

The Optical Measurement of OH Radicals in the Process of
Pulsed Corona Discharge



Author's signature: _____

Supervisor's signature: _____

External Reviewers: _____

Examining Committee Chairperson:

Examining Committee Members:

Date of oral defence: _____

浙江大学研究生学位论文独创性声明

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及取得的研究成果。除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得 浙江大学 或其他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谢意。

学位论文作者签名: 魏波 签字日期: 2010 年 3 月 22 日

学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解 浙江大学 有权保留并向国家有关部门或机构送交本论文的复印件和磁盘，允许论文被查阅和借阅。本人授权 浙江大学 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和传播，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。

(保密的学位论文在解密后适用本授权书)

学位论文作者签名: 魏波 导师签名: 邱明

签字日期: 2010 年 3 月 22 日 签字日期: 2010 年 3 月 22 日

致 谢

本文是在骆仲泱老师和余春江老师的密切指导和帮助下完成的,感谢两位老师辛勤的努力和付出!

自从两年半之前进入热能所这个大家庭以来,骆老师就在各个方面给予了我无私的帮助和支持。从课程计划的确定,到课题方向的选择,从实验思路的探索,到实验装置的建立,从数据分析的整理,到论文报告的撰写,骆老师都悉心关怀,耐心指引,使我得以顺利完成学业。您深厚扎实的理论功底,丰富广泛的工程经验,一丝不苟的学术态度,敏锐迅捷的思路和洞察力,高屋建瓴的学术眼光,永不停歇、开拓进取的生活态度是我一直所敬佩和仰望的,您将是我未来努力的榜样和方向!在此向您表示不尽的感激和真诚的祝福!

感谢岑可法院士、方梦祥教授、施正伦研究员、高翔教授、程乐鸣教授、周劲松教授、王勤辉教授、王树荣教授、陈玲红老师在我实验研究和论文撰写工作中的指导和帮助。感谢陈吉富老师、陈永强师傅在试验台搭建和零部件加工方面做出的辛勤劳动,感谢流化床办公室的洪毅女士、黄桂芝女士和龚玲玲女士在日常生活中提供的关心和帮助。感谢沈旭、许希、杨丽、何勇、王勇五位博士在激光实验平台方面给予的支持和帮助。

感谢课题组的徐飞师兄、王鹏师兄、徐鸿师姐、曹玮师姐以及赵磊师弟、王沈兵师弟在我研究过程中的指导和帮助,尤其是徐飞师兄、赵磊师弟和王沈兵师弟。是徐飞师兄引导我对本课题的方向有了宏观的了解,带我熟悉适应了研究生生活;师弟们多次与我一起通宵达旦地进行实验工作,帮助我共同解决实验和其他工作中的各种问题,在此对他们表示由衷的感谢!

感谢同寝室的钟犁、孙剑锋、陈蔚三位室友,感谢同办公室的邢守祥老师、姚燕博士、朱颖颖博士、石振晶博士、郭秀娟博士、郭祚刚博士,两年半来与你们相处的时间是最多的,在寝室和办公室都留下了很多难忘的回忆。

感谢同门的王辉同学以及热能 2007 硕这个班级里所有的同学,大家从不同的地方走到一起度过了这快乐的两年半,是人生难得的缘分,值得永远去珍惜。

最后要感谢我的父母。父母的无私养育之恩实非言语可表,只能在心中深深铭记,希望爸爸妈妈永远身体健康!同时还要感谢我的姐姐罗潇,在我需要鼓励

和安慰的时候，总是你在一边支持我、开导我，使我能坚持下来继续前行，我很幸运能有这样一位姐姐。

回望匆匆逝去的两年半浙大岁月，发现浙大已经深深地刻在了我骨子里，这里的点点滴滴，都将是我未来的人生旅途中所永远难忘的。再次感谢这里帮助过我的人们，希望你们将来一切顺利，幸福！

魏 波

2010年1月于浙大求是园

摘 要

本文主要介绍了使用发射光谱系统和平面激光诱导荧光 (PLIF, Planar Laser Induced Fluorescence) -ICCD 成像联用系统对脉冲电晕放电过程中 OH 自由基的测量研究, 目的在于通过对脉冲放电过程中 OH 自由基的测量, 研究 OH 自由基的产生、与其它物质进行化学反应、物理反应并消失的机理, 明确其在脉冲放电多种污染物协同脱除过程中起到的关键作用, 并验证各种因素对 OH 自由基的生成过程产生的影响, 了解 OH 自由基的生成量随各种因素的变化规律, 为脉冲放电协同脱除多种污染物技术的研究提供借鉴和支持。

本文主要研究内容为:

1. 首先使用 Fluent 工具模拟了反应器中气体流动的速度分布情况, 根据模拟的结果优化了反应器的设计。在考虑了激光诱导荧光测量系统的光路要求之后, 最终选择了从反应器进风混合段侧面中间处进气, 尾部侧面中间处出气的流场设置。此外, 反应器气体混合区域和放电区域之间需要布置布风板以实现气体更好的均布和稳定流动。气体入口流速增大时, 反应器内气体速度变化加剧, 但是反应器中心放电区域内气体流速变化幅度不大。

2. 通过发射光谱测量手段, 对空气、氮气、氩气背景下脉冲放电过程中的 OH 自由基进行了测量, 研究了脉冲峰值电压、脉冲放电频率、背景气体湿度对 OH 自由基的生成产生的影响, 并研究了 OH 自由基在放电电场中的空间分布特性。实验证明, OH 自由基的生成量随脉冲峰值电压和脉冲放电频率的增高而增大; 不同背景气体下, 湿度对 OH 自由基的生成所产生的影响也不相同, OH 自由基的相对浓度在空气中随气体相对湿度的增大而增大, 在氮气中随气体相对湿度增大呈先增大后减少趋势, 而在氩气中随气体相对湿度的增大而先减少后增大; OH 自由基在放电电场中的相对浓度, 随着光谱仪透镜中心与线电极的间距增大而逐渐减少。最后尝试测量了在空气背景通入下 SO_2 和 NO 时 OH 自由基的浓度情况, 发现在这样的背景条件下, OH 自由基已经基本很难存在。

3. 完善了激光诱导荧光测量与 ICCD 成像联用系统的设计与搭建, 通过激光诱导荧光测量手段, 研究了空气、氮气、氩气背景下脉冲峰值电压、气体湿度变化时 OH 自由基的二维分布情况, 研究了 O_2 含量变化时 OH 自由基浓度的变

化规律,并在 SO_2 和 NO 存在的情况下对 OH 自由基进行了测量。实验获得了不同气体背景下 OH 自由基的二维分布,验证了脉冲峰值电压和气体湿度对 OH 自由基生成过程的影响,且证明 O_2 含量越多, OH 自由基生成量越少。实验发现 SO_2 在测量过程使得 ICCD 接收到的光强剧烈增加,影响了测量结果,而 NO 存在时 OH 自由基含量很低,且 NO 含量越多, OH 自由基数量越少。

目前 OH 自由基的测量研究主要是在惰性气体做背景的条件下,对携带 H_2O 的载气的流量进行控制,但是很少有在精确的湿度监测和控制下进行的测量研究,并且很少有研究是在精确的空间尺度上对放电反应空间内的 OH 自由基的分布进行测量,于是本文着重进行了这两方面的测量研究,并尝试了在 SO_2 和 NO 存在的情况下对 OH 自由基进行测量,这些都对脉冲放电协同脱除多种污染物技术的研究起到了参考作用。另外大多数对自由基的测量都是使用发射光谱系统,而本文的主要创新点就是使用了激光诱导荧光测量与 ICCD 成像联用的系统,通过系统的设计和搭建,掌握了 PLIF 系统与 ICCD 成像联用的技术,为以后的测量工作奠定了基础。

关键词: 脉冲电晕放电; OH 自由基; 发射光谱; 平面激光诱导荧光; ICCD 成像

Abstract

The research of the measurement of the OH radicals in the process of pulsed corona discharge with emission spectrum system and planar laser induced fluorescence (PLIF)-ICCD imaging joint system was introduced in this dissertation, with the purpose for studying the mechanism of the generation of OH radicals, and the disappearance of them through chemical and physical reactions. The key status of OH radicals in the process of simultaneous removal of multi-pollutants by pulsed corona discharge, and the effects that various factors had on the generation of OH radicals were also studied, to know the principles how the generation of OH radicals changed with according to different factors, and to support the research of the technology for the simultaneous removal of multi-pollutants by pulsed corona discharge as references.

The main research contents are presented below:

1. The velocity distribution of gases in the discharge reactor had been studied with the method of simulation by Fluent, and a reactor with better flow state of gas in it had been designed. The gas went in the reactor through the lateral of the gas-mixing area and went out through the lateral of the end side of the reactor, considering the light request of the PLIF system, and an air ventilation board should better be set between the gas-mixing area and the discharge area. The velocity of the air stream changed a little more rapidly but not in a large extent in the discharging area in the central reactor.

2. The OH radicals in the processes of pulsed corona discharge with Air, N₂ or Ar as a background gas were measured by emission spectroscopy, and the effects that different peak voltages, different discharge frequencies and different relative humidity in background gases had on the generation of OH radicals were studied, as well as the distributions of OH radicals in the discharge field. Experiments' results proved: the relative concentration of OH radicals grew as the peak voltages and frequencies of pulsed corona discharge grew; the relative concentration showed different behaviors

in different background gases when the relative humidity changed, and the principle was: when the relative humidity in background gases increased, the relative concentration also increased in the air, but increased at first then decreased in N_2 , and decreased at first then increased in Ar; The relative concentration of OH radicals decreased as the distance grew between the center axes of the optical lens and the wire-electrode. In the end the concentration distributions of OH radicals in the air when SO_2 and NO existed were investigated and few OH radicals were found.

3. The design and construction of the PLIF-ICCD joint system had been consummated. The 2D distributions of OH radicals were detected when the peak values of voltages in pulsed corona discharge and gas humidity changed in different backgrounds such as air, N_2 and Ar, as well as the principle of the generation of OH radicals when the amount of O_2 changed, and OH radicals were also measured when SO_2 and NO existed. We had got the 2D distributions of OH radicals in different situations and had validated the influence of pulsed corona discharge voltages and gas humidity on the process of generation of OH radicals, and had proved that the number of OH radicals decreased when there were more O_2 molecules. We also found SO_2 molecules were largely excited when laser irradiation came, which affected the measurement result. OH radicals cannot be easily detected by PLIF system too, however, there was also a trend of decrease when the amount of NO increased.

The present research about OH radicals mainly controls the air stream bring H_2O with inert gases as a background, but seldom focuses on the accurate supervision and control of humidity, as well as the distribution measurement based on accurate space scales, so both of the two aspects were paid attention in this dissertation. OH radicals generated when SO_2 and NO existed were also detected as an attempt. All the works above provided some reference to the research on removing multi-pollutants simultaneously by pulsed corona discharge. Besides, the optical measurement of radical were mostly carried with emission spectrum method, but we creatively used the PLIF-ICCD imaging joint system to get to the same destination, and showed its unique predominance. The technique of PLIF-ICCD imaging system had been managed through the design and construction of the joint system, as a research base of

further works.

Key words: pulsed corona discharge; OH radicals; emission spectroscopy; planar laser induced fluorescence; ICCD imaging

目次

致 谢.....	I
摘 要.....	III
ABSTRACT.....	V
目 次.....	VIII
1 绪论.....	1
1.1 我国能源利用与环境污染现状.....	2
1.2 SO ₂ 的危害与控制技术	6
1.3 NO _x 的危害与控制技术.....	8
1.4 烟气中颗粒物的危害与控制.....	10
1.5 小结.....	11
2 脉冲放电与 OH 自由基相关机理和研究现状.....	12
2.1 脉冲放电多种污染物协同脱除技术及其研究现状.....	12
2.2 脉冲电晕放电机理.....	13
2.3 OH 自由基的产生与反应过程.....	14
2.3.1 低温等离子体.....	14
2.3.2 OH 自由基的生成机理.....	15
2.3.3 自由基与 SO ₂ 的反应	16
2.3.4 自由基与 NO 的反应.....	17
2.4 OH 自由基及其光学测量方法研究现状.....	17
2.5 小结.....	19
3 实验装置与实验方法.....	20
3.1 实验装置介绍.....	20
3.1.1 脉冲放电电源.....	20
3.1.2 放电反应器结构.....	24
3.1.3 混气部分与加湿装置.....	25

3.1.4 测量系统.....	25
3.2 实验方法与实验过程.....	28
4 脉冲放电反应器的 FLUENT 模拟与设计	29
4.1 气体直进直出时反应器内的气体流动状态.....	29
4.2 气体由尾部侧面流出时反应器内的气体流动状态.....	31
4.3 考虑重力影响时反应器内的流动气体状态.....	33
4.4 增大气体流量时反应器内的气体流动状态.....	38
4.5 小结.....	42
5 脉冲放电过程中 OH 自由基的发射光谱测量.....	45
5.1 OH 自由基发射光谱法的测量原理与测量方法.....	45
5.2 脉冲放电电压变化时 OH 自由基的发射光谱测量.....	48
5.3 脉冲放电频率变化时 OH 自由基的发射光谱测量.....	53
5.4 气体湿度变化时 OH 自由基发射光谱测量.....	55
5.5 不同背景气体下 OH 自由基的分布特性.....	59
5.6 通入 SO ₂ 时放电区域的发射光谱测量	61
5.7 通入 NO 时放电区域的发射光谱测量.....	66
5.8 小结.....	69
6 脉冲放电过程中 OH 自由基的 PLIF 测量.....	72
6.1 使用激光诱导荧光方法测量 OH 自由基的原理.....	72
6.2 PLIF 测量系统的光路设置与同步调节	74
6.3 脉冲放电电压变化时 OH 自由基的 PLIF 测量.....	79
6.4 背景气体湿度变化时 OH 自由基的 PLIF 测量.....	91
6.5 氧气浓度变化时 OH 自由基的 PLIF 测量.....	96
6.6 SO ₂ 浓度变化时 OH 自由基的 PLIF 测量	101
6.7 NO 浓度变化时 OH 自由基的 PLIF 测量.....	105
6.8 小结.....	108
7 结论与展望.....	111
7.1 全文总结.....	111
7.2 研究展望.....	113

参考文献.....	116
作者简历.....	122

1 绪论

2009年12月7日在丹麦首都哥本哈根举行的联合国气候大会,史无前例地得到了全世界的关注,人们期望能达成新的协议,继续将于2012年到期的《京都议定书》规定的各国所需要履行的职责,推进CO₂的减排控制,减少温室气体效应,阻止温度升高对全球生态系统的毁灭性威胁以及海平面上升对人类社会的巨大影响。全世界的紧密关注,表明了我们所面临的环境与生态问题的严峻程度。

然而与全球变暖问题同样严重地威胁着人类生存的,还有环境污染问题。环境污染对人类生存所造成的威胁已经同样成为人们关注的焦点问题。酸雨、光化学烟雾、可吸入颗粒物、汞等重金属污染、有机化合物等污染,对人类健康和生活都有着严重的危害,而这些污染,大多数都源自于煤炭燃烧过程。中国是燃煤大国,大部分能源消耗依赖于煤炭,而煤炭消耗的主要部分是电厂发电用煤。因此,对燃煤电厂烟气污染物的控制,是减少环境污染的一个主要方向。

传统的电厂烟气污染物控制技术种类很多,但是大多是针对单一的某一污染物或者某一环节进行控制,投资多,占地面积大,运行成本高。脉冲放电协同脱除多种污染物技术在这方面有独特的优势。本课题组在脉冲放电协同脱除多种污染物方面进行了大量的研究。本文在此基础上,通过对在脉冲放电中起着关键作用的自由基——OH自由基进行光学测量,为深入进行该技术的研究和推广提供了理论依据和规律借鉴。

本文使用了发射光谱法和激光诱导荧光-ICCD成像联用法两种方法对OH自由基进行了测量。在设计脉冲放电产生等离子体反应器之前,首先使用Fluent工具对不同结构设计条件下反应器内部气体流动状况进行了模拟仿真,通过模拟结果的对比分析,优化了设计方案,选择了合适的反应器结构。

反应器设计完成后本文使用发射光谱法对脉冲电晕放电过程中OH自由基的发射光谱谱线进行了测量,重点研究了不同因素对OH自由基生成过程的影响,包括脉冲放电峰值电压、脉冲放电频率、背景气体湿度等等。发射光谱法测量的部分还包括了在不同背景气体下对OH自由基在放电反应器内分布特性的测量研究、反应器内通入SO₂、NO时不同工况下OH自由基发射光谱的测量研

究,得到了相应的变化规律及理论结果。

在使用发射光谱法对 OH 自由基进行测量后,本文使用激光诱导荧光与 ICCD 成像联用的方法对 OH 自由基进行了测量研究。此部分通过使用 PLIF-ICCD imaging 联用技术,得到了不同工况下的 OH 自由基分布的二维图像,包括脉冲放电峰值电压变化、脉冲放电频率变化、背景气体湿度变化、通入 O₂、SO₂ 以及 NO 浓度变化时 OH 自由基在反应器放电区域内的分布情况和浓度情况。通过此部分的测量,得到了相对发射光谱法测量而言更加精确直观的测量结果,验证了之前测量得到的相应规律。

本文通过以上的测量研究,为脉冲放电多种污染物协同脱除技术的研究和应用提供了参考依据,为课题组研究的深入进展提供了基础,并且为 OH 自由基以及其它物质光学测量方面的研究提供了借鉴。下面将依次介绍脉冲放电多种污染物协同脱除技术应用的能源与环境背景、该技术与 OH 自由基测量技术的理论与研究现状、实验的系统构成、反应器的 Fluent 模拟与设计、OH 自由基的光学测量研究等内容。

1.1 我国能源利用与环境污染现状

从古代到现在,人类对能源的利用方式由木材取火发展到蒸汽动力,最终发展到目前的电力利用为主,其中经历了两次影响广泛而深远的工业革命。其中第一次工业革命起源于 18 世纪中期,标志为蒸汽机的应用,人类进入蒸汽动力时代,大机器生产为人类社会提供了快速发展的物质基础。第二次工业革命为 19 世纪 70 年代至 20 世纪初,标志为电力的广泛应用,人类进入电气时代,不但物质生产更加日新月异地发展,生活品质也得到了极大的提高。

随着工业革命的继续发展,能源已经成为支撑当今人类社会存在和发展的决定性因素。人类的衣食住行,都需要能源提供进行社会生产和维持社会运转的动力来源。人类人口不断快速增长,经济飞速发展,物质和能源的需求也同样迅速增加,能源供给面临着巨大的压力。我国经常出现的“电荒”、“拉闸限电”以及部分地区出现的天然气限制供应等情况,都说明了能源短缺的现状。而国际上以石油供给控制为导向的政治斗争、经济制衡、军事争夺,更是反映了能源问题的严峻性。

当今世界的能源消耗通常以电力、燃料的方式供给。这些能源大多来自于化石燃料，少部分来自于水能、风能等清洁能源。目前世界的化石能源备用储量依然还很丰富，但是储量非常不平均^[1]。

对于石油来说，2008 年底世界石油探明储量 1708 亿吨，而其中仅仅在中东就有 1020 亿吨，占世界总量的 59.5%；由石油输出国组织 OPEC 控制的有 1298 亿吨，占世界总量的 76.0%。我国探明储量仅有 21 亿吨，仅占世界总量的 1.2%。在石油消耗量方面，2008 年中东地区消耗石油 3.069 亿吨，占世界总消耗量的 7.8%，而中国消耗石油 3.757 亿吨，占世界总消耗量的 9.6%，美国则消耗了世界总消耗量的 22.5%，8.845 亿吨。

煤炭方面，2008 年底全世界探明储量 8260 亿吨，其中中国探明储量 1145 亿吨，占全世界探明储量的 13.9%，美国探明储量 2383 亿吨，占世界探明储量的 28.9%。而当年全世界生产煤炭换算为石油计算的话，为 33.25 亿吨，其中中国为 14.15 亿吨，占世界煤炭生产总量的 42.5%，而美国作为与中国相当的世界能源消耗大国，其煤炭生产总量为 5.97 亿吨，占世界总量的 18.0%。2008 年全世界煤炭消耗量折算为石油的话，为 33.04 亿吨，其中中国消耗 41.06 亿吨，占世界煤炭消耗总量的 42.6%，美国消耗 5.65 亿吨，占世界总量的 17.1%。

能源消费弹性系数（Energy Consumption Elasticity Coefficient）即能源消费的增长率与国民经济增长率之比。通常在一个国家工业化初期和中期，能源消费增长率较高，能源消费弹性系数大于 1；而在工业化后期，一般能源消费增长率放缓，能源消费弹性小于 1^[2]。我国目前就处于工业和整个国民经济快速发展的时期，能源消费增长迅速。图 1.1 为中国“十五”以来我国能源消费增长情况^[2-3]。

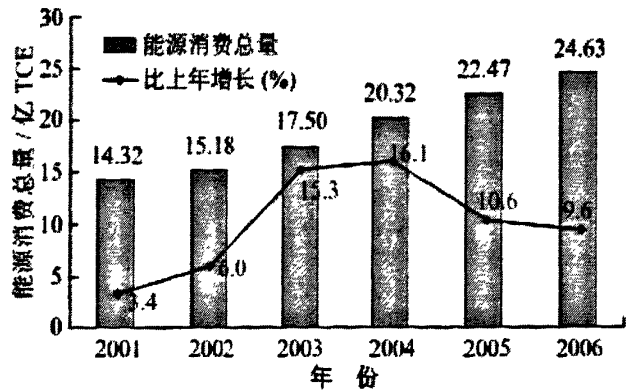


图 1.1 中国“十五”以来能源消费增长情况

而我国面临这样的能源消费形势,却有着特殊的国情。我国能源总需求量大,但是能源分布却非常不均衡,表现在分区区域不均衡和能源组成结构不均衡。我国化石燃料如煤炭、石油、天然气主要分布于北方地区,而且煤炭储量占了能源总量的大部分。我国能源的结构组成和目前社会经济发展状况决定了,我们目前处于,并将长期处于一个以煤炭应用为主的阶段。表 1.1 为我国过去数年的能源消费成分结构情况^[3]:

表 1.1 1980-2006 年中国能源消费结构组成

年份	占能源消费总量的比重/%			
	煤炭	石油	天然气	水电、核电、风电
1980	75.8	17.1	2.2	4.9
1985	76.2	16.6	2.1	5.1
1990	74.6	17.5	1.8	6.1
1995	67.8	23.2	2.4	6.7
2000	66.7	22.9	2.6	7.9
2001	66.3	23.4	2.6	7.7
2002	68.4	22.2	2.6	6.8
2003	68.0	22.3	2.6	7.1
2004	69.0	21.0	2.8	7.1
2005	69.1	21.0	2.8	7.1
2006	69.4	20.4	3.0	7.2

正是我国以煤炭为主的能源结构,成为造成环境污染与破坏的重要原因。煤炭燃烧过程中所产生的各种主要污染物情况见表 1.2^[4]:

表 1.2 燃煤污染物排放情况

燃煤污染物	占总排放量比例/%	占燃料燃烧排放量比例/%
SO _x	87	93
NO _x	67	99
CO	71	87
CO ₂	85	\
粉尘	60	99

表 1.3 为我国电力专家吴敬儒对我国电力需求预测和发展的研究结果，完成日期为 2007 年 8 月^[5]。由表可见我国能源电力行业将明确地在一个较长时期内以煤炭需求为主。而截至 2008 年底，我国现有的发电设备总装机容量是 79253 万千瓦，其中火电为 60132 万千瓦，占总装机容量的 75.87%；2008 年全国总发电量为 34334 亿千瓦时，其中火力发电量为 27857.4 亿千瓦时，占全国发电量的 81.34%。我国目前发电平均煤耗 357g/kW·h，则以此折合 2008 年火力发电用煤为 9 亿吨以上^[6]。

表 1.3 我国电源结构分析与预测

年份	比例/%					
	2000	2005	2010	2015	2020	2030
装机容量						
水电	24.8	22.7	20.7	20.6	20.0	18.7
煤电	74.3	73.7	74.6	73.1	70.6	63.7
气电	0.1	2.0	2.5	2.8	3.0	3.5
核电	0.7	1.3	1.1	1.9	2.4	6.1
风电	0.1	0.2	0.9	1.3	3.4	3.7
其他	0	0.1	0.2	0.3	0.6	1.3
发电量						
水电	17.7	15.9	14.1	13.9	13.5	12.4
煤电	80.9	81.3	81.7	80.2	78.5	71.5
气电	0.1	0.5	1.9	2.2	2.4	2.7
核电	1.2	2.1	1.7	2.8	3.5	8.7
风电	0.1	0.1	0.4	0.6	1.6	3.5
其他	0	0.1	0.2	0.3	0.5	1.1

由以上可知：我国能源供给主要来自于煤炭，而煤炭主要供应于火力发电行业。鉴于我国主要污染物就是来自于煤炭燃烧，所以目前对环境污染控制的重点就在燃煤电厂烟气污染物排放。燃煤电厂中主要的污染物包括：SO₂、NO_x、粉尘、重金属和有机化合物等等。

1.2 SO₂ 的危害与控制技术

SO₂是对人类社会危害较大的污染物之一,同时也是工业生产排放量最大的几种污染物之一。2008年,全国废气中二氧化硫排放量2321.2万吨,,其中,工业二氧化硫排放量1991.3万吨,占二氧化硫排放总量的85.8%^[7]。

SO₂的主要危害方式是形成酸雨。酸雨可以破坏地球的生态环境,危害水体和陆地上动植物的生长。对人类来说,无色且有刺激性气味的SO₂会刺激人鼻腔、口腔和呼吸道的黏膜,对呼吸系统造成较大的危害。SO₂氧化后还可以形成所谓的硫酸雾,如伦敦烟雾事件,对人体损害极大。酸雨还可以导致土壤中有毒元素析出,如铝,导致各种人体病变^[8]。另外,酸雨对建筑物还有腐蚀作用,给人类的物质财产造成损失。

我国南方经济比较发达,工业污染较严重,因此也就成为酸雨的主要分布区域。具体范围包括浙江、福建、江西、湖南、贵州、重庆等地的大部分地区,和上海、江苏、安徽、湖北、广东、四川、广西等地的部分地区,由这些具体地区分布可知,酸雨主要集中在经济较活跃地区,但是北方地区同样也有部分地区存在酸雨问题^[8]。2005年,我国重酸雨区面积达到国土面积的6.1%,而2002年这个数字仅为4.9%。全国陆地面积的20%以上区域存在着硫沉降强度超过临界负荷的现象,尤其以长三角、珠三角、贵州重庆一带较为严重。

鉴于目前能源消耗超速增长,煤炭消费量持续猛增,治理项目建设时间周期长,效果不明显,酸性气体排放量继续增长,二氧化硫和酸雨防治形势严峻,表现为酸雨区面积扩大,酸性降雨次数增多等情况,国家制定发布了《国家酸雨和二氧化硫污染防治“十一五”规划》^[9],规划计由2005年开始,目标年至2010年,远景目标年至2020年。原则是:“整体控制、总量削减、突出重点,分区要求”。

国家的目标是:2010年为止,全国二氧化硫年排放量比2005年减少10%,控制在2294.4万吨以内;其中火力发电二氧化硫排放量控制在1000万吨以内,单位发电量二氧化硫排放强度比2005年减少50%。为减少单位发电量二氧化硫排放强度,将推进淘汰落后产能的相关政策,计划至2010年底,关停小火电5148万千瓦,减排二氧化硫160万吨。截至2005年1月1日,要求火电机组二氧化硫最高允许排放浓度为2100mg/m³,预计2010年1月1日起此标准限定为400mg/m³^[10]。

而从工程措施上来说,要实现国家二氧化硫减排控制,最重要的就是实现对燃煤电厂二氧化硫的控制。燃煤电厂二氧化硫的控制主要有三种途径:燃烧前脱硫、燃烧过程脱硫和燃烧后烟气脱硫。

燃烧前脱硫主要是对燃煤进行处理,在燃烧之前就减少硫的存在量,包括以下几种方式^[11]:

1. 煤炭洗选技术 选煤技术包括物理、化学和微生物法,可以减少原煤中的硫分和灰分。我国主要采用物理洗选,利用清洁煤、灰分、黄铁矿的密度不同,除去部分灰分和黄铁矿硫,但是无法除去有机硫分。

2. 煤气化技术 煤气化主要是用水蒸汽、氧气或空气等氧化剂在高温下氧化 H_2 、 CO 、 CH_4 等可燃混合气体,即煤气,可以用做家用、工业燃气和煤气化循环发电。煤气化技术有三个发展阶段。第一阶段气化炉型有固体排渣鲁奇 (Lurgi) 加压移动床,温克勒 (Winkler) 常压流化床,柯-托 (Koppers-Totzek) 常压气流床,两段移动床等等。第二阶段气化炉型有德士古 (Texaco) 熔渣气流床,液态排渣路鲁奇炉等等。第三代气化技术包括催化气化和闪燃氢化热解法等等。另外在底下煤矿直接将煤炭气化提取利用也是一种较好的气化方式。

3. 煤炭液化技术 有很多种方法可以使煤炭转化为液体使用,包括催化加氢、溶剂萃取、热解、间接变换等等。有机硫在加氢时可以变为 H_2S ,之后可以得到仅含极少量灰分和硫化物的燃料。

4. 水煤浆技术 是一种以煤代油的燃煤技术。此技术将低灰分高挥发分的煤磨成细粉之后以一定比例加入分散剂和稳定剂,可形成像燃油一样的燃料进行储存运输和燃烧。浙江大学热能工程研究所在此方面做了大量的研究工作,并在多个电厂的机组上得到了应用。

燃烧过程脱硫主要是利用循环流化床燃烧技术。燃烧时把一定粒径的煤和石灰石混合喷入燃烧室的床层,使之处于流化状态下进行燃烧脱硫,可以得到较好的燃烧效率和脱硫效率。流化速度不变时,脱硫效果随钙硫比 (Ca/S) 的增加而增加;钙硫比一定时,脱硫效率随流化速度的降低而升高;而床层燃烧温度以 $800 \sim 850^\circ C$ 为佳^[12]。

另外燃烧过程脱硫方面还有煤气化联合循环发电技术 (IGCC),这种燃烧方法是将煤炭气化之后,推动燃气轮机发电,与燃烧前的煤气化技术相关联。这样

的燃烧方式热效率高,技术成熟^[13]。浙江大学岑可法院士等人提出的多联产煤的综合利用系统,将煤的汽化炉和煤粉燃烧锅炉联合成整套的流化床循环系统,并用蒸汽轮机代替燃气轮机,燃烧效率可达 88%^[14]。

燃烧后烟气脱硫是最广泛的燃煤脱硫方式,具体分类方式也多种多样。按照是否回收脱除产物,分为回收法和抛弃法。按照是否用水参加脱硫以及脱硫产物的形态,可以分为湿法、半干法和干法三种^[11]。

1. 湿法脱硫 湿法脱硫技术包括石灰石-石膏法、间接石灰石-石膏法、钠碱法、氨吸收法、海水脱硫和氧化镁法等等。石灰石-石膏法是使石灰石与烟气中的 SO_2 进行反应,生成亚硫酸钙后抛弃或氧化成石膏回收。该方法是世界上应用最广的脱硫方法,大多需要配备喷淋塔或洗涤塔,脱硫效率可达 95%。间接石灰石-石膏法解决了直接石灰石法易结垢和堵塞的问题。 SO_2 可与一些物质如 NaOH 、 NaCO_3 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、水或稀硫酸等进行反应生成高溶解度的中间产物,它们作为脱硫剂与石灰石反应可再生出原来的脱硫剂进行循环脱硫。浙江大学采用的就是其中的双碱法脱硫。湿法脱硫技术成熟,效率高,应用广,钙硫比低,运行稳定,但是脱硫产物不易处理,工艺较复杂,投资占地都很大。

2. 半干法脱硫 此方法主要是使反应在气-固-液混合的三相中发生,用烟气携带的热量蒸发吸收液中的水分,得到干燥粉状的脱硫产物。干法脱硫包括旋转喷雾干燥法(SDA)、炉内喷钙增湿活化法(LIFAC)、烟气循环流化床脱硫技术(CFB)、增湿灰循环脱硫技术(NID)等等。

3. 干法脱硫 是在完全干燥的情况下进行反应,反应产物都是干燥粉末状态,不会腐蚀或结露。干法脱硫包括荷电干粉喷射脱硫法(CDSI)高能电子活化氧化法,分为电子束照射法(EBA)和脉冲电晕等离子体法(PPCP)。干法半干法的产物为干燥粉末状,易于处理,工艺简单,投资也少。但是干法半干法中,用石灰石做脱硫剂的话,钙硫比比较高,脱硫效率和脱硫剂利用率都比较低。

1.3 NO_x 的危害与控制技术

NO_x 包括 N_2O 、 NO 、 NO_2 、 N_2O_4 、 N_2O_5 等几种,主要是由 NO 和 NO_2 组成。人类活动排放的 NO_x 里有 90% 以上来自燃料燃烧过程,而燃烧过程中排放的 NO_x 里 NO 占 95%,其余 5% 是 NO_2 ^[11-12]。全世界一年向大气排放氮氧化物 7500 万

吨, 2000 年中国氮氧化物排放量约 300 万吨, 2005 年全国氮氧化物排放量 1900 万吨, 其中 37% 来自于火力发电; 2007 年我国仅机动车氮氧化物排放量就已达 500 万吨^[15]。国家规定, 自 2005 年 1 月 1 日起, 对燃烧煤种挥发分大于 10% 的火电机组来说, 氮氧化物排放量不得超过 650mg/m^3 ^[10]。

