

ОБРАЗОВАНИЕ NO_2 И O_3 В ПЛАЗМЕ БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА В СМЕСИ ВОЗДУХ- CH_4

А. П. Торбин, А. К. Чернышов, М. И. Свистун,
Н. И. Уфимцев, П. А. Михеев

В качестве одного из способов снижения выбросов токсичных окислов азота NO_x в результате сжигания топливно-воздушных смесей в настоящее время предлагается метод конверсии NO в NO_2 в плазме диэлектрического барьерного разряда. В работе представлены результаты измерений концентраций NO_2 и O_3 на выходе барьерного разряда в сухом воздухе в зависимости от мощности разряда и содержания метана в смеси. Измерена пороговая электрическая мощность разряда, при превышении которой происходит формирование NO_2 , составившая 46.5 ± 0.5 Вт. Обнаружено, что добавление CH_4 приводит к ускорению процесса окисления NO до NO_2 .

Ключевые слова: диэлектрический барьерный разряд, плазменно-иницированное горение, озон, окислы азота, NO_x , NO , NO_2 , метан.

Введение. Плазменное инициирование и поддержание горения целесообразно применять в энергетических установках, использующих обедненные топливно-воздушные смеси (ТВС). Низкотемпературная неравновесная плазма является эффективным инструментом для ускорения химических процессов в обедненных ТВС, и в настоящее время ведутся активные исследования плазменного зажигания и горения [1, 2]. Диэлектрический барьерный разряд (ДБР) представляет особый интерес в этой области благодаря относительной простоте технической реализации и способности легко интегрироваться в различные конфигурации газовых потоков. Идея использования плазменных методов воспламенения ТВС основана на неравновесной генерации в разряде химически активных частиц, ускоряющих процесс горения [2]. Теоретические оценки

показывают, что плазменное инициирование позволяет увеличить скорость воспламенения в два раза по сравнению с термическим воспламенением [1].

Одной из главных задач, на решение которых направлен способ плазменно-иницированного горения, является снижение концентраций токсичных и загрязняющих окружающую среду компонентов в выхлопных газах, в том числе окислов азота NO_x . В выхлопных газах содержание оксида азота (II) NO обычно составляет более 95%, а оксида азота (IV) NO_2 менее 5%. Идея использования метода плазменно-иницированного горения с целью снижения вредных выбросов NO_x заключается в ускорении процесса окисления NO до NO_2 . Несмотря на то что NO_2 является крайне высокотоксичным соединением, причиняющим вред как окружающей среде, так и здоровью человека, стимулирование его формирования в зоне разряда может быть выгодно в связи с упрощенной процедурой его дальнейшего пленения или переработки [3, 4]. Например, NO_2 хорошо растворяется в воде с образованием азотной кислоты. Для некоторых адсорбционных методов снижения концентраций NO_x показано, что окисление NO является критически важным процессом. В частности, цеолит Cu-ZSM-5 не способен удерживать NO , однако NO_2 может быть адсорбирован в широком диапазоне температур как в сухих, так и во влажных газовых смесях [5].

Многочисленные исследования подтверждают эффективность использования ДБР в области преобразования NO [3]. Однако дальнейшее развитие технологии плазменно-иницированного горения и предсказание концентраций NO_x в выхлопных газах требует создания точной кинетической модели. Существующие в настоящее время модели из-за многообразия учитываемых процессов и неполноты данных по константам и сечениям элементарных процессов обладают недостаточной предсказательной способностью и требуют верифицирования на как можно большем наборе экспериментальных данных.

Целью данной работы являлось измерение концентраций NO_2 и O_3 на выходе диэлектрического барьерного разряда в воздухе в зависимости от вкладываемой электрической мощности и концентрации метана CH_4 в воздухе.

