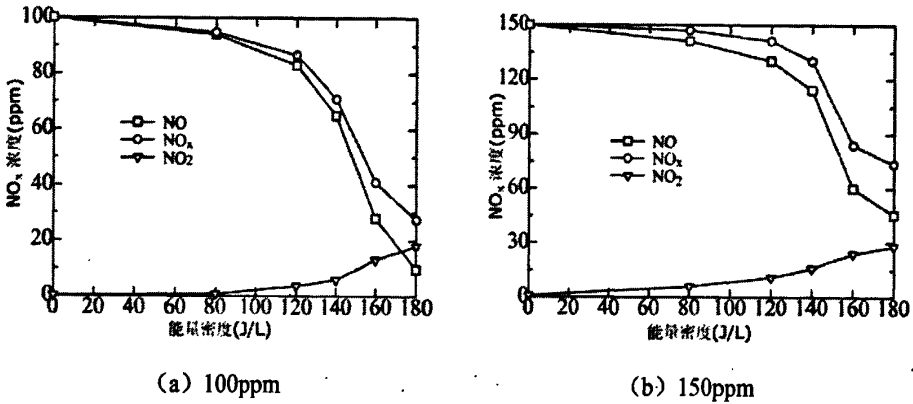


图 3-7 NO 初始浓度分别为 100、150ppm 时, NO_x 浓度随能量密度的变化规律

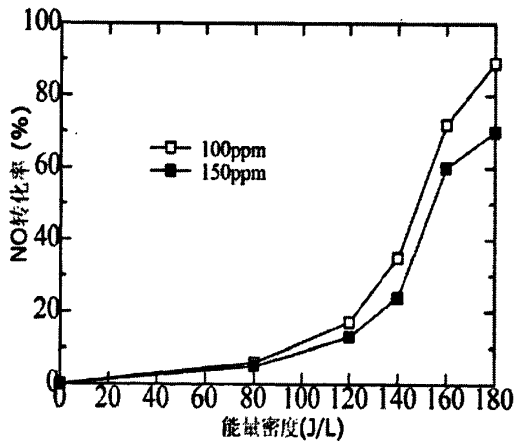


图 3-8 NO 初始浓度分别为 100、150ppm 时, NO 去除率随能量密度的变化规律

3.5 本章小结

我们设计了同轴圆柱线筒DBD反应器,系统的研究了电压幅值对实际柴油机尾气和模拟尾气中NO_x浓度和除去率的影响,以及模拟气体中氧气含量、NO初始浓度等对NO去除率的影响。实验结果表明,适当的条件下DBD可以比较高效

地去除NO。

在实际尾气和模拟尾气中,施加电压幅值越高,NO 的去除率越高;模拟尾气 NO₂ 浓度随电压增加先升高后降低,而实际尾气中 NO₂ 浓度随电压增加而增加,这是因为实际尾气中含有水分、CO₂ 等,对 NO 的去除有抑制作用。混合气中 CO₂ 的存在,将降低活性自由基 O₃ 和 OH 的产生量,从而影响的 NO 脱除。在其它实验参数不变的情况下,氧气含量越小,NO 去除率越高。NO 初始浓度越小,NO 去除率越高。输入能量密度越大,NO 的去除率越高。

活性N原子对NO的去除至关重要,它是高能电子与N₂分子发生的非弹性碰撞的结果。碰撞几率和输入能量的大小影响着非弹性碰撞发生的次数,从而影响NO的去除效果,电压直接反映着输入能量的大小,而气体流量对等离子体处理NO的时间有影响,即气体流量反映了碰撞几率的大小,所以能量密度反映了非弹性碰撞发生的次数。NO初始浓度表示处理前单位体积气体中NO的数密度,它反应了NO分子受活性N原子作用的可能性。事实上,所有影响NO生成率的因素都可以归结为两个基本要素:单个NO承受到的能量平均值 E_{av} 和NO被处理的时间 t_{NO} 。

由第二章内容可知, DBD放电功率

$$p = W_n f = 4fC_d \frac{C_d}{C_g + C_d} V_{\min}(V_{op} - V_{\min}) = 4fC_d \frac{1}{1 + \beta} V_{\min}(V_{op} - V_{\min}) \quad (3-14)$$

式中 f 为供电频率, β 为气隙电容 C_g 和介质电容 C_d 的比值, V_{op} 为电源电压的峰值, V_{\min} 为发生放电时的最小电源电压的峰值。

同心圆柱放电管相当于一个同心圆柱体电容器,并且由两个介电常数不同的电容并联在一起构成。假设放电管内半径为 R_2 ,外半径为 R_3 ,高压电极直径为 R_1 ,放电区域长度为 L ,利用电磁学知识,计算可得到

$$\text{气隙电容} \quad C_g = \frac{2\pi\epsilon_g L}{\ln \frac{R_2}{R_1}} \quad (3-15)$$

$$\text{介质电容} \quad C_d = \frac{2\pi\epsilon_d L}{\ln \frac{R_3}{R_2}} \quad (3-16)$$

$$\text{带入 (3-14) 可得} \quad P = \frac{8\pi\epsilon_d L f V_{\min}(V_{op} - V_{\min})}{\ln \frac{R_3}{R_2} + \frac{\epsilon_g \ln^2 \frac{R_3}{R_2}}{\epsilon_d \ln \frac{R_2}{R_1}}} \quad (3-17)$$

假定放电持续时间为 t ,则 DBD 放电管在时间 t 内向放电气体输送的能量为

$$E = Pt \quad (3-18)$$

同时, 流过放电管的体积

$$V=Qt \quad (Q \text{ 表示流量}) \quad (3-19)$$

假定放电过程中, 放电管内的温度、气压都恒定不变, 则时间 t 内流过放电管的 NO 分子数

$$N_{NO} = \frac{N_A p V C}{RT} = \frac{N_A p Q C t}{RT} \quad (3-20)$$

p 表示放电管内的气压, T 表示放电管内的温度, R , N_A 都为常数。

若定义一个常数

$$M = \frac{N_A p}{RT} \quad (3-21)$$

则

$$N_{NO} = M V C = M Q C t \quad (3-22)$$

所以平均每个 NO 分子承受到的放电能量为

$$E_{av} = \frac{E}{N_{NO}} = \frac{P t}{M Q C t} = \frac{P}{M Q C} \quad (3-23)$$

将 (3-17) 式代入得到单个 NO 承受到的能量平均值

$$E_{av} = \frac{8\pi\epsilon_d L f V_{min} (V_{op} - V_{min})}{M Q C \left(\ln \frac{R_3}{R_2} + \frac{\epsilon_g \ln^2 \frac{R_3}{R_2}}{\epsilon_d \ln \frac{R_2}{R_1}} \right)} \quad (3-24)$$

而处理 NO 的时间

$$t_{NO} = \frac{\pi(R_2^2 - R_1^2)L}{Q} \quad (3-25)$$

E_{av} 和 t_{NO} 越大, 则 NO 分子与活性 N 原子作用的概率越高, 所以 NO 越容易被去除。

根据式 (3-24) 和式 (3-25) 可推得:

(1) $E_{av} \propto \frac{1}{C}$, 在其他条件不变的情况下, NO 初始浓度越小, NO 的去除

效果越好。

(2) $E_{av} \propto V_{op}$, 在其他条件不变的情况下, 施加电压越高, NO 的去除效果越好。

(3) $E_{av} \propto \frac{1}{Q}$, $t_{NO} \propto \frac{1}{Q}$, 在其他条件不变的情况下, 流量越小, NO 的去

除效果越好, 流量与输入能量密度成反比, 因此输入能量密度越大, NO 的去除率越高。

此外, 介质层厚度、电源频率、放电管内径和介质的介电常数等都对 NO 去除效果有影响。

第四章 DBD 的仿真模型及去除 NO_x 动力学模拟

由于大气压下 DBD 过程是一个典型的非线性过程, 不同非线性机制的相互作用对于放电具有非常重要的影响, 理论与数值模拟有助于我们理解放电的机理, 从而可以控制和优化放电过程。通过比较数值模拟结果与实验结果, 可以更为清晰的了解放电过程, 从而可以优化已有的实验, 使得实验结果更能符合实际应用的要求, 以至可以设计出更为合理的实验装置。特别是近几年来, 随着计算机技术和数值算法的发展, 许多过去无法进行的计算工作现在可以比较轻松的开展起来, 由于采用了更快更精确的数值算法, 对气体放电的数值模拟研究正在这个领域起着越来越重要的作用。