NO_x 对环境和人类自身都有着严重危害^[15]。 NO_x 排入大气之后可以被氧化生成 NO_2 , 经阳光作用在一定条件下被氧化成 N_2O , 俗称笑气, 有毒。 NO 可以进入人体肺部经氧化与水结合形成亚硝酸和硝酸, 危害人体器官; NO 与血红蛋白有极强的亲和力, 可以大量占用血液中的血红蛋白, 导致人体缺氧, 危及生命; NO 还对神经有作用, 可以麻痹中枢神经, 导致痉挛麻痹。 NO 在大气中很容易被氧化成 NO_2 , NO_2 毒性则为 NO 的 4~5 倍。对人体呼吸系统、神经系统都有严重危害, 并且可能引发癌变。 NO_x 还可以与碳氢化合物经光化学反应结合形成光化学烟雾, 严重危害人类健康, 同时 NO_x 也是仅次于 SO_2 的引发酸雨和酸雾的污染气体。另外 NO_x 对森林和农作物也有危害作用, 并且其中的 N_2O 会引起温室效应, 破坏大气臭氧层。

目前对燃煤电厂 NO_x 污染控制主要有改进燃烧方式和技术、烟气脱硝技术 [11-12]。

改进燃烧方式的技术包括几种: 一是低氮燃烧方式, 包含空气分级燃烧、低氧燃烧、烟气再循环、浓淡燃烧器、燃烧优化调整、提高煤粉细度等等。二是采用三级燃烧技术。由于一些低 NO_x 燃烧技术在应用的同时降低了燃烧效率不完全燃烧损失增大, 设备投入增大, 而 NO_x 的脱除率也有限, 因此局限性较大。

烟气脱硝技术是 NO_x 控制中最广泛的技术。主要有气相反应法, 液体吸收法、吸附法、液膜法和微生物法。

气相法分三类, 一是电子束照射和脉冲电晕等离子体法, 二是选择性催化还原法 (SCR)、非选择性催化还原法 (SNCR), 三是低温常压等离子体分解法等。其中第一类方法是用高能电子产生的自由基氧化 NO 为 NO_2 , 然后与 H_2O 与 NH_3 反应生成硝酸铵回收利用; 第二类方法是在催化或者非催化的情况下, 用 NH_3 、 C 等还原剂把 NO_x 还原为无害的 N_2 ; 第三类方法是用超高压窄脉冲电晕放电产生的高能活性粒子与 NO_x 发生碰撞, 使化学键断裂后产生 N_2 和 O_2 。

液体吸收法主要是用水、碱性溶液、稀硝酸或者浓硫酸来吸收 NO_x 。一般是

将氧化、还原、络合吸收以提高 NO 的脱除效率。湿法投资少，工艺简单，但是效率低。

目前主要电厂实际生产过程中应用的是气相法和液体吸收法相结合，其中催化还原法和碱液吸收法占主流地位。前者虽然脱除效果好，但是消耗 NH_3 和燃料气太多，经济性差；后者虽然可以回收 NO_x 为硝酸盐和亚硝酸盐，有一定经济性，但是脱除效率不高。

1.4 烟气中颗粒物的危害与控制

大气中除了存在二氧化硫和 NO_x 污染之外，还包括悬浮颗粒物污染。大气颗粒物包括了大气中除了气体之外的所有物质，有各种固体物质，也有液态的气溶胶颗粒，对人体的危害是所有大气污染物中最大的^[16]。悬浮颗粒物粒径大小从 0.1 微米至 100 微米不等。按粒径大小可以分为粒径小于 100 微米的总悬浮颗粒物（TSP）、粒径小于 10 微米的胸腔颗粒物（也叫粗颗粒物，即 PM_{10} ）和粒径小于 2.5 微米的可吸入颗粒物（也叫细颗粒物，即 $\text{PM}_{2.5}$ ），另外还有粒径小于 100nm（0.1 微米）的颗粒，称为超细颗粒物。

一般地， PM_{10} 颗粒物可以进入下呼吸道， $\text{PM}_{2.5}$ 颗粒物则可以进入肺部肺泡，而超细颗粒物则可以进入人体血液循环，对人体危害极大，因为颗粒物本身来源途径比较广泛，因此成分组成也比较复杂，往往附着了大量的有毒重金属、酸性氧化物、有毒有机物等等。另外颗粒物与颗粒物所吸附的气体相互作用，可能还会产生有更加剧烈毒性的物质。人体的呼吸系统、神经系统都会受到损伤，甚至致癌^[16]。

在我国烟尘和颗粒物排放中，工业烟尘排放，尤其是燃煤电厂的烟尘排放，占据了主要地位。2008 年我国烟尘排放总量 901.6 万吨，其中工业烟尘排放量 670.7 万吨^[7]。为减少烟尘颗粒物的污染，国家规定，自 2005 年 1 月 1 日起，燃煤锅炉烟尘最高排放浓度 $500\text{mg}/\text{m}^3$ ^[10]。

目前工业实际中主要应用的控制烟尘和颗粒物排放的方法是加装除尘器^[11]。

除尘器分为以下几类：

1. 机械式除尘器 利用灰尘重力、离心力或者惯性力的不同，使得粉尘和烟气分离出来，这样的除尘器包括重力沉降室、惯性除尘器和旋风除尘器。

2. 电除尘器 主要利用高压放电使烟气中颗粒荷电后团聚或被吸附到电极板上被脱除。

3. 过滤除尘器 使烟气通过纺织物品或者多孔介质进行过滤脱除, 包括布袋除尘器和颗粒层过滤器。

4. 湿法洗涤器 利用液滴和液膜冲洗烟气, 使颗粒物被冲洗脱除, 既可以除尘, 也可以作为湿法吸收环节。

1.5 小结

当今世界面临着严重的能源危机和环境污染问题。作为发展速度最快的国家之一, 中国的能源消耗和环境污染也在急剧增加。由于中国的特殊国情, 使得我国形成了以煤炭为主的能源供应以及电力供给体系。煤炭的大量使用, 以及能源利用技术、发电技术和发电设备水平的滞后, 是我国环境中各种污染物主要来源。目前燃煤电厂针对排放烟气中 SO_2 、 NO_x 、粉尘等污染物都有着相应的脱除装置和脱除方法, 但是目前的脱除装置投资大, 占地面积广, 运行维护成本高, 经济性差。

作为一种新的污染物脱除理念和脱除技术, 脉冲电晕放电联合脱除多种污染物技术可以用于经过改造的现有的电厂电除尘设备中, 它利用给烟气中粉尘颗粒物加载不同电荷, 实现飞灰的凝并收集, 并且利用高压脉冲产生大量的氧化性自由基物质如 OH 等, 以氧化 SO_2 、 NO_x 等污染物, 达到脱除的目的。这样的方法投资少, 占地面积小, 运行成本低, 经济性好, 因此具有很大的研究潜力。

脉冲电晕放电过程中代表性最强的就是 OH 自由基。对 OH 自由基的产生规律和反应机理进行研究, 可以为脉冲电晕放电脱除污染物的过程在反应机理上提供分析依据, 在实际应用上提供经验借鉴, 因此 OH 自由基同样成为研究的热点。目前对 OH 自由基的研究和测量主要是通过发射光谱法和激光诱导荧光的方法。脉冲放电协同脱除多种污染物技术、脉冲放电原理以及两种光学测量方法的机理和研究现状将在下一章节进行介绍。

2 脉冲放电与 OH 自由基相关机理和研究现状

脉冲放电协同脱除多种污染物技术主要是利用给不同粒径的颗粒物荷电进行凝并脱除的同时,利用高压放电产生的大量氧化性自由基氧化烟气中的污染物,其中主要是 OH 自由基。脉冲电晕放电产生 OH 自由基是经过了一系列的物理和化学反应过程,OH 自由基与污染物进行反应,也经历了一系列复杂的反应过程;激发态的 OH 自由基跃迁至基态释放光子后被光学测量系统捕捉用以测量,而不同的光学测量系统也有着各自的应用原理,本章对以上内容进行分析和介绍。

2.1 脉冲放电多种污染物协同脱除技术及其研究现状

目前对燃煤电厂排放的多种污染物协同脱除的方法,主要有两类,一类是多种现有技术的结合,另一类是进行催化氧化的方法。但是两类方法都存在各种不足之处,如投资多,占地面积大,运行成本高等等。

脉冲电晕放电协同脱除多种污染物的技术相对以上的方法,有着独特的优势。它通过使不同粒径范围内的颗粒携带不同极性的电荷,使得颗粒凝并在一起得到脱除;并且烟气中的 SO_2 、 NO 可以被氧化为 SO_3 和 NO_2 然后被溶液吸收;烟气中的重金属如 Hg^0 可以被氧化为 Hg^{2+} , Hg^{2+} 与其他物质结合或溶于水;烟气中其他有机物也可以在高压放电过程中被降解。因此,脉冲电晕放电协同脱除多种污染物技术具有投资少、占地小、装置简单、处理环节少、经济性高的特点,比较有发展潜力。

国际上很多国家在 80 年代中期就已经开始研究脉冲电晕放电综合脱硫脱硝技术,比如日本、意大利、韩国、美国和加拿大等国家。最早应用放电技术进行脱硫脱硝的是电子束法^[17]。日本 Masuda 等人在脉冲放电等离子体脱除污染物方面起到了先驱的作用。他们率先提出利用脉冲电晕来进行脱硫脱硝效果较明显^[18]。随后 Mizuno 和 Masuda 决定用脉冲放电来产生等离子体,舍弃了电子束法,他们进行了大量的实验研究,并证明了 SO_2 和 NO_x 被等离子体氧化成 SO_3 和 NO_2 的机理^[19-20]。1987 年意大利国家电气委员会进行了一个工业中试平台的研究,规模为 $1000\text{Nm}^3/\text{h}$,并于 5 年后建造了规模 $14000\text{Nm}^3/\text{h}$ 的大型工业实验装置^[21]。

2003 年韩国的 Lee 等人也利用脉冲电晕放电技术建造了工业实验装置, 装置规模达到了 $42000 \text{ Nm}^3/\text{h}$ ^[22]。

国内对脉冲放电多种污染物协同脱除技术的研究主要集中在大连理工大学静电与特种电源研究所和浙江大学能源清洁利用国家重点实验室。大连理工大学的吴彦、姜雨泽等人对脉冲放电应用与脱硫、除尘和产物收集相结合的技术进行了研究^[23-24]。浙江大学吴祖良、徐飞、曹玮等人进行了脉冲放电协同脱除多种污染物的实验研究, 取得了大量的实验成果, 并建立了中试实验平台^[25-28]。位于四川的中国工程物理研究院的陈伟华、任先文等人也建立了 $40000 \sim 50000 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 的工业实验平台, 对脉冲放电等离子体脱硫脱硝技术进行了大量的实验研究, 取得了较好的成果, 该单位与大连理工静电所都在脉冲电源的设计和制造上同样取得了较大进展^[29]。目前脉冲放电协同脱除多种污染物的主要局限性也包括了电源设计研究方面, 研制运行稳定可靠的大功率高压窄脉冲电源是研究的主要内容。浙江大学环境工程研究所闫克平等自主研制成功了脉宽小于 20ns, 放电峰值电压达 20 万伏的脉冲放电电源, 并在高压检测探头和针对 1000A 级别大电流的电流探头。

2.2 脉冲电晕放电机理

脉冲电晕放电主要是^[24]: 先在电场中产生电子崩, 然后发展成为流光。电子被从物质中经过施加放电解离出来之后, 在电场的作用下向阳极移动, 不断撞击电场中的气体分子, 形成了电子崩。电子和离子的数目随着电子崩的延长和发展, 以指数级别迅速增长。电子的迁移率比正离子大了两个数量级, 因此电子崩的崩头部分主要是电子, 而电子崩的中后部则主要为正离子。这样经过分离之后, 其间的场强是脉冲放电电场和内部电子-正离子电场的叠加。崩尾部的电场被加强, 而崩内正负电荷共存的电场被减弱, 崩头的电场则也被大大加强。崩内强烈的电离过程伴随着强烈的激发和衰变过程, 因为物质在激发态下是非常不稳定的, 存在时间很短。大量激发态粒子的衰变产生了大量光子, 向四周散射, 形成光电离, 导致次电子崩的产生。次电子崩产生的电子混杂于主电子崩尾部的正离子区域, 使之成为正负电荷混合的通道。主电子崩的电子进入电场的阳极, 导致电场通道中正离子数目占了优势, 使通道呈微正电性。主电子崩通道头部边缘是

次电子崩的崩尾，主要是正电荷存在，这些电荷加强了这个区域的电场，推动放电流光向阴极延伸，最终使流光贯穿整个放电区域，形成流光通道。图 2.1 为流光和电子崩的发展过程示意图：

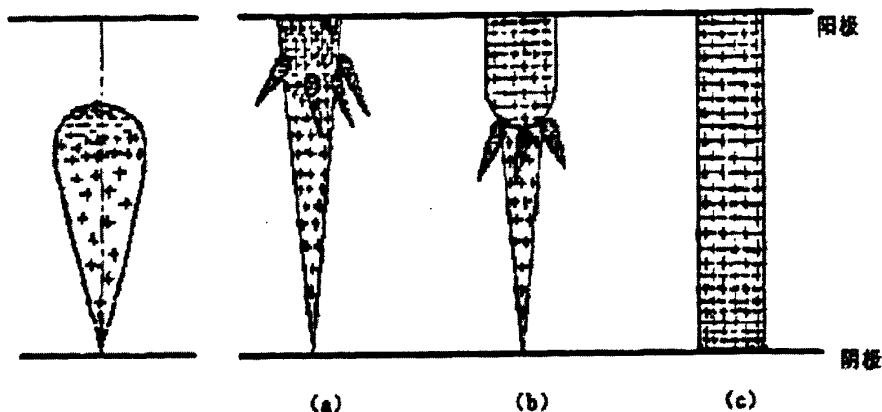


图 2.1 电子崩与流光发展示意图

在脉冲流光电晕放电过程中，电子的迁移速率最高可达 10^7cm/s ，单个脉冲宽度 200~300ns 左右，由于电子和离子迁移速率的巨大差异，可以认为离子基本不移动，是电子的移动导致了气体的放电^[30]。在纳秒级别的窄脉冲高压下，电子被施加 5~20eV 的能量，速度大，温度高，成为高能电子，而离子几乎不移动，与气体处于平衡状态，温度基本相同。因此，高压脉冲放电的能量可以更集中更有效地用来产生高能电子，随后高能电子可以撞击气体中的其他物质，形成自由基。由于上面的原因，在可以产生低温等离子体的各种方法中，脉冲放电成为较有优势的手段。

2.3 OH 自由基的产生与反应过程

2.3.1 低温等离子体

任何不带电的普通气体，受到外界环境的激发作用（如气体被高能粒子撞击、激光照射、高压放电等等）时，部分原子中的电子都有可能被解离出来成为自由电子，而失去了电子的原子则成为携带正电荷的离子，原来呈中性的普通气体，成为由大量自由电子、带正电荷的离子和部分呈电中性的原子组成的混合气体，但是总体上来看气体仍然呈电中性，这样的气体称为等离子体，是物质的第四种

存在形态^[31]。

等离子体按照里面物质的温度高低分为高温等离子体和低温等离子体。高温等离子体中的气体完全被电离，粒子温度可达 $10^6 \sim 10^8 \text{K}$ ；低温等离子体只有室温至 10^4K 左右。按照等离子体内重粒子（如前面所述的脉冲放电过程中流光中的正离子）的温度，等离子体还可分为热等离子体和冷等离子体。热等离子体中电子和重粒子温度大致相同，达 $3 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4 \text{K}$ ，内部比较致密，因此粒子间碰撞比较频繁。冷等离子体中重粒子只有室温左右的温度，而电子温度可以达到上万度，气体内部比较稀疏，粒子碰撞较少，又称低温非平衡等离子体^[32]。

脉冲电晕放电方法产生低温等离子体，是通过具有陡峭的脉冲前沿、较窄的脉宽的方法在常温常压下获得的，可以产生大量高能电子和 O、OH 等活性粒子，对烟气中的气体污染物进行氧化降解。这样的方法避免了直流电晕放电方式的缺点——在高压下易变成火花放电。脉冲放电可以在高峰值的脉冲电压下进行，因此活性粒子的浓度较高，而且窄脉冲高压放电只加热了高能电子，而没有浪费过多能量用于加速惯性较大的重粒子，减少了能量消耗^[33]。

2.3.2 OH 自由基的生成机理

OH 自由基是脉冲电晕放电脱除污染物过程中氧化性最强的自由基，因此也是脉冲放电脱除污染物过程中最重要的自由基，另外 O 也是重要的氧化自由基。 H_2O 中 H-OH 的化学键解离能为 $5.16 \pm 0.04 \text{eV}$ ， O_2 中 O-O 的化学键解离能为 5.17eV ^[34]，其生成过程重要是高能电子撞击 H_2O 以及 H_2O 与激发态的氧原子 $\text{O}(^1\text{D})$ 进行反应，其中后者成为抽氢反应^[35]：



另外，高能电子与 O_2 反应的情形如下：



激发态的 $\text{O}(^1\text{D})$ 除了发生 (2-2) 反应猝灭外，还有以下消亡方式：





放电反应中还存在着自由基之间的相互碰撞,形成新的自由基,具体情况如下^[36]:



其中 M 为第三体物质。实验研究表明,这些新自由基的生成速度比 OH、O 的生成速度小几个数量级,所以脉冲放电脱除多种污染物过程中的活性自由基以 OH、O 为主^[35-37]。

2.3.3 自由基与 SO₂ 的反应

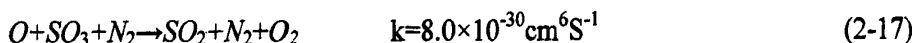
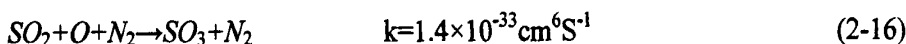
SO₂ 主要是被氧化为 SO₃ 或形成相应的酸雾被吸收脱除,OH 与 SO₂ 反应的主要过程为^[39]:



相应的继续反应的过程还有:



SO₂ 还可以被 O 原子氧化,反应过程为:



由以上两个反应得知,强氧化性的 O 对 SO₂ 的脱除有正面和负面的双重作用^[39-40],但是由于后者比前者大 3 个数量级,所以总体来看的话 O 原子对 SO₂ 的氧化脱除作用不大。

SO₂ 被氧化的反应还有:



OH 自由基与 SO_2 的反应速率为 $10^{11} \sim 10^{12} \text{cm}^3/\text{mol/s}^{[41]}$, O 原子与 SO_2 反应的速率大致与此相当, 但是由于 O 原子对 SO_2 消除过程还有负面作用, 所以 SO_2 的氧化主要靠 OH 自由基来完成。

2.3.4 自由基与 NO 的反应

NO 分子在脉冲放电过程中, 同样被强氧化性的自由基氧化形成 NO_2 , 或形成相应的酸性物质^[42-43], 主要发生的反应有:



另外, 脉冲放电过程中必将会有少量的 N_2 被解离成 N 基, 它可以与 OH 反应生产 NO, 或者将 NO 还原为 N_2 , 还可以将 NO_2 还原为 N_2O :



2.4 OH 自由基及其光学测量方法研究现状

脉冲电晕放电除了通过对小颗粒进行荷电实现电凝并来脱除烟气中的飞灰之外, 对烟气中其它气体污染物脱除的主要方式是使高能电子轰击 H_2O 、 O_2 等物质产生 OH、O 等自由基物质, 这些自由基物质具有强氧化性, 可以氧化烟气中的污染气体进行污染物的脱除。其中氧化性最强的就是 OH 自由基。国内外已经在 OH 自由基的研究方面做了很多工作。这些研究工作的主要方式是发射光谱法和激光诱导荧光法。以下是对 OH 自由基本身以及两种测量方法研究情况的介绍:

韩国的 Se Youn Moon 等人通过分子发射光谱测量方式研究了大气背景下双原子的 OH、 O_2 和 N_2^+ 的转动温度^[44]。Dong Nam Shin 等人用发射光谱的方法测

量了脉冲电晕放电过程中 OH ($A^2\Sigma^+$)、O (1D) 和 N_2 的发射光谱, 证明了 OH ($A^2\Sigma^+$) 与 N_2 的发射光谱区域并不重叠, 并且证明 H_2O 含量对 OH 自由基的生成非常重要^[45]。法国的 S. Pellerin 等人通过发射光谱的方法对 OH 自由基也进行了研究测量, 以进行转动温度的计算^[46]。

国内大连理工大学静电与特种电源研究所的孙明、王文春、王素等人, 使用发射光谱的方法对各种气体背景下, 不同放电形式时多种因素对 OH 自由基的各种反应机理也进行了研究^[47-49]; 闫颖等人对空气中脉冲电晕放电 N_2 的发射光谱进行了测量研究^[50], 肖重发等人对大气压下介质阻挡放电的发射光谱诊断方面进行了很多研究^[51]; 华中科技大学的张家聪等人对气液混合两相体放电中的发射光谱情况进行了测量研究^[52]; 浙江大学的屠昕等人在大气压直流等离子体的发射光谱诊断方面做了很多研究^[53], 高翔、骆仲决、沈旭等人对喷嘴-平板式放电结构里直流电晕放电产生的 OH 自由基进行了发射光谱的研究^[54]。

日本东京大学的 Ryo Ono 和 Tetsuji Oda 用激光诱导荧光的方法对脉冲电晕放电过程中产生的 OH 自由基和臭氧进行了机理性的研究。他们所用放电脉冲的脉宽为 100ns, 研究表明 OH 自由基存在于脉冲放电后的 10 微秒的时间段里, 随后通过与其他物质的反应而消亡^[55]; 他们还测量了多种因素影响下, 比如湿度、放电电流、氧气浓度对 OH 自由基生成的影响, 以及在 H_2O 、 O_2 和 N_2 混合气中 OH 自由基的衰变情况, 并且证明 OH 自由基的 LIF 信号并未受到 O_2 或者 NO 信号的影响, 他们还估测了 OH 自由基的绝对浓度^[56]。波兰的 Marek Kocik 等人对正直流喷嘴-极板放电过程中的基态 OH 自由基进行了测量研究, 结果表明在大气背景下, 即使通入 H_2O 和 H_2O_2 等物质, OH 自由基还是很难测量得到, 而 Ar 做背景时则成功测量到了 OH 信号, 同时证明正直流放电在这方面的效果并不十分理想^[57]。德国的 B. Atakan 等人也使用激光诱导荧光方法研究了不同压力下 OH 自由基的光谱并在二维平面上通过激发 OH 自由基 A-X(1,0) 的跃迁进行了测量^[58]。

国内的国防科技大学的李麦亮等人对火焰中的 OH 自由基分布通过激光诱导荧光方法进行了测量研究^[59], 吉林大学的裴松皓等人使用激光诱导荧光方法对 SO_2 等污染气体进行了测量^[60], 北京理工大学的陈锐等人通过激光诱导荧光方法对燃烧产物的物质组成进行了测量分析^[61], 西北核技术研究所的关小伟等

人使用此技术对燃烧场内一些物质的浓度分布进行了测量分析^[62], 中科院选键化学开放实验室的高义德等人对脉冲直流放电中 CCl_2 ($A^1B_1a^3B_1$) 的猝灭进行了激光诱导荧光的测量研究^[63], 中科院安徽光学精密机械研究所激光光谱开放实验室的聂劲松等人使用激光诱导荧光方法对 OH 自由基进行了系统的分析和介绍^[64], 该所环境光学中心的连悦等人对气溶胶颗粒进行了测量研究^[65], 北京大学环境科学中心的任信荣等人利用激光诱导荧光技术建立了 OH 自由基的测量系统, 并且对测量进行了标定^[66], 浙江大学的骆仲浚、高翔、王智化、陈玲红等人对脉冲放电以及燃烧火焰过程中产生的 OH 自由基等物质进行了测量研究。

2.5 小结

本章主要介绍了脉冲放电多种污染物协同脱除技术的内容及其研究现状, 脉冲放电、OH 自由基生成以及它与 SO_2 、NO 等污染物的反应机理, 并介绍了 OH 自由基及其光学测量方法的研究现状。本课题组主要研究内容是基于燃煤电厂细颗粒凝并脱除的基础上, 进行多种污染物的协同脱除, 鉴于 OH 自由基在脉冲放电多种污染物协同脱除过程中的重要地位, 研究 OH 自由基也就变成了课题内的一个重要组成部分。下一章将进行本文实验装置及实验内容的介绍。

3 实验装置与实验方法

本章主要介绍本文实验系统的主要构成,包括脉冲放电电源、实验系统流程、反应器结构和测量系统,以及实验的主要内容。本试验台和实验系统是基于本课题组前期脉冲放电多种污染物协同脱除技术的基础上,针对发射光谱和激光诱导荧光两种光学测量方法的特点,进行设计和装配的,随后以此实验系统进行了 OH 自由基的测量研究。

3.1 实验装置介绍

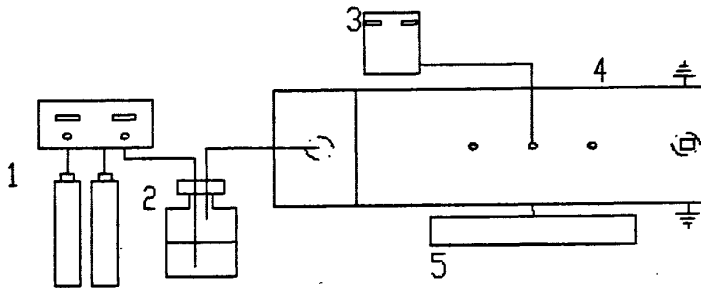


图 3.1 实验系统示意图

1. 混气部分 2. 加湿部分 3. 高压脉冲电源 4. 放电反应器 5. 测量系统

本实验系统的总体组成示意图如图 3.1 所示,实验系统主要由混气部分、加湿部分、放电反应器、高压脉冲电源、测量系统几部分组成。混气部分主要是将实验所需的各种背景气体如空气、氮气、氩气等气体和特殊气体如 SO_2 、 NO 、 O_2 等气体混合送入反应器,并调节流量使气体达到所需流速和浓度。加湿部分主要是为气路和反应器中提供 H_2O 。高压脉冲电源为反应器提供了放电脉冲。放电反应器是在各种气体环境和各种工况条件下进行脉冲放电产生 OH 自由基的区域。测量系统包括气体成分及浓度测量、气体湿度测量、OH 自由基光学测量等不同的测量部分。

下面分别介绍各个部分情况。

3.1.1 脉冲放电电源

本文中所用电源为位于四川绵阳的中国工程物理研究院环保工程研究中心

所制造, 见图 3.2。电源型号为 NM0.75-60, 在额定负载上, 本脉冲电源的指标如下^[67]: 输出电压峰值在正脉冲放电形式下位 $0 \sim 60\text{kV}$, 在负脉冲放电形式下位 $0 \sim -60\text{kV}$, 在正负脉冲放电形式下, 为 $-30\text{kV} \sim 60\text{kV}$; 电源脉冲平均输出功率 0.5kW ; 电源放电频率 $0 \sim 300\text{Hz}$; 电源放电单脉冲宽度 $300 \sim 500\text{ns}$, 单脉冲上升前沿 $100 \sim 300\text{ns}$ 。

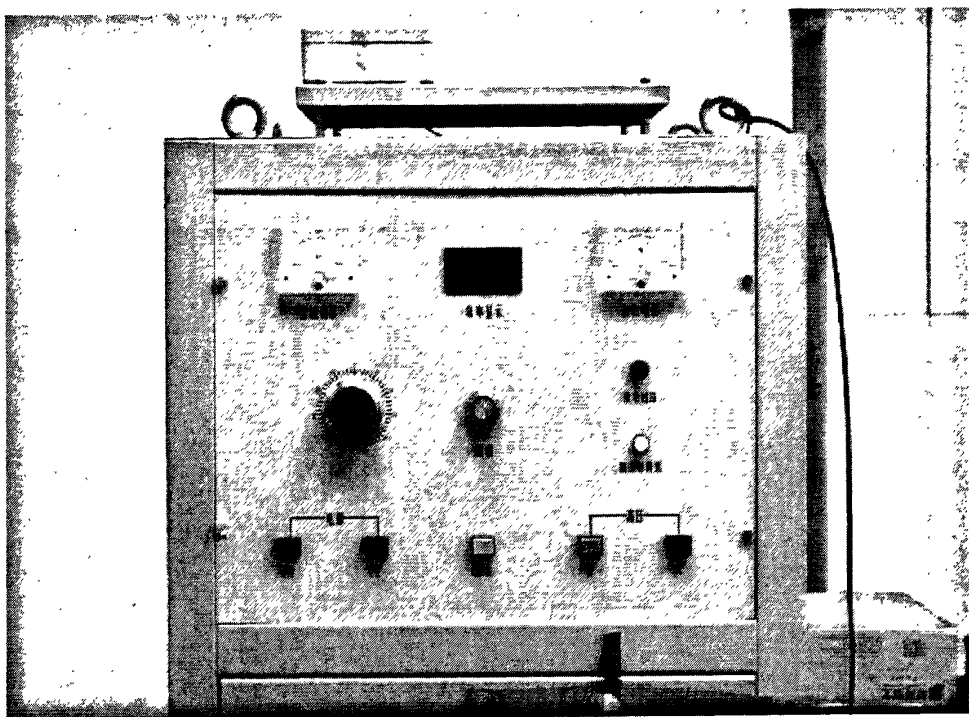


图 3.2 脉冲电源

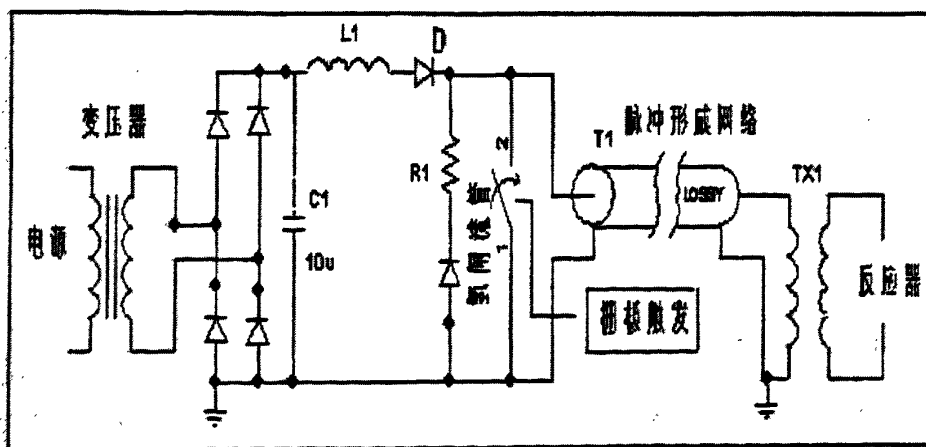


图 3.3 脉冲电源原理示意图

电源的工作原理如图 3.3 所示^[67]: 单相交流电经过调压升压整流滤波, 储能滤波电容器 $C1$ 通过充电电感 $L1$ 和高压硅堆 D 向脉冲形成网络 $TX1$ 初级放电,

通过脉冲变压器升高电压并进行极性转化, 输出脉冲电压加在反应器负载上, 由于脉冲形成网络是由集中参数电感电容组成, 其阻抗和脉冲宽度都容易调节, 有利于与脉冲电源和反应器的匹配。

在平均放电电压 10kV, 放电频率 10Hz 时, 电源的电压和电流波形如图 3.4 (a) (b) 所示:

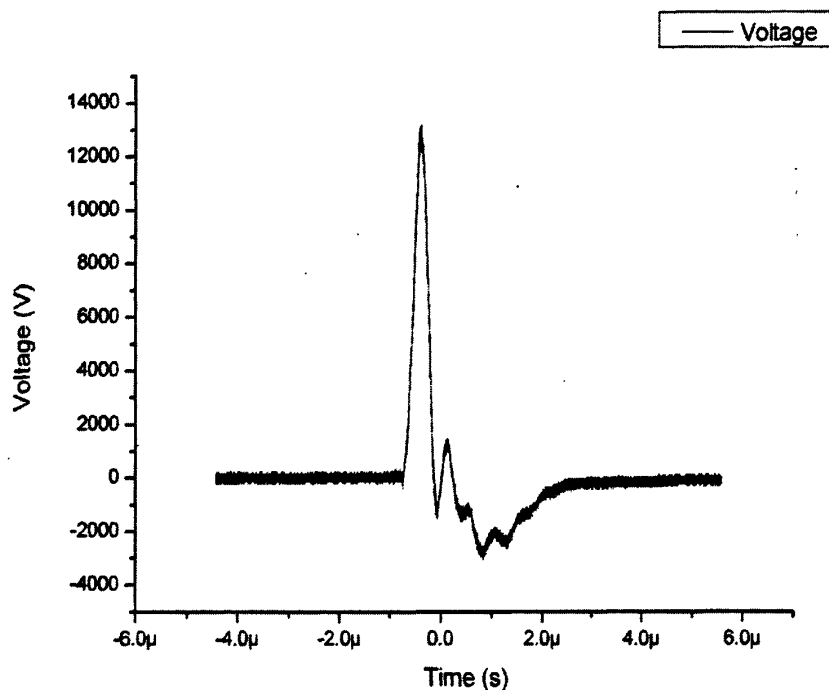


图 3.4 (a) 脉冲电源放电电压波形

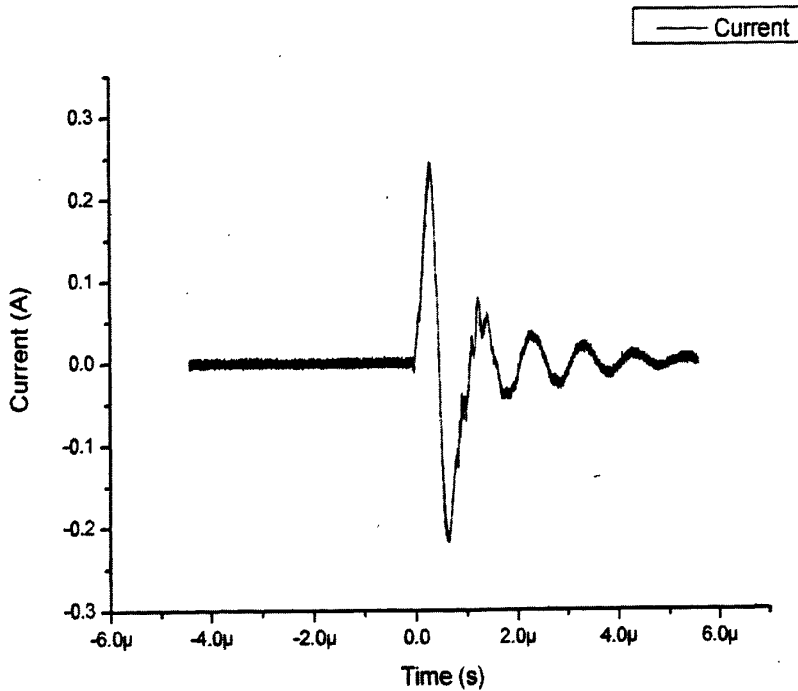


图 3.4 (b) 脉冲电源放电电流波形

电源共由两大部分组成^[67]：控制柜和油箱。控制柜主要包括触发控制系统、高压变电器及整流、充电回路、脉冲形成线、氢闸流管和脉冲变压器的磁复位等电路，控制柜里也包括高压部分。油箱里主要包括脉冲变压器、磁复位隔离电感及冷却、绝缘用变压器油；油箱上面是接线柱及一个可调电感。