Экспериментальная часть. Схема установки для создания диэлектрического барьерного разряда представлена на рис. 1(а). Синтетический воздух или предварительно перемешанная метан-воздушная смесь поступала в зону разряда через боковые стенки центрального электрода. В качестве воздуха использовалась смесь технических азота и кислорода в соотношении 4:1. Смесь газов подготавливалась с помощью контроллеров газа Bronkhorst.

Два резиновых кольца фиксировали центральный анодированный алюминиевый электрод внутри кварцевой трубки с внутренним диаметром 16 мм и толщиной стенки 2 мм. Ширина разрядного промежутка составляла 1 мм. Внешний электрод был выполнен в виде кольца из мелкой стальной сетки, обеспечивающей диффузный ДБР. На электроды подавалось напряжение синусоидальной формы с амплитудой до 8 кВ. Частота питающего напряжения составляла 70 кГц, при этом в разрядной системе наблюдался резонанс. Видимая длина разряда вдоль трубки составляла ~ 5 мм. С помощью делителя напряжения и емкости, включенной последовательно с разрядом, собирались данные о напряжении, приложенном к электродной системе и количестве заряда, проходящего через зону разряда для расчёта мощности методом фигур Лиссажу в координатах Q - U [6].

В экспериментах по измерению концентраций O_3 и NO_2 на выходе ДБР газовая смесь после прохождения зоны разряда направлялась последовательно в ячейку измерения озона, а затем в систему измерения NO_2 . Концентрация озона измерялась по поглощению излучения УФ светодиода (UVTOP255) на длине волны 255 нм. В качестве приемника света использовался фотодиод THORLABS FDS010. Длина ячейки для измерения озона составляла 6 см.

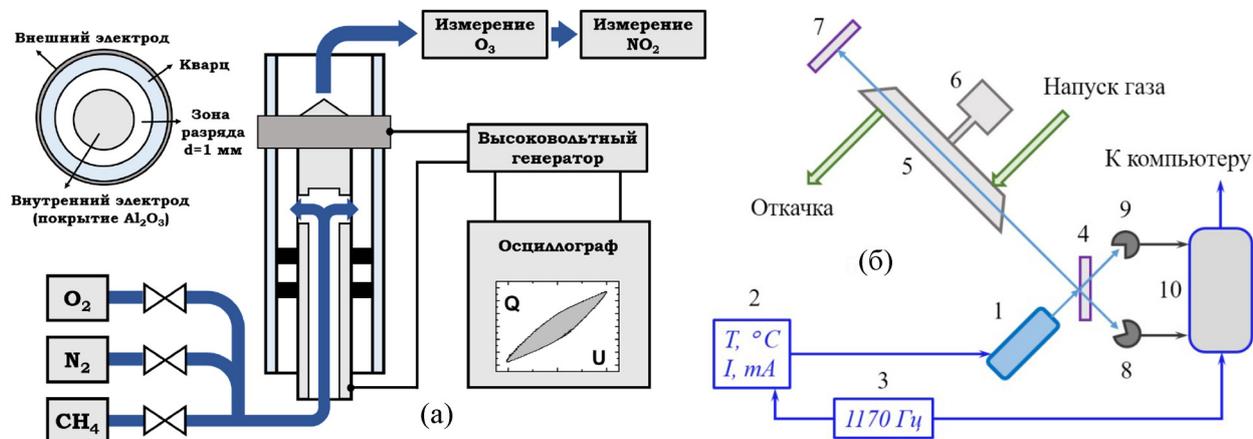


Рис. 1: (а) Схема экспериментальной установки; (б) блок-схема устройства для измерения концентрации NO_2 (пояснения в тексте).