细丝放电为人们所研究由来已久, 许多学者对此做了大量的研究, 理论上应用一维和二维模型对丝状放电进行了许多模拟工作。我们采用一个简化的二维流体模型在初始条件给定的情况下对单个丝状放电的时空演化进行了研究, 通过模拟可以发现, 虽然丝状放电表面上看起来是随机的, 但还是有其内在的规律性的。

4.1 理论模型

在 DBD 中, 活性自由基和离子产生的时间与放电后发生化学反应过程的特征时间不重合, 即放电开始以后在很短的时间内, 自由基和离子的浓度就达到了稳定, 然后才参与到与氮氧化物的反应中。因此将整个计算过程分为两个部分: 单个微放电计算和化学反应计算。

4.1.1 扩散和输运

当等离子体中某种成分的粒子数密度分布不均匀时, 由于粒子间的碰撞, 这种成分的粒子将会从密度高的地方向密度低的地方迁移, 使得各处密度的差别逐渐消失, 这一过程称为扩散过程。

等离子体密度的非均匀性可以用密度梯度 ∇n 表示; 单位时间内穿过垂直于 ∇n 的单位面积的粒子个数用粒子流通量 $\Gamma = nu(u, \text{粒子平均速度})$ 表示, 它与该处的密度梯度 ∇n 成正比, 但方向相反。

在没有电场的情况下, 把通量和密度梯度联系起来, 可得到扩散定律

$$\Gamma = -D\nabla n \quad (4-1)$$

这就是著名的菲克定律。菲克定律是实验定律，它描述了扩散过程的宏观定律，式中的比例系数 D 称为扩散系数，可由实验测定。菲克定律表达了通量和密度梯度之间的关系。把(4-1)式代入连续性方程(4-2)

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \nabla(nu) = G - L \quad (4-2)$$

$$\text{得} \quad \frac{\partial n}{\partial t} + \nabla\Gamma = G - L \quad (4-3)$$

其中 G 是源， L 是汇， D 和空间变量无关，可以得到关于某一种粒子的扩散方程：

$$\frac{\partial n}{\partial t} - D\nabla^2 n = G - L \quad (4-4)$$

在有外加电场的等离子体中，带电粒子的漂移—扩散方程的菲克定律方程：

$$\begin{aligned} \Gamma_+ &= -D_+ \nabla n_+ + n_+ \mu_+ E \\ \Gamma_- &= -D_- \nabla n_- + n_- \mu_- E \\ \Gamma_e &= -D_e \nabla n_e + n_e \mu_e E \end{aligned} \quad (4-5)$$

除了在非常低的气压下，离子漂移速度一般要小于离子的热运动速度。因此可以用一个扩散系数为常数的模型来描述等离子体输运过程，这里的 D 和 μ （迁移系数）都看作常数。

空间中的电场通过泊松方程描述：

$$\nabla(\epsilon E) = q(n_+ - n_e - n_-) \quad (4-6)$$

另外等离子体的准中性条件：

$$n_+ = n_- + n_e \quad (4-7)$$

4.1.2 DBD 细丝放电模型

一般而言，对于NTP的描述，求解Boltzman方程能精确的描述等离子体的动力学演化，但是其数学处理，特别是多维情况下的数学处理较为复杂，并且计算较为耗时。因此，本文采用流体模型对单个细丝放电的空间演化进行了研究。

1. 物理模型

本文所采用的模型是基于双流体模型。在模拟中所考虑的粒子包括电子、正离子和负离子，所考虑的基本过程包括电子碰撞电离，忽略潘宁电离、光电离等机制。这种简化做法会影响放电演化过程中的空间尺度等方面，但是能显著减少计算量，并且模拟结果表明，这种简化模型能够给出丝状放电演化过程的基本物理图象。考虑微放电中电子、正离子、负离子的扩散速率和迁移速率，建立了流体动力学模型。根据(4-5)带电粒子的漂移—扩散方程，得到电子与离子的二维连续性方程为：

$$\frac{\partial n_e}{\partial t} = G_e - L_e - \nabla(\mu_e n_e - D_e \nabla n_e) \quad (4-8)$$

$$\frac{\partial n_+}{\partial t} = G_+ - L_+ - \nabla(\mu_+ n_+ - D_+ \nabla n_+) \quad (4-9)$$

$$\frac{\partial n_-}{\partial t} = G_- - L_- - \nabla(\mu_- n_- - D_- \nabla n_-) \quad (4-10)$$

$$\frac{\partial n_{ex}}{\partial t} = G_{ex} - L_{ex} \quad (4-11)$$

其中, n 代表粒子数, 下标 e 、 $+$ 、 $-$ 、 ex 分别代表电子、正离子、负离子和激发态粒子, μ 和 D 是迁移速度和扩散系数, G 、 L 产生项和损失项。离子和电子的迁移系数分别为 2.2×10^{-4} , $3.82 \times 10^{-2} \text{m}^2/\text{v.s}^{[44]}$, 正离子、负离子和电子的扩散系数分别为 0.028 , 0.043 , $0.41 \text{cm}^2/\text{s}^{[44]}$, 微放电过程主要考虑了电子碰撞过程如表 4-1 所示, 电子的反应系数与折合电场强度 E/N (电场强度与粒子数之比) 有关。

2. 微放电模型

DBD 是在介质阻挡的间隙中发生的无数脉冲状微放电的集合体。单个微放电模型如图 4-1 所示。

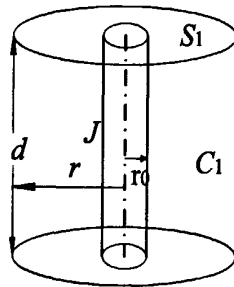


图 4-1 介质阻挡放电中单个微放电模型

本文在仿真过程中要考察的有电压幅值 V 、电源频率 f 、放电柱半径 r 、电流面密度 J 、微放电电流 i 等因素, 并能够根据以上条件对放电进行建模。模型中解析式及相关参数如下:

$$S_1 = \frac{d \cdot C_1}{\epsilon} = \frac{d}{\epsilon} \cdot \frac{q}{V_g} = \frac{d \cdot I \cdot \tau}{\epsilon \cdot V_g} \quad (4-12)$$

$$m = \frac{S}{S_1} = \frac{\epsilon \cdot V_g}{d \cdot q} \quad (4-13)$$

$$C_1 = \epsilon \cdot \frac{S_1}{d} \quad (4-14)$$

$$Q = \frac{1}{2} \cdot C_1 \cdot (V_{start}^2 - V_{stop}^2) \quad (4-15)$$

$$I = \pi \cdot r_0^2 \cdot J \quad (4-16)$$

$$h = \frac{P}{2m \cdot Q} \quad (4-17)$$

$$t_{\text{int}} = \frac{1}{h} \cdot \frac{R_d}{100} \quad (4-18)$$

$$R_d = \frac{t_1}{t_h} \quad (4-19)$$

式中, J : 电流密度, r : 微放电柱半径, τ : 脉冲时间, P : 放电功率, S : 电极区域, S_1 : 微电容面积, C_1 : 微放电电容, m : 微放电柱数目, Q : 放电电能, h : 放电次数, t_{int} : 放电时间间隔。

微放电柱数目 m 可以用式 (4-13) 进行计算。式 (4-17) 中的放电功率 P 是在放电时间 t_1 内放电电极放出的总功率。最大扩散半径 R_{max} 由下式决定: r_0 为 0.01cm, 电流密度 J 为 100-1000A/cm², 单个微放电寿命 τ 为 1-10ns。这三个参数可以决定一个具有电容量为 C_1 微放电, 击穿电压 V_g 设为 9 kV, 最大扩散半径由式 (4-12) 和 (4-16) 估算。

3. 初始条件和边界条件

设 $t=0$ 时刻为气隙中的电场强度达到足够高能维持汤逊放电, 图 4-2 为 (z, r) 区域分布情况, 将区域分为两部分: 气隙部分 $z_a < z < z_{cd}$ 和阴极附近的介质层部分 $z_{cd} < z < z_c$ 。

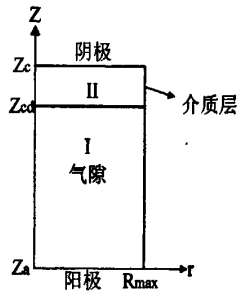


图 4-2 微放电柱区域分布

粒子的初始条件为:

$$n_e(r, z, t) = n_0(r, z) \quad (4-20)$$

$$n_+(r, z, 0) = n_-(r, z, 0) = n_{\text{ex}}(r, z, 0) = 0 \quad (4-21)$$

连续方程的边界条件为:

(1) 阳极

$$\frac{\partial n_e}{\partial z}(r, z_a, t) = 0 \quad (4-22)$$

$$n_+(r, z_a, t) = 0 \quad (4-23)$$

(2) 阴极介质附近

$$n_-(r, z_{cd}, t) = 0 \quad (4-24)$$

(3) $r=0$

$$\frac{\partial n_e}{\partial r}(0, z, t) = 0 \quad (4-25)$$

(4) $r=R_{\max}$

$$\frac{\partial n_e}{\partial r}(R_{\max}, z, t) = 0 \quad (4-26)$$

$$(n_+, \mu_+)(R_{\max}, z, t) = (n_-, \mu_-)(R_{\max}, z, t) = 0 \quad (4-27)$$

4.1.3 化学反应动力学模型

模型假设是建模过程中一个重要的环节,通过对反应过程的分析,为了获得一些直接的结果,在建立动力学模型并进行分析时,需作如下假设:

- (1) 忽略低温等离子体的磁效应;
- (2) 忽略中性原子和离子的运动对等离子体反应过程的影响;
- (3) 放电间隙电场均匀分布;
- (4) 等离子体内反应器内温度均匀分布;
- (5) 粒子分布不考虑空间效应,即认为放电间隙内粒子均匀分布。

1. 化学反应过程的分析

等离子体化学中感兴趣的是伴随着非弹性碰撞发生的激发、离解、电离过程以及随之生成的各种化学活性物种。与此同时,等离子体空间物种的多样性决定了粒子间的相互作用也是多种多样的,除了激发、离解、电离之外,非弹性碰撞还能引起复合、电荷交换、电子附着等作用,对等离子体化学反应具有不同程度的影响。非弹性碰撞引起的基元反应主要分为四类^[45]:

(1) 激发、离解和电离过程:一种是电子碰撞引起的激发、离解和电离,这是最为重要的一类基元反应。另一种是离子和中性粒子碰撞引起的激发、离解和电离。

(2) 复合:复合是电离的逆过程,等离子体中电子与正粒子、或负离子与正粒子相碰形成中性粒子,释放能量。

(3) 电子附着和解吸:电子与某些原子和分子相碰时,随着气体种类和分子能量的不同,电子有可能被气体分子或原子捕获生成负离子,这个过程称为电子附着。电子的亲合力越大,原子或分子形成负离子就越容易。相反,负离子释放出电子的过程则称为解吸。

(4) 离子-分子反应:由离子和分子构成的变化过程称为离子-分子反应。众所周知,离子-分子反应的速率常数比同种中性气体分子的反应速率常数大出几个数量级,这是由于带电离子的接近,分子极化而出现偶极子。这种反应在用反应气体产生的低温等离子体化学反应中尤为重要,由于反应过程繁复,至今尚

未定论。

低温等离子体中的化学反应主要是通过气体放电产生的电子激发来完成的。这些高能电子与气体分子碰撞，使气体分子激发到更高的能级。被激发到高能级的分子，由于其内能的增加，既可以发生键的断裂也可以与其他物种发生化学反应，而由于碰撞失去部分能量的电子在电场的作用下仍可得到补偿。当这些反应和其他反应发生时，系统一定会从外界吸收能量，而能量的来源就是激励电源。例如，在电离、激发、弹性碰撞和分解过程中，电子能量会损失掉。另外，反应物的能量分布或温度会极大的影响反应速率。在典型的反应器中，大多数反应都会在远离热平衡态下发生，所以反应速率和稳态时的各种粒子浓度分布等反应动力学参数都是由粒子间的碰撞过程决定的。化学反应如表4-1所示：

表4-1 反应方程及反应系数

| 反应方程 | 反应系数(cm ⁻³ /s) | 反应方程 | 反应系数(cm ⁻³ /s) |
|---|---------------------------|---|---------------------------|
| 电子碰撞 | | O ⁺ +NO ₂ →NO ₂ ⁺ +O | 1.6×10 ⁻⁹ |
| O ₂ +e→e+2O | E/n | O ⁺ +O ₃ →O ₂ ⁺ +O ₂ | 1.1×10 ⁻¹⁰ |
| N ₂ +e→e+2N | E/n | O ⁺ +O ₂ →O ₂ ⁺ +O | 2.9×10 ⁻¹¹ |
| O ₂ +e→O ₂ ⁺ +e+e | E/n | O ₄ ⁺ +O→O ₂ ⁺ +O ₃ | 3.0×10 ⁻¹⁴ |
| N ₂ +e→N ₂ ⁺ +e+e | E/n | O ₄ ⁺ +NO→NO ⁺ +2O ₂ | 5.0×10 ⁻¹⁰ |
| O ₂ +e→O ⁻ +O ⁺ | E/n | O ₄ ⁺ +NO ₂ →NO ₂ ⁺ +2O ₂ | 3.0×10 ⁻¹⁰ |
| O ₂ +O ⁻ →O ₃ +e | E/n | NO ⁺ +O ₃ →NO ₂ ⁺ +2O ₂ | 3.0×10 ⁻¹⁰ |
| O ₂ +e+M→O ₂ ⁻ +M | E/n | NO ₂ ⁺ +NO→N ₂ ⁺ +NO ₂ | 2.9×10 ⁻¹⁰ |
| 分子-分子反应 | | O ⁻ +NO ₂ →O+NO ₂ ⁻ | 1.2×10 ⁻⁹ |
| NO ₂ +N→N ₂ O+O | 3.0×10 ⁻¹² | O ₂ ⁻ +NO ₂ →O ₂ +NO ₂ ⁻ | 8.0×10 ⁻¹⁰ |
| NO+O→NO+O ₂ | 1.0×10 ⁻¹¹ | O ₂ ⁻ +O ₃ →O ₃ ⁻ +O ₂ | 5.0×10 ⁻¹⁰ |
| NO+O+M→NO ₂ +M | 8.4×10 ⁻³⁸ | O ₃ ⁻ +NO ₂ →O ₃ +NO ₂ ⁻ | 2.8×10 ⁻¹⁰ |
| NO+N→N ₂ +O | 3.2×10 ⁻¹¹ | NO ⁻ +O ₂ →O ₃ ⁻ +NO | 5.0×10 ⁻¹⁰ |
| NO+O ₃ →NO ₂ +O ₂ | 1.9×10 ⁻¹⁴ | 复合 | |
| N ₂ (A)+O ₂ →N ₂ +O ₂ (a) | 7.5×10 ⁻¹³ | N ₂ ⁺ +e→N ₂ | 1.5×10 ⁻⁷ |
| N ₂ (A)+O ₂ →N ₂ +2O | 1.7×10 ⁻¹² | N ₂ ⁺ +O ⁻ →N ₂ +O | 7.8×10 ⁻⁶ |
| N ₂ (A)+N→N ₂ +N | 5.0×10 ⁻¹¹ | N ₂ ⁺ +O ₂ ⁻ →N ₂ +O ₂ | 7.5×10 ⁻⁶ |
| N ₂ (A)+NO→N ₂ +NO | 5.6×10 ⁻¹¹ | N ₂ ⁺ +O ₃ ⁻ →N ₂ O+O ₂ | 7.8×10 ⁻⁶ |
| N ₂ (A)+O→NO+O(A) | 2.3×10 ⁻¹¹ | N ₄ ⁺ +O ₂ ⁻ →2N ₂ +O ₂ | 7.8×10 ⁻⁶ |
| N ₂ (B)+N ₂ →N ₂ (A)+N ₂ | 3.0×10 ⁻¹¹ | N ₄ ⁺ +NO ⁻ →2N ₂ +NO | 7.8×10 ⁻⁶ |
| N ₂ (B)+O ₂ →N ₂ +O+O(D) | 1.1×10 ⁻¹⁰ | N ₄ ⁺ +NO ₂ ⁻ →2N ₂ +NO ₂ | 7.8×10 ⁻⁶ |