电源采用国产 CX1159 氢闸流管作为脉冲电源主开关，氢闸流管的控制主要由氢发生器加热电源、阴极加热电源、散热风扇、一栅触发控制、二栅触发控制、频率调整电路等组成。电路信号线触发晶闸管工作，产生正脉冲，再通过脉冲变压器升压，最后产生氢闸流管的栅极触发脉冲。

3.1.2 放电反应器结构

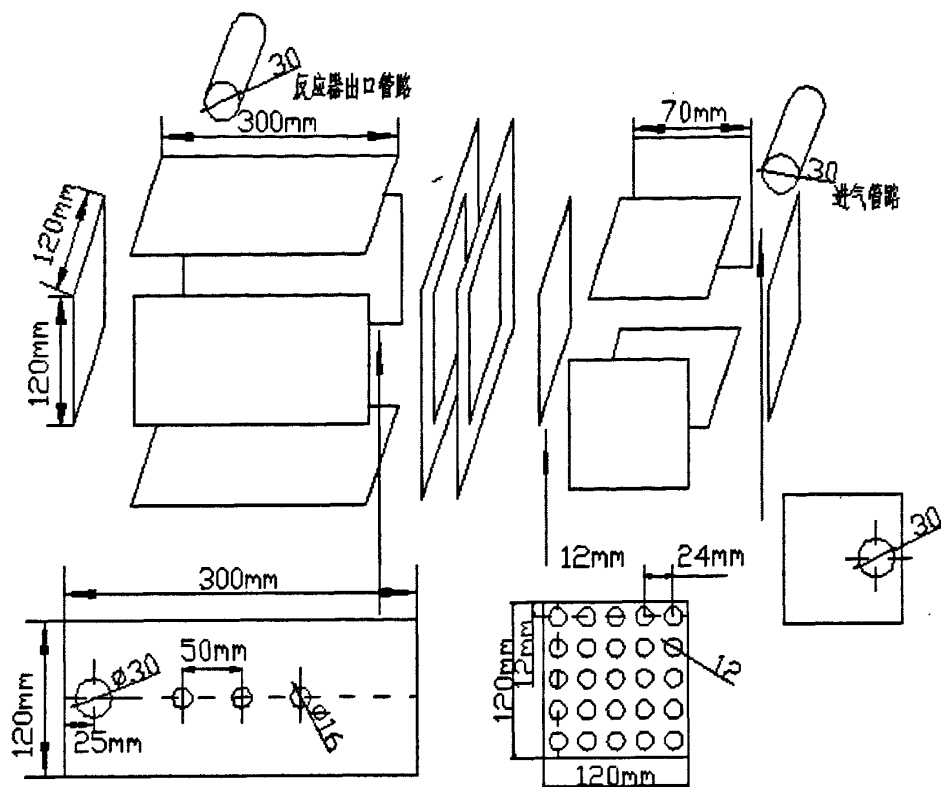


图 3.5 放电反应器结构装配示意图

本实验放电反应器采用线-板式设计，通体用石英玻璃和钢化玻璃制成，以便于对实验过程进行观察。反应器结构如图 3.5 所示，分进风混气段和放电反应段，进风混气段尺寸 $70\text{mm} \times 120\text{mm} \times 120\text{mm}$ ，后经过一布风板，尺寸为 $120\text{mm} \times 120\text{mm}$ ，厚度 5mm ，中间均匀开 25 个直径 12mm 的孔；放电反应段尺寸 $300\text{mm} \times 120\text{mm} \times 120\text{mm}$ ，上下两面贴有接地的不锈钢板作为电极板。反应器的两端由中间两片法兰连接。中间放电电极采用单根直径 1mm ，长 120mm 的不锈钢丝作为线电极。气体入口在进风混气段侧面中部，出口在反应器尾部侧面中间位置。

一般来说，针-板式脉冲放电反应器中由于存在各针尖的尖端放电情况，在针尖部位放电强度较大，更有利于产生大量的高能电子轰击 H_2O 以产生更多的自由基，因而放电产生自由基情况比线-板式放电反应器较好。但是针-板式放电电极结构电场分布不均匀，仅仅在放电尖端能量和电荷分布较多，其它区域放电较弱，不利于烟气中大量小颗粒的均匀荷电和凝并脱除。本实验为了紧扣本课题组研究内容的需要，采用了线-板式放电结构，尽量使放电区域内电场均匀分布，

便于实现小颗粒的荷电凝并和多种污染物的协同脱除。

3.1.3 混气部分与加湿装置

实验所需背景气体、特殊气体以及相应的流量计和风管组成了实验的混气部分。其中作为背景气体的空气、氮气、氩气等气体通过质量流量计控制流量之后混合进入反应器的进风混合段，部分气体在经过系统加湿部分时携带 H_2O 进入气路；当通入 SO_2 或 NO 时，这些特殊气体通过质量流量计控制流量然后进入气路，而作为背景气体的空气则由鼓风机提供，空气经过转子流量计控制流量后携带混入的特殊气体进入气路，此时在反应器出口使用引风机引风，以平衡气路中的气体压力，促进整个气路的气体平稳流动。反应器尾部出口开有支路分流供气体系分析测量系统使用。

质量流量计为北京七星华创公司生产的 D07-9C/ZM 型质量流量控制器搭配 D08-2D/ZM 型流量显示仪，量程 0~250L/min。温度湿度控制仪为常州诺海电子有限公司生产的 WSD-501-810 型温度湿度控制仪。

3.1.4 测量系统

测量系统包括气体分析测量系统和光学测量系统。

气体的测量分析采用美国生产的 Rosemount 在线烟气分析仪进行测量分析，该仪器包括采样处理系统和气体分析系统两部分。采样处理系统主要由 ESP2150 EH/2C 采样头等气体处理部件组成，气体分析系统则使用了 Rosemount 公司的 NGA200MLT 多组分气体分析技术，将各种气体的分析检测模块化，可以同时检测多种气体，其中 SO_2 采用紫外检测技术，检测范围 0~3000ppm； NO 采用红外检测技术，检测范围 0~1500ppm； NO_2 采用紫外检测技术，检测范围 0~500ppm；另外还可以对 O_2 、 CO 、 CO_2 进行的检测，检测结果以含量百分数表示。

OH 自由基的光学测量系统包括发射光谱测量系统和激光诱导荧光测量系统。

发射光谱测量系统包括透镜、单色仪、光电倍增管 (PMT) 等等，系统组成示意如图 3.6 所示。单色仪为 SBP300 型单色仪，光栅密度参数 1200l/mm，闪耀波长 350nm，最高分辨率 0.1nm，实验中狭缝宽度 250 μ m，检测设备为

PMT920-CR131 型光电倍增管, 检测光谱范围为 185 ~ 900 nm。OH 自由基的光信号经过光学透镜聚焦, 通过光纤采集传输至单色仪入口狭缝, 经过光学系统的校准, 通过光栅进行分光, 再经过校准之后通过单色仪出口狭缝进入光电倍增管。光电倍增管将信号通过数据采集卡交由计算机记录并处理。

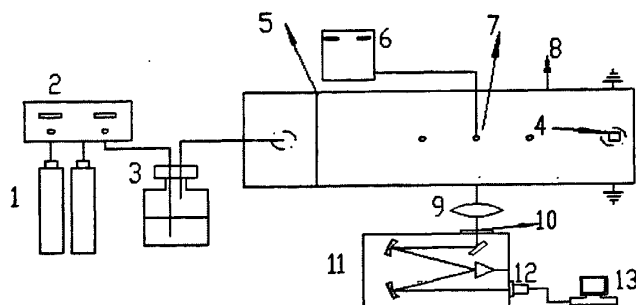


图 3.6 发射光谱法测量示意图

- 1.背景气体; 2.质量流量计; 3.增湿装置; 4.湿度计; 5.布风板; 6.脉冲电源; 7.线电极; 8.电极板;
9.透镜; 10.光纤与狭缝; 11.单色仪; 12.光电倍增管; 13.计算机

激光诱导荧光测量系统包括 ND:YAG 激光器、染料激光器、光路调节系统、同步控制器和荧光接受检测装置等等, 系统组成示意如图 3.7 所示。

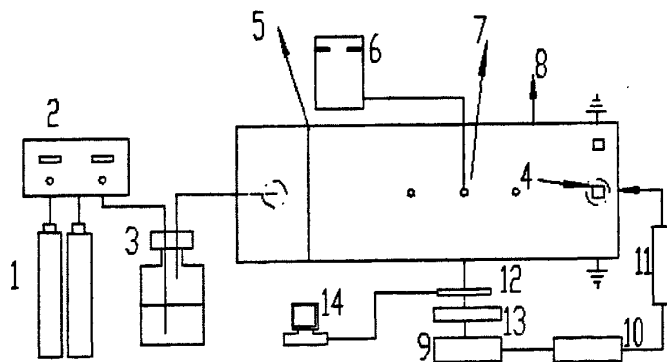


图 3.7 激光诱导荧光-ICCD 成像联用法测量系统示意图

- 1.背景气体; 2.质量流量计; 3.增湿装置; 4.湿度计; 5.布风板; 6.脉冲电源; 7.针电极; 8.电极板;
9. Nd:YAG 激光器; 10. DYE 激光器; 11.倍频等光路调整; 12.ICCD; 13.同步控制器; 14.计算机

ND:YAG 激光器 YAG980 由法国 Quantel 公司生产, 可产生 400mJ 的 532nm 波长的激光以及 165mJ 的 355nm 波长的激光, 光斑大小 9mm, 激光发射频率 10Hz, 发散角小于 0.5mrad, 能量稳定性在发射 532nm 波长时为 $\pm 6\%$, 脉宽 6 ~ 10ns。ND:YAG 激光器主要用于产生一定波长的源激光。

染料 (DYE) 激光器 TDL90 由法国 Quantel 公司生产, 紫外扩展输出波段

217~420nm, 输出激光线宽 0.08cm^{-1} 。染料激光器主要用于将 ND:YAG 激光器输出的激光进行非线性的调节, 使之达到所需要激光波长的整数倍, 以便经过光路传输系统进行二次调节达到所需波长。激光器实际图片见图 3.8。



图 3.8 ND:YAG980 激光器与 TDL90 染料激光器

光路调节系统包括对染料激光器产生激光进行分光、放大、倍频、调谐、传输所需要的各种晶体和调节装置, 可以将激光光线调谐放大, 增强激光强度, 并且将激光频率和波长改变至所需要的频率和波长, 如 564nm 波长的激光经过晶体倍频之后将变为 282nm 波长的激光, 并且还可以在该波长附近进行 pm 级别的细微调节。

激光输出能量在理想状态下为: 波长 226nm 时 4mJ, 248nm 时 4mJ, 282nm 时 25mJ, 390nm 时 30mJ, 515nm 时 30mJ。

荧光检测接受装置采用 Princeton Instruments 公司的增强型光电耦合器件 ICCD 进行检测处理。ICCD 镜头前可加装滤光片, 过滤多余杂光, 只允许特定波长的光线通过。光线被 ICCD 捕捉记录后, 根据光强分布可得到所测物质的分布情况。ICCD 的捕捉时间为 ns 级。

同步控制器采用 DG535 同步控制器, 用于脉冲电源信号、激光器产生激光信号以及 ICCD 拍摄捕捉动作之间的同步, 其中 ICCD 另有 Princeton Instruments 公司生产的独立的控制器对 ICCD 进行控制。

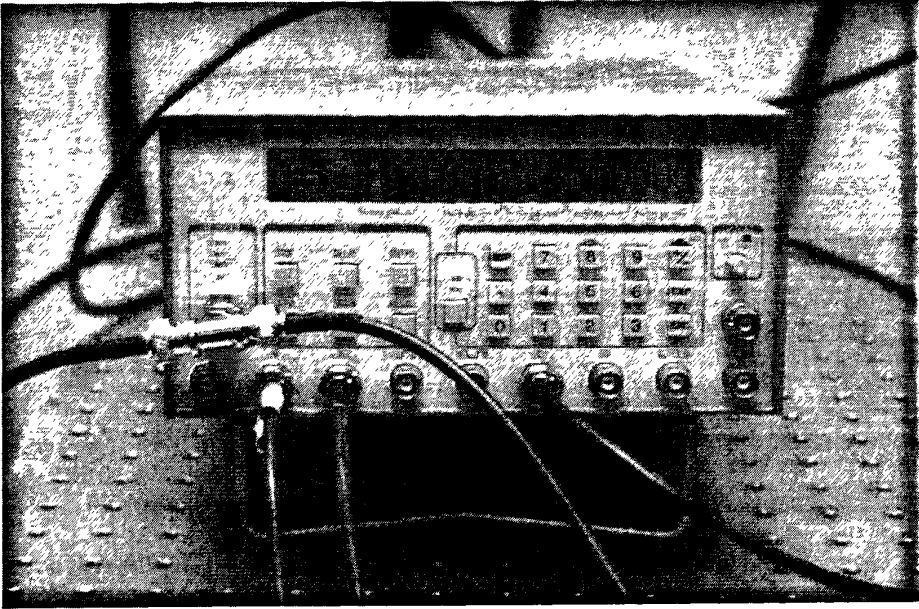


图 3.9 DG535 同步控制器

3.2 实验方法与实验过程

本文通过对脉冲放电过程中 OH 自由基浓度的测量, 研究各种气体背景下, 各种因素对 OH 自由基产生过程的影响, 并且研究不同情况下 OH 自由基在放电反应区域内的分布特性。在整个实验中, OH 自由基相对浓度的值是进行各种对比衡量以及规律研究的主要对象, 因此实验的主要方法就是在变换各种实验工况进行高压脉冲放电的同时, 使用发射光谱法和激光诱导荧光法对 OH 自由基进行光学测量。

实验的主要过程和步骤为:

第一: 打开风路系统, 让背景气体和配气携带 H_2O 进入反应器, 观察反应器内气体湿度, 在反应器出口根据需要测量特定的气体浓度, 调整各种参数使系统达到所需工况, 待系统稳定后使用光学测量系统对反应器内的背景环境进行测量, 作为背景数据。

第二: 打开电源, 开始高压脉冲放电过程。确定放电稳定后, 调整光学系统, 对反应过程中的 OH 自由基进行跟踪和测量。

第三: 测量结束, 关闭光学测量系统、放电系统和风路系统。

第四: 保存并分析处理实验数据。

4 脉冲放电反应器的 Fluent 模拟与设计

本实验的反应器系统为了适应 PLIF-ICCD 成像联用系统光学平台的需要, 必须使得反应器的两端为光洁平整的石英玻璃, 使激光可以畅通无阻地穿过反应器, 进入反应器远端设置的黑箱内, 避免光线的散射。因此, 需要考虑反应器内流场流动的问题, 尽量合理设计反应器的结构, 使得流体的流动比较均匀。本章使用 Fluent 软件对不同的反应器结构设置进行了模拟研究, 为优化反应器设计提供了一定的借鉴和参考。

4.1 气体直进直出时反应器内的气体流动状态

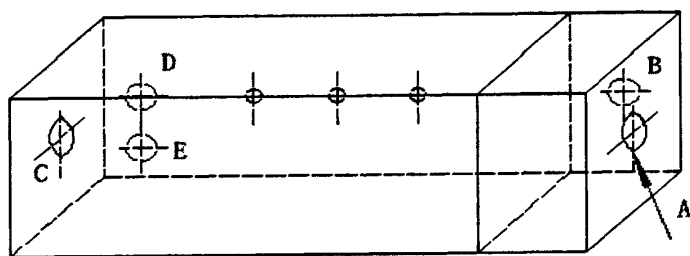


图 4.1 反应器设计中拟选择的进口和出口示意图

如图 4.1 所示, 反应器入口有 A、B 两个选择, 出口有 C、D、E 三个选择。A 位于反应器右端面中心, B 位于反应器进风混合段侧面中心处, C 位于反应器尾部端面中心, D 位于反应器侧面尾部中部, E 位于反应器尾部部侧面下角。

首先选择直进直出的流动方式。反应器入口在右边端面中心处, 出口在尾部端面中心处, 反应器中段暂时不设置布风板。即气体从 A 处进入反应器, C 处流出反应器。

以间隔 2 或 3 的尺度对反应器不同区段划分网格, 反应器入口设置为速度进口, 气体进入速度为 0.1m/s , 则入口气体流量约 4.16L/min (约 $0.25\text{m}^3/\text{h}$), 与实验中大多数情况下的气体流量相近。此时反应器放电区域内气体流速约 0.005m/s , 停留时间约 40s 。出口设为压力出口, 出口压力设置为大气压, 设置

求解为稳态条件下，空气作为流动介质，不考虑传热与热源问题，不考虑重力影响，对反应器内部空间进行模拟计算，结果表示为截面上速度的等高线。

在本反应器结构设计和流动模拟情况下，反应器内部水平与垂直方向上流动状态对称，其中心水平截面上速度的等高线示意图如下：

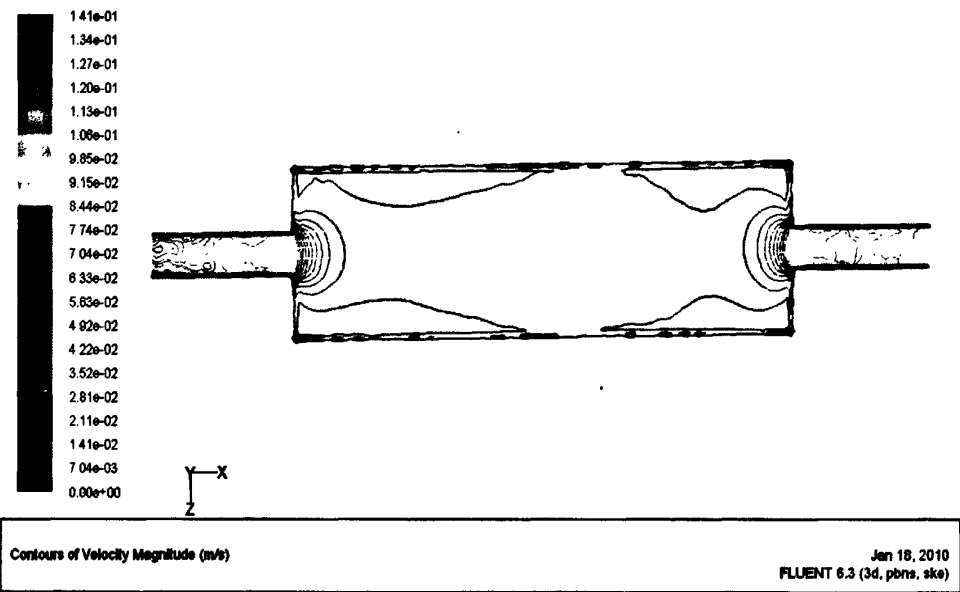


图 4.2 气体直进直出未设置布风板时反应器中心剖面上气体流速分布

为了研究布风板对流场的作用与影响，随后在反应器内部相应位置设置了布风板，并重新划分网格进行计算，其他模拟条件同上，得到流动分布如下：

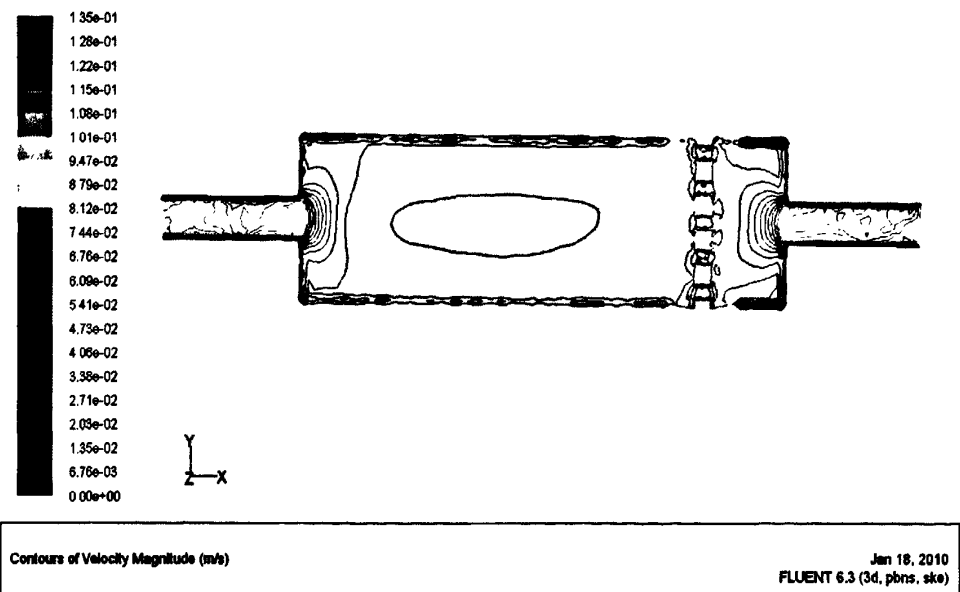


图 4.3 气体直进直出并在反应器前端设置布风板时反应器中心剖面上气体流速分布

由上面两图对比可知，加入布风板后，进气混合段气体速度变化加剧，但是气体经过布风板进入反应器放电区域后，其流动的速度变化较小。布风板的存在使得图 4.3 中反应器内部中间放电区域的流场分布较为均匀，流动比较稳定，有利于通入混合气体时气体在反应器内的混合、均布与扩散。

4.2 气体由尾部侧面流出时反应器内的气体流动状态

由于在 PLIF 测量系统中激光穿过反应器区域不能受到阻挡，否则将产生光线散射影响测量，反应器前后两端面需要空出供激光光线通过，因此只能将气体入口和出口设置在反应器侧面。首先研究出口在侧面时流动的状态，即出口在 D 位置，反应器背面尾部中心位置。此时气体依然从入口 A 进入反应器。此时模拟系统设置了布风板，但是依然不考虑重力影响。反应器内部流动状态如下：

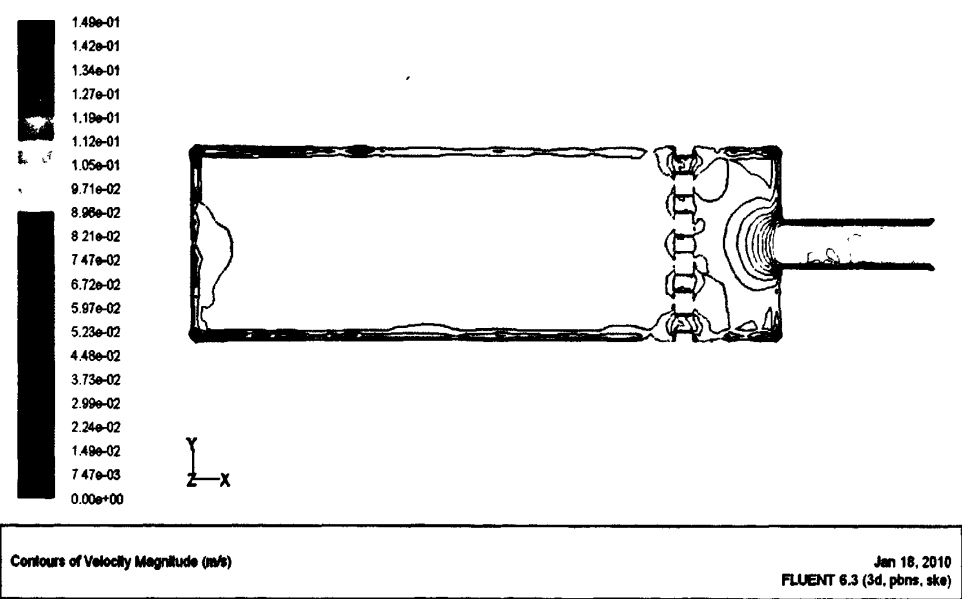


图 4.4 气体直进侧出时反应器内垂直中心剖面上气体流速分布

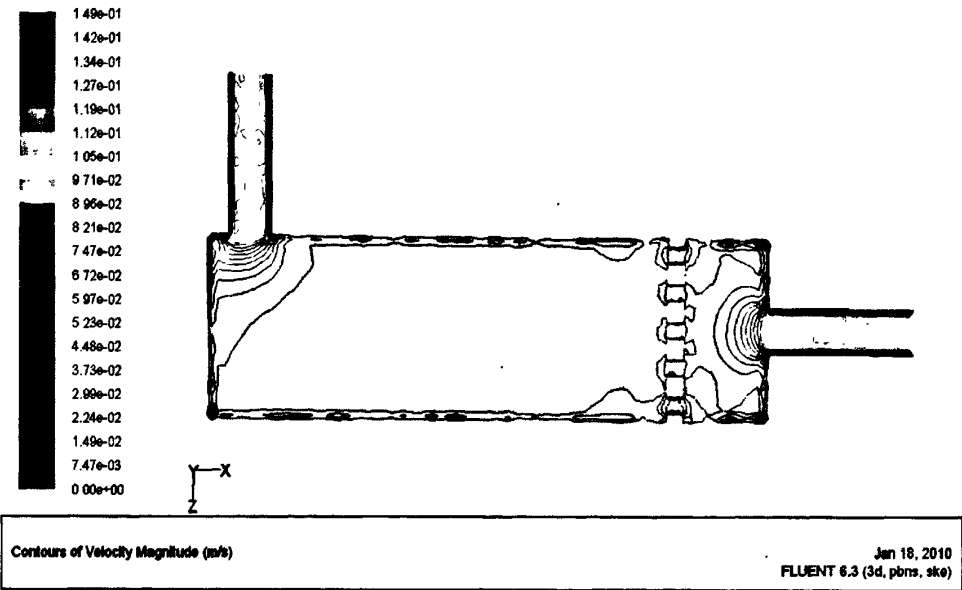


图 4.5 气体直进侧出时反应器水平中心剖面上气体流速分布

上面图 4.4、4.5 分别为此时反应器垂直剖面 and 水平剖面上气体流速分布图，对比图 4.3 气体直进直出时的流动情况，可知在垂直中心面上气体流动状态变化不大，但是在水平中心面上靠近出口 D 的地方，气体流速变化剧烈，形成了不稳定流动，但是反应器内部中心区域的流动依然稳定，变化不大。

下面考虑入口同样在侧面，即气体由入口 B，进气混合段侧面中心位置进入反应器，从尾部侧面中心位置的 D 处流出时反应器内的流动状况。

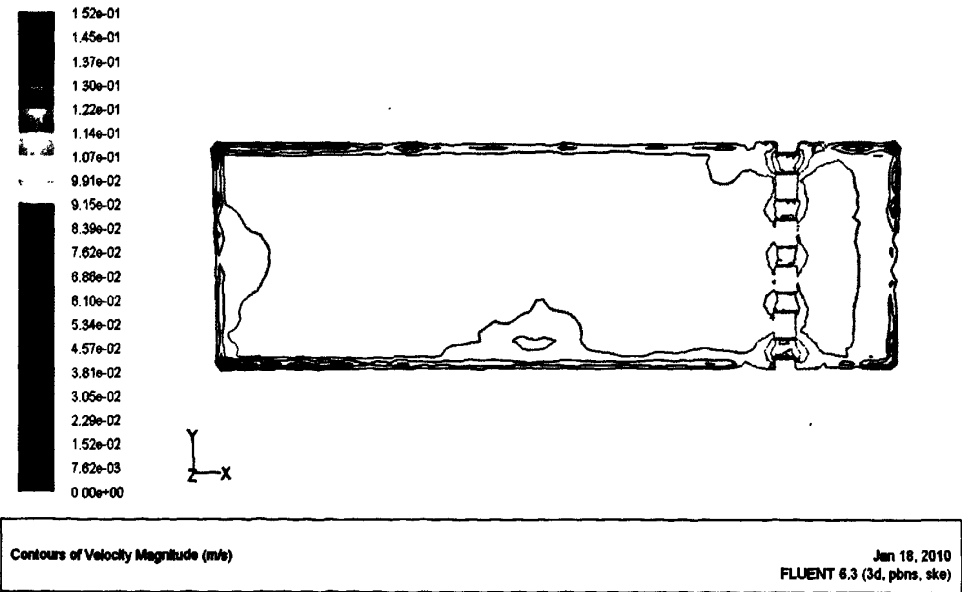


图 4.6 气体侧进侧出时反应器垂直中心剖面上气体流速分布

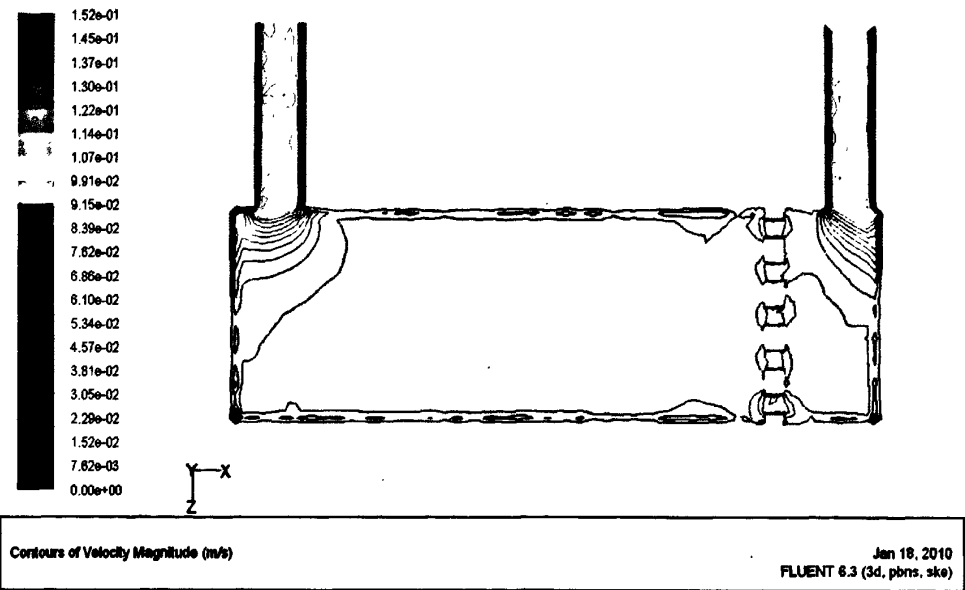


图 4.7 气体侧进侧出时反应器水平中心剖面上气体流速分布

图 4.6 为气体从侧面入口 B 进入反应器，从侧面出口 D 流出时反应器内部垂直剖面上的流动状况，图 4.7 为其水平剖面上的流动状况。由上面两图观察到，这样的进出口设置条件下，反应器内部垂直和水平方向中间放电反应区域内，气体的流动速度变化不大，比较稳定。比上面的图 4.5 可知，在进气混合段靠近入口 B 的地方，气体流动速度变化剧烈，但是反应器中间部分主要的放电区域，流动依然稳定，基本没有速度变化，可见气流入口设置在反应器进风混合段的侧面，对流场的稳定性影响不大。

4.3 考虑重力影响时反应器内的流动气体状态

前面的模拟都是在不考虑重力因素的影响下进行的，本节考虑了计算重力影响后反应器内流动状态的变化。为了减少影响因素数量，尽量只考察一个因素变化时流动状态的变化规律，本节依然采取气体由前部端面中间位置 A 入口进入反应器的方式，首先对出口在尾部侧面中心 D 时的流动状况进行模拟，重力条件为地球表面重力 $g=9.8\text{m/s}^2$ 。