Измерение концентрации NO_2 на выходе ДБР проводилось методом абсорбционной лазерной спектроскопии. Блок-схема созданного в работе устройства измерения концентраций NO_2 показана на рис. 1(б). Принцип его действия основан на том, что NO_2 обладает широкой полосой поглощения в диапазоне 200–700 нм. В качестве источника

зондирующего излучения применялся синий одночастотный диодный лазер Thorlabs L405P20 с длиной волны 404.3 нм ((1) на рис. 1(б)). В районе 405 нм сечение поглощения NO_2 близко к максимальному и составляет по данным IUPAC $5.77 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2$ [7], а поглощение других возможных примесных газов, образующихся в разряде, пренебрежимо мало. Для питания диодного лазера использовался контроллер тока и температуры Thorlabs ITC-4001 (2). В непрерывном режиме при токе накачки 32 мА и температуре 18.4 °С выходная мощность диодного лазера составляла около 9 мВт. Лазерное излучение коллимировалось с помощью микрообъектива.

Излучение лазера модулировалось синусоидальным током накачки с частотой 1170 Гц с помощью контроллера (2) и управляющего генератора (3). С помощью полупрозрачного зеркала (4) выходной пучок разделялся на сигнальный и опорный пучки. Сигнальный пучок проходил через поглощающую ячейку (5) длиной 51 см, давление в которой контролировалось датчиком давления (6), отражался в обратном направлении зеркалом (7) и поступал для регистрации на фотоприемник (8). Опорный пучок регистрировался фотоприемником (9). Сигналы от фотоприемников (8, 9) оцифровывались с помощью АЦП NI USB 6341 (10), запуск которого осуществлялся от управляющего генератора (3). Обработка сигналов, включавшая цифровое синхронное детектирование и определение концентраций NO_2 , проводилась в среде LabView. Характерная величина случайного шума при измерениях концентрации NO_2 за счёт шумов опорного и сигнального каналов соответствовала концентрации $\text{NO}_2 \sim 2 \text{ ppm}$ ($5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$).

Результаты и их обсуждение. На рис. 2 показана зависимость одновременно измеренных в работе концентраций NO_2 и O_3 на выходе барьерного разряда от вкладываемой мощности при атмосферном давлении и постоянном расходе воздуха $4 \text{ л} \cdot \text{мин}^{-1}$ (здесь и далее по тексту под формулировкой “концентрация на выходе разряда” подразумевается “концентрация в ячейке измерения O_3 ” или “ NO_2 ”). Время пребывания газовой смеси в зоне разряда составляло $\sim 3 \text{ мс}$. Времена прохождения газа от зоны разряда до устройств измерения концентраций O_3 и NO_2 составляли $\sim 0.1 \text{ с}$ и $\sim 1 \text{ с}$, соответственно. Представленные на рис. 2 значения соответствуют установившемуся режиму работы разряда (3–5 минут после включения в зависимости от вкладываемой мощности), при котором временные зависимости концентраций выходили на постоянный уровень. В экспериментах было обнаружено, что NO_2 присутствует на выходе барьерного разряда в чистом воздухе лишь при превышении определенного порогового значения вкладываемой в разряд мощности W , а затем его концентрация растет с мощностью линейно. Из аппроксимации экспериментально полученных концентраций NO_2

линейной функцией было определено значение порога его образования в барьерном разряде, которое составило 46.5 ± 0.5 Вт, что соответствует энерговыкладу 580 ± 6 Дж·г⁻¹. Из полученной зависимости также видно, что концентрация озона в установившемся режиме падает с ростом концентрации NO_2 .