| | | | |
|--|-----------------------|---|----------------------|
| N ₂ (B)+NO→N ₂ (A)+NO | 2.4×10 ⁻¹⁰ | O ₂ ⁺ +e→O ₂ | 1.5×10 ⁻⁷ |
| N ₂ (B)+N ₂ →N ₂ (A)+N ₂ | 3.0×10 ⁻¹¹ | O ₂ ⁺ +O ⁻ →O ₂ +O | 7.5×10 ⁻⁶ |
| N ₂ (a)+N ₂ →N ₂ (B)+N ₂ | 2.0×10 ⁻¹³ | O ₂ ⁺ +O ₂ ⁻ →2O ₂ | 7.8×10 ⁻⁶ |
| N ₂ (a)+O ₂ →N ₂ +2O | 2.8×10 ⁻¹¹ | O ₂ ⁺ +O ₂ ⁻ →2O ₂ | 7.8×10 ⁻⁶ |
| N ₂ (a)+NO→N ₂ +O+N | 3.6×10 ⁻¹⁰ | O ₂ ⁺ +O ₃ ⁻ →2O ₂ +O | 7.8×10 ⁻⁶ |
| O(D)+N ₂ →N ₂ +2O | 2.6×10 ⁻¹¹ | O ₂ ⁺ +NO ⁻ →NO+O ₂ | 7.8×10 ⁻⁶ |
| 离子—分子反应 | | O ₂ ⁺ +NO ₂ ⁻ →NO ₂ +O ₂ | 7.8×10 ⁻⁶ |
| N ₂ ⁺ +O ₂ →O ₂ ⁺ +N ₂ | 4.8×10 ⁻¹¹ | O ₂ ⁺ +NO ₃ ⁻ →NO ₂ +O ₂ +O | 7.5×10 ⁻⁶ |
| N ₂ ⁺ +NO→NO ⁺ +N ₂ | 3.3×10 ⁻¹⁰ | O ⁺ +O ⁻ →2O | 7.6×10 ⁻⁶ |
| N ₂ ⁺ +NO ₂ →NO ₂ ⁺ +N ₂ | 3.0×10 ⁻¹⁰ | O ⁺ +O ₂ ⁻ →NO+O ₂ | 7.8×10 ⁻⁶ |
| O ₂ ⁺ +NO→NO ⁺ +O ₂ | 3.5×10 ⁻¹⁰ | O ⁺ +O ₃ ⁻ →2O ₂ | 7.8×10 ⁻⁶ |
| O ₂ ⁺ +N→NO ⁺ +O | 1.8×10 ⁻¹⁰ | O ⁺ +NO ⁻ →NO+O | 7.8×10 ⁻⁶ |
| O ⁺ +N→NO ⁺ +O | 1.3×10 ⁻⁹ | O ⁺ +NO ₂ ⁻ →NO+O ₂ | 7.8×10 ⁻⁶ |
| O ⁺ +NO ₂ →NO ₂ ⁺ +O | 1.6×10 ⁻⁹ | O ₄ ⁺ +O ⁻ →O ₂ +O ₃ | 7.8×10 ⁻⁶ |
| O ⁺ +O ₃ →O ₂ ⁺ +O ₂ | 1.1×10 ⁻¹⁰ | O ₄ ⁺ +O ₂ ⁻ →2O ₂ +2O | 2.0×10 ⁻⁶ |
| O ⁺ +N→NO ⁺ +O | 1.3×10 ⁻⁹ | O ₄ ⁺ +NO ⁻ →O ₂ +NO ₃ | 7.8×10 ⁻⁶ |
| O ⁺ +N→NO ⁺ +O | 1.3×10 ⁻⁹ | O ₄ ⁺ +NO ₂ ⁻ →2O ₂ +NO ₂ | 7.8×10 ⁻⁶ |

可以看出，低温等离子体是使分子活化的有效方法，它能使几乎所有的分子激发、电离和自由基化，产生大量的活性基团，如高能电子和O₂⁺、O、OH、O₃等。这些活性物种使得在通常条件下难以实现的反应很容易地在等离子体系统中完成，尤其对空气污染物的脱除，可以在很短的时间内使其分解甚至完全分解。但由于许多基元反应会同时进行，这也无疑带来了实验和理论研究的复杂性。

2. 化学反应速率常数

反应速率系数是通过求解碰撞截面对粒子能量分布的积分得到的，因此这是一个平均过程。对于一般的粒子A和粒子B之间的反应



所造成的单位体积的A和B粒子数的损失率是

$$\frac{dn_A}{dt} = \frac{dn_B}{dt} = -K_{AB}n_A n_B \quad (4-29)$$

这里两体反应速率系数K_{AB}是粒子能量分布的函数但与粒子密度无关。

高能电子撞击气体分子的反应速率常数可用下面的公式进行计算^[46]：

$$k = \int_{\epsilon_0}^{\infty} \sigma(\epsilon) \sqrt{\frac{2\epsilon}{m_e}} f(\epsilon) d\epsilon \quad (4-30)$$

其中，ε₀为气体分子的活化能；ε代表电子的动力学能量；σ(ε)代表电子与气

体分子的碰撞截面, $\sigma(\varepsilon)$ 与发生碰撞的离子种类和电子能量状态有关, 一般取平均值, 即在一定的条件下, 可以将碰撞截面看作常数; $(2\varepsilon/m_e)^{1/2}$ 为电子速度; m_e 为电子质量; $f(\varepsilon)$ 为电子能量分布函数。由式(4-30)可以看出, $f(\varepsilon)$ 对于反应速率常数 k 是一个非常重要的量, 一般情况下, 电子能量服从波尔兹曼分布规律:

$$\frac{dn_e}{n_e} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{k_B T_e}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T_e}\right) \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon = f(\varepsilon) d\varepsilon \quad (4-31)$$

其中 dn_e/n_e 表示处于 $\varepsilon \sim (\varepsilon+d\varepsilon)$ 能量区间内的电子在总电子数中所占的比例; k_B 为波尔兹曼常数; T_e 为电子的平均温度; $k_B T_e$ 为电子的平均能量(通常直接代表电子的平均温度)。将公式(4-31)代入公式(4-30)并积分得高能电子撞击气体分子的反应速率常数计算公式:

$$k = \left(\frac{8}{m_e \pi}\right)^{1/2} \sigma(\varepsilon) \frac{(1 + \varepsilon_0/k_B) \sqrt{k_B T_e}}{\exp(\varepsilon_0/k_B T_e)} \quad (4-32)$$

3. DBD 电子能量与折合电场强度的关系

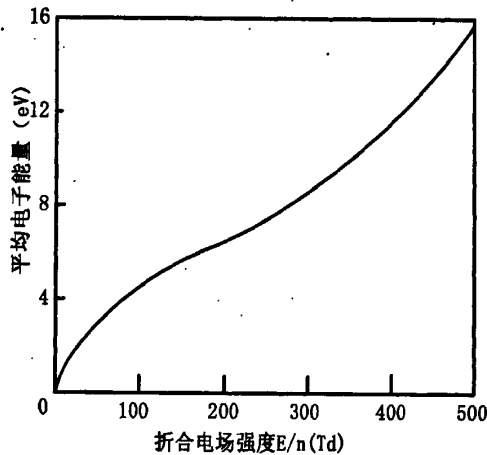


图 4-3 电子平均能量与折合电场强度关系

电场强度与电子能量的关系^[47], 单位体积内电子从电场取得的总功率为:

$$P = \frac{n_e e^2 E_g^2}{2m_e} \frac{\nu_e}{(\omega^2 + \nu_e^2)} \quad (4-33)$$

式中, n_e 为电子浓度; m_e 为电子质量; ν_e 为电子碰撞频率; ω 为等离子体激励频率; E_g 为气体放电电场强度。从上式可以看出, 电子从外加电场取得的能量与电场强度 E 、气体浓度 n (或气压 P)成函数关系, 通常用折合电场强度 E/n , 单位为汤逊 T_d , 是气体击穿强度的一种衡量, 一般 O_2 、 N_2 、空气的击穿条件是 $E/n=100T_d$, 所以在后面建立化学反应动力学模型时取 $E/n=100T_d$ 。折合电场强度来表征电子从电场取得平均能量值的大小, 进而表征气体放电强度、电离强度。电子能量值

受临界击穿电场强度 E_{cr} 、气体浓度 n 制约，电子获得能量与折合电场强度的函数关系如图 4-3。

4. 动力学模型分析

在 DBD 中，粒子浓度是与位置相关的，但是，因为分子的迁移系数和扩散系数很小，而且二维化学反应计算是非常耗时的，我们认为粒子的浓度是和空间位置独立的。因此方程是各个粒子的反应系数方程，主要考虑气体流速和化学反应系数，根据表 4-1 中所列出的反应，可对低温等离子体净化模拟尾气时，反应体系中出现的各种粒子建立动力学数学通式如下：

$$\frac{dn_i}{dt} = -\sum_{i,j} k_{ij} n_i n_j + \sum_{l,m} k_{lm} n_l n_m - \frac{n_i}{\tau} - \frac{n_i}{\tau_{drift}} \quad (4-34)$$