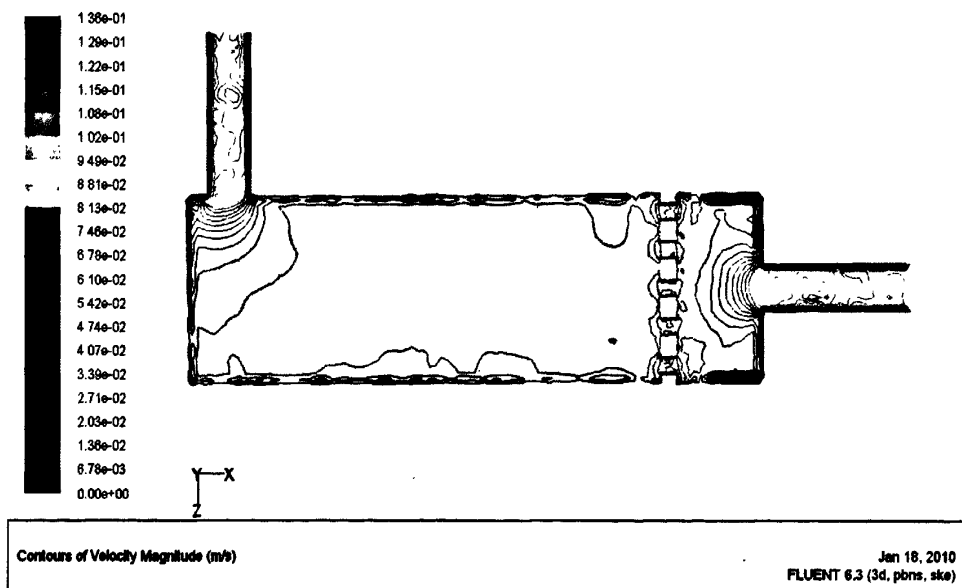


图 4.8 从侧面尾部中间位置流出时水平中心剖面上气体流速分布

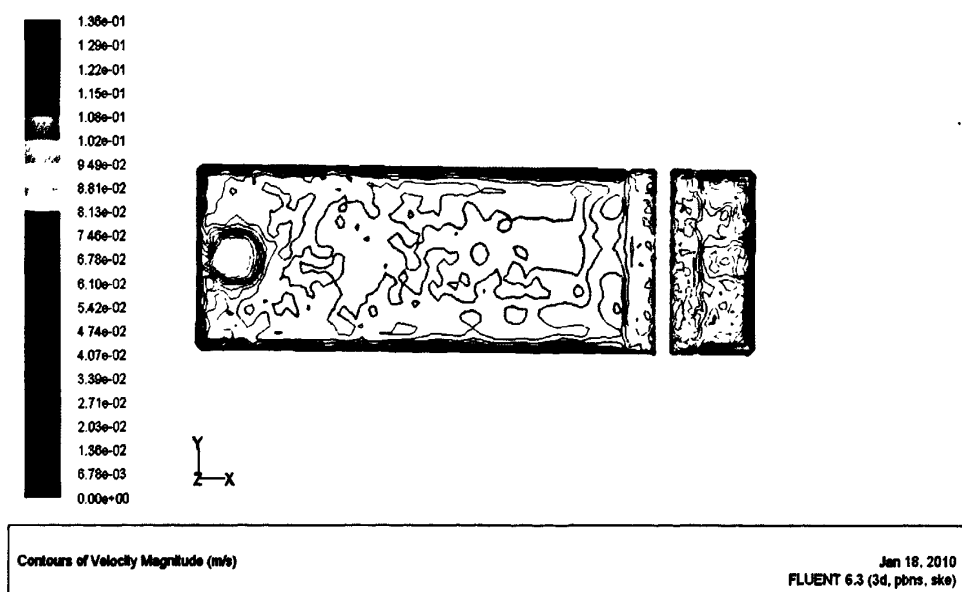
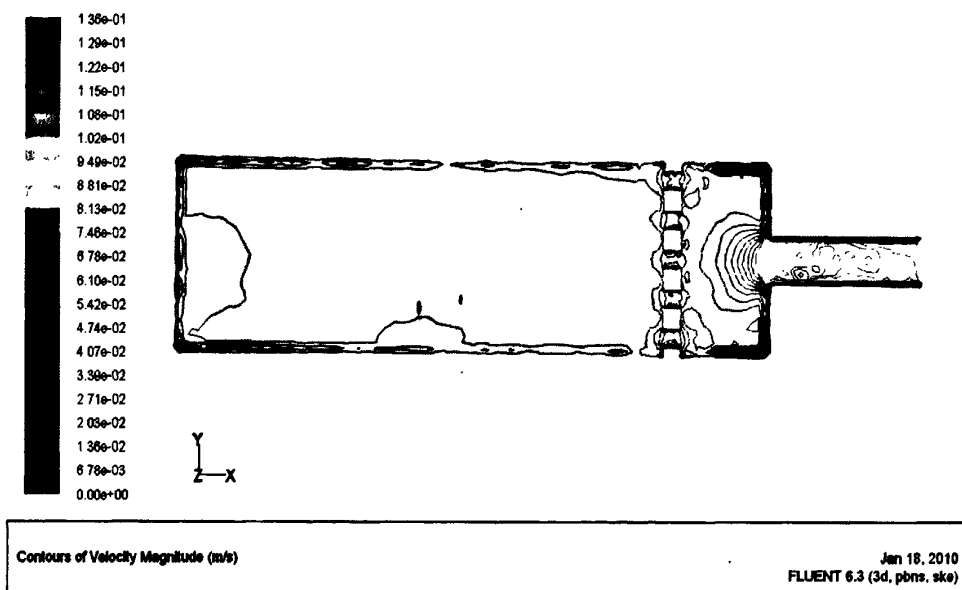


图 4.9 从侧面尾部中间位置流出时靠近出口垂直剖面上气体流速分布



4.10 从侧面尾部中间位置流出时垂直中心剖面上气体流速分布

上面图 4-8 所示为考虑重力情况下, 气体从尾部侧面中间的出口 D 流出时反应器内部水平剖面上气体流速分布情况, 4.9 所示为此时靠近尾部侧面出口 D 的垂直剖面上气体流速的分布情况, 4.10 所示为此时反应器内垂直中心剖面上气体流速的分布情况。

由上面三图可知, 出口在侧面尾部中间位置 D 时, 反应器内水平和垂直方向的中心部分气流速度变化和扰动都不大, 仅在靠近 D 口的垂直壁面处存在着不可避免的流速变化, 对反应器主要的放电区域影响不大。

下面是当出口位于反应器侧面尾部下角 E 位置时反应器内部气体的流速分布情况:

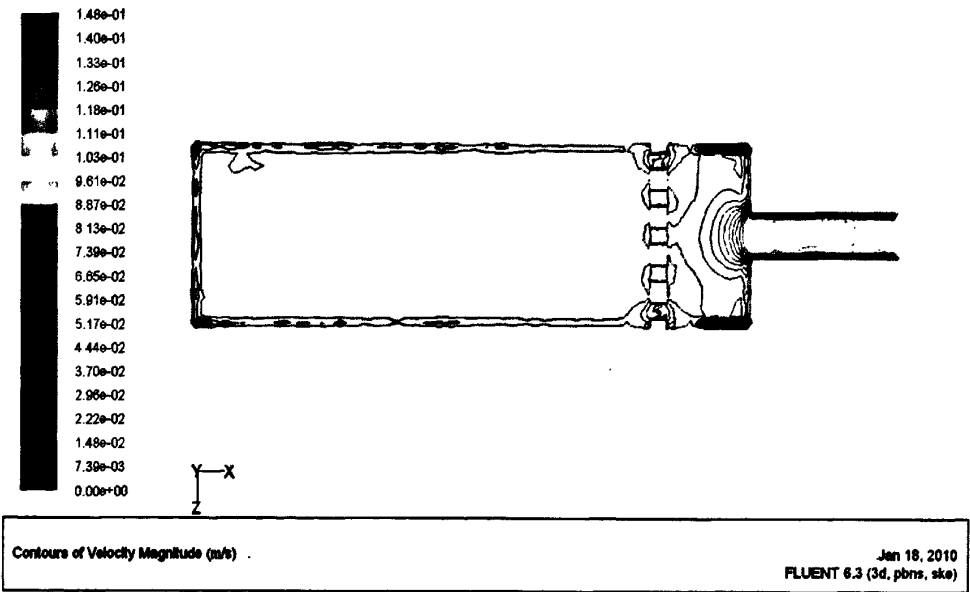


图 4.11 从侧面尾部下角位置流出时水平中心剖面上气体流速分布

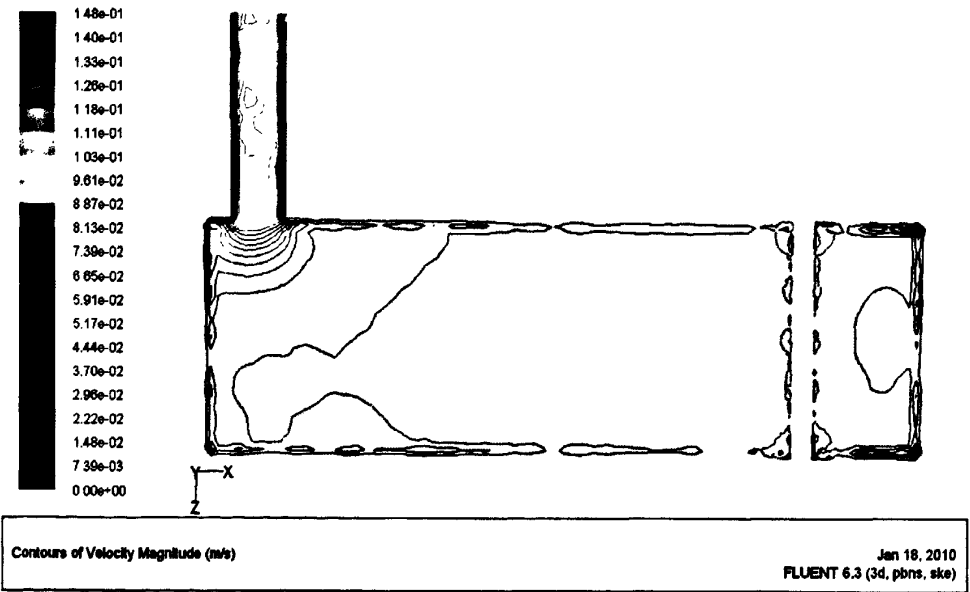


图 4.12 从侧面尾部下角位置流出时出口轴线所在水平剖面上气体流速分布

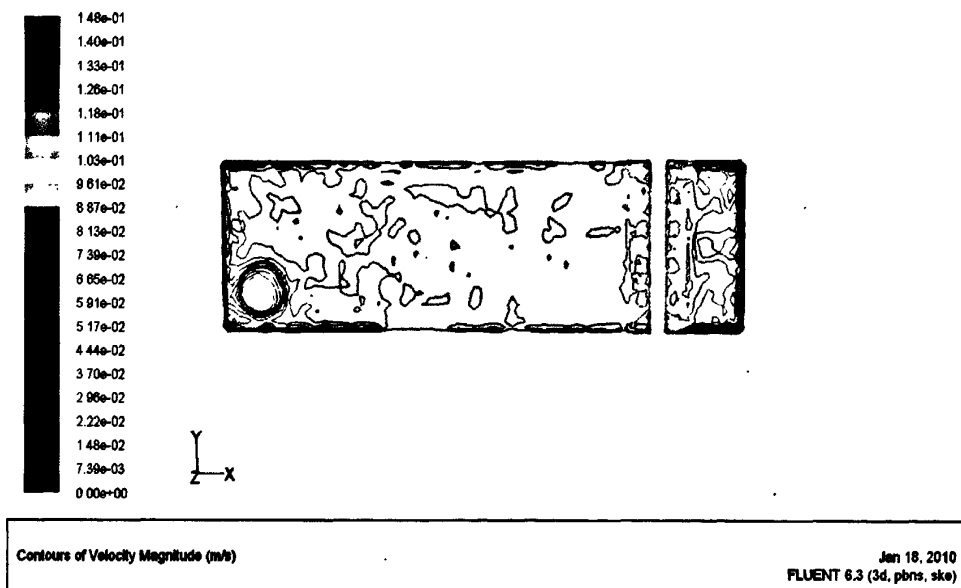


图 4.13 从侧面尾部下角位置流出时靠近出口垂直剖面上气体流速分布

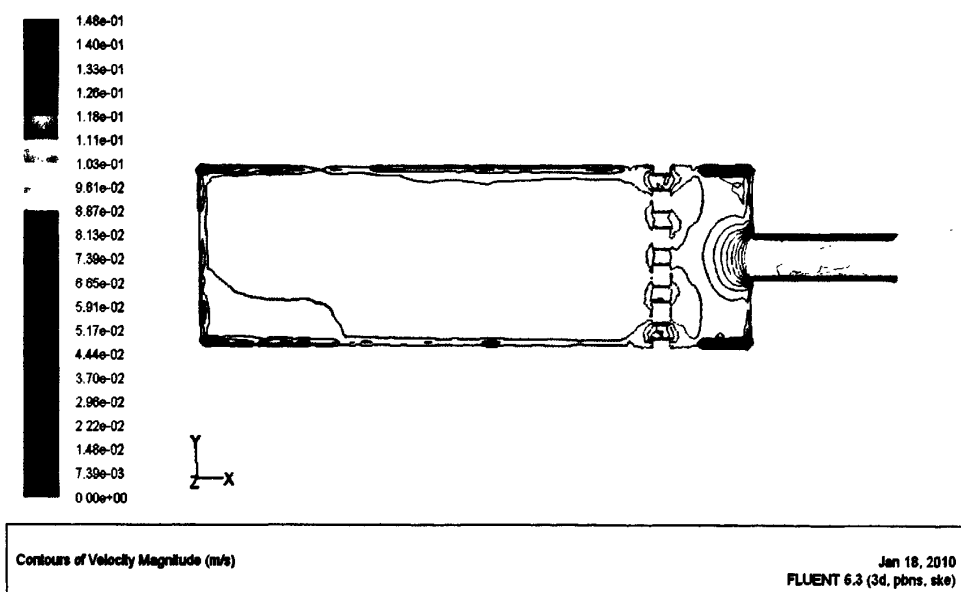


图 4.14 从侧面尾部中间位置流出时垂直中心剖面上气体流速分布

图 4.11 为反应器内部水平中心剖面上气体流速分布示意图，图 4.12 为出口 E 中心轴线所在的水平方向剖面上气体流速分布示意图，图 4.13 为靠近出口的垂直剖面上气体流速分布示意图，图 4.14 为反应器垂直中心剖面上气体流速分布示意图。

由上面四图得知，当出口在侧面尾部下角时，不但在靠近出口 E 的垂直壁面上存在紊流，而反应器内部放电的中心区域流场流速也产生了扰动，流场开始

变得不均匀,破坏了气体的稳定流动,这种情况对脉冲放电以及瞬态的光学测量都是不利的,即使考虑重力因素影响,流动状况也依然差于出口在反应器尾部侧面中间位置 D 时的流动状况。

4.4 增大气体流量时反应器内的气体流动状态

以上为低流速低流量情况下反应器内流动状态,此时反应器内气体流量为 4.16L/min (约 $0.25\text{m}^3/\text{h}$) 左右,适合本文实验设计内容的大多数工况条件。当通入 SO_2 和 NO 时,为了其流动的持续性和稳定性,需要反应器内气体保持一定的流速和流量,比前面设置的流动速度和流量要大,因此本节主要研究入口流动速度和气体流量增大时的情况。以下为各种流速条件下,反应器内水平中心剖面和垂直中心剖面上气体的流动状态示意图:

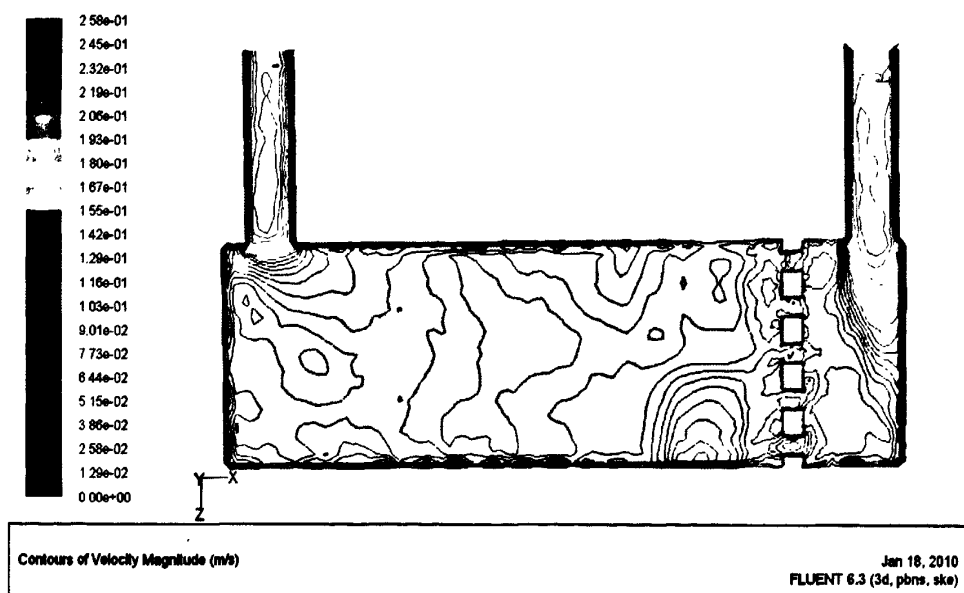


图 4.15 入口流速 0.2m/s 时水平中心剖面上气体流速分布

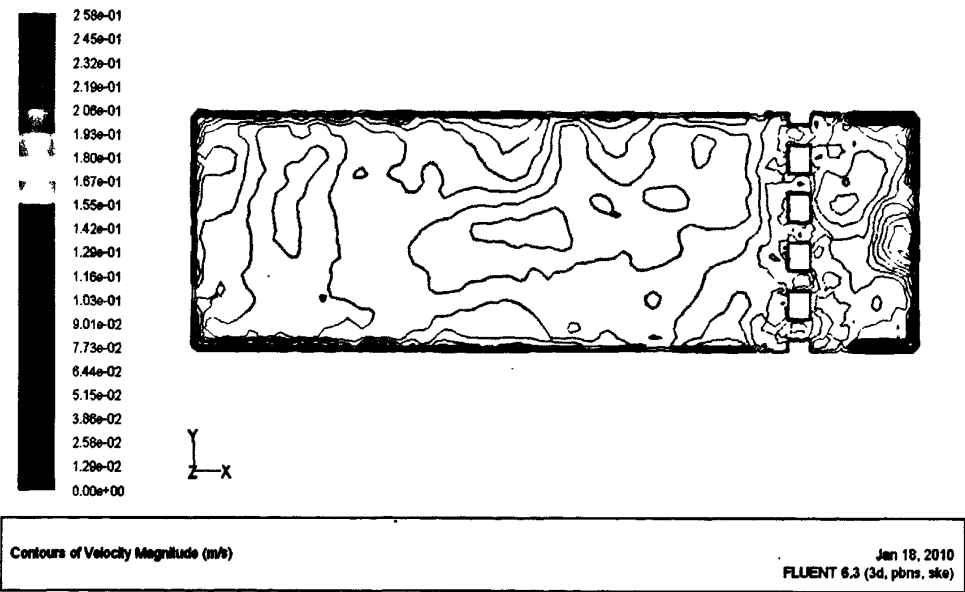


图 4.16 入口流速 0.2m/s 时垂直中心剖面上气体流速分布

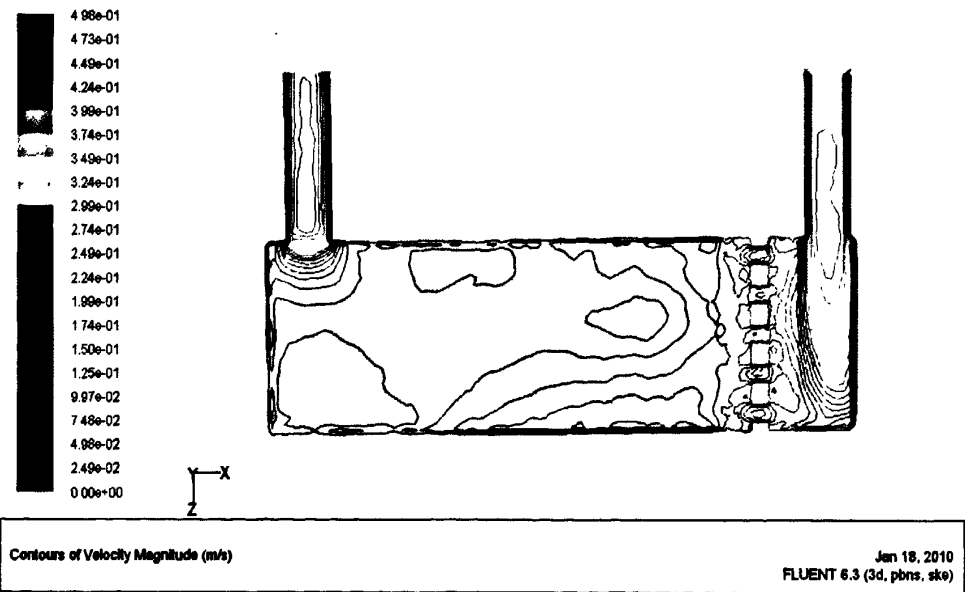


图 4.17 入口流速 0.4m/s 时水平中心剖面上气体流速分布

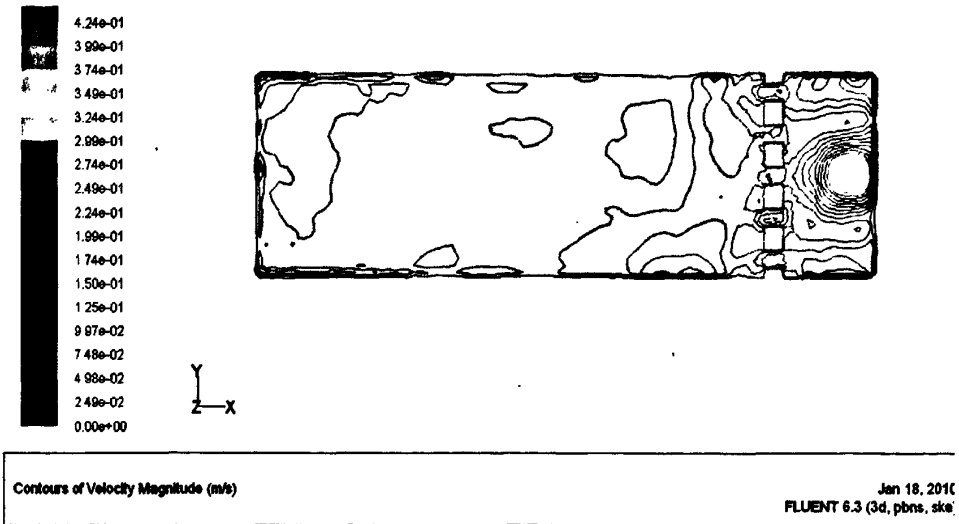


图 4.18 入口流速 0.4m/s 时垂直中心剖面上气体流速分布

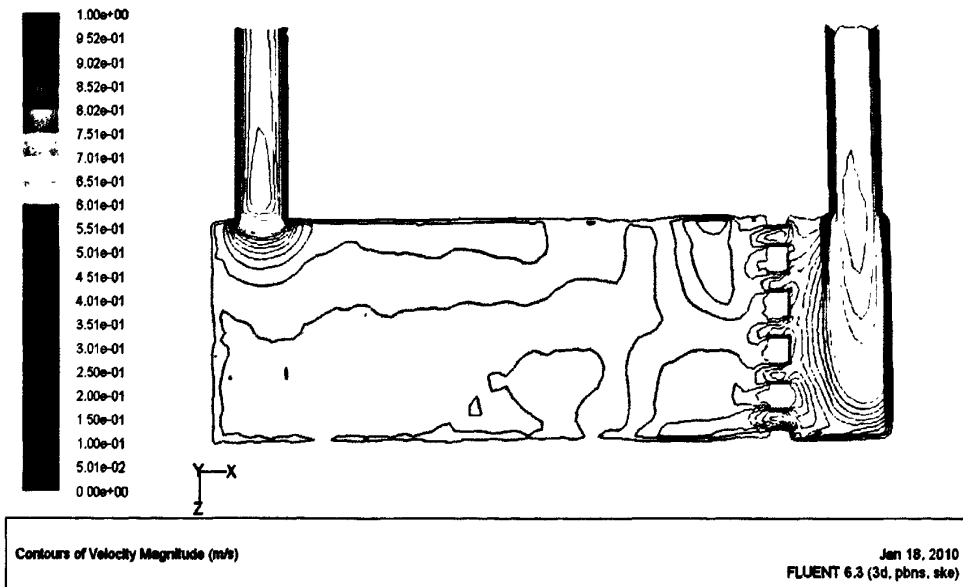


图 4.19 入口流速 0.8m/s 时水平中心剖面上气体流速分布

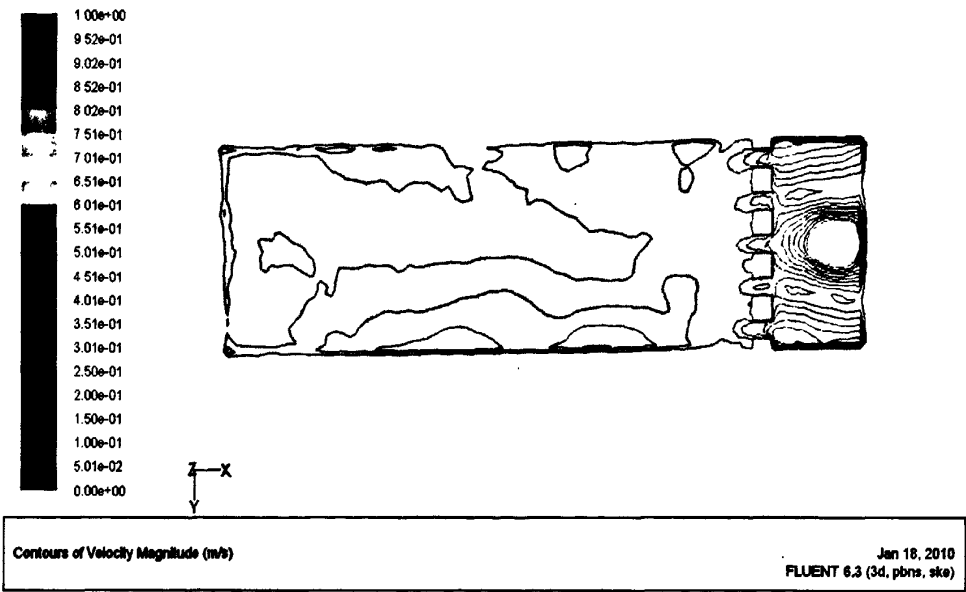


图 4.20 入口流速 0.8m/s 时垂直中心剖面上气体流速分布

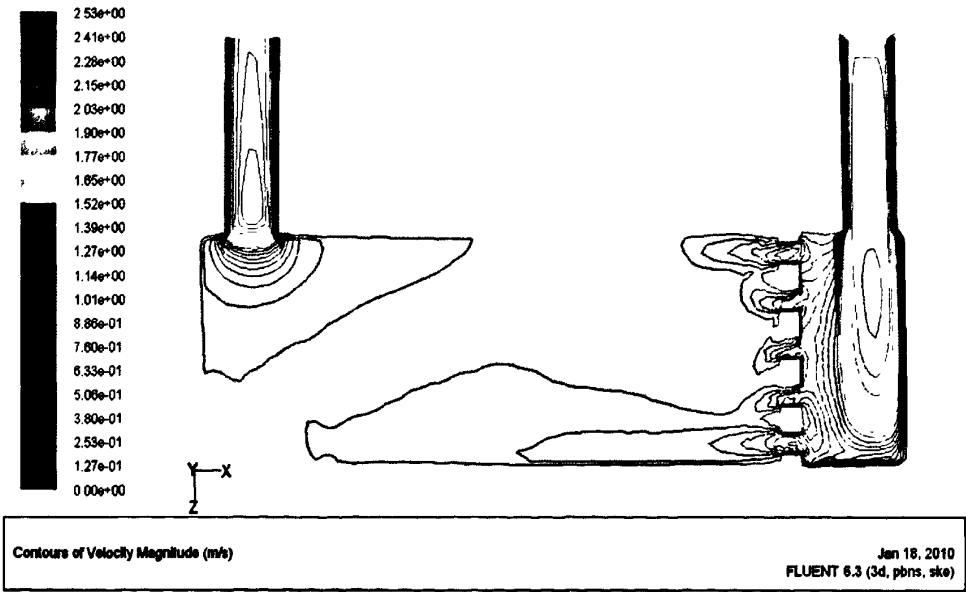
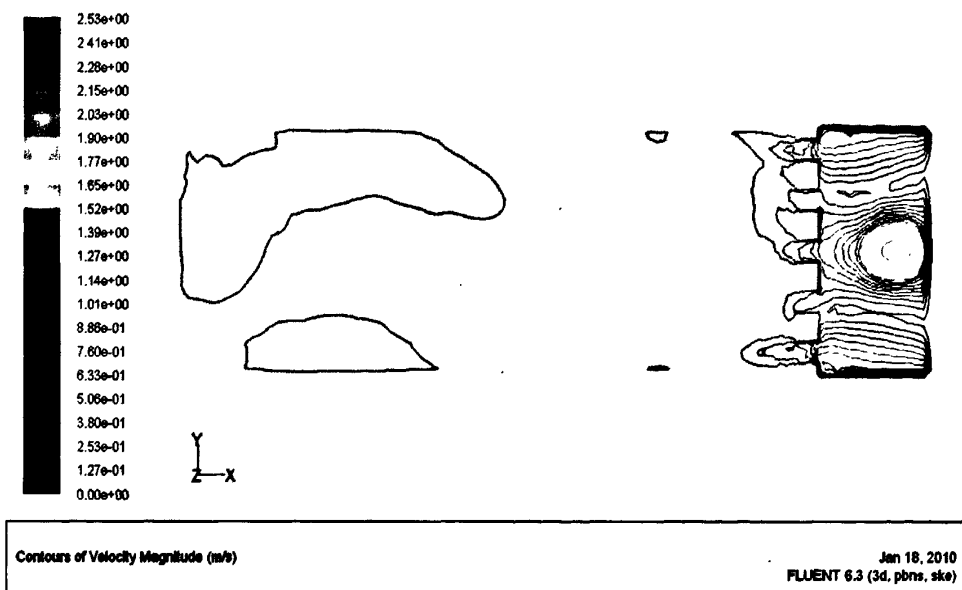


图 4.21 入口流速 2m/s 时水平中心剖面上气体流速分布



4.22 入口流速 2m/s 时垂直中心剖面上气体流速分布

图 4.15 至 4.22 分别为入口气体流速 0.2m/s、0.4m/s、0.8m/s、2m/s 时反应器内水平方向和垂直方向中心剖面上的速度分布等高线图，对应的气体流量分别为 $0.5\text{m}^3/\text{h}$ 、 $1\text{m}^3/\text{h}$ 、 $2\text{m}^3/\text{h}$ 、 $5\text{m}^3/\text{h}$ ，对应的气体在反应器放电区域内的停留时间分别为 20s、10s、5s 和 2s。

由上面的图可见当入口气体流速增大时，气体在水平和垂直中心剖面上的流动都出现了流速的大范围变化，但是变化的幅度不大，在反应器放电区域内仅仅是从 0.01m/s 的数量级上变动。反应器入口、出口以及布风板出口处的气体速度变化均随着气体流速的增大而剧烈增加。当入口气体流速增大到 2 m/s 时，反应器放电区域内流速变化反而几乎消失不见，流动状况比较稳定。

4.5 小结

本章通过对脉冲放电反应器内气体流动的模拟，探讨了反应器设计和流场优化的具体问题，从 PLIF 测量要求的角度出发，通过本章的模拟，可以得到优化后的反应器设计方案。

通过模拟得出的结论有：

1. 布风板的存在使得流场流动趋于均匀，有利于稳定流动的发展。
2. 气体从尾部侧面中间流出时，无论入口选在反应器前部端面的中心位置，

还是混合进气段侧面的中部位置，对反应器主要放电区域的影响都不大，反应器中间区域很少有气流速度的变化。

3. 即使考虑到重力影响，气流从反应器尾部侧面下角流出时，依然大大影响了反应器中部放电区域的流场分布，使放电中心区域出现了流速变化和流场扰动，不利于气体的稳定流动。

4. 综合上面的对比分析，加上对 PLIF 测量系统的设置要求，使气体从反应器前端混合进气段侧面中间位置进入反应器，从尾部侧面中间位置流出反应器，比较有利于气体的稳定流动，使反应器内放电和光学观测区域处于较好的测量状态。

5. 当气体流速增大时，反应器内部中心放电区域上气体流速的变化有所增强，但是变化的幅度不大，仅仅在反应器入口、出口和布风板后方气流扰动较大，气流速度变化较剧烈。

5 脉冲放电过程中 OH 自由基的发射光谱测量

本章主要介绍使用发射光谱测量系统对脉冲放电过程中 OH 自由基的测量研究。在一开始,针对 OH 自由基的存在特性和发射光谱的测量特点,选择了合适的测量方法与测量参数,之后在不同的气体背景下,通过对 OH 自由基的发射光谱谱线的研究,了解了脉冲放电电压、脉冲放电频率、背景气体湿度对 OH 自由基生成过程的影响,测量了 OH 自由基在放电区域内的浓度分布,并且研究了通入 SO_2 、NO 后,气体浓度变化对 OH 自由基的影响情况。

5.1 OH 自由基发射光谱法的测量原理与测量方法

我们知道,包括 OH 自由基内的各种粒子都存在不同的能量状态,处于基态的时候,粒子能量较低,运动速度和粒子温度也较低,处于高能态时粒子能量与粒子温度较高,粒子运动速度快。基态的粒子都可以在某些特定情况下被激发至高能态,如高压放电、激光照射等等。粒子跃迁到高能态后并不稳定,很容易自发或者与其它粒子发生撞击导致能量下降,从高能态衰变降低到低能态。粒子在从一定能级衰变到下一能级的同时将放射出与衰变能量相对应的光子。发射光谱测量方法就是通过对激发态的粒子衰变至低能态粒子时放射出的光子进行测量,来研究该粒子的数量和浓度状况的。

对于 OH 自由基来说,在高压脉冲放电区域内,放电产生的高能电子本身就可能与 OH 自由基发生碰撞,导致 OH 自由基由低能态跃迁到高能态,随后 OH 自由基自发衰变,从高能态衰变到低能态,发射出不同波长的光子。

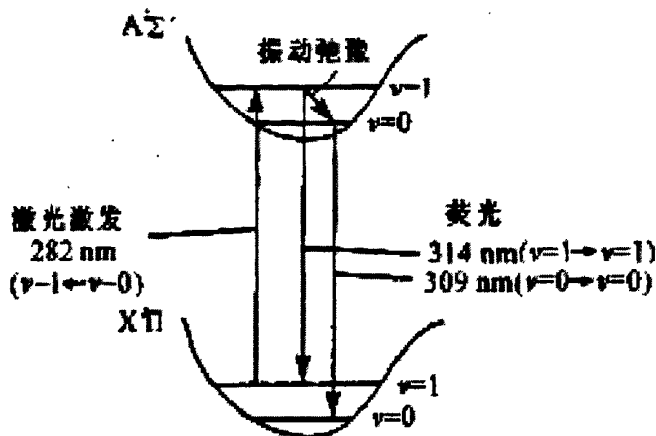


图 5.1 OH 自由基激发与衰变过程示意图

图 5.1 为 OH 自由基激发在几个不同能级之间激发与跃迁的示意图。OH 自由基从高能态衰变到低能态的几个主要跃迁过程为^[68]:



假设 OH 自由基从高能态跃迁到低能态时两个能级对应的能量分别为 E_1 、 E_2 ，则跃迁过程中发射的光子波长为：

$$\gamma = (E_2 - E_1) / h \quad (5-7)$$

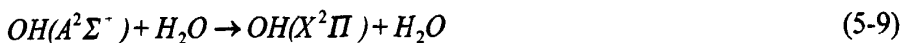
其中 h 为普朗克常数， $6.63 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$