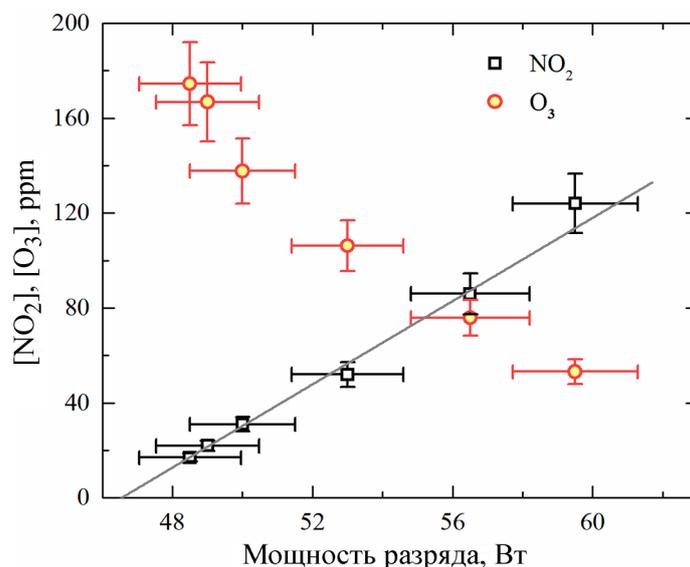


Рис. 2: Зависимость концентраций O_3 и NO_2 на выходе барьерного разряда в воздухе от мощности разряда при атмосферном давлении, расходе газовой смеси $4 \text{ л}\cdot\text{мин}^{-1}$ и $\text{O}_2:\text{N}_2=1:4$.

На рис. 3(а) приведена зависимость концентрации NO_2 и O_3 на выходе барьерного разряда от расхода метана при постоянном расходе воздуха $4 \text{ л}\cdot\text{мин}^{-1}$ для значения вкладываемой в разряд мощности, равной 30 Вт – ниже порога образования NO_2 в воздухе. Однако NO_2 наблюдался на выходе разряда при малейших добавлениях метана в смесь, и концентрация NO_2 выходит на постоянное значение при 2.5% CH_4 в воздухе.

На рис. 3((б)–(г)) приведены зависимости концентраций оксида азота (IV) и озона на выходе барьерного разряда от расхода метана при постоянном расходе воздуха $4 \text{ л}\cdot\text{мин}^{-1}$ для разных значений вкладываемой в разряд мощности, превышающей порог генерации NO_2 . При мощности разряда выше порога генерации NO_2 в воздухе поведение зависимостей во многом схоже. Небольшое добавление метана в смесь (0.3% относительно расхода воздуха) вызывает резкий скачок концентрации NO_2 и спад концентрации озона. Дальнейшее добавление метана приводит к снижению концентрации NO_2 и параллельному росту концентрации O_3 . Начиная с 6% метана относительно воздуха, концентрации наблюдаемых компонентов практически не изменяются. Во всех