其中， n 是粒子浓度，化学反应系数 k 反应了 n_i 、 n_j 、 n_l 和 n_m 之间反应速度的快慢程度，“-”代表粒子 i 与粒子 j 反应，“+”代表粒子 l 与 m 反应生成粒子 i ， τ 是气体在反应器中的停留时间， τ_{drift} 是由迁移速度 μ ($3.42 \times 10^{-4} \text{m}^2 \text{v}^{-1} \text{s}^{-1}$) 引起的粒子在放电空间的停留时间。在方程的右边，第一项和第二项分别代表由化学反应引起的粒子产生和损失项。第三项代表由气体流速带出的粒子，第四项代表由迁移损失的粒子。 τ_{drift} 为气隙长度除以粒子的迁移速度，本文中参与反应的粒子是 32 个，化学反应以及化学反应速率如表 4-1 所示。

4.2 仿真结果

本文对 DBD 的微放电进行了仿真，采用第三章实验中的同轴圆柱电极结构的反应器，石英管外层包以锡箔作为接地电极，介质层厚 1mm，管内径 4mm。假设气隙和介质的介电常数分别为 1、3。温度为 300k，柴油机尾气中的 NO_x 主要包括 NO（约占 95%）和 NO₂，并且由于柴油机大部分工况为富氧状态，因而模拟气成份为 (NO+N₂+O₂)，其中 N₂ 为平衡气。计算了大气压下 N₂/O₂ (10%)/NO (200ppm) 的放电情况。

4.2.1 微放电仿真结果

用给定的边界条件和初始条件求解拉普拉斯方程，图 4-4 所示为电子浓度在 2ns, 8ns, 10ns 时刻的二维分布图，最大扩散半径为 0.3mm。从图中可以看出，随着时间的增加，电子浓度沿 r 轴方向扩散，电子浓度在 $r=0$ 附近有最大值，因为电子碰撞电离发生在高电场区域，微放电电子浓度值为 10^{14}cm^{-3} 数量级，这和其他文献中计算结果一致^[50]。

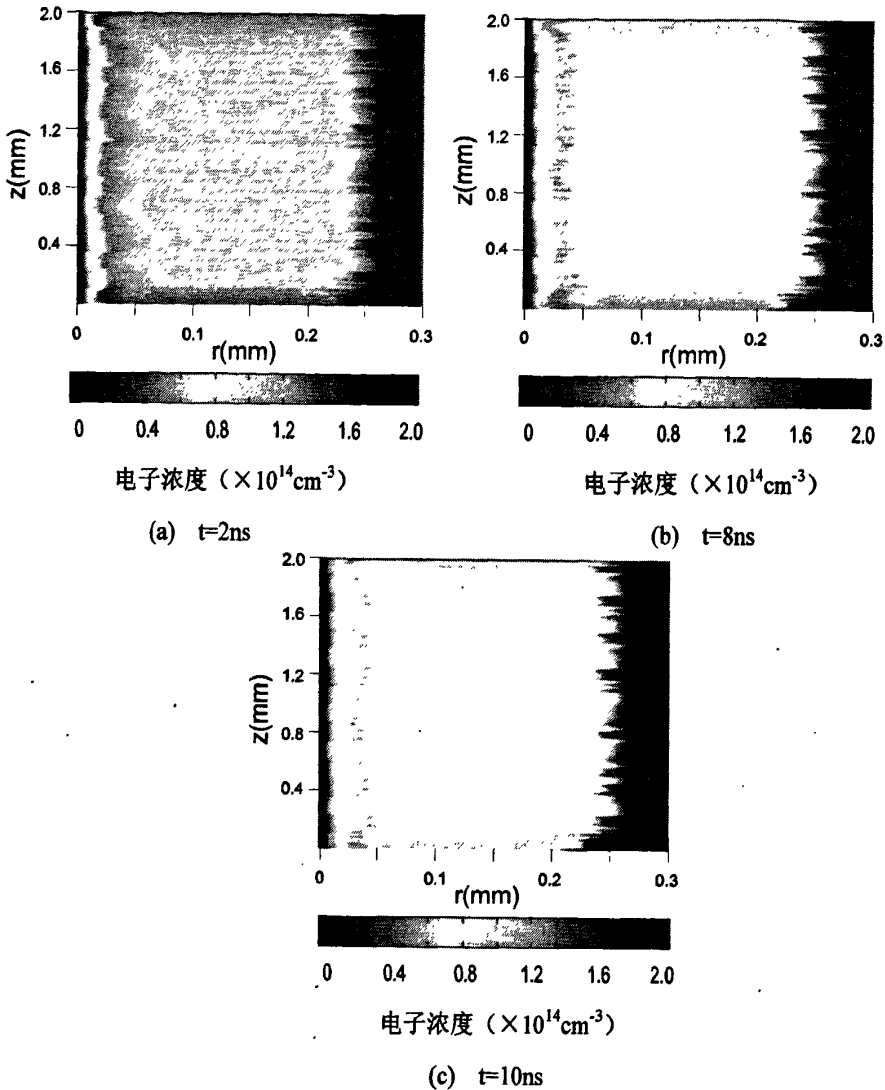


图 4-4 电子浓度在 2ns, 8ns, 10ns 时刻的二维分布图

4.2.2 化学反应仿真结果

1. 微放电中粒子浓度变化

在上述放电条件下, 微放电中各种粒子随时间的变化情况如图 4-5 所示。粒子主要通过电子碰撞电离产生, 产生的粒子浓度与电子浓度有关。N 原子的数目大于 O 原子以及其他粒子的数目, 这是因为电子与 N_2 、 O_2 发生碰撞电离, N_2 分离出更多的 N 原子, 同时 O_2 分离出更多的 O 原子, O_2 的键能 498.4kJ/mol 小于 N_2 的键能 945.3kJ/mol , 但因为入口气体组分中 N_2 占绝大部分, 所以被高能电子激活最多的物质是 N_2 , 从而产生更多的 N 原子。对具有 $1\sim 10\text{eV}$ 能量 (低温等离子体中典型的电子能量) 的电子, 电子—分子碰撞时的相互作用时间是 $10^{-16}\sim 10^{-15}\text{s}$ ^[45], 因此 N、O、 $\text{N}_2(\text{A})$ 、 $\text{N}_2(\text{B})$ 、 $\text{N}_2(\text{a})$ 等粒子浓度在 $0\sim 50\text{ns}$ 内快速

增长, 在 300ns 时达到平衡。N₂(A)、N₂(B)、N₂(a) 也有助于产生 N、O 原子, 微放电中 N、O 原子是 NO 分解的关键。Bernie M. Penetrante 实验测得治理 NO 整个过程的能耗与产生 N 的能耗大致相等^[49], 于是推测 N₂ 分解为 N 这一步骤直接影响了 NO 的除去效率。一般认为, 系统吸收的能量几乎全部被 N₂ 吸收来产生活性粒子。

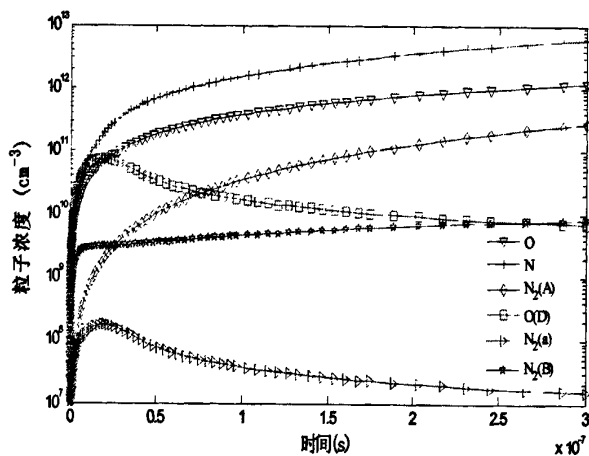
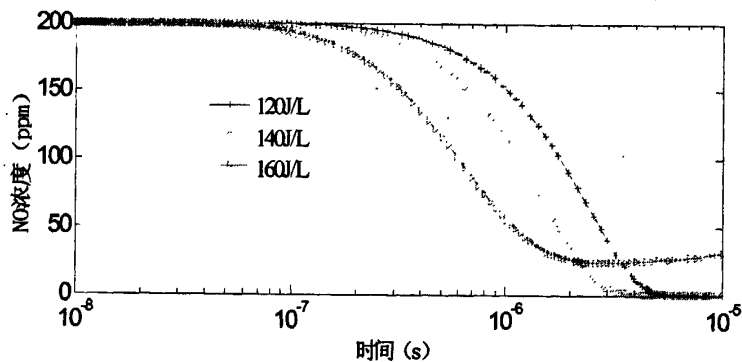
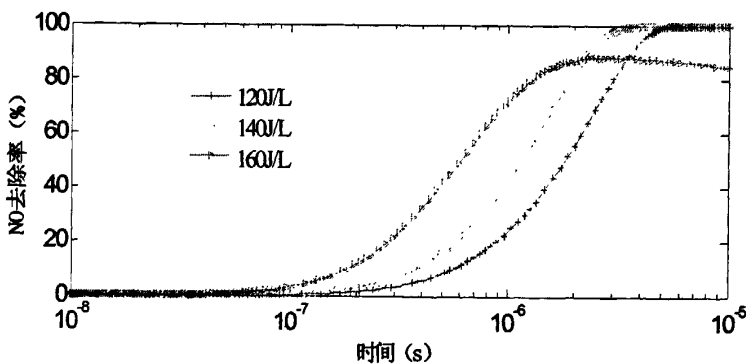