以上几个跃迁过程分别对应的放射出的光子的波长为 306nm、309nm、314nm、282nm、248nm 和 298nm。

OH 自由基与环境中其它物质粒子碰撞同样将发生跃迁产生猝灭过程，在这样的猝灭过程中，OH 自由基衰变将不能产生光子。猝灭过程反应形式为^[54]:



其中通常主要的反应为^[69]:



OH 自由基发射出的光谱谱线主要集中在 309nm 和 314nm 处, 为别对应式 (5-2) 和 (5-3) 所代表的跃迁过程。但是由于在 316nm 波长附近存在 N_2 的第二正带跃迁^[67]:



此跃迁的光谱带对 314nm 处 OH 自由基的谱带产生了干扰和覆盖, 不利于精确的测量 OH 自由基的谱线强度, 因此, 我们在发射光谱测量 OH 自由基过程中选取了 $A^2\Sigma^+(\nu'=0) \rightarrow X^2\Pi(\nu''=0)$ 这一衰变过程所发射的 309nm 波长的光线作为测量对象。

绝大部分 OH 自由基激发态都在很短时间内通过非辐射碰撞而快速跃迁到基态, 猝灭很快, 猝灭时间为 ns 级, 而在污染物脱除过程中, 基态 OH 自由基的存在时间也只有几十 μs ^[70]。由于 OH 自由基快速猝灭的特点, 在标准大气环境下的光谱测量很难, 一般在低压、抽真空状态下测量, 或在气体环境中充入氩气等惰性气体, 以减少自由基和其他分子的碰撞几率, 从而减少 OH 自由基的猝灭, 延长其寿命。

实验主要采用单根放电电极, 以避免电极之间互相干扰, 影响测量结果和对实验规律的研究。设置光谱仪测量的积分时间为 1000ms, 以达到既在尽量稳定的湿度情况下完成测量, 又尽量保证实验精度的要求。

5.2 脉冲放电电压变化时 OH 自由基的发射光谱测量

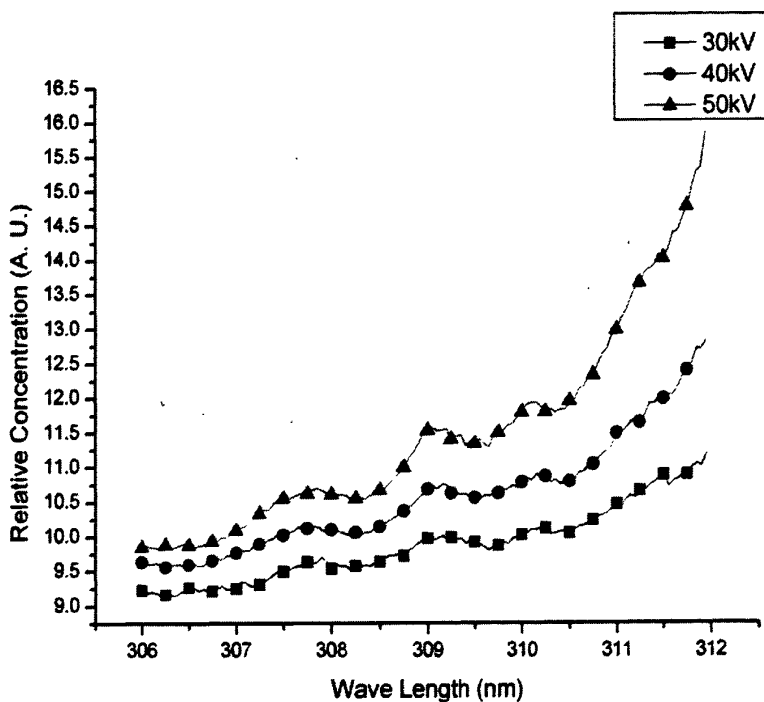


图 5.1 (a) 空气背景中不同放电电压下 OH 自由基的发射光谱谱线

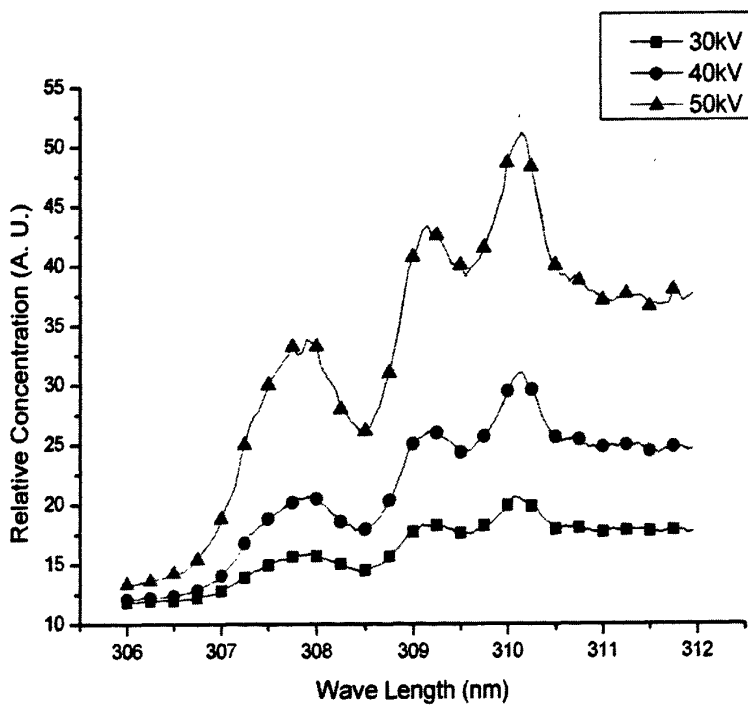


图 5.1 (b) 氮气背景中不同放电电压下 OH 自由基的发射光谱谱线

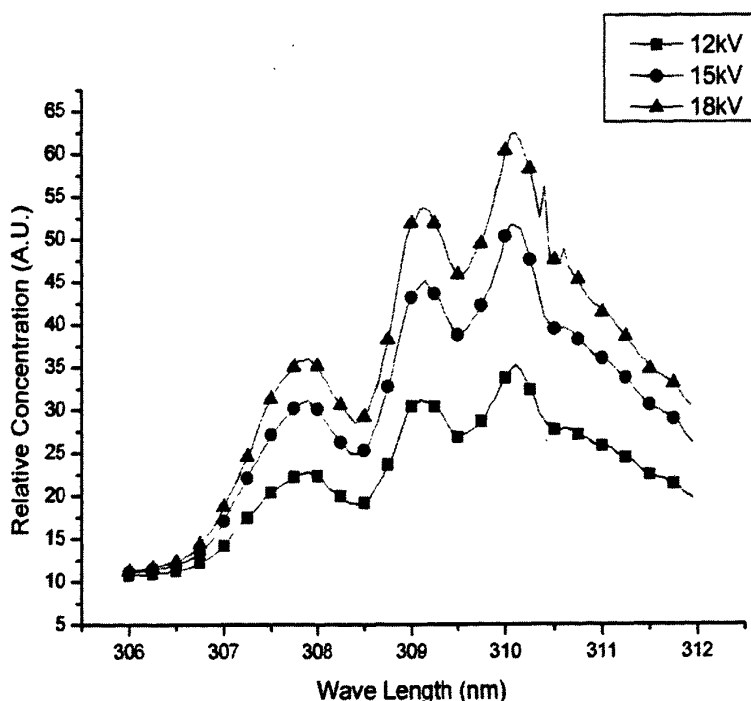


图 5.1 (c) 氩气背景中不同放电电压下 OH 自由基的发射光谱谱线

不同放电峰值电压下, 脉冲电晕放电 OH 自由基的 309nm 处发射光谱如图 5.1 所示。(a) 图显示了在空气背景中, 携带 H_2O 的气体流量 1.0L/min, 放电电压分别为 30kV、40kV 和 50kV 时 OH 自由基发射光谱的谱线情况; (b) 图显示的是氮气背景中, 携带 H_2O 的气体流量 1.0L/min, 放电电压分别为 30kV、40kV 和 50kV 时 OH 自由基发射光谱的谱线情况; (c) 图显示的是氩气背景中, 携带 H_2O 的气体流量 1.0L/min, 放电电压分别为 12kV、15kV 和 18kV 时 OH 自由基发射光谱的谱线情况。

由图 5.1 中可见, 无论是在空气、氮气还是在氩气中, OH 自由基生成的 309nm 处的发射光谱强度都随着放电峰值电压的增大而增大, 即 OH 自由基的生成量随放电峰值电压的增大而增大。这是由于放电峰值电压增大的同时, 也增大了放电区域的平均电场强度, 使电场中的平均电子能量增加, 从而产生更多的高能电子, 使更多的高能电子与水分子碰撞产生 OH 自由基。所以放电峰值电压增大, OH 自由基生成数量增大。

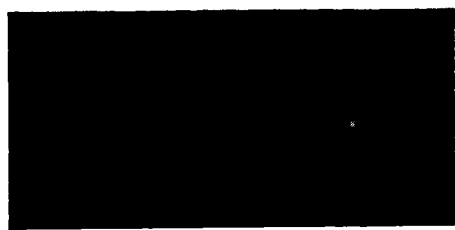


图 5.2 (a) 空气背景中 50kV 电压下反应器内放电现象



图 5.2 (b) 氮气背景中 50kV 电压下反应器内放电现象

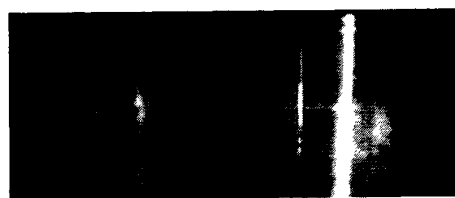


图 5.2 (c) 氢气背景中 30kV 电压下反应器内放电现象

图 5.2(a)、(b)、(c) 所示为加湿空气、氮气和氢气中不同峰值电压下放电时肉眼观察的现象。据实验观察, 加湿空气中放电时, 电压 30kV 条件下只有线电极尖端有朦胧的紫色电晕光团, 电压 40kV 条件下线电极上出现弱小而不明显的流光光点, 电压 50kV 条件下线电极上的流光光点变得明显可见。加湿氮气中放电时, 电压 30kV 条件下线电极上有少数流光光点出现, 光点周围有朦胧的辉光, 电压 40kV 条件下线电极上有明亮的光点出现, 周围淡淡的电晕辉光贯穿连接线电极和电极板, 电压 50kV 条件下有较多的极明亮的光点流动, 周围浓厚的电晕辉光充满线电极与放电极板之间。加湿氢气中放电时, 由 10kV 增加到 30kV, 先是线电极尖端出现朦胧的紫色电晕光团, 接着线电极上出现稀少且弱小的光点, 线电极尖端与电极板间出现偶尔的击穿火花, 继续增大电压, 线电极通体附着着一层稀薄的电晕, 线电极尖端与电极板间偶尔出现强烈的击穿火花, 最后线电极通体附着明显的电晕层, 线电极尖端与电极板间出现持续的击穿电流。

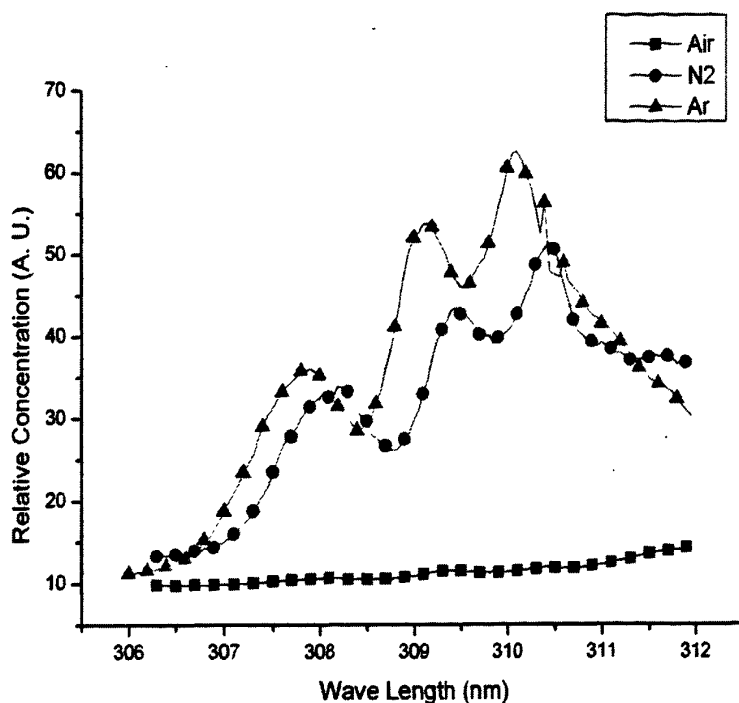


图 5.3 三种气体背景下 OH 发射光谱谱线对比

图 5.3 为空气背景下放电电压 50kV、氮气背景下放电电压 50kV 和氩气背景下放电电压 30kV 时 OH 自由基发射光谱谱线的对比。由此图结合图 5.2，可以更明确地发现，在氩气背景下放电以及生成 OH 的情况要好于氮气背景下放电及生成 OH 的情况，而两者又都大大优于空气背景下放电及生成 OH 的情况。

原因如下：

高能电子与水碰撞产生自由基的反应为：



高能电子和氧气反应可以生成单个氧原子和活性物质 $O(^1D)$ ， $O(^1D)$ 也可与水反应生成 OH 自由基：



空气中含有大量的氧气，氧气作为电负性气体，还可以通过与高能电子碰撞产生如下反应^[54]：





这里的 M 是第三体, 可以是 N_2 或 O_2 。

通过上面 (5-13)、(5-14)、(5-15) 的反应, O_2 大大减少了放电空间中的高能电子数量, 也就减少了高能电子与水分子反应产生 OH 自由基的几率, 即减少了反应 (5-12)、(5-14) 的发生几率, 而反应 (5-14) 生成 OH 自由基的数量相对于 O_2 使高能电子减少的数量而言, 是比较少的, 且由于 O_2 吸收电子生成负离子, 离子在电场中的迁移速率比电子小 2 个数量级, 迁移到达极板需要的时间比电子长得多, 导致电晕电流减少, 这都导致了 OH 自由基产量的减少^[70-72]。

在加湿氮气条件下, 缺少了氧气的影响, 则高能电子数量增多, 放电效果增强, OH 自由基的生成量也随之增大。在加湿氩气条件下, 由于氩气本身是惰性气体, 减少了与激发态的 $OH(A^2\Sigma^+)$ 的碰撞猝灭, 延长了其寿命, 使得更多的 $OH(A^2\Sigma^+)$ 通过跃迁放出光子, 被光谱仪捕捉到。同时, 氩气中电子存在几率提高, 高能电子数量增加, 电场中电晕电流增大, 放电得到增强, 这也都增加了 OH 自由基的生成量。

5.3 脉冲放电频率变化时 OH 自由基的发射光谱测量

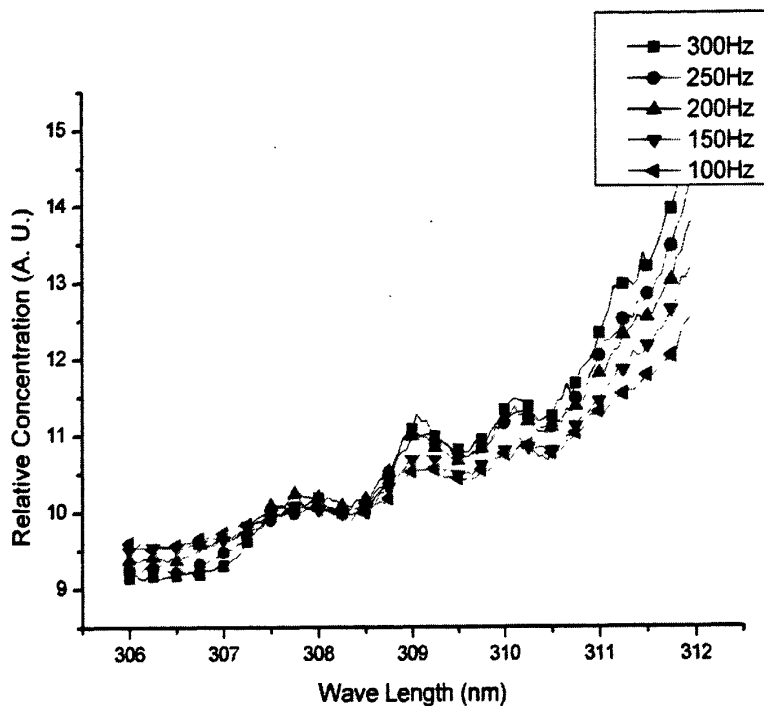


图 5.4 (a) 空气背景下脉冲放电频率变化时 OH 自由基的发射光谱谱线

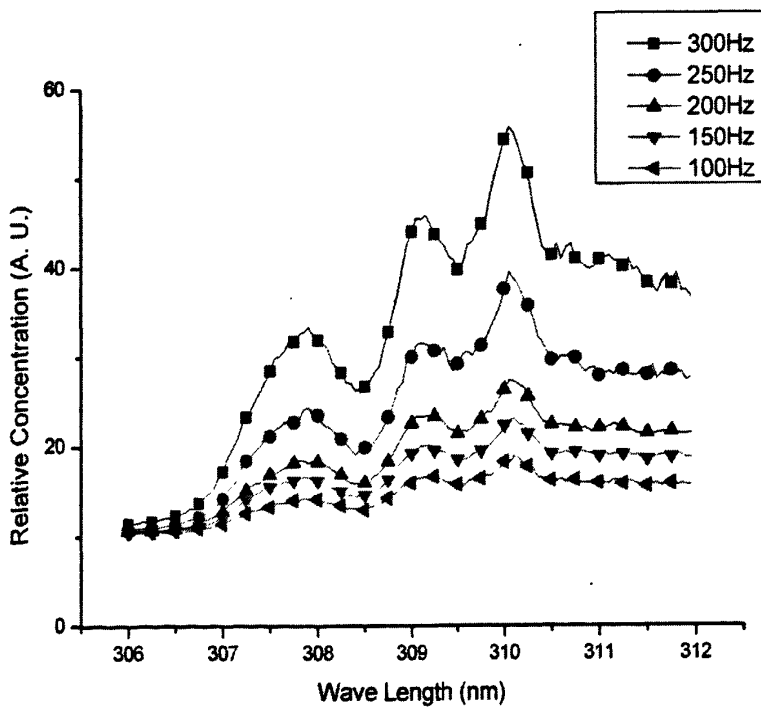


图 5.4 (b) 氮气背景下脉冲放电频率变化时 OH 自由基的发射光谱谱线

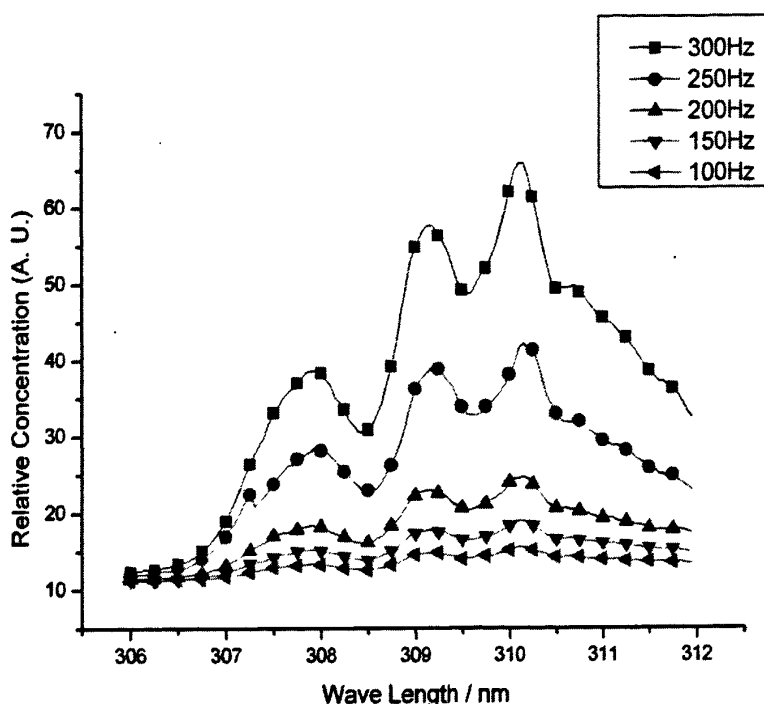


图 5.4 (c) 氩气背景下脉冲放电频率变化时 OH 自由基的发射光谱谱线

图 5.4 显示了不同背景气体条件下，脉冲放电频率变化时 OH 自由基发射光谱的谱图。(a) 为空气背景，(b) 为氮气背景，(c) 为氩气背景。空气和氮气中放电时采用 50kV 的峰值放电电压，氩气中为 30kV。由图可知，随着电源放电频率的增加，309nm 处 OH 自由基的光谱谱线强度增大，即产生的自由基逐渐增多。原因与增加放电峰值电压的道理相似，提高了放电频率，也就增加了电场单位时间内放电次数，即增加了单位时间内放电区域内的放电能量，使更多的能量用于增加平均电子能量，这样平均电子能量增加，高能电子数量增大，提高了 OH 自由基的生成概率，使得发射光谱观测到的 OH 自由基数目增加。所以增大放电频率，可以增大 OH 自由基生成数量。

5.4 气体湿度变化时 OH 自由基发射光谱测量

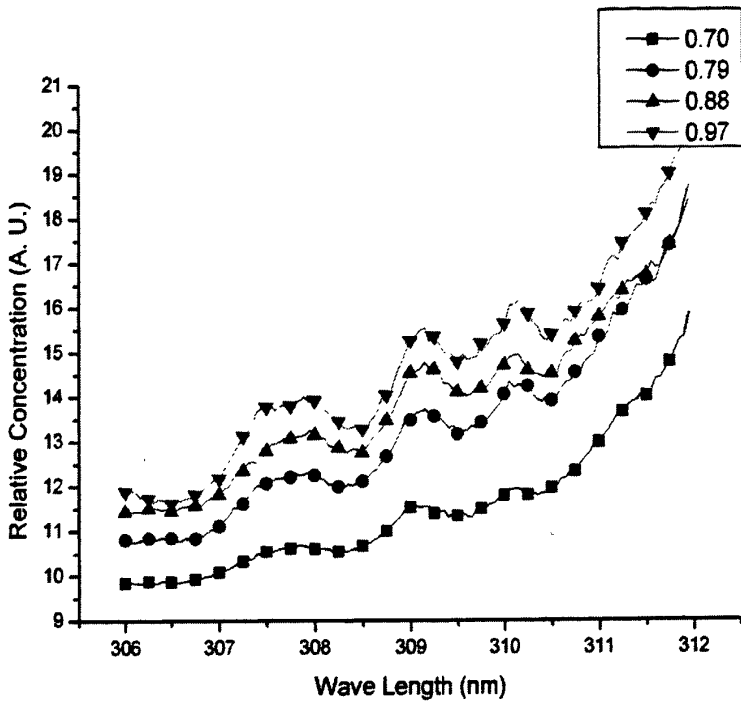


图 5.5 (a) 空气背景中气体湿度变化时 OH 自由基发射光谱谱线

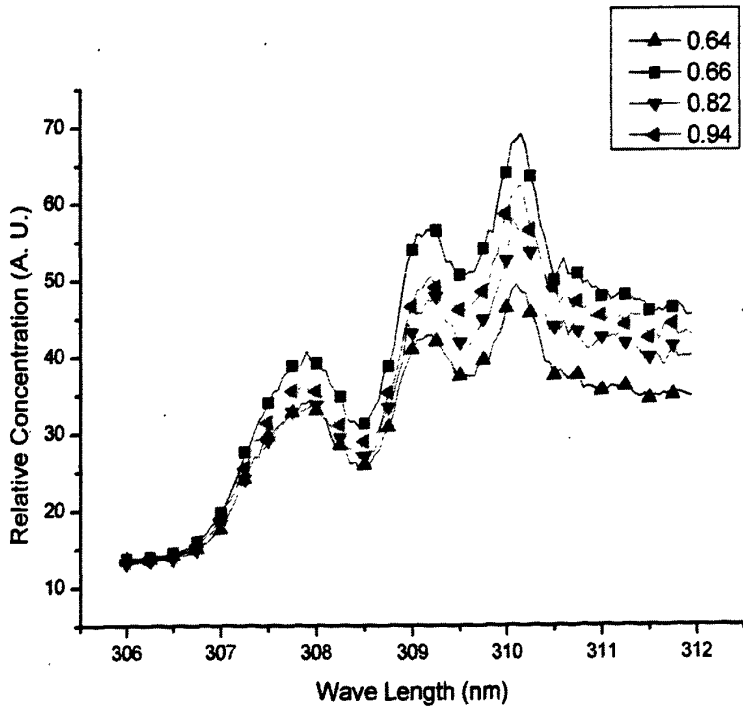


图 5.5 (b) 氮气背景中气体湿度变化时 OH 自由基发射光谱谱线

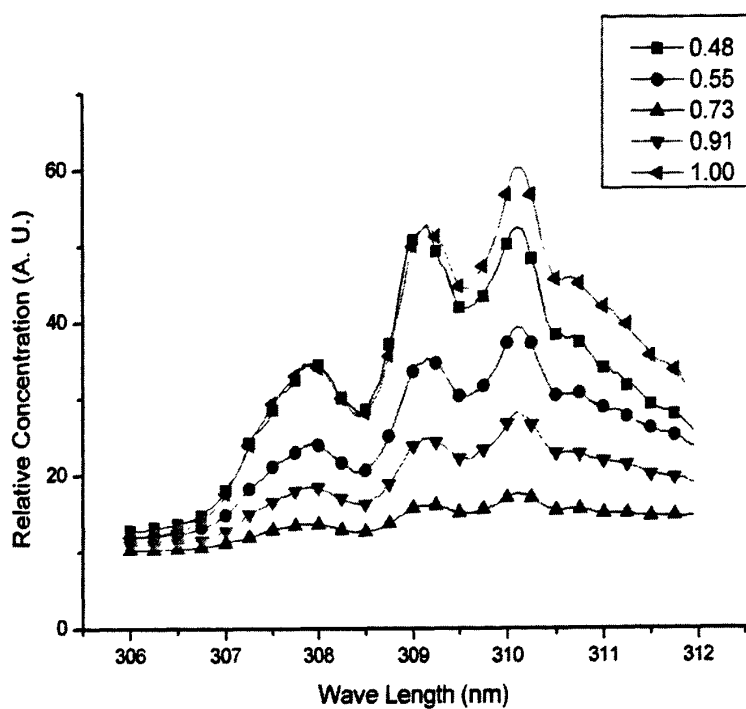


图 5.5 (c) 氩气背景中气体湿度变化时 OH 自由基发射光谱谱线

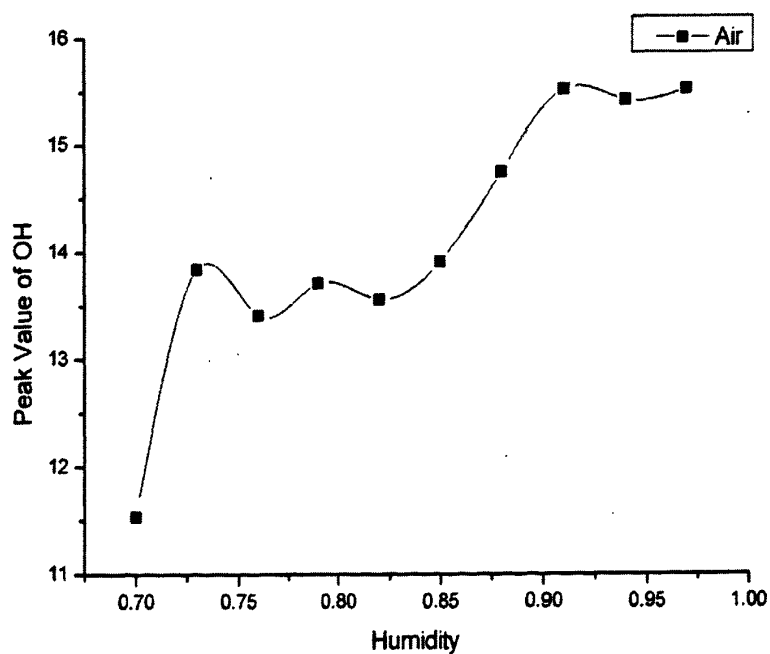


图 5.6 (a) 空气背景中气体湿度变化时 OH 自由基峰值变化规律

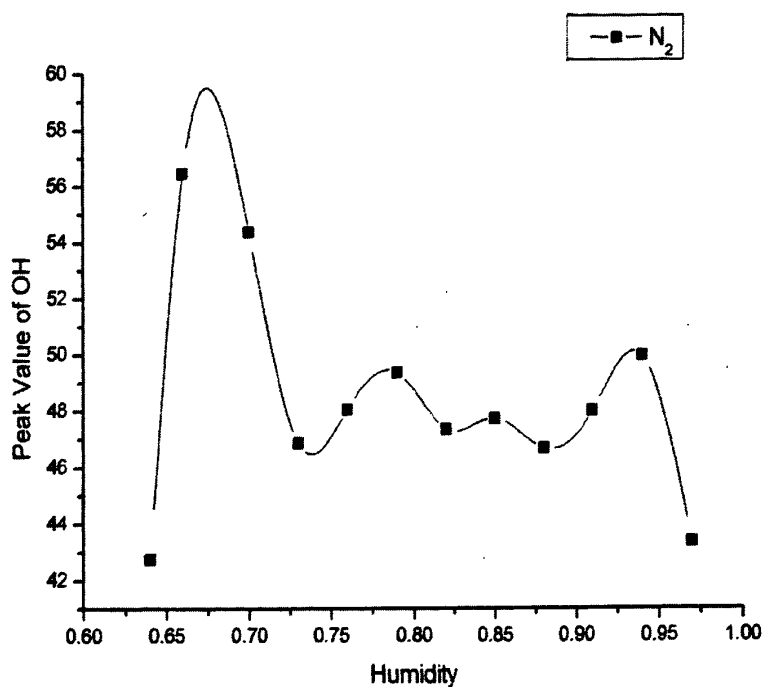


图 5.6 (b) 氮气背景中气体湿度变化时 OH 自由基峰值变化规律

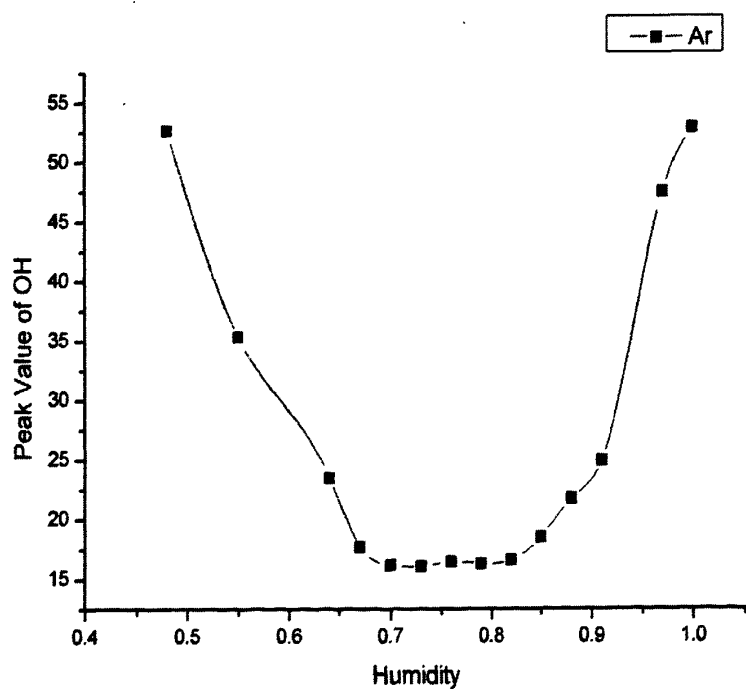


图 5.6 (c) 氩气背景中气体湿度变化时 OH 自由基峰值变化规律

图 5.5 为不同相对湿度条件下 OH 自由基发射光谱谱线，图 (a)、(b)、(c) 分别对应加湿的空气、氮气和氩气条件。图 5.6 显示了不同湿度条件下 OH 自由

基 309nm 处发射光谱谱线相对强度峰值的变化规律, (a) 为空气, (b) 为氮气, (c) 为氩气。空气和氮气中放电时采用 50kV 的峰值放电电压, 氩气中为 30kV。

由光谱谱线和 OH 自由基峰值随载气湿度的变化规律可知: 在空气中, 总体来说 OH 自由基的生成量随着气体湿度的增加而增加。主要原因是有如前面反应式 (5-12), H_2O 含量的增加可以增大其与高能电子的碰撞几率, 从而增大 OH 生成量, 这是 H_2O 对于 OH 自由基生产过程的正面影响。

在氮气中, OH 自由基的生成量先是随着气体湿度的增加而增加, 但是当气体湿度达到某一临界点后 (相对湿度约 66% 时), OH 自由基生成量反而减少, 尽管减少到一定程度 (相对湿度约 73% 时), 湿度再增加, OH 自由基的生成量呈波动平衡态, 但是随着湿度持续增加, OH 自由基生成量最终仍呈减少的趋势。主要原因是 H_2O 含量增大导致了其与 OH 自由基碰撞几率的增大, 增加了 OH 自由基的猝灭, 另外 H_2O 也是电负性气体, H_2O 分子可以吸收电场中的电子, 减少了电场中普通电子被加速为高能电子的几率, 并且减少了电晕电流, 导致电场放电效率降低, OH 自由基与高能电子碰撞的几率减少, 于是 OH 自由基产量减少, 这是 OH 自由基的产生过程受到的负面效果。而前面说的 OH 自由基生成量减少, 就是湿度的负面影响超过了正面影响。

在氩气中, 相对湿度在 67% 以下时, 随着相对湿度的增大, OH 自由基的产量逐渐减少, 在相对湿度 70%~80% 之间时, OH 自由基的生成量处于一个平稳状态, 而相对湿度超过 80% 后, 随着相对湿度的增大, OH 自由基的产量又将随之上升, 其变化规律的曲线呈“U”字型。