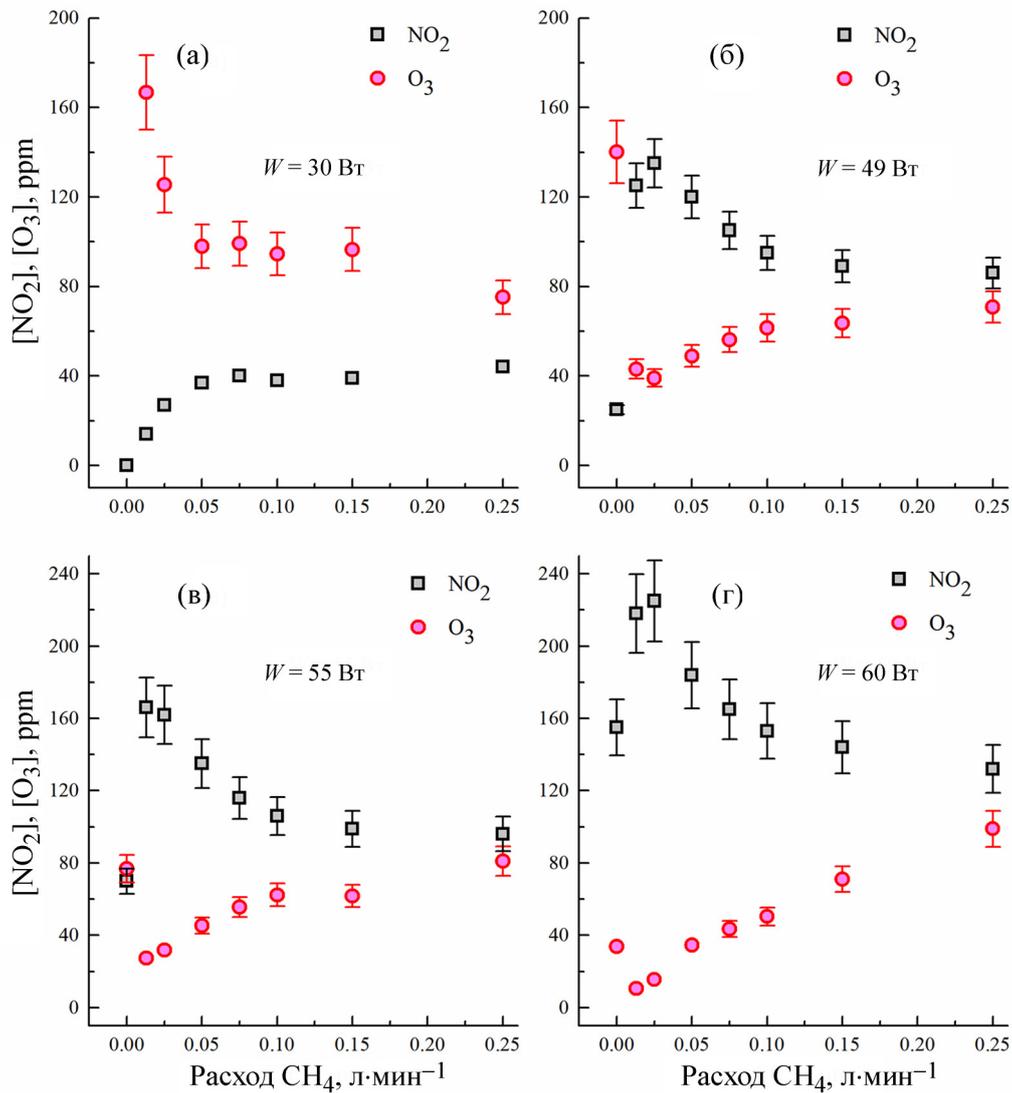
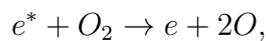


Рис. 3: Зависимости концентраций O_3 и NO_2 на выходе барьерного разряда от расхода метана при атмосферном давлении, постоянном расходе газовой смеси $4 \text{ л}\cdot\text{мин}^{-1}$ и $\text{O}_2:\text{N}_2=1:4$ для четырех значений мощности W , вкладываемой в разряд: (а) – при мощности ниже порога генерации NO_2 , (б), (в) и (г) – выше порога.

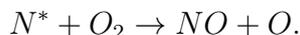
рассмотренных случаях рост концентраций NO_2 сопровождался падением концентраций O_3 .

В плазме диэлектрического барьерного разряда под действием высокоэнергетичных электронов e^* происходит диссоциация молекул N_2 и O_2 с образованием атомов [8]

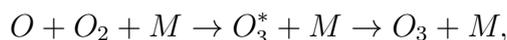




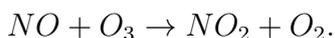
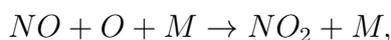
где N^* – электронно-возбужденный атом азота, ответственный за формирование молекул NO



Наработка молекул озона осуществляется в ходе трехчастичной рекомбинации



где O_3^* – молекула колебательно-возбужденного озона, M – столкновительный партнер O_2 или N_2 . Наблюдаемый на всех рисунках спад концентрации O_3 на выходе ДБР с ростом NO_2 указывает на протекание процесса окисления NO в ходе реакций



При окислении NO в обеих реакциях из смеси удаляется один нечетный кислород, что приводит к уменьшению скорости трехчастичной рекомбинации с образованием O_3 . Однако все представленные процессы имеют сильные температурные зависимости констант скорости, что значительно усложняет математическое описание химической кинетики для условий плазмы и горения.