图 4-5 微放电中粒子随时间变化曲线

2. 能量密度对 NO 去除率和 NO_x 浓度的影响



4-6 (a) NO 浓度随时间变化曲线



4-6 (b) NO 去除率随时间变化曲线

图 4-6 (a) 所示为输入能量密度分别为 100J/L、120J/L、140J/L 时, NO 浓度随时间的变化趋势, NO 初始浓度为 200ppm, 从图 4-6 (a) 中可以看出 NO 浓度随时间急剧下降, 因为大部分 NO 被 N 、 O 原子分解。能量密度越大, NO 下降趋势越快, 可以看出 NO 浓度先急剧减小然后趋于稳定, 图 4-6 (b) 中为不同能量密度下 NO 去除率随时间的变化曲线, 随时间的增加 NO 去除率先升高后趋于稳定; 在 $10^{-8}\sim 10^{-6}\text{s}$ 时间段内, 能量密度越大, NO 去除率越高, 但最后趋于稳定时在能量密度为 140J/L 时 NO 去除率只有 83%左右, 而在能量密度为 120J/L 时 NO 去除率接近 100%。这比实验条件下的 NO 去除率高。

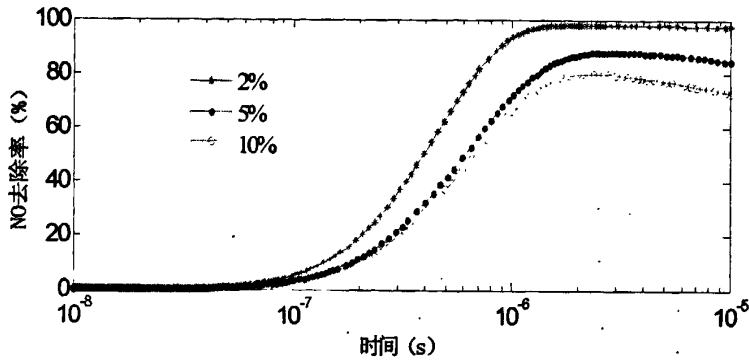


图 4-7 (a) 不同氧气含量下 NO 去除率随时间的变化曲线

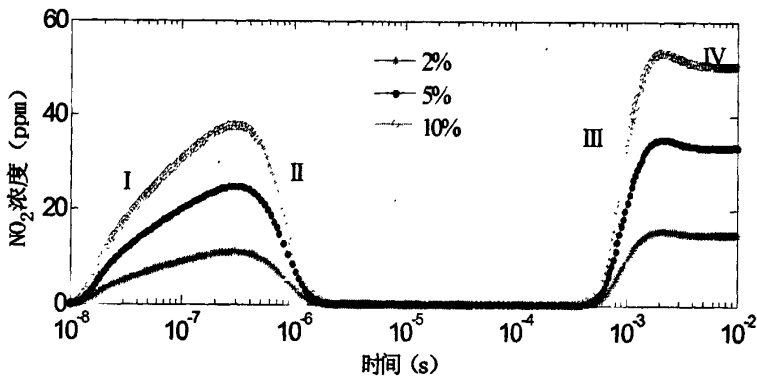


图 4-7 (b) 不同氧气含量下 NO_2 浓度随时间的变化曲线

3. 氧气浓度对 NO 去除率的影响

如图 4-7 (a) 所示为不同氧气含量下 NO 去除率随时间的变化曲线, 能量密度 160J/L, 可以看出, O_2 浓度越高, NO 去除率越低, 当氧气浓度为 2、5、10% 时, NO 浓度分别为 72、83、99%。图 4-7 (b) 中, 当混合气体中的氧气含量逐渐增大时, NO_2 的生成浓度也逐渐增大, 这主要是由于 O_2 以及由其产生的 O 和 O_3 等将 NO 氧化成 NO_2 。再者, 含有氧气时, NO_2 随时间变化的总趋势是增加→减小→增加→稳定, 用图中 I, II, III, IV 段表示。其中, II 段减小的主要原因一方面是由于反应体系中 NO_2 浓度的增加从而抑制了 NO 氧化成为 NO_2 的化

学反应进程,另一方面是由于一部分被进一步氧化成为 NO_3 , N_2O_5 等副产物, III 段增加的主要是因为 NO_3 , N_2O_5 等副产物不稳定,又再次分解出 NO_2 ,直至稳定。这与实验结果趋势相吻合,所以 O_2 的参与,不利于 NO 的去除。

4.3 实验和仿真结果对比分析

考虑到实验室条件以及人为操作误差等因素,对实验结果和仿真结果分别作了对比和分析。如图4-8所示为不同氧气含量下 NO_2 浓度、 NO 去除率的实验和仿真结果,能量密度160J/L,从图中可以看出,仿真中 NO_2 浓度、 NO 去除率比实验中的值高,实验曲线和仿真曲线变化趋势相同。从而可以说明该反应动力学模型的正确性。

图4-9为实验和仿真中 NO 去除率随能量密度的变化,在能量密度为80~140J/L之间,仿真和实验中 NO 去除率都随能量密度的增加而增加,但仿真中 NO 去除率较高,当能量密度达到160J/L时,仿真中 NO 去除率下降,而实验中 NO 去除率继续升高。

实验结果与仿真结果偏差的原因除了实验误差外,另一个可能的原因是等离子体鞘的影响。等离子体虽然是电中性的,但它们和器壁之间会有一个薄的正电荷区,这个区域称为鞘层^[45]。此外,不仅器壁处会形成鞘层,在插入等离子体的电极附近也会有鞘层的形成。研究表明,等离子体化学中的许多现象和工艺技术都与电极或基片表面附近鞘层的形成、鞘层的特性以及鞘层中产生的物理化学过程密切相关。由于等离子体鞘层内没有碰撞的发生,所以它也会对整个等离子体反应体系产生一定的影响。同时电场强度的计算还存在一定的偏差,直接影响到了电子撞击气体分子的反应速率,应进一步分析电子浓度分布变化规律,完善动力学模型。

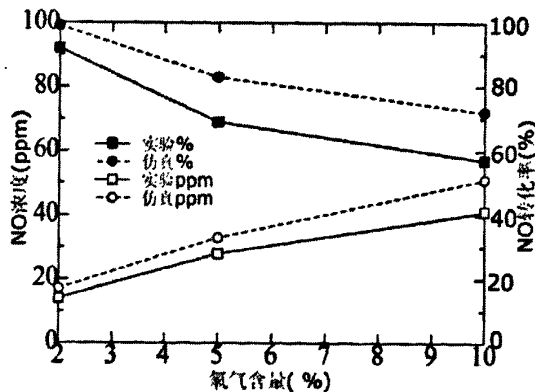


图4-8 不同 O_2 含量下 NO_2 浓度、 NO 去除率的实验和仿真结果

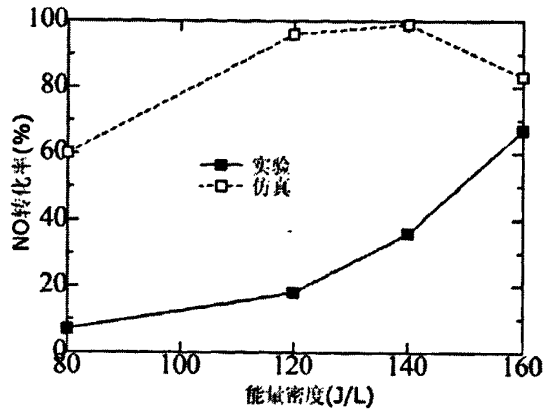


图4-9 实验和仿真中NO去除率随能量密度的变化

4.4 本章小结

本章通过建立流体力学模型,分析等离子体放电的化学过程,对同轴线筒电极结构中大气压 DBD 单个丝状放电的时空演化进行了数值模拟,计算了大气压下 N_2/O_2 (10%) /NO (200ppm)的放电情况;同时,建立化学反应动力学模型,用 MATLAB 编程求解,进行计算机模拟,研究不同因素对 NO 去除的影响,仿真结果表明:

(1) 随着时间的增加,电子浓度沿 r 轴方向扩散,电子浓度在 $r=0$ 附近有最大值 (10^{14}cm^{-3} 数量级),这和其他文献中计算结果一致。

(2) 放电开始以后在很短的时间内,活性自由基的浓度就达到了稳定, N、O 原子较其他粒子的浓度高,是影响 NO 去除的主要因素;

(3) 随能量密度的增加,NO去除率先增加后降低, NO_2 浓度增加。氧气浓度越高,NO去除率越低,并将所得的NO去除率和 NO_2 浓度曲线与实验所得的曲线相比较,发现二者一致性良好,验证了实验的可行性与所建仿真模型的合理性。

第五章 结论与展望

5.1 本文结论

DBD型NTP的主要优点是简单、实用、有效以及能量供给方便。从尾气处理过程需要产生高浓度的等离子体要求来看, DBD是最有效且较方便的技术。本文采用DBD技术, 以去除 NO_x 为目的, 设计与交流电源匹配的DBD反应器及柴油机模拟排气处理系统。为研究等离子体区的复杂化学反应, 研究了在 $\text{N}_2/\text{NO}/\text{O}_2$ 气氛中施加电压幅值、NO初始浓度、氧气浓度等因素对 NO_x 去除效率的影响。通过建立流体力学模型, 对同轴线筒电极结构中大气压DBD单个丝状放电的时空演化进行了数值模拟, 用有限元分析软件求解, 给出了单个微放电中电子浓度分布的时空变化; 同时, 建立化学反应动力学模型, 用MATLAB编程求解, 进行计算机模拟, 研究低温等离子体技术净化柴油机尾气 NO_x 的反应机理。

综合以上分析得出结论如下:

(1) 在实际尾气和模拟尾气中, 施加电压幅值越高, NO 的去除率越高; 模拟尾气 NO_2 浓度随电压增加先升高后降低, 而实际尾气中 NO_2 浓度随电压增加而增加, 这是因为实际尾气中含有 H_2O 、 CO_2 等, 而水分子的存在对 NO_2 的生成率有显著的提高。

(2) 在 $\text{NO}/\text{O}_2/\text{N}_2$ 混合气中以及同轴圆柱反应器其他特征参数给定的条件下, 通过增大能量密度, 可以明显地提高NO的去除率, 同时存在NO的氧化反应和还原反应; 氧气含量越小, NO去除率越高。随NO初始浓度的增加, NO去除率呈现递减趋势。

(3) 随着时间的增加, 电子浓度沿 r 轴方向扩散, 电子浓度在 $r=0$ 附近有最大值为 10^{14}cm^{-3} 数量级。

(4) 放电开始以后在很短的时间内, 活性自由基的浓度就达到了稳定, N、O 原子较其他粒子的浓度高, 是影响 NO 去除的主要因素;

(5) 在仿真中, 随能量密度的增加, NO去除率先增加后降低, NO_2 浓度增加。不同氧气含量下, 将所得的NO去除率和 NO_2 浓度曲线与实验所得的曲线相比较, 发现二者一致性良好, 验证了实验的可行性与所建仿真模型的合理性。

5.2 研究展望

低温等离子体技术净化柴油机排气是一种高效、可行的方法,具有广阔的应用前景,但要实现车载和商业化,还要进行大量的基础理论研究和实验工作。

(1) 研究发现单独使用 DBD 型低温等离子体处理,不能有效地将柴油机尾气中的 NO 转化为无害气体 N_2 。采用 DBD 技术与催化技术相结合来脱除 NO_x , 该技术在柴油机尾气处理领域有较好的应用前景。

(2) 均匀模式的 DBD 处理尾气效率高,但大气压下实现难度大,因此需要研究大气压下均匀模式的 DBD 模拟和实验。

(3) NTP 反应器的优化设计及与高压电源的匹配。该反应器具有放电稳定、起晕电压低、电场强度高优点,但耐久性不高。应在深入理解 DBD 的基础上,设计结构更为合理、能耗更低、耐久性更高的反应器。

(5) 通过计算机模拟,实现用物理参数控制其化学反应方向和反应产物,从而提高 NO_x 去除率。

相信随着放电机理研究的深入、放电装置的改进、能量效率的提高和高科技技术的应用,介质阻挡放电低温等离子体技术在工业上的应用必将有重大的发展,将会带来更大的经济效益和社会效益。

参考文献

- [1] 郭广勇, 白希尧, 初庆东等, 汽车尾气治理技术现状与发展, 交通环保, 2001, 22(6): 28~31
- [2] K. Takaki, M. Shimizu, S. Mukaigawa, *et al.*, Effect of electrode shape in dielectric barrier discharge plasma reactor for NO_x removal, IEEE Transactions on Plasma Science, 2004, 32(1):32~38
- [3] 李勤, 现代内燃机排气污染物的测量与控制, 北京: 机械工业出版社, 1998
- [4] 曹明让, 柴油机有害排放物及影响因素, 车用发动机, 1999, 3: 51~54
- [5] 于青, ZSM-5型分子筛上乙炔还原NO的机理探讨及Y/HZSM-5上的还原研究 [硕士学位论文], 大连理工大学, 2007
- [6] 郭绍义, 韩利华, 梁英华, 烟气脱除氮氧化物技术概况, 辽宁化工, 2006, 35(2): 88~101
- [7] K. Shimizu and T. Oda, DeNO_x process in flue gas combined with nonthermal plasma and catalyst, IEEE Transactions on Industrial Applications, 1999, 35: 1311~1317
- [8] Y. S. Mok, V. Ravi, H. C. Kang, *et al.*, Abatement of nitrogen oxides in a catalytic reactor enhanced by nonthermal plasma discharge, IEEE Transactions on Plasma Science, 2003, 31(1): 157~164
- [9] A. Katamoto, S. Kogoshi and O. Haruyama, NO_x removal by the simultaneous use of silent discharges and TiO₂ photo-catalyst and the dependence of the removal rate on the TiO₂ sintering temperature, The Institute of Electrostatics, 2004, 28(1): 30~34
- [10] J. Grundmann, S. Muller and R. J. Zahn, Treatment of soot by dielectric barrier discharges and ozone, Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2005, 25 (5): 455~466
- [11] S. Taiji and Y. Yoshio, Theoretical study of methods for improving the energy efficiency of NO_x removal from diesel exhaust gases by silent discharge, Electrical Engineering in Japan, 2007, 161(3):1~9
- [12] Y. Ehara, Y. Hiromura, T. Nomura, *et al.*, Improvement of NO_x removal by silent discharge in acoustical standing wave field, IEEJ Transactions on Fundamentals and Materials, 2003, 123(2): 173~178
- [13] T. Shinkawa and Y. Yoshioka, NO_x removal experiment in exhaust gas of a 2.4KVA diesel engine generator, Transactions of the Institute of Electrical Engineers of Japan. A, 2002, 122-A(9): 824~831