氩气与空气和氮气中 OH 自由基生成量随相对湿度的变化规律有所差别的主要原因可能主要在于三种气体的各自性质不同。空气中放电对 OH 自由基来说背景条件较差, 因此, 增加湿度时 H_2O 负面效果相对空气中的氧气的影响来说并不明显, 故 H_2O 增大时 OH 自由基生成量增大; 氮气中放电条件较空气中要好, 减少了氧气的负面影响, OH 生成过程主要受氮气湿度的影响。在湿度正面和负面影响的综合作用下, 呈现先增加后减少的趋势。而 Ar 作为惰性气体, 性质较为特殊, 自由基产量随湿度变化而呈“U”字型分布, 可能是因为 Ar 中放电条件大大优于空气和氮气, 湿度较低时, 气体中的绝大部分 H_2O 已经被碰撞解离为 OH 自由基, 在此基础上湿度稍微升高一点, 负面效应就开始产生, OH 自

由基产量下降。但是随着 H_2O 浓度增大到一定程度, OH 自由基又开始上升, 可能是因为其惰性气体的特殊性质对放电效应产生了影响, 导致放电效果增强。

5.5 不同背景气体下 OH 自由基的分布特性

表 5.1 不同空间尺度上 OH 自由基 309nm 处发射光谱谱线峰值

坐标尺度/mm	Air		N_2		Ar	
	纵向	横向	纵向	横向	纵向	横向
-10	\	\	\	\	15.59	14.86
-8	\	\	15.55	16.61	17.71	16.05
-6	7.51	7.86	18.50	19.75	19.67	20.48
-4	7.78	8.25	26.23	23.18	28.05	23.52
-2	8.57	9.29	51.18	31.07	37.44	36.77
0	10.82	10.82	57.30	57.30	45.12	45.12
2	9.2	8.98	32.37	45.84	39.64	34.28
4	7.87	8.34	21.22	23.72	26.58	24.22
6	7.61	7.85	16.31	18.03	19.78	19.82
8	\	\	14.55	14.57	15.98	17.19
10	\	\	\	\	13.99	15.50

上面的表 5.1 为空气、氮气和氩气背景下, OH 自由基 309nm 处发射光谱谱线峰值的记录, 其中空气中放电电压为 50kV, 氮气中同样为 50kV, 氩气中为 30kV, 放电频率皆为 300Hz。本实验在以线电极为中心的十字形上取点, 第一列的坐标尺度指光谱检测装置的透镜中心距线电极的距离。下面图 5.7 所示为以线电极为中心的纵向和横向上 309nm 处 OH 自由基发射光谱谱线峰值的分布情况。

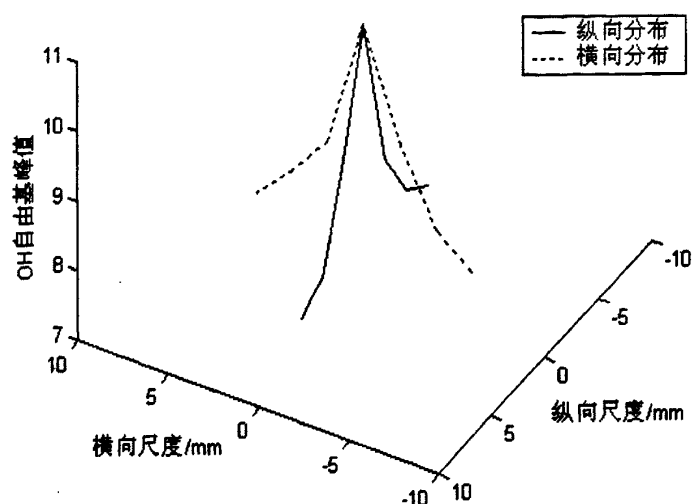


图 5.7 (a) 空气中 OH 自由基空间分布特性

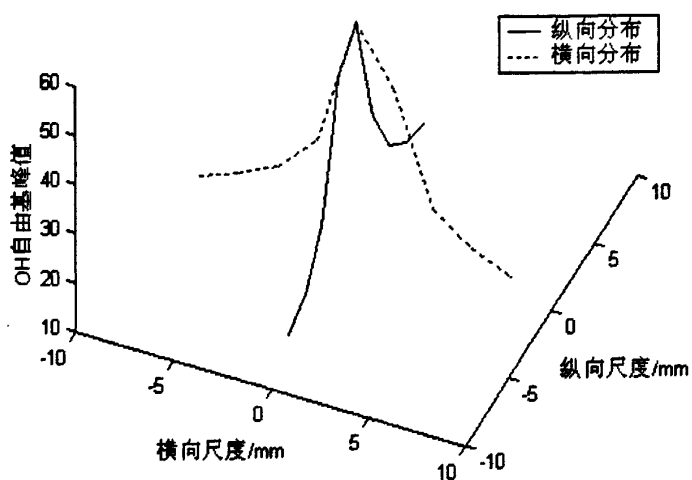


图 5.7 (b) 氮气中 OH 自由基空间分布特性

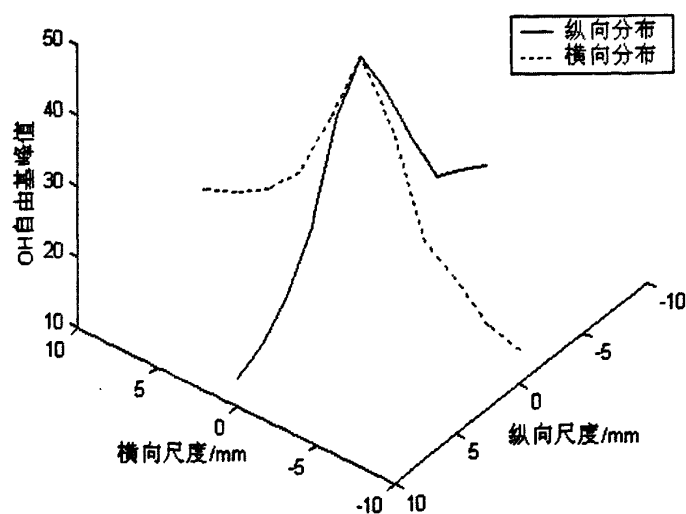


图 5.7 (c) 氢气中 OH 自由基空间分布特性

由图可见,在三种放电环境下,在距离线电极最近处,OH 自由基产生量最大,随着透镜中心与线电极距离的增大,OH 自由基生成量逐渐减少,空气中此距离为 6mm,氮气中此距离为 8mm,氩气中此距离为 10mm 时,OH 自由基用发射光谱法已基本检测不到,剩下的大多为背景噪声。主要原因是,针板式的电晕放电里,主要的放电电离过程都集中于线电极附近的电晕层^[69],距离线电极越近,高能电子存在几率越大,则生成 OH 自由基的数量越多;距离线电极越远,电离得到的高能电子越少,所以生成的 OH 自由基产量也就越少,其三维图形呈山丘形分布。

同时,由表 5.1 和图 5.7 可以看出,OH 自由基在横向上的浓度分布略强于纵向上的 OH 自由基浓度分布,这与反应器电极结构和反应器内气体的流动状态有关。从反应器的放电结构上来说,线电极为阳极,板电极为阴极,这就决定了线电极本身周围电子分布较多,板电极本身周围电子分布较少,从而使得电子在横向上分布较宽广一点,而纵向上由于板电极电极特性的缘故,高能电子不愿意向板电极方向移动,高能电子分布较少,从而使得 OH 自由基在线电极周围的分布呈略微的椭圆形,水平方向上分布稍广,垂直方向上分布稍窄。由此部分实验的结果也证明了,对于脉冲电晕放电产生 OH 自由基来说,在加湿氩气中的效果强于加湿的氮气,而加湿氮气中放电效果又强于加湿的空气。

另据观测,在本实验放电过程中,距离线电极 5cm 范围内,石英玻璃制成的观测窗口洁净无水气,而 5cm 以外的石英玻璃上都蒙有一层稀薄的水气,说明 5cm 以内范围的 H_2O 大多被高能电子撞击而参与了反应,5cm 以外的 H_2O 则较少地参与反应。此现象证明本实验中放电影响区域约为距线电极 5cm 区域内。

5.6 通入 SO_2 时放电区域的发射光谱测量

为了与课题组实际研究应用相联系,本节实验采用了空气做实验背景,通入 SO_2 观察 OH 自由基的生成以及放电反应区域内发射光谱谱线情况,空气由鼓风机通过转子流量计控制流量后进入反应器,使用部分 N_2 携带 H_2O 由质量流量计控制流量, SO_2 同样由质量流量计控制流量,混合后进入气路通入反应器。反应器使用 3 根线电极同时放电。空气条件下 OH 自由基的生成和存在环境较恶劣,通入污染气体后更难观测到激发态自由基衰变放射的光子,此部分实验主要用来

观察在这样的情况下放电区域内发射光谱谱线的变化情况。为尽量多的加快污染物脱除速度,提高自由基产生的效率,使得自由基可以有更大的几率存在,实验采用三根放电电极同时放电。

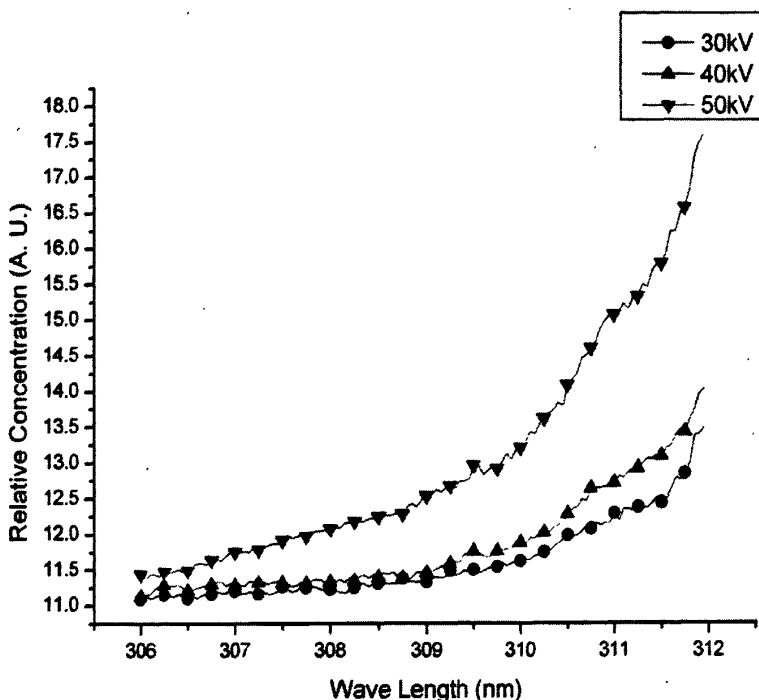


图 5.8 放电电压变化时 SO_2 存在的情况下发射光谱谱图

图 5.8 是停留时间约 10s, 气体湿度约 52%, 温度 14°C , SO_2 浓度 68ppm, 放电频率 300Hz, 放电峰值电压变化时线电极周围光线的发射光谱谱线。可见 30kV 和 40kV 放电电压下 OH 自由基 309nm 波长的谱线处基本没有波峰出现, 在 50kV 放电电压时, 也仅仅在 309nm 处存在了一个非常弱难以观察到的波峰。此时存在的自由基物质非常少, 绝大多数 OH 自由基都与 SO_2 进行反应或激发态的 OH 自由基还未跃迁发射光子就已经被其他分子碰撞猝灭, 而电场中此时的高能电子也已经数量非常少。在 30kV、40kV、50kV 条件下, SO_2 的浓度从 68ppm 分别降低到 50ppm、32ppm 和 0ppm。

由氧化自由基 OH、O 和 O_3 等物质和 SO_2 的反应机理可知, 30kV 和 40kV 放电条件下, 还有很多 SO_2 尚未脱除, 自由基迅速将与 SO_2 反应, 很难存在, 而在 50kV 条件下, SO_2 已经被完全脱除, 因而电场有剩余的放电能量继续产生高能电子以解离出 OH 自由基并激发 OH 自由基或其它物质, 这些被激发的高能态物质将可能产生跃迁并发射光子, 由于此时已经没有污染物分子, 所以高能态物

质猝灭的几率也减少了，这也解释了为什么 50kV 条件下光谱谱线大大强于前面两种谱线。另外 SO_2 在 270nm~420nm 范围内都有发射光谱谱线放出^[73]，因此上面的谱线代表的光线强度内，可能同样有部分 SO_2 自发辐射光线的干扰。

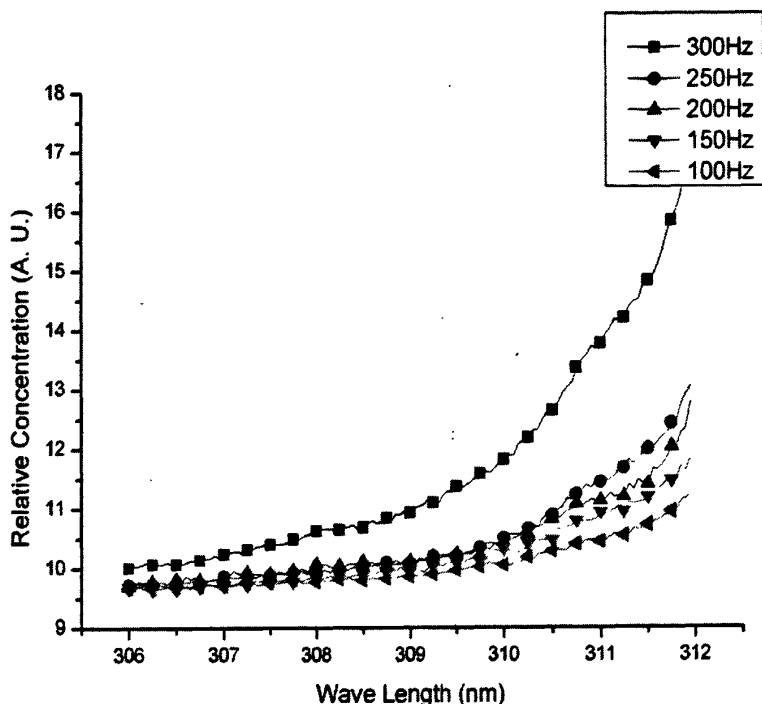


图 5.9 通入 SO_2 放电频率变化时线电极处发射光谱谱线

图 5.9 所示为 SO_2 浓度 68ppm，放电频率变化时线电极处观察到的发射光谱谱线。放电峰值电压皆为 50kV。可见放电频率越高，发射光谱强度越高，因为放电频率的升高必然导致电场中高能电子数量增加，产生的高能态活性物质增加，污染物减少，电场中有多余能量继续产生高能电子激发物质发射光子，而被激发的高能态物质猝灭的几率也有所降低。300Hz 下 SO_2 还可以被完全脱除，当放电频率下降到 250Hz 时， SO_2 已经无法被完全脱除，只能被脱除到 16ppm 浓度。

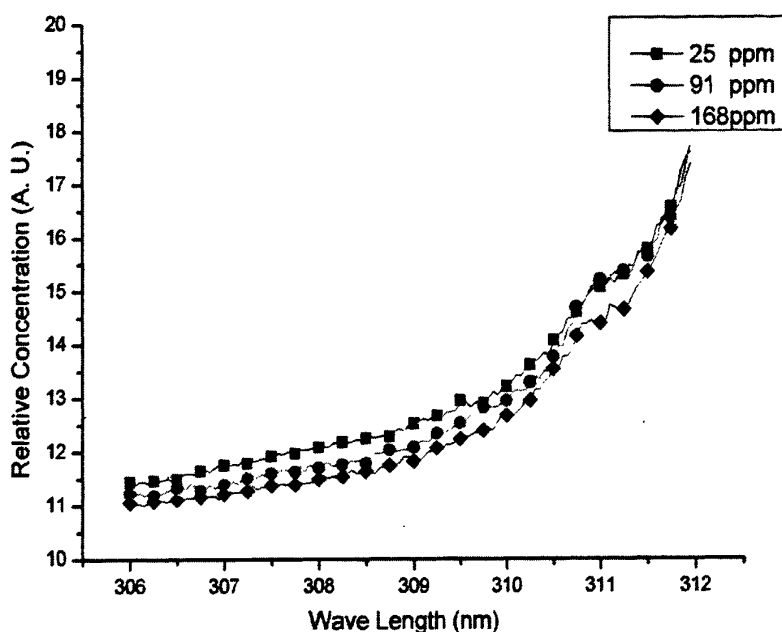


图 5.10 SO_2 浓度变化时线电极附近发射光谱谱线

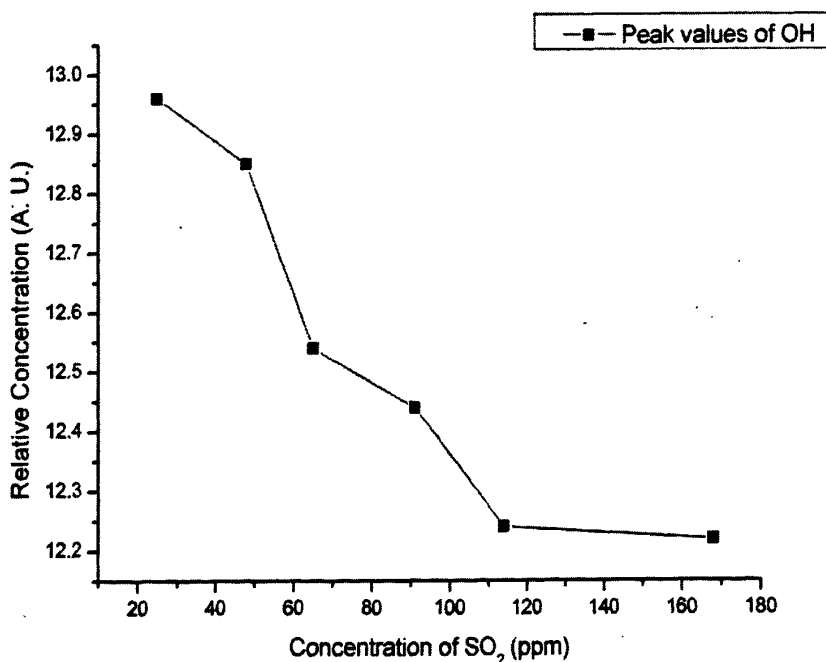


图 5.11 SO_2 浓度变化时发射光谱谱线 309nm 处 OH 自由基相对浓度峰值的变化

上面图 5.9 和 5.10 分别为 SO_2 浓度变化时线电极处观察到的发射光谱谱线和 309nm 处 OH 自由基相对浓度的峰值变化规律, 此时 SO_2 浓度由 25ppm 变化到

168ppm, 放电电压 50kV, 频率 300Hz。当 SO_2 浓度增加到 105ppm 时, 放电效应已经难以脱除所有的 SO_2 ; SO_2 初始浓度 168ppm 时, 放电过程仅能将 SO_2 脱除至 50ppm。

由图可见 SO_2 增多时, 309nm 处发射光谱相对浓度还是有一定的变化规律, SO_2 越多, 存在的 OH 自由基越少, 当然, 其相对值差别非常小。之所以 SO_2 增多时整体光线强度减弱, 可能是因为 SO_2 的存在减少了整个放电区域内高能电子的存在数量, 导致激发态物质减少, 放射出的光子数目减少。

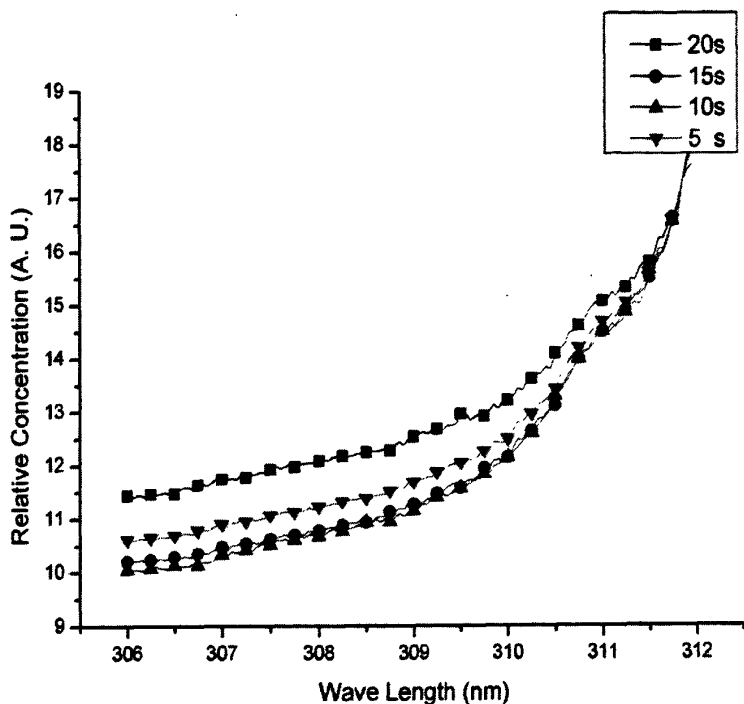


图 5.12 SO_2 停留时间变化时线电极处观测到的发射光谱谱线

图 5.12 为 SO_2 浓度 68ppm, 放电电压 50kV, 放电频率 300Hz, 气体停留时间变化时线电极处观察到的发射光谱谱线。停留时间 20s 和 15s 时, SO_2 可以被完全脱除, 停留时间为 10s 和 5s 时, SO_2 无法完全脱除, 残余 SO_2 浓度为 25ppm 和 18ppm。由于停留时间增大时电场的平均放电强度增大, 电场中有足够的能量在脱除 SO_2 之后继续产生高能电子激发自由基物质后产生跃迁发射光子, 高能态物质猝灭几率降低, 所以停留时间增大时观测到的发射光谱谱线强度增大。

5.7 通入 NO 时放电区域的发射光谱测量

本节实验同通入 SO_2 的实验一样, 采用了空气做实验背景, 通入 NO 观察 OH 自由基的生成以及放电反应区域内发射光谱谱线情况, 空气由鼓风机通过转子流量计控制流量后进入反应器, 使用部分 N_2 携带 H_2O 由质量流量计控制流量, NO 也由质量流量计控制流量, 混合后进入气路通入反应器。同通入 SO_2 时的情况一样, 反应器使用三根线电极同时放电。

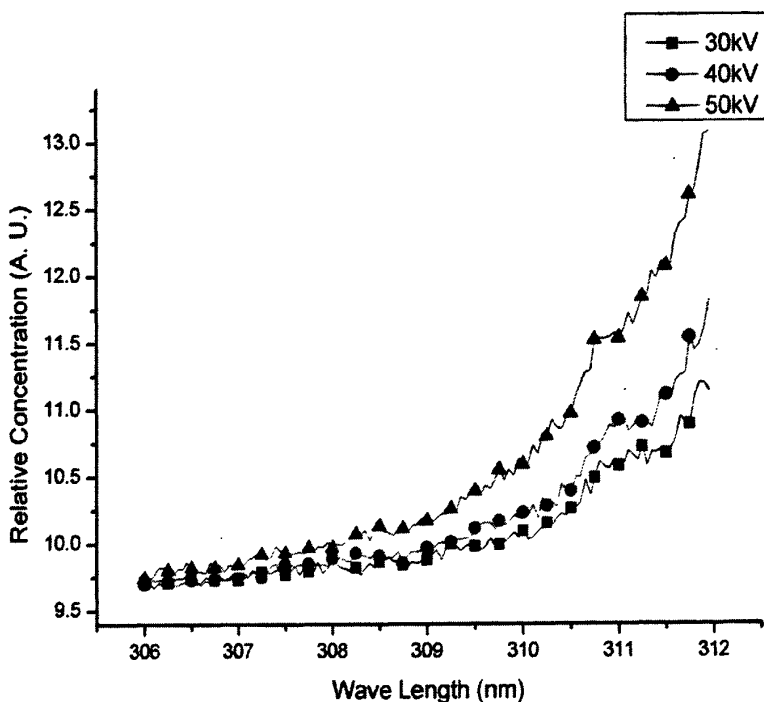


图 5.13 通入 NO 后放电峰值电压变化时线电极处发射光谱谱线变化

图 5.13 为 NO 浓度 70ppm, 脉冲频率 300Hz, 放电电压变化时, 线电极处发射光谱谱线变化, 停留时间约 10s。放电电压 30kV、40kV 和 50kV 时, NO 参与浓度分别为 60ppm、48ppm 和 33ppm。此时电场区域内高能电子主要用来产生自由基并脱除污染物分子, 或者直接被其他分子碰撞猝灭, 用来激发 OH 自由基产生跃迁放射光子的高能电子数量减少, 而 OH 自由基本身存在时间也大大减少, 在反应空间内很快与 NO 反应后消失, 即使有少量 OH 自由基被激发, 也很快被其它分子碰撞猝灭, 无法跃迁发射光子。

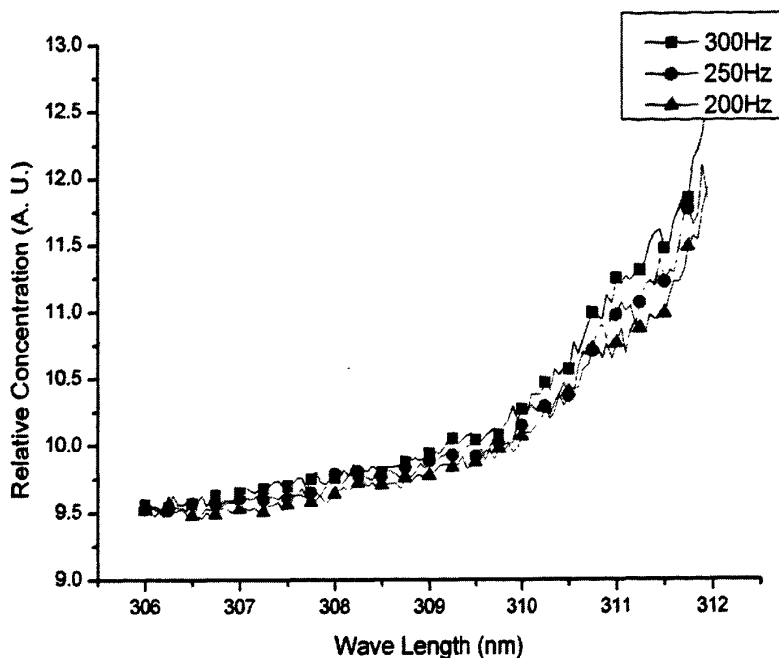


图 5.14 通入 NO 时放电频率变化对线电极处发射光谱谱线的影响

图 5.14 所示为 NO 浓度 48ppm, 放电电压 50kV 时在线电极附近观测到的发射光谱谱线, 放电电压皆为 50kV。300Hz 的情况下 NO 浓度依然还有 21ppm。可见通入 NO 之后, 污染物很难被彻底清除, 因此放电区域内的高能电子和活性自由基就更难存在, 而 OH 自由基也很难观测到。

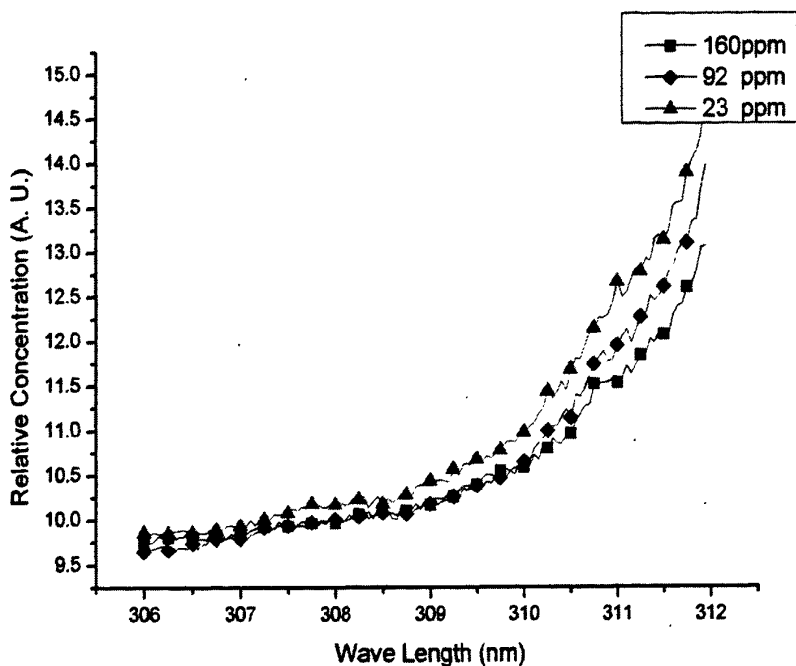


图 5.15 NO 浓度变化时线电极处发射光谱谱线分布

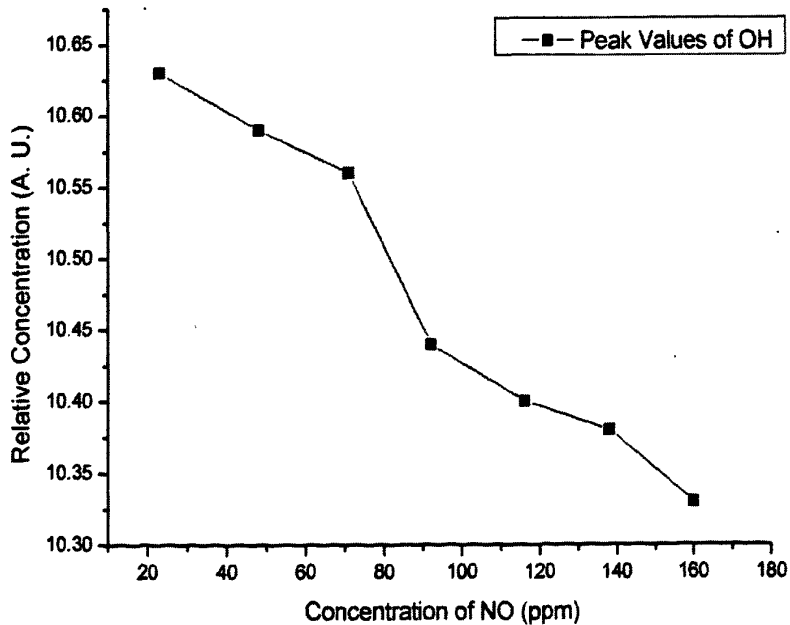


图 5.16 NO 浓度变化时 309nm 处光谱谱线相对强度的变化

图 5.15、5.16 所示为 NO 浓度由 23ppm 升高到 160ppm 时线电极处发射光谱谱线情况以及 309nm 处光谱谱线相对强度的变化规律。在浓度 23ppm 时 NO 尚

可被完全脱除，而当浓度增加到 40ppm 时，NO 已经无法被完全脱除。因此在通入 NO 之后，放电区域内高能电子数量减少，而活性自由基物质也基本刚产生就与周围污染物分子进行反应，OH 自由基很难被观测到。

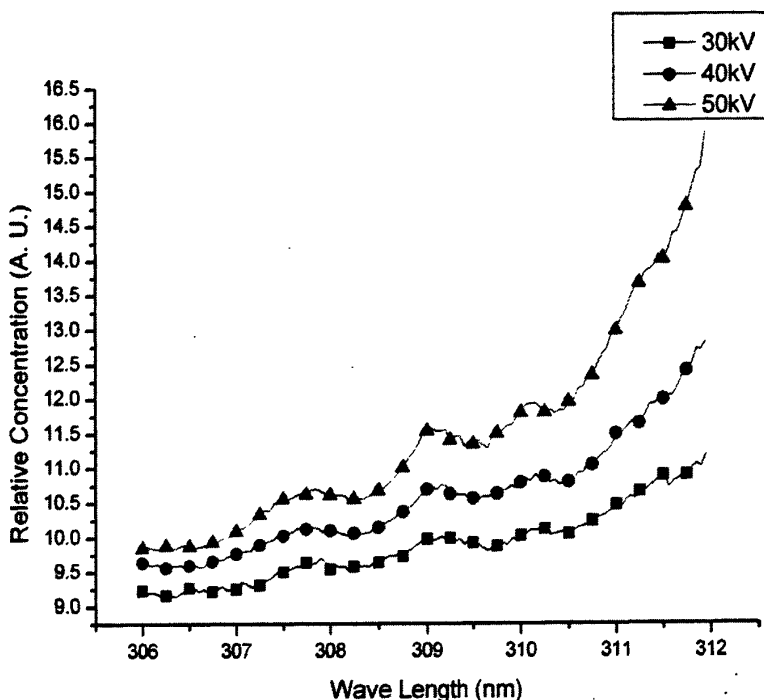


图 5.17 通入 NO 后停留时间变化对线电极处发射光谱谱线的影响

图 5.17 反应了 NO 气体停留时间变化时，线电极处发射光谱谱线变化的情况。NO 初始浓度 68ppm，停留时间 20s 时 NO 可以被完全脱除，停留时间 15s 时 NO 只能被脱除到 20ppm 浓度。由于停留时间长的情况下 NO 可以被完全脱除，因此可以有更多的高能电子用来产生并激发自由基物质，使得有更多的激发态物质衰变跃迁放射出光子，导致发射光谱谱线强度增大。其中由于 OH 自由基存在时间短，易猝灭，所以在这样的环境下依然很难观测到 OH 自由基的存在。

5.8 小结

本章使用发射光谱测量方法，对脉冲电晕放电过程中各种工况下的 OH 自由基进行了测量研究，得到了各种因素对 OH 自由基生成过程的影响，了解了 OH 自由基在这些因素影响下生成量的变化规律：

1. 加湿氩气中脉冲电晕放电产生 OH 自由基的效果远远强于加湿的氮气，

而加湿氮气中的效果又大大强于加湿空气中的放电效果。

2. 不管何种气体作为反应背景气, 放电产生 OH 自由基的效果都随着放电峰值电压和放电频率的升高而增大。

3. H_2O 对 OH 自由基的产生过程既有正面影响也有负面影响, 在各种气体背景中研究湿度对 OH 自由基生成的影响要综合考虑其正面和负面效果, 总体上在空气中 OH 自由基生成量随着气体湿度增加而增加, 氮气中 OH 自由基生成量随着湿度的增加表现为先上升后下降, 而在氩气环境下 OH 自由基的生成量则随着湿度的增加表现为先下降后上升。

4. 放电空间里 OH 自由基主要集中在电极附近 6~10mm 范围内, 超过此范围则很难观测到。距离线电极越远, OH 自由基生成量越少, 放电影响的空间范围在距离线电极约 5cm 范围内。