Результаты, представленные на рис. 3, указывают на то, что метан способен выступать в качестве катализатора процесса окисления NO до NO_2 . Подобный эффект наблюдался в работе [9], в которой авторы предложили технологию снижения концентраций NO_x на выходе ДБР путем добавления CH_4 в смесь 5% O_2 + 95% N_2 . Согласно полученным результатам они достигли снижения общего количества NO_x вплоть до 95%. Однако проведенные нами эксперименты указывают на то, что метан способствует формированию NO_x . При этом увеличение наработки NO_2 в плазме ДБР проявляется при мощности разряда как выше, так и ниже измеренного в работе порога образования NO_2 в чистом воздухе. Указанное различие может быть вызвано тем, что в нашем эксперименте использовалась смесь с более высоким содержанием кислорода (20%). Для разрешения данного противоречия, а также объяснения наблюдаемого аномального увеличения концентрации NO_2 при малых добавках CH_4 (рис. 3(б)–(г)) требуется создание точной кинетической модели плазмы ДБР.

В работе проведены измерения концентраций NO_2 и O_3 на выходе барьерного разряда в зависимости от мощности разряда и содержания метана CH_4 в смеси. Измерения NO_2 проводились методом диодно-лазерной абсорбционной спектроскопии на

длине волны 404.3 нм. Показано, что образование NO_2 носит пороговый характер. Измерен порог образования NO_2 в коаксиальном диэлектрическом барьерном разряде в кварцевой трубке при атмосферном давлении, постоянном расходе газовой смеси $4 \text{ л}\cdot\text{мин}^{-1}$ и $\text{O}_2:\text{N}_2=1:4$, составивший $46.5 \pm 0.5 \text{ Вт}$, что соответствует энерговыделению в газ $580 \pm 6 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}$. Показано, что добавление метана к исследуемой смеси ведет к ускорению процесса окисления NO до NO_2 . Обнаружено, что добавление небольшого количества CH_4 (около 0.3%) приводит к резкому росту концентрации NO_2 при вкладываемой мощности выше порога образования NO_2 в чистом воздухе.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] M. Li, Z. Wang, R. Xu, et al., *Aerosp. Sci. Technol.* **117**, 106952 (2021). DOI: 10.1016/J.AST.2021.106952.
- [2] Y. Ju, W. Sun, *Prog. Energy Combust. Sci.* **48**, 21 (2015). DOI: 10.1016/J.PECS.2014.12.002.
- [3] F. Gholami, M. Tomas, Z. Gholami, M. Vakili, *Sci. Total Environ.* **714**, 136712 (2020). DOI: 10.1016/J.SCITOTENV.2020.136712.
- [4] J. P. S. Sousa, M. F. R. Pereira, J. L. Figueiredo, *Fuel Process. Technol.* **106**, 727 (2013). DOI: 10.1016/J.FUPROC.2012.10.008.
- [5] J. Despres, M. Koebel, O. Kröcher, et al., *Microporous Mesoporous Mater.* **58**(2), 175 (2003). DOI: 10.1016/S1387-1811(02)00627-3.
- [6] U. Kogelschatz, *Plasma Chem. Plasma Process.* **23**(1), 1 (2003). DOI: 10.1023/A:1022470901385.
- [7] “IUPAC Task Group on Atmospheric Chemical Kinetic Data Evaluation.” <https://iupac-aeris.ipsl.fr/> (accessed Sep. 08, 2021).
- [8] M. A. Malik, C. Jiang, R. Heller, et al., *Chem. Eng. J.* **283**, 631 (2016). DOI: 10.1016/J.CEJ.2015.07.092.
- [9] H. Wang, Q. Yu, T. Liu, et al., *RSC Adv.* **2**(12), 5094 (2012). DOI: 10.1039/C2RA20115A/.

Поступила в редакцию 31 августа 2022 г.

После доработки 6 октября 2022 г.

Принята к публикации 7 октября 2022 г.