- [14] Y. Yoshioka, Application and mutual comparison methods of exhaust gas treatment technology by various non-thermal plasmas, Transactions of the Institute of Electrical Engineers of Japan, 2002, 122-A(7): 676~682
- [15] T. J. Shinkawa, K. S. Shimazaki and Y. Yoshioka, Factors affecting the NO removal efficiency in the NO removal method by silent discharge, Transactions of the Institute of Electrical Engineers of Japan, 2002, 122-A(9): 832~839
- [16] A. Khacef, J. M. Cormier and J. M. Pouvesle, NO_x remediation in oxygen-rich exhaust gas using atmospheric pressure non-thermal plasma generated by a pulsed nanosecond dielectric barrier discharge, Physics D: Applications Physics, 2002, 35: 1491~1498
- [17] 陈松玲, 低温等离子体净化汽车尾气动力学模型研究[硕士学位论文], 江苏: 江苏大学, 2005
- [18] Y. Yoshioka, Influence of H₂O on a simulation of the discharge induced chemical reactions in exhaust gas using a micro discharge model, Transactions of the Institute of Electrical Engineers of Japan, 2005, 125(5): 402~408
- [19] B. S. Rajanikanth and D. Sinha, Achieving better NO_x removal in discharge plasma reactor by field enhancement, Plasma Science Technology, 2008, 10(2):198~202
- [20] K. Takaki, Effect of electrode shape in dielectric barrier discharge plasma reactor for NO_x removal. IEEE Transactions on Plasma Science, 2004, 32(1):32~38
- [21] N. Shimomura, F. Fukawa, S. Yamanaka, *et al.*, Effect of reactor configuration on NO_x treatment by nanosecond pulsed power, Proceedings of the 2008 IEEE international power modulators and high voltage conference, 2008, 342~345
- [22] H. Moreno, M. Pacheco, J. Pacheco, *et al.*, Modeling and experimental study on nitric oxide treatment using dielectric barrier discharge, IEEE Transactions on Plasma Science, 2007, 35(5): 1533~1540
- [23] Z. Chen and V. K. Mathur, Nonthermal plasma for gaseous pollution control, In and Engineering Chemistry Research, 2002, 41 (9): 2082~2089
- [24] A. Khacef, J. M. Cormier and J. M. Pouvesle, NO_x remediation in oxygen-rich exhaust gas using atmosphere pressure non-thermal plasma generated by a pulsed nanosecond dielectric barrier discharge, Physics. D: Applications. Physics, 2002, 35: 1491~1498
- [25] H. Y. Fan, C. Shi, X. S. Li, *et al.*, Low-temperature NO_x selective reduction by hydrocarbons on H-Mordenite catalysts in dielectric barrier discharge plasma, Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2009, 29: 43~53
- [26] M. Nishida, K. Yukimura, S. Kambara, *et al.*, Reduction of nitrogen oxide in N₂ by NH₃ using intermittent dielectric barrier discharge, Applied Physics, 2001, 90(6): 2672~2677

- [27]李成榕, 王新新, 大气压下的辉光放电, 高电压技术, 2002, 28(120): 41~43
- [28]王新新, 介质阻挡放电及其应用, 高电压技术, 2009, 35(1): 1~11
- [29]J. O. Chae, Nonthermal plasma for diesel exhaust treatment, Journal of Electrostatics, 2003, 57(3): 251~262
- [30]A. Fridman, A. Chirokov and A. Gutsol, Non-thermal atmospheric pressure discharge, Physics. D: Applications. Physics, 2005, 38: 1~24
- [31]S. Kanazawa, M. Kogoma and T. Moriwaki, Stable glow plasma at atmospheric pressure, Physics. D: Applications. Physics, 1998, 21:838~840
- [32]M. Kogoma and S.Okazaki, Raising of ozone formation efficiency in a homogeneous glow discharge plasma at atmosphere pressure, Physics. D: Applications. Physics, 1994, 27:1985~1987
- [33]徐学基, 诸定昌, 气体放电物理, 上海: 复旦大学出版社, 1996, 50~323
- [34]T. I. Ehara and W. H. John, Influence of soot particles and electrode forms of barrier discharge on treatment of diesel exhaust, IEEJ Transactions on Fundamentals and Materials, 2004, 124(2): 146~151
- [35]A. Mizuno, K. Shimizu, T. Matsuoka, *et al.*, Reactive absorption of NO_x using wet discharge plasma reactor, IEEE Transactions on Industrial Applications, 1995, 31(6): 1463~1468
- [36]M. Higashi, S. Uchida, N. Suzuki, *et al.*, Soot elimination and NO_x and SO_x reduction in diesel-engine exhaust by a combination of discharge plasma and oil dynamics, IEEE Transactions on Plasma Science, 1992, 20(1):1~12
- [37]B. S.Rajanikanth and B. R. Sushma, Injection of N-radicals into diesel engine exhaust treated by plasma, Plasma Science Technology, 2006, 8 (2): 202~206
- [38]C. R. McLarnon and V. K. Mathur, Nitrogen oxide decomposition by barrier discharge, Industrial and Engineering Chemistry Research, 2000 (39): 2779~2787
- [39]Y. S. Mok and S. W. Ham, Conversion of NO to NO₂ in air by a pulsed corona discharge process, Chemical Engineering Science, 1998(53): 1667~1678
- [40]B. M. Penefante, M. C. Hsiao, B. T. Merritt, *et al.*, Comparison of electrical discharge techniques for non-thermal plasma processing of NO in N₂, IEEE Transactions on Plasma Science, 1995, 23(4):679~687
- [41]王文春, 吴彦, 李学初等, NO、N₂气体中电源放电高能电子密度分布的光谱实验研究, 环境科学学报, 1998, 18(1): 51~55
- [42]B. M. Penetrante, R. M. Brusasco, B. T. Merritt, *et al.*, Plasma aftertreatment for simultaneous control of NO_x and particulates, Proceedings of the 1999 of Diesel Engine Emissions Reduction Workshop conference, 1999, 1~9
- [43]刘彤, 填充介质阻挡放电等离子体直接分解氮氧化物的研究: [硕士学位论文], 大连: 大连理工大学, 2000

- [44] S. Gunther, N. Doerte, H. Wolfgang, *et al.*, Two-dimensional simulation of filaments in barrier discharges, *Physics. D: Applications. Physics*, 1999, 32(1999): 1350~1356
- [45] 迈克尔, 阿伦, 蒲以康等, 等离子体放电原理与材料处理, 北京: 科学出版社, 2006, 213~223
- [46] 冯志宏, 低温等离子体净化汽车尾气中 NO_x 的反应动力学研究: [硕士学位论文], 南京: 江苏大学, 2005
- [47] 张芝涛, 鲜于泽, 白敏冬, 强电离放电研究, *东北大学学报 (自然科学版)*, 2002, 23(5):507~510
- [48] T. Fumiyoshi and A. Hideyuki, Numerical simulation of streamer propagation and radical reactions in positive corona discharge in N_2/NO and $\text{N}_2/\text{O}_2/\text{NO}$, *Applications. Physics*, 2002, 41(2002):844~852
- [49] B. M. Penetrante, Comparison of electrical discharge techniques for nonthermal plasma processing of NO in N_2 , *IEEE Transactions on Plasma Science*, 1995, 23(4):679~683

发表论文和科研情况说明

发表的论文:

- [1] B. X. Du, H.J. Liu and X. H. Wang, "The Investigation on Tracking Failure of Gamma-ray Irradiated Polyphenylene Oxide", ICPADM 2009, 2009, E-41:565-568 (EI:2009471246140)
- [2] B.X. Du, H. J. Liu, X. H. Wang and K.F. Wang, "Application of Dielectric Barrier Discharge in the Removal of NO_x from Diesel Exhaust", Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, 2009, 18-21, (EI:20101112769102)
- [3] 杜伯学, 刘弘景, 王克峰, 王新辉. 介质阻挡放电产生低温等离子体除去 NO_x 的实验研究, 高电压技术, 2009, 39(9): 2186-2192 (EI 20101412827543)
- [4] 杜伯学, 王新辉, 刘弘景, 介质阻挡放电技术去除氮氧化物研究进展, 环境工程 (已录用)

参与的科研项目:

本人参与了天津市自然科学基金“非热平衡等离子体汽车尾气净化机理及效率的研究”(基金号: 07JCYBJCO7700)

致 谢

本论文的工作是在我的导师杜伯学教授的悉心指导下完成的,杜伯学教授严谨的治学态度和科学的工作方法给了我极大的帮助和影响。在此衷心感谢两年来杜老师对我的关心和指导。

杜伯学教授悉心指导我们完成了实验室的科研工作,在学习上和生活上都给予了我很大的关心和帮助,在此向杜老师表示衷心的感谢。

在两年的学习生活中,特别感谢刘弘景师兄对我的大力支持,他在实验和仿真方面提出了许多宝贵的意见,进一步丰富了课题的研究内容,并在论文写作上给与我的支持和帮助,使我写作水平有了很大的提高;高宇、刘勇、古亮、王克峰等师兄对于我的科研工作和论文都提出了许多的宝贵意见,在此表示衷心的感谢。

在实验室工作及撰写论文期间,刘蒙、样本星、李宏博以及师弟师妹对我论文中的实验等研究工作给予了热情帮助,在此向他们表达我的感激之情。

另外也感谢我的父母及男友,他们的理解和支持使我能够在学校专心完成我的学业。