5. 放电空间内通入 SO_2 或 NO 时, OH 自由基存在数量大大减少, 高能电子主要用来产生自由基物质, 自由基物质迅速与污染物分子反应消失, 且高能电子和激发态自由基很容易被污染物分子碰撞猝灭, 加上空气或实际烟气中存在有大量 O_2 , 因此很难在这样的环境下观测到 OH 自由基的发射光谱。

6 脉冲放电过程中 OH 自由基的 PLIF 测量

本章主要介绍了作者使用激光诱导荧光 (PLIF) 方法对 OH 自由基进行的测量研究, 包括了激光诱导荧光方法的测量原理与测量方法、激光诱导荧光法测量过程中的光路转换与各部分系统的同步调试以及使用激光诱导荧光方法对脉冲放电过程中的 OH 自由基测量的情况。

之前的发射光谱测量方法, 是属于被动测量的方式, 只能被动地接收 OH 自由基自发跃迁时放射出的光子, 测量限较高, 精度较低, 只能测量某一点上的发射光谱谱线, 时空分辨率低, 测量速度、响应速度比较慢。而激光诱导荧光与 ICCD 成像联用的方法在对 OH 自由基进行浓度测量的同时, 还在一定范围内直接得到了 OH 自由基的二维分布图像, 而且激光诱导荧光测量方法本身是主动测量的方式, 可以主动激发大量 OH 自由基使之达到激发态从而有机会跃迁后放射出光子继而被 ICCD 捕获, 这样的测量方式得到的信号较强, 测量限低, 测量精度高, 时空分辨率也高, 且测量速度快, 相应速度快, 测量在 ns 级别的时间内就可以完成。该方法在测量手段上具有很大的优势, 因此本文在使用发射光谱法对 OH 自由基进行了测量研究之后, 又探索了使用激光诱导荧光与 ICCD 成像联用技术对 OH 自由基进行测量的方法。

6.1 使用激光诱导荧光方法测量 OH 自由基的原理

如第五章第一节所述, OH 自由基的光学测量一般是通过收集 OH 自由基从高能态跃迁到低能态时释放的光子, 来估算 OH 自由基的浓度。发生这样的过程的前提是 OH 自由基要从低能态跃迁到高能态。实现 OH 自由基从低能态到高能态的跃迁有不同的方法, 有自发的, 和被激发的。发射光谱法测量 OH 自由基是收集的自发跃迁到高能态的 OH 自由基衰变时所发射出来的光子, 这样的激发态的 OH 自由基存在数量很少, 占有 OH 自由基的比率很低, 因此高能态 OH 自由基衰变时发射的荧光比较少, 不易测量, 信号较弱。

为了能尽可能地使更多的 OH 自由基被激发到高能态, 人们研究出了激光诱导荧光方法来主动使 OH 自由基被激发到高能态然后跃迁到低能态发射出荧光。特定波长的激光, 只能激发特定的物质, 使该物质发生特定的跃迁过程, 不同物

质的激发波长一般都相同,因此激光诱导荧光方法具有了选择激发特性和较强的针对性,使得测量更精确。人们使用激光激发 OH 自由基所使用的三个主要的跃迁过程为:

$$X^2\Pi(v=0) \rightarrow A^2\Sigma^+(v'=3) \quad (6-1)$$

$$X^2\Pi(v=0) \rightarrow A^2\Sigma^+(v'=1) \quad (6-2)$$

$$X^2\Pi(v=0) \rightarrow A^2\Sigma^+(v'=0) \quad (6-3)$$

三种跃迁过程分别对应的所需的激发激光波长为: 248nm、282nm 和 308nm, 而三种激发态所对应的衰变的跃迁过程分别为:

$$A^2\Sigma^+(v'=3) \rightarrow X^2\Pi(v''=2) \quad (6-4)$$

$$A^2\Sigma^+(v'=1) \rightarrow X^2\Pi(v''=0) \quad (6-5)$$

$$A^2\Sigma^+(v'=0) \rightarrow X^2\Pi(v''=0) \quad (6-6)$$

三种衰变的跃迁过程发射出的荧光波长分别为 298nm、309nm 和 309nm。由 5.1 节可知,合适的测量 OH 自由基的光谱谱线区域为 309nm 附近,这里的谱线强度较高,且不易受到位于 316nm 波长处的 N_2 的第二正带光谱谱线影响。式 (6-1) 对应的跃迁过程所需要激光是由准分子激光器产生,且 248nm 波长的激光不易测量,而对本课题组所使用的激光器而言,282nm 波长的激光比较容易获得。因此,从谱线强度、谱线分布干扰以及激光器利用等角度综合考虑,选用 282nm 波长的激光使 OH 自由基按照式 (6-2) 所代表的跃迁过程进行激发,是比较优化的方法。激发态的 OH 自由基按照式 (6-4) 的跃迁过程进行衰变后,发射出 309nm 左右波长的荧光,然后经过一个专用于 OH 自由基测量的滤光片,进入 ICCD 高速摄影机。该滤光片只允许 305~315nm 波长的光线透过,因此在最大程度上减少了干扰光线对测量过程的影响。

6.2 PLIF 测量系统的光路设置与同步调节

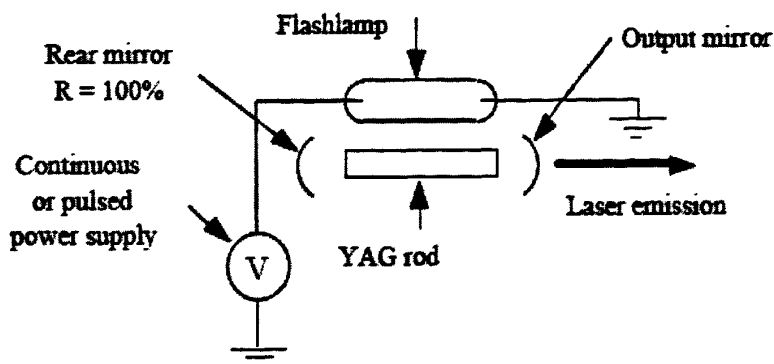


图 6.1 ND:YAG 激光器结构

图 6.1 所示为激光诱导荧光测量系统的第一个部分——ND:YAG 激光器的内部结构^[74]。闪光灯 Flashlamp 作为光源激发工作物质，此处掺钕钇化铝石榴石作为工作物质，经过 Q-Switch 控制的振荡腔输出 1064nm 波长激光。激光经过二倍频晶体变为 532nm（此处如使用三倍频晶体的话可使激光变为 355nm 波长，供其他物质的测量使用）之后，进入 TDL90 染料激光器。

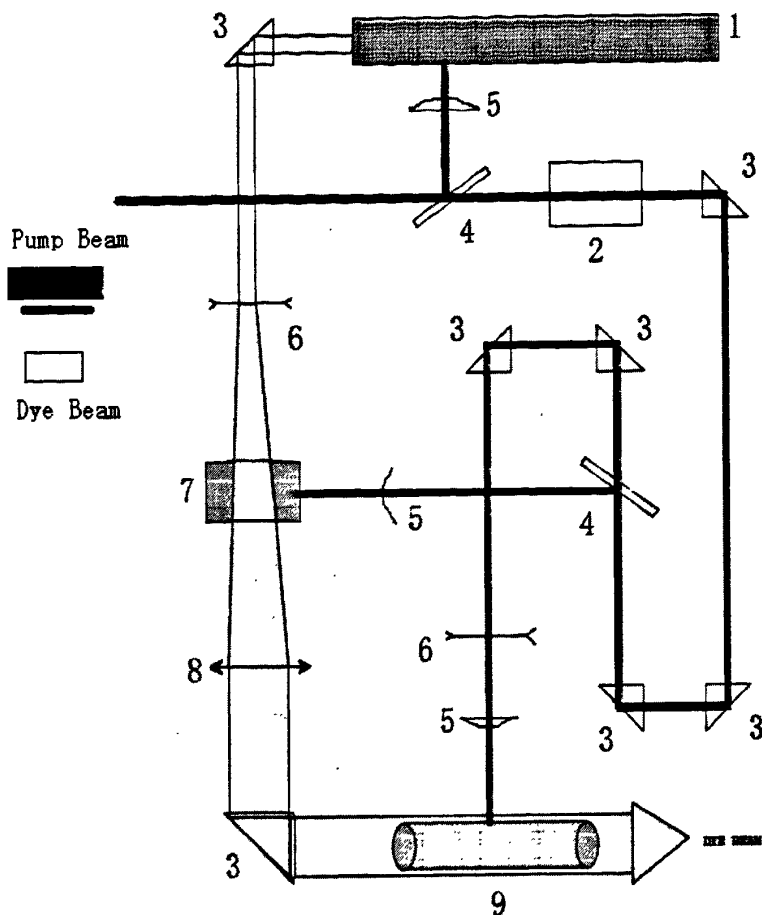


图 6.2 激光诱导荧光测量方法的光路系统示意图

1.振荡器 2.激发光束 3.直角棱镜 4.分光镜 5.圆柱透镜 6.透镜 7.预放腔 8.透镜 9.主放腔

图 6.2 所示为 TDL90 染料激光器的内部光路安排^[74]。基本原理是使用一部分分光线来激发工作染料介质，然后使得需要的光线经过激发调谐后的染料，这样经过的光线波长将发生变化，按照一定的规律变为需要的波长。进入染料激光器的激光首先经过部件 4 分光镜后，20%的光线分走经过透镜 5 进入振荡器 1，然后经过棱镜转折方向后经透镜 6 进入初级放大器（预放腔）7；另外 80%的光线经过一系列光线调整之后来到另一个分光镜 4，这里再分出 10%的光线经过透镜 5 供给预放腔 7，用来激发调谐预放腔中的染料；剩下 90%的光线经过一系列光路转换进入最下方的主放大器 9，同样用来激发调谐主放腔中的染料；最开始分出的 20%的激光经过预放腔和主放腔的染料之后，波长将发生变化，由 532nm 变为 564nm 左右。染料介质不同，或者同种染料工作状态不同（如温度、流速不同等等）时，都可能使得输出激光产生变化。可以通过控制器 RB05 来调整光

路中光学控制器边的步进电机，来调节输出激光的波长，调节步长为 1pm。

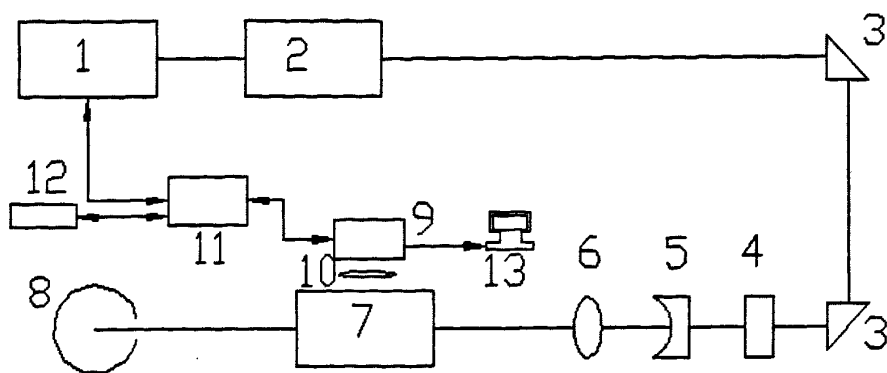


图 6.3 PLIF 光路系统示意图

1.ND:YAG 激光器 2.染料激光器 3.棱镜 4.圆孔透光镜 5.平凹镜 6.凸透镜

7.反应器 8.黑箱 9.ICCD 10.滤光镜 11.同步控制器 12.脉冲电源 13.计算机

图 6.3 所示为激光诱导荧光测量方法的光路系统示意图。染料激光器产生 564nm 波长激光之后，该激光经过再次倍频，变为 282nm 左右波长的激光，可用来激发 OH 自由基。

其中在染料激光器内部，还有一个由双晶体构成的微调系统，两个晶体由两个微型步进马达控制，而步进马达由一个晶体跟踪控制器 CT52 跟踪控制。通过马达调节晶体的细微角度，以此控制输出激光的汇聚程度和能量。

得到了需要波长的激光后，激光经过光路转换（棱镜 3），到达圆孔透光镜 4，在这里，激光将被截取成规整的圆形光斑，然后经过平凹镜 5 后，光线被拉长为长条线形，再经过凸透镜 6，汇聚成细细的一条光片，调整透镜位置，使光片聚焦在反应器电极位置附近。最后调节 ICCD 的镜头，使 ICCD 镜头也同样对焦在垂直方向的光片位置上，如图 6.44 所示意，ICCD 镜头拍摄的平面即为图内数字 8 代表的焦平面，这个平面也正是激光光片所在的平面。平面 8 上一定范围（由 ICCD 成像器件尺寸、镜头焦距决定）内的图像，都可以清晰地对焦成像在 ICCD 的成像器件上。图中点 A 即为激光光片、线电极和 ICCD 对焦平面汇聚的交点。

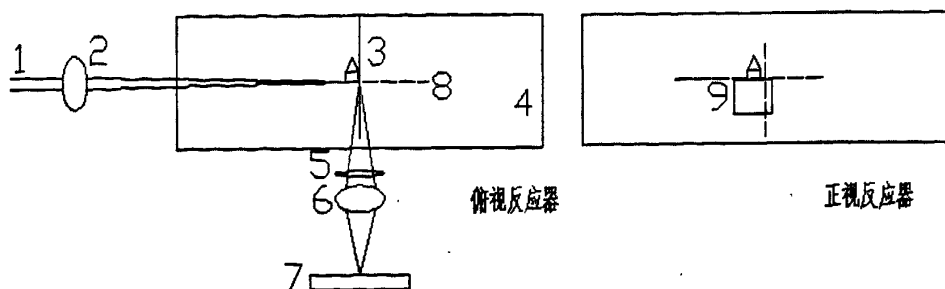


图 6.4 激光聚焦点、ICCD 对焦平面与线电极关系示意图

1.未汇聚的激光光片 2.凸透镜 3.电极线 4.反应器 5.滤光镜 6. ICCD 拍摄镜头

7. ICCD 成像器件 8. ICCD 对焦的拍摄平面 9. ICCD 拍摄图像范围

完成光路系统之后,需要对脉冲电源、激光器和 ICCD 之间进行信号的同步。

主要原因有以下几点:

1. OH 自由基的存在寿命非常短,只有几十个 μs ,激发态的 OH 自由基存在甚至在 ns 级别,而脉冲放电单个脉冲宽度只有 500~600ns。

2. 激光器只能保持在 10Hz 的工作状态,即每秒只能给出 10 个激光脉冲,且需要保持稳定。

3. 因此,为了及时激发并且拍摄到 OH 自由基,必须在放电脉冲过后的几十个 μs 内使激光进入反应器放电区域激发 OH 自由基,以免 OH 自由基消失,并且让 ICCD 在随后的几十个 ns 内打开快门进行拍摄,以免激发态的 OH 自由基已经跃迁至基态,发射的光子已经消失。

4. 由上可知,脉冲电源的放电脉冲、激光器的激光脉冲和 ICCD 的快门信号三者必须实现良好的同步,并保持在稳定的工作状态,才能实现对 OH 自由基的激发、捕捉和测量。

我们使用了 DG535 信号同步器对几路信号进行了同步控制。首先在脉冲电源上加装了一个信号输出装置,每当脉冲电源给出一个放电脉冲时,该信号输出装置给出一个脉冲信号至 DG535 的 T 路信号作为信号基准。然后 DG535 的 A 路和 B 路连接到激光器的 Flashlamp 和 Q-Switch 对激光器进行控制, C 路连接到 ICCD 的控制器对 ICCD 进行控制。因此,激光器和 ICCD 都属于被动触发,即外触发。

另外在示波器上进行波形的跟踪分析,以此为同步调整提供分析依据。示波

器的 1 路接脉冲放电信号, 2、3 路分别接入射到反应器的激光信号以及 ICCD 的控制信号。

三路信号中, 脉冲放电信号是这样采集的: 使用日本航空电子工业株式会社的高压探头, 探头高压端接反应器放电高压端, 即线电极端; 探头接地线与反应器接地端, 即不锈钢板所制的板电极端相连接, 然后共同接地。探头将实际所测的高压按一定比例 (4.5 倍) 缩小之后, 把信号通过信号线输出给示波器, 示波器则实时显示反应器内放电的脉冲信号。

入射到反应器的激光信号是用下面的方法采集的: 用一个光电二极管斜方向置于将光线折转 90° 送向反应器的棱镜旁边, 接收棱镜折射出来的少量激光光线, 经过光电转换之后, 以此为信号传输到示波器内。之所以选用接近反应器的棱镜折射出的少量光线作为跟踪信号送入示波器, 而不使用激光器本身发射出的信号, 是因为激光器的激光从触发到激光完成转换发射出来并经过沿程光路进入反应器, 需要一定时间, 约 200 多 μs , 因此如果使用激光器本身触发时的信号作为跟踪以及调节同步的参考, 那么当示波器上激光信号匹配在脉冲信号之后 OH 自由基存在的时间段内时, 真正的激光光线到达反应器则需要 200 多 μs 以后, 这样的话 OH 自由基已经含量很少, 激光无法激发足够的 OH 自由基, 因此需要使用接近反应器的棱镜散射出的光信号作为示波器跟踪同步调节的参考。

ICCD 的工作信号由 ICCD 控制器直接传输给示波器。

调节同步的过程是:

1. 将脉冲电源脉冲信号输出端、激光器信号控制线 (两根, 分别接 Flashlamp 和 Q-Switch)、ICCD 控制线分别接 DG535 同步器的 T 路、A 路、B 路、C 路信号端口; 将连接在反应器上的高压探头的信号输出线、反应器边测量激光光线信号的光电二极管的信号输出线、ICCD 控制器的信号输出线分别连接到示波器的 1、2、3 路采样端口。

2. 调整脉冲电源放电频率至 10Hz, 打开脉冲电源的触发源, 使脉冲电源每秒稳定地给出 10 个触发信号。

3. 将激光器的 Flashlamp 和 Q-Switch 分别设置为外触发, 通过 DG535 同步器使激光器按照脉冲电源给出的触发信号进行工作。

4. 打开脉冲放电开关, 开始反应器脉冲放电, 然后打开示波器, 找到脉冲

放电的实时信号；打开 Flashlamp 和 Q-Switch 开关，找到光电二极管给出的激光光线的实时信号；打开 ICCD 控制器，通过 DG535 同步器使 ICCD 按照脉冲电源给出的触发信号进行工作。

5. 观察三路信号的相对关系，通过 DG535 增大或减少 A、B 两路信号相对于 T 路信号的延迟，从而在示波器上使 2 路信号紧跟在 1 路信号后的振荡区域内，注意 A、B 两路信号之间的差值是固定不变的，因为它们分别代表 Flashlamp 和 Q-Switch 的控制信号，二者之间的延迟恒定，只需要在 DG535 上设置 B 路信号依存于 A 路信号即可。2 路信号与 1 路信号间相对关系确定后，调整 DG535 上的 C 路信号相对于 T 路信号的延迟，使 ICCD 的信号落在激光光线信号代表的脉宽里，到此同步调试完毕。

在我们的实际调整过程中，几路信号的调节同步结果是使得进入反应器的激光光线信号落在反应器脉冲放电信号后 $2\mu\text{s}$ 左右，ICCD 控制信号落在激光光线信号的脉冲宽度内。具体的同步控制调节设置如下：

$$A=T+1.104\text{ms}$$

$$B=A+215\mu\text{s}$$

$$C=T+1.3145\text{ms}$$

至此 LIF 测量的准备工作完毕，可以进行实验的工况设置和测量工作。

6.3 脉冲放电电压变化时 OH 自由基的 PLIF 测量

本部分实验分别使用了加湿的空气、氮气和氩气作为放电测量背景，在变换电压之后对 OH 自由基使用激光诱导荧光测量系统进行光学测量。测量环境为大气压力条件，温度 13.9°C ，湿度 50%，使用反应器为专门为 PLIF 测量所设计的小型反应器，线板间距 5cm，采用单根放电电极，避免多根电极间的相互干扰，影响测量结果和对实验规律的研究。

首先，在空气背景下，使 1.2L/min 流量的空气携带 H_2O ，与另一路 4L/min 流量的空气气路混合之后，保持持续稳定状态进入反应器，反应器内气体湿度约 40%。之所以使用两路气体进入反应器，其中一路气体携带 H_2O ，是为了便于灵活而平衡、稳定地调节气路流量从而控制气体和反应器内环境的湿度，两路气体

可以增大调节的灵活性。

打开脉冲电源，使用 30kV 的峰值电压，开始放电，频率保持在 10Hz。

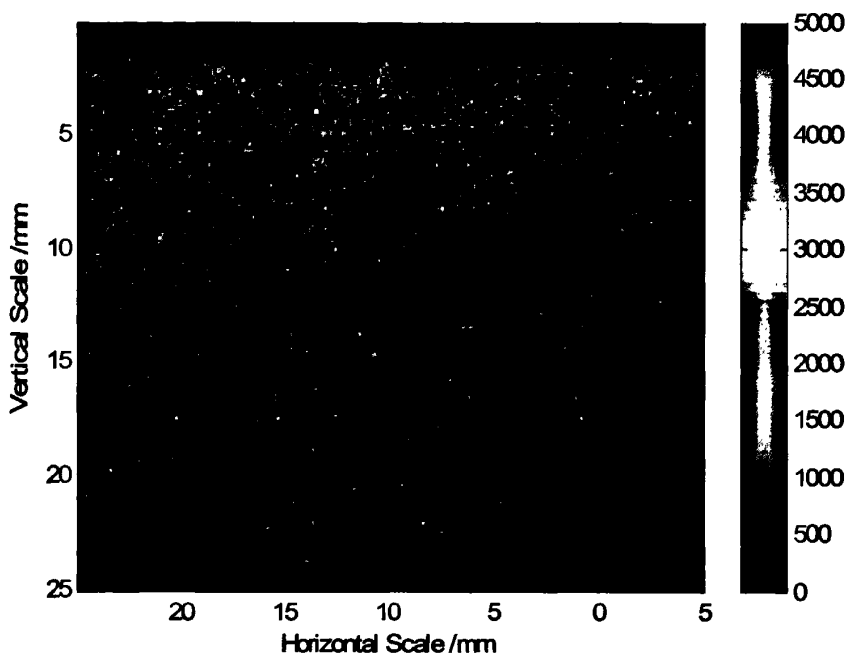


图 6.5 (a) 加湿空气背景下脉冲峰值电压 30kV 时 OH 自由基的二维分布情况

图 6.5 (a) 所示为此工况条件下使用激光诱导荧光系统拍摄到的 OH 自由基分布情况，图像所摄取的画面垂直于线电极，平面上位于激光入射光片所处截面。线电极位于图像右上角坐标位置 (0,0) 处，略高于纵轴上的零轴。纵轴上的零轴代表了激光入射光片的上沿，为了避免激光照射在电极上发射光线的散射干扰测量，故需使线电极略高于激光入射光片的上沿。激光光片高度约 20mm，即图像纵向上坐标尺度 0~20mm 范围内为激光光片通过区域，如图 6.4 所示。气体从图像右侧位置向左侧流动。画面右边的色谱柱代表了 OH 自由基的相对浓度情况。图像为在 10 秒内拍摄 100 张所叠加得到的光强分布二维图像经过背景扣除后所得。以下所有测量设置与此相同。

由图可见此工况下 OH 自由基生成量很少，分布规律也不明显。

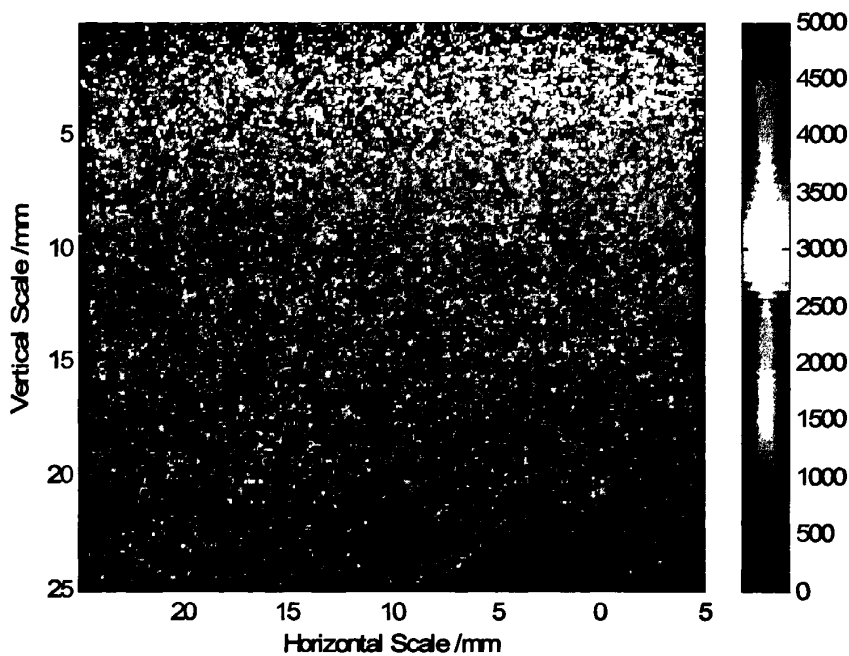


图 6.5 (b) 加湿空气背景下脉冲峰值电压 40kV 时 OH 自由基的二维分布情况

增大脉冲放电峰值电压到 40kV，图 6.5 (b) 所示为此工况下拍摄到的 OH 自由基的分布情况。可见产生的 OH 自由基浓度比 30kV 下有所提高。

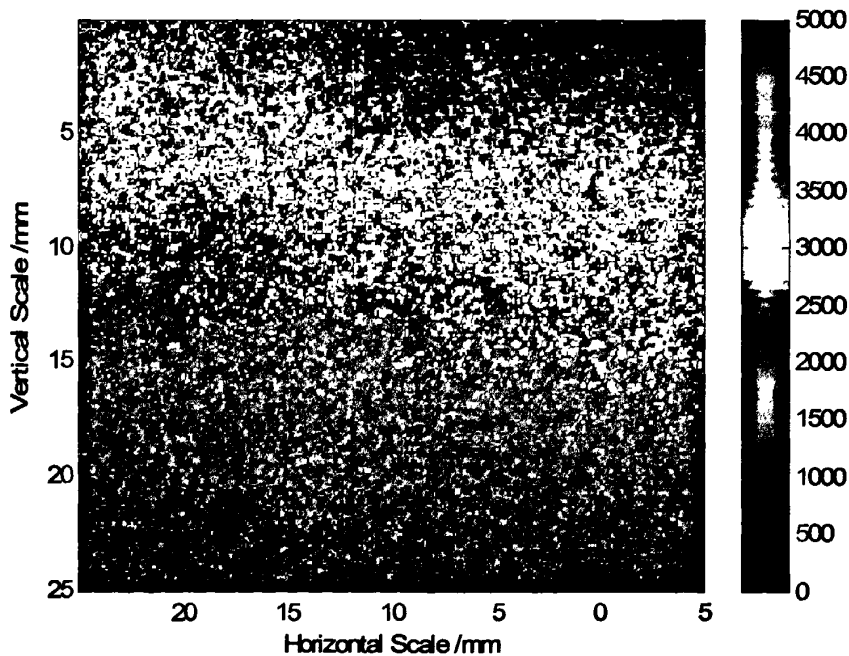


图 6.5 (c) 加湿空气背景下脉冲峰值电压 50kV 时 OH 自由基的二维分布情况

继续增大放电峰值电压到 50kV, 此时 OH 自由基的分布情况如图所 6.5 (c) 示。由此图可以看到, 50kV 的脉冲峰值电压放电条件下, 产生的 OH 自由基浓度大大强于 30kV 和 40kV 的放电情况下 OH 自由基的相对浓度。由三张 OH 自由基浓度的二维分布图像可以非常直观地得到结论: 随着脉冲峰值放电电压的升高, 产生的 OH 自由基的浓度也随之升高, 原理同 5.2 节所述, 放电电压越高, 反应器放电区域电场强度越大, 产生的高能电子越多, 高能电子撞击 H_2O 解离出的 OH 自由基就越多。

另外可见此时 OH 自由基在水平方向上的分布范围已经超过了距离线电极 25mm 的范围, 而垂直方向上 OH 自由基的分布主要集中在距离线电极 15mm 的范围内。如 5.5 节所述, 这主要由反应器的电极结构和反应器内气体的流动状态决定。线电极为阳极, 板电极为阴极, 这就决定了高能电子不愿向板电极方向移动, 从而在线电极周围形成了略微椭圆形的分布情况, 在水平方向上高能电子分布较宽广, 垂直方向上高能电子分布较狭窄, 尤其是沿线电极向板电极方向上, 高能电子数量大大减少, 从而产生的 OH 自由基大大减少, 导致 OH 自由基的分布也呈椭圆形分布。另外激光是从水平方向上入射, 虽然仅仅在线电极下方聚焦, 但是在未聚焦的沿程部分, 激光也有将当的强度, 还是会激发很多 OH 自由基, 而垂直方向上激光光片高度仅有 20mm, 因此激发得到的 OH 自由基相对水平方向上要少, 观察到的光强较弱。

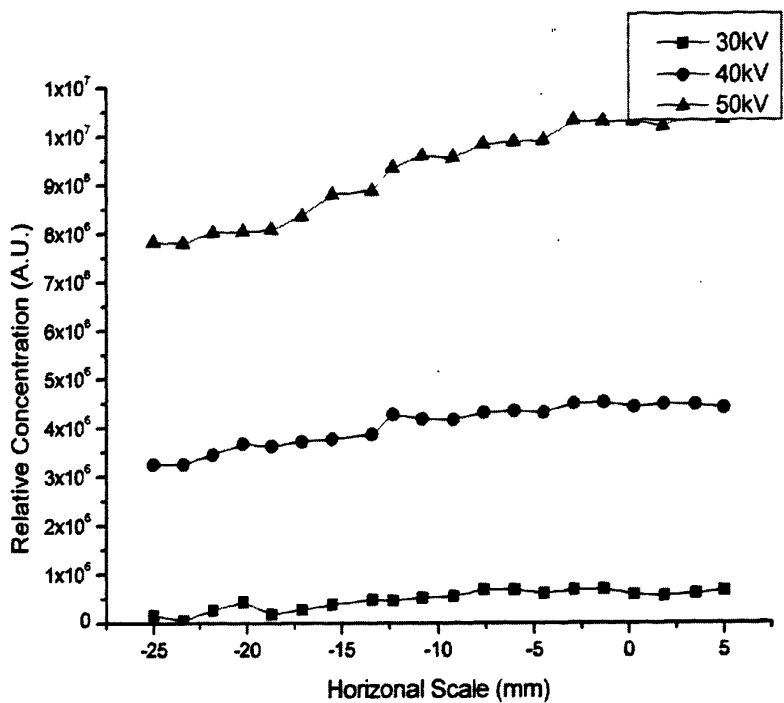


图 6.6 加湿空气背景下不同放电峰值电压时 OH 自由基相对浓度的累加分布

图 6.6 所示将垂直方向上 OH 自由基的相对浓度累加后，按水平方向上的空间尺度进行排布观察。横坐标为水平方向上距离线电极的尺度，纵坐标即此尺度对应的垂直方向上所有 OH 自由基相对浓度的累加分布。通过这样的对比分析可以观察出不同实验工况下 OH 自由基生成的三条曲线分别代表了加湿空气背景下脉冲放电峰值电压 30kV、40kV 和 50kV 时的浓度分布情况。

由此图也可以观察出，在水平方向上 ICCD 拍摄的范围，随着与线电极距离的增大，OH 自由基浓度的衰减程度并不大。

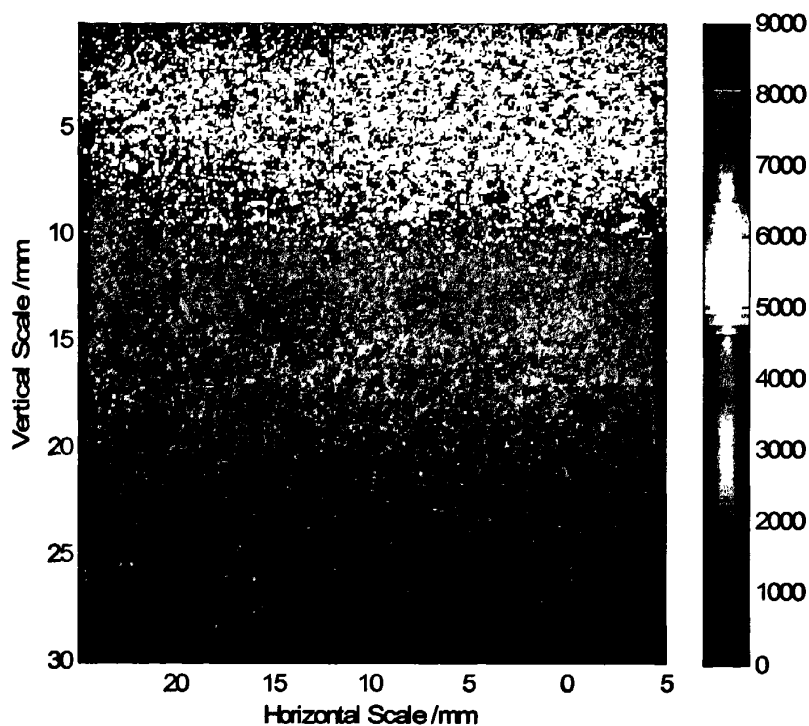


图 6.7 (a) 加湿氮气背景下脉冲峰值电压 30kV 时 OH 自由基的二维分布情况

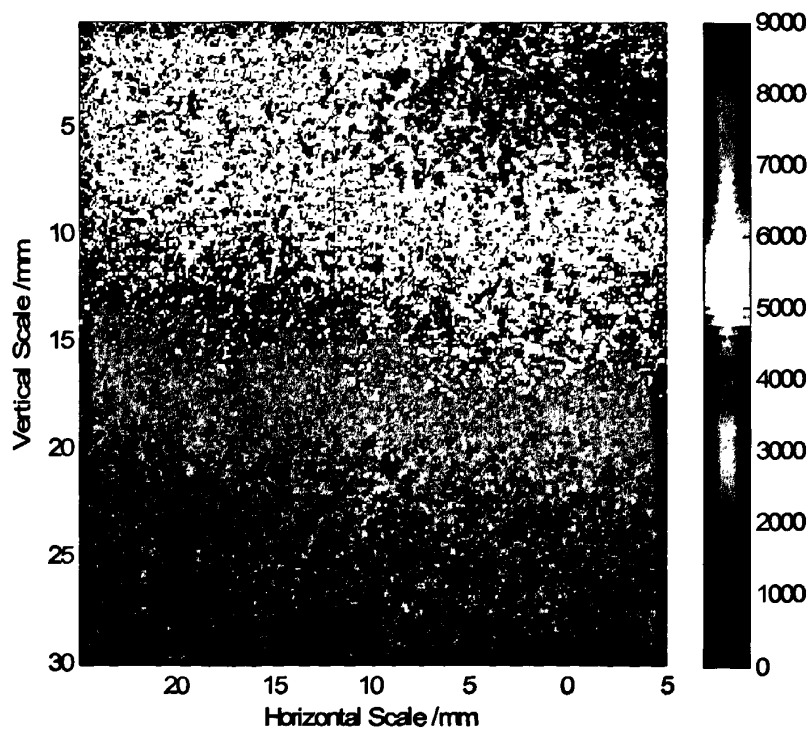


图 6.7 (b) 加湿氮气背景下脉冲峰值电压 40kV 时 OH 自由基的二维分布情况

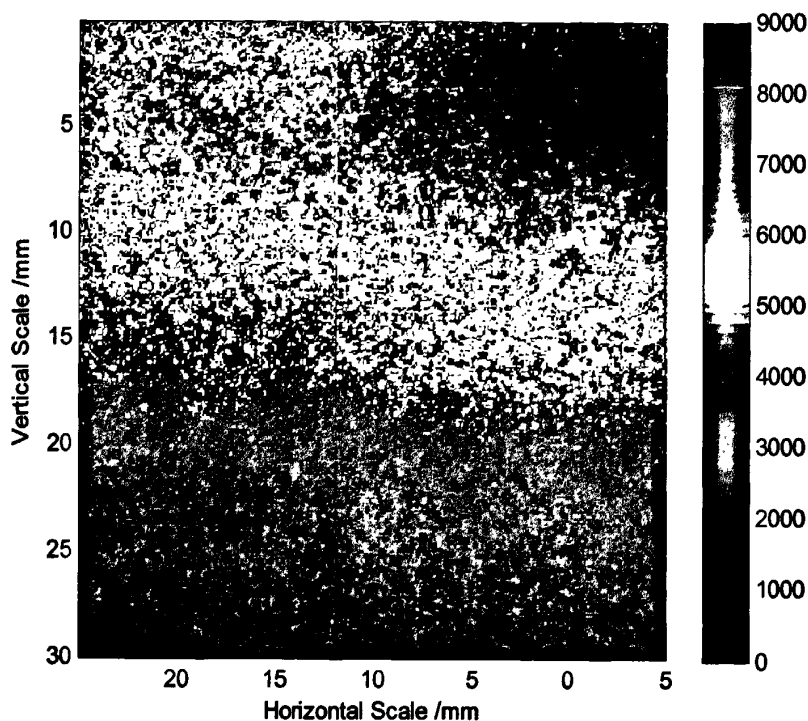


图 6.7 (c) 加湿氮气背景下脉冲峰值电压 50kV 时 OH 自由基的二维分布情况

图 6.7 所示为加湿氮气背景下 OH 自由基的测量结果, (a)(b)、(c) 分别代表脉冲放电峰值电压 30kV、40kV 和 50kV 的情况。使 1.2L/min 流量的氮气携带 H_2O , 与另一路 4L/min 流量的氮气气路混合之后, 保持持续稳定状态进入反应器, 反应器内气体湿度约 40%。

由图可见加湿氮气背景下, 同样的放电电压、同样的气体湿度时, OH 自由基浓度比加湿空气背景下生成的 OH 自由基浓度高出很多, 但依然同样遵循了空气中 OH 自由基分布的普遍规律, 如 OH 自由基浓度随放电峰值电压的增大而增大, OH 自由基在放电区域水平方向上的分布略大于在垂直方向上的分布。

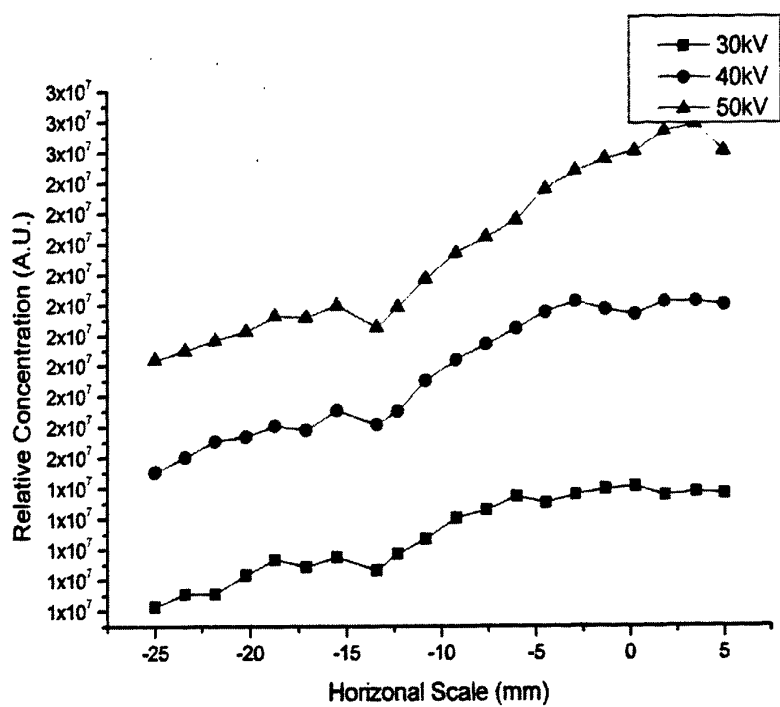


图 6.8 加湿氮气背景下不同放电峰值电压时 OH 自由基相对浓度的累加分布

图 6.8 所示为加湿氮气背景下垂直方向上所有 OH 自由基相对浓度的累加分布，三条曲线分别代表 30kV、40kV 和 50kV 放电条件下的浓度分布情况。由此图可以对应图 6.7 观察到的现象，证实了 OH 自由基的生成随脉冲放电峰值电压的增大而增大，且在水平方向上的分布比垂直方向上的分布稍宽广。

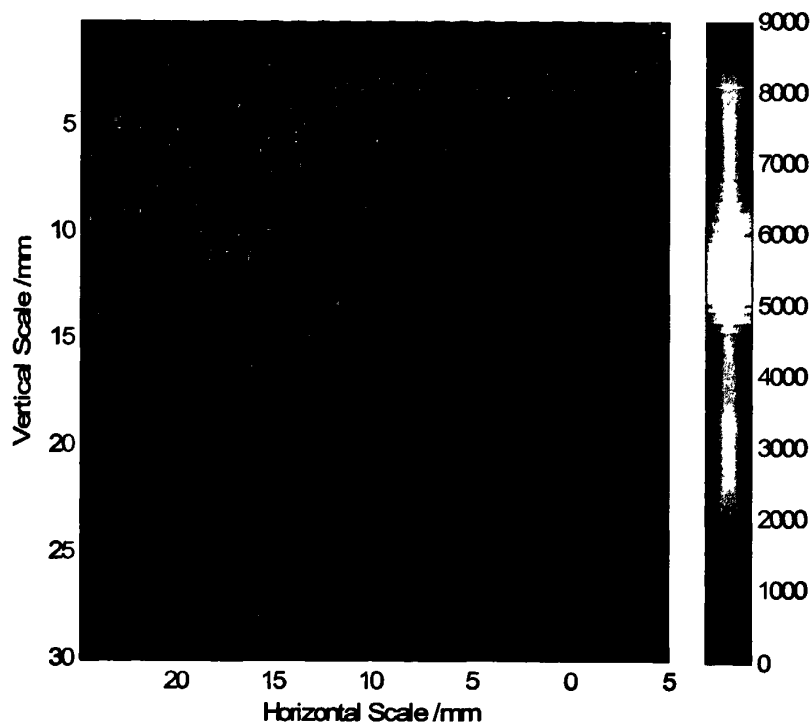


图 6.9 (a) 加湿氢气背景下脉冲峰值电压 15kV 时 OH 自由基的二维分布情况

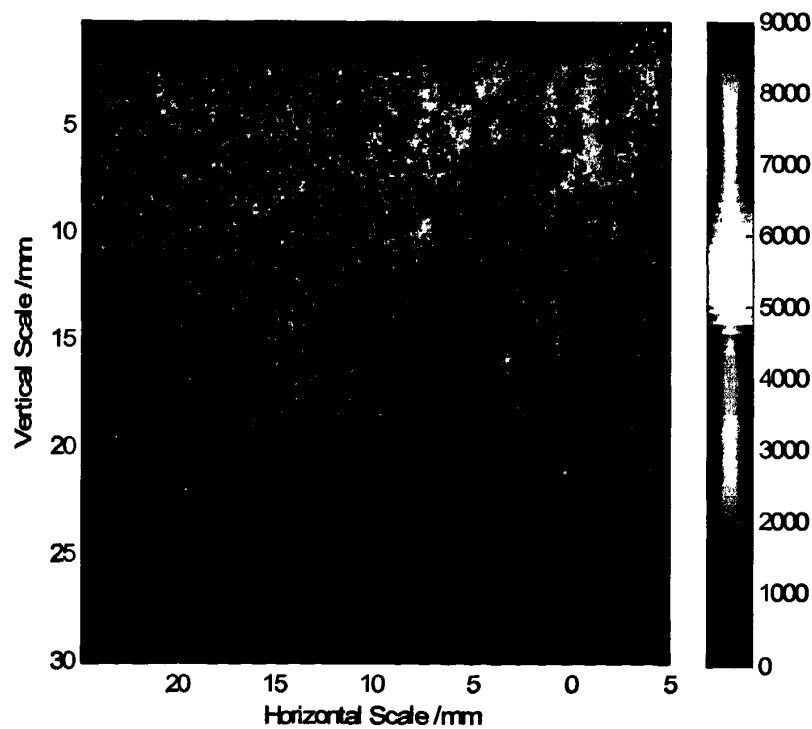


图 6.9 (b) 加湿氢气背景下脉冲峰值电压 17kV 时 OH 自由基的二维分布情况

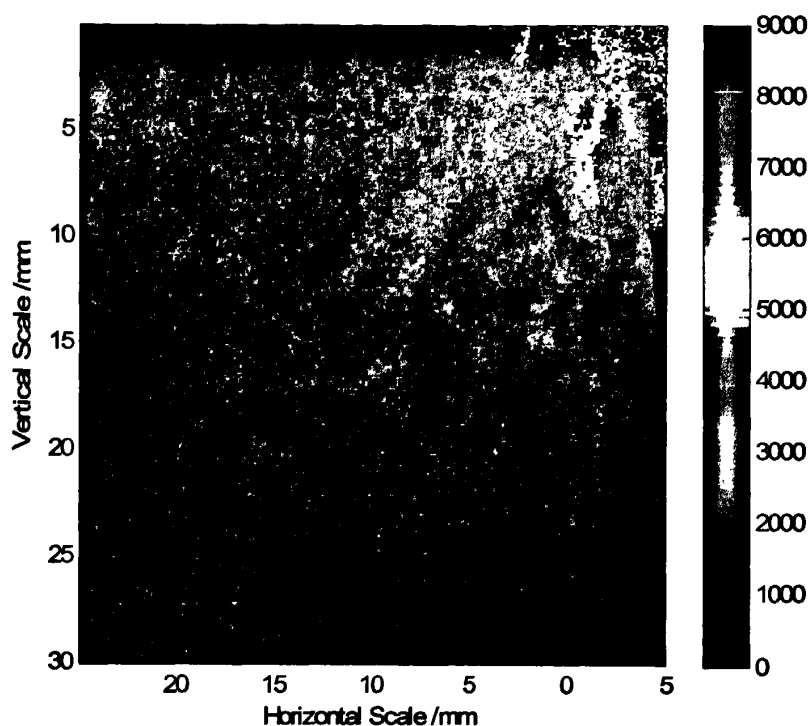


图 6.9 (c) 加湿氩气背景下脉冲峰值电压 19kV 时 OH 自由基的二维分布情况

图 6.9 所示为加湿氩气背景下 OH 自由基的测量结果, (a)(b)、(c) 分别代表脉冲放电峰值电压 15kV、17kV 和 19kV 的情况。使 1.2L/min 流量的氩气携带 H_2O , 与另一路 4L/min 流量的氩气气路混合之后, 保持持续稳定状态进入反应器, 反应器内气体湿度约 40%。此处采用的放电峰值电压比在空气和氮气中放电时采用的峰值电压低很多, 原因是在上面的放电条件下, 放电电压达到 20kV 时, 放电电极之间就已经开始出现闪电击穿。

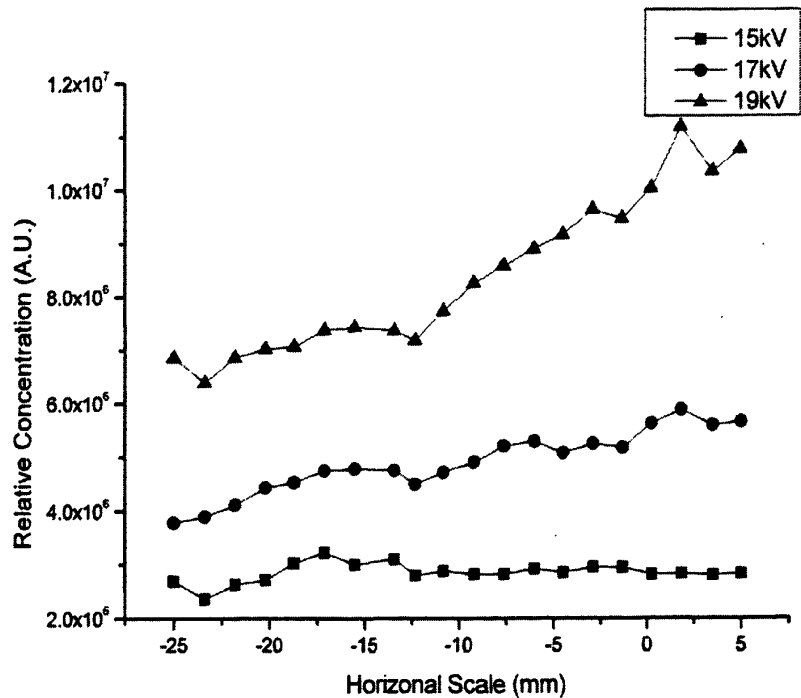


图 6.10 加湿氩气背景下不同放电电压时 OH 自由基相对浓度的累加分布

由上面图 6.9 的三张图像以及图 6.10 氩气背景下不同放电电压时 OH 自由基相对浓度的累加分布情况可以观察到，氩气虽然也遵循 OH 自由基生成随着放电峰值电压的增大而增多的规律，但是 OH 自由基在放电区域内的分布与空气和氮气中的情况有所不同。一个是氩气中 OH 自由基的产生量和存在几率远远大于在空气和氮气中的情况，上面氩气中放电时最高峰值电压只有 19kV，但是 OH 自由基较强的地方相对浓度也已经达到了 9000 左右；二是氩气中 OH 自由基的分布呈放射状，水平方向上 OH 自由基浓度分布的衰减与垂直方向上的浓度衰减程度相当，在线电极四周的分布较均匀，与空气和氮气中所呈现的长椭圆形有所不同。

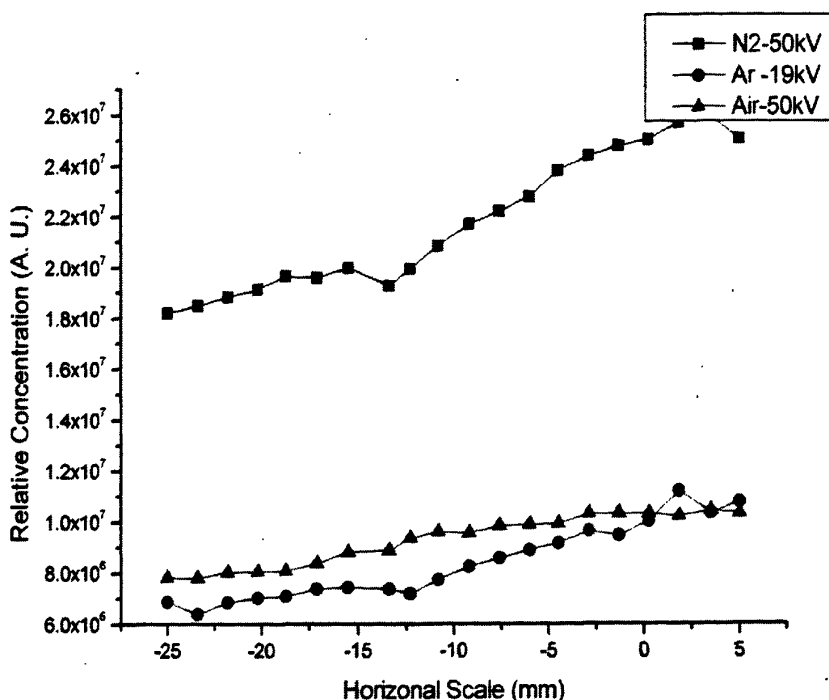


图 6.11 不同气体背景下 OH 自由相对浓度的累加分布

图 6.11 所示为不同放电气体背景、不同放电电压下, OH 自由基相对浓度的累加分布情况。由此图同样可知, 氩气中放电以及产生 OH 自由基的效果远远强于空气和氮气, 因为氩气在 19kV 的放电电压下产生的 OH 自由基浓度已经与空气和氮气在 50kV 放电电压下产生的 OH 自由基浓度处于同一数量级并且相差不大, 其中甚至与空气中 50kV 放电时产生的 OH 自由基浓度大致相同。

导致这样情况的原因在 5.2 节也已经有所论述, 空气中存在有大量的氧气, O_2 作为电负性气体, 可以吸收电场中的高能电子, 导致高能电子数量的减少, 从而减少了高能电子与 H_2O 的碰撞, 降低了 OH 自由基生成的几率; O_2 吸收高能电子之后变为负离子, 移动速度大大降低, 从而也减少了电场中的放电电流, 这些原因都导致了 OH 自由基生成量的减少。虽然 O_2 也可以反应生成激发态的 $O(^1D)$, $O(^1D)$ 再与 H_2O 可以反应生成 OH 自由基, 但是这个反应过程对生成 OH 自由基的正面效果相对前面所属 O_2 的负面效果来说是较小的。氮气中不含 O_2 , 因此氮气中放电以及产生 OH 自由基的情况都比在空气中的情况要好。而氩气作为惰性气体, 与激发态 OH 自由基和高能电子碰撞的几率都大大减少, 因此使得二者在电场中存在几率大大提高, 观测到的 OH 自由基也就大大增多。

图像中加湿的氩气环境下放电 OH 自由基呈放射状的原因可能也与氩气作

为惰性气体的特性有关, OH 自由基和高能电子有更大的几率在这样的气体环境下向四周均衡地扩散, 形成了放射状的分布情形。

6.4 背景气体湿度变化时 OH 自由基的 PLIF 测量

本节介绍不同气体湿度条件下使用激光诱导荧光法对 OH 自由基的测量情况。首先是在加湿空气背景下, 使用两路空气混合进入反应器, 其中一路携带 H₂O, 以调节反应器内气体湿度。测量环境为大气背景, 温度 14℃, 湿度 50%。反应器内空气湿度变化从 38%至 52%。

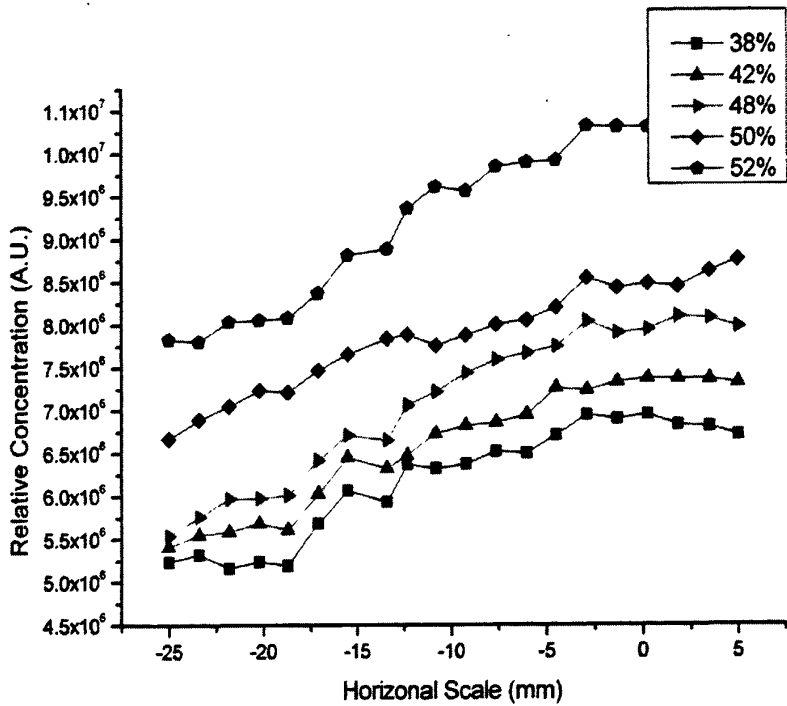


图 6.12 加湿空气背景下气体湿度变化时 OH 自由基相对浓度的累加分布

图 6.12 所示为加湿空气背景下, 不同湿度时放电区域垂直方向上 OH 自由基相对浓度的累加分布, 脉冲放电峰值电压 50kV。放电的二维图像与 6.3 节所示相应的各种背景气体下放电的分布情况大致相仿, 仅 OH 自由基整体浓度有所变化, 下面就不在一一列举每个工况下拍摄的二维图片, 而以相对浓度的曲线来示意 OH 自由基生成和浓度分布的规律。由此图可以看出, 在进行测量的湿度范围内, OH 自由基累加浓度的分布随着气体湿度的增大而增大, 即 OH 自由基的生成量随着 H₂O 的增多而增加。

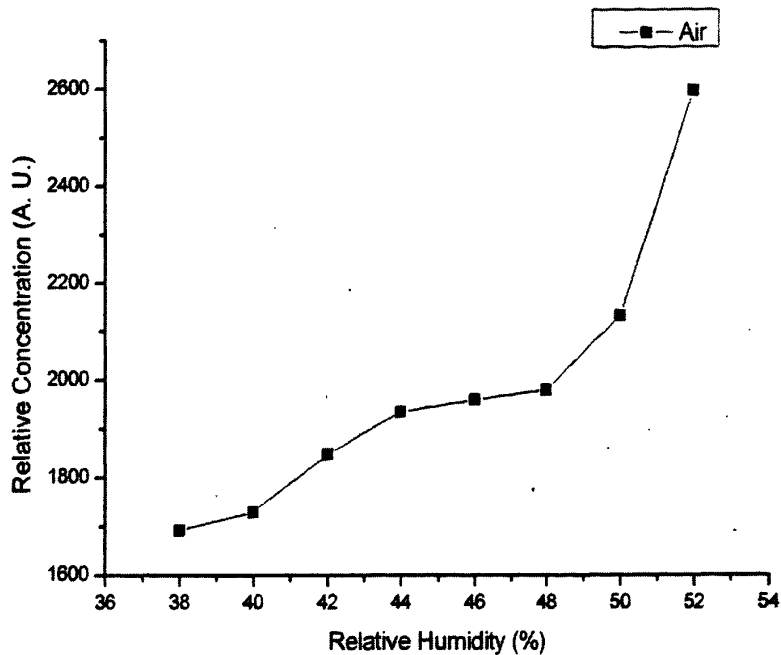


图 6.13 加湿空气背景下湿度变化时 OH 自由基平均相对浓度变化规律

图 6.13 所示为加湿空气背景下气体湿度变化时 OH 自由基平均相对浓度变化规律。此相对湿度为放电区域内所有存在 OH 自由基的范围内 OH 自由基浓度累加后求平均所得。由上图可以直观地看出，OH 自由基生成浓度随湿度的增大而增大。原因如 5.4 节所述，OH 自由基来自于 H_2O 的解离。气体湿度增大时，气体内所含 H_2O 数量增多，则增大了 H_2O 与高能电子碰撞产生 OH 自由基的几率，从而增大了 OH 自由基的生成量。

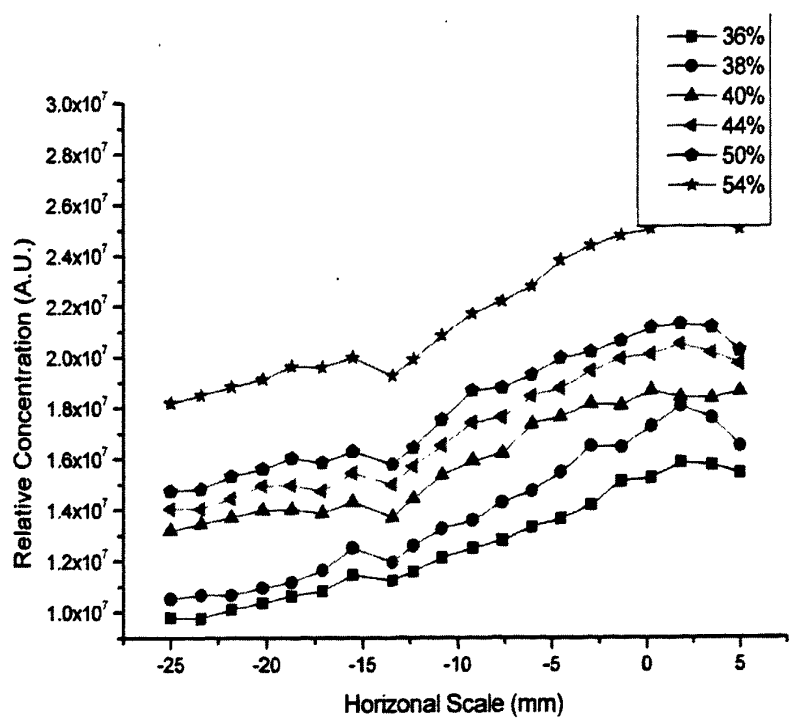


图 6.14 加湿氮气背景下气体湿度变化时 OH 自由基相对浓度的累加分布

图 6.14 为加湿氮气背景下气体湿度变化时 OH 自由基相对浓度的累加分布。使用两路氮气混合进入反应器，其中一路携带 H_2O ，以调节反应器内气体湿度。测量环境为大气背景，温度 14°C ，湿度 50%，脉冲放电峰值电压 50kV。反应器内氮气湿度变化从 36%至 54%。由上面 OH 自由基相对浓度的累加分布可以看出，在进行测量的湿度范围内，OH 自由基的生成量同样遵循随着气体湿度增大而增大的规律。

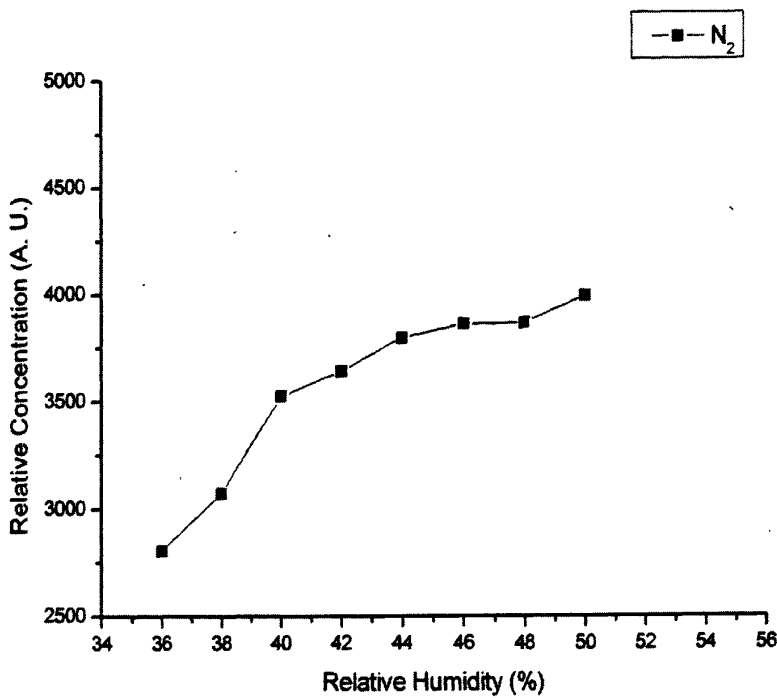


图 6.15 加湿氮气背景下湿度变化时 OH 自由基平均相对浓度变化规律

图 6.15 所示为加湿氮气背景下湿度变化时整个放电区域内 OH 自由基平均相对浓度随气体湿度变化而变化的规律。由图可以直观地看出，在所测量的湿度变化范围内，OH 自由基的平均相对浓度随着气体湿度的增加而增加。

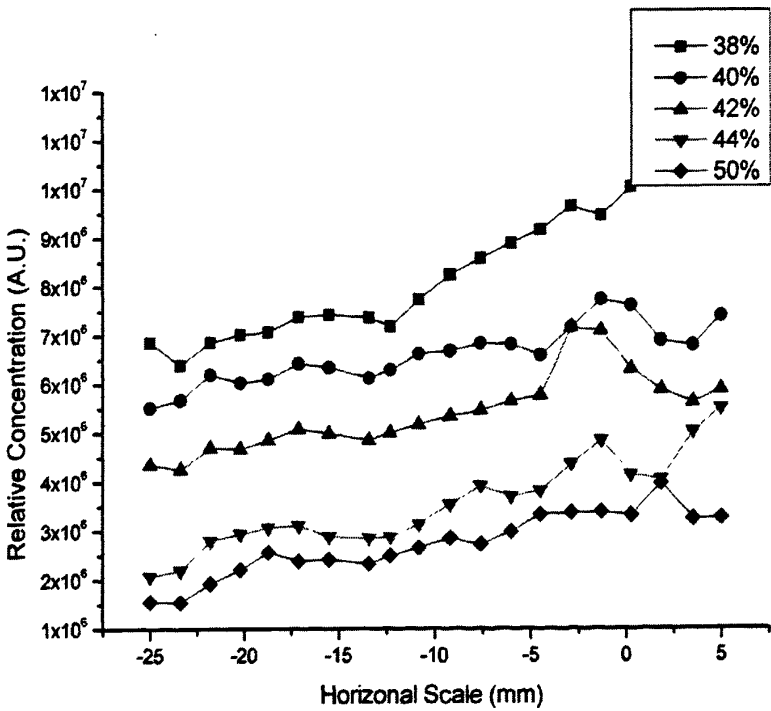


图 6.16 加湿氩气背景下气体湿度变化时 OH 自由基相对浓度的累加分布

图 6.16 所示为加湿氩气背景下气体湿度变化时 OH 自由基相对浓度的累加分布。使用两路氩气混合进入反应器，其中一路携带 H_2O ，以调节反应器内气体湿度。测量环境为大气背景，温度 $14^{\circ}C$ ，湿度 50%，脉冲放电峰值电压 20kV。反应器内氩气湿度变化从 38%至 50%。由上面 OH 自由基相对浓度的累加分布可以看出，在进行测量的湿度范围内，量随着气体湿度增大，OH 自由基相对浓度的累加分布反而减少了。

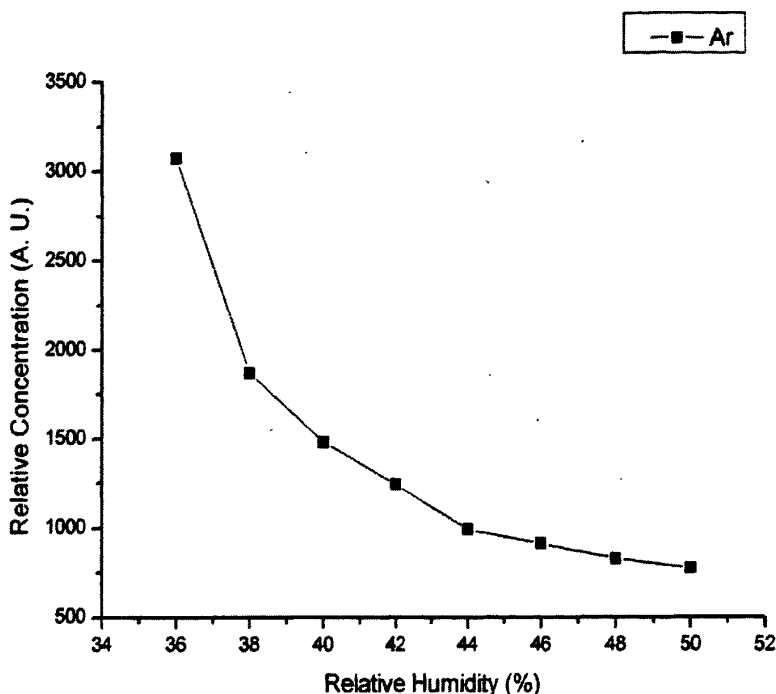


图 6.17 加湿氩气背景下湿度变化时 OH 自由基平均相对浓度变化规律

图 6-17 所示为加湿氩气背景下湿度变化时 OH 自由基平均相对浓度变化规律，由图可以直观地看出，随着氩气湿度的增加，OH 自由基的平均相对浓度反而减少。以上空气、氮气和氩气中气体湿度对 OH 自由基生成量的影响规律，都与 5.4 节发射光谱测量系统下得到的相应湿度变化范围内 OH 自由基生成规律相符。

形成以上变化规律的原因同样在 5.4 节已经有所论述。 H_2O 对 OH 自由基的影响分两方面： H_2O 增多时，增加了产生 OH 自由基的源物质，使得 OH 自由基生成几率增加；但是由于 H_2O 也是电负性气体，可以吸收气体中的电子，形成负离子，这样就减少了放电区域内高能电子的数量，即减少了 H_2O 被解离为 OH

自由基以及 OH 自由基被激发到高能态的几率,并且电子数量的减少以及运动速度较低的负离子数量的增加,导致了电场区域内放电电流的减少,使得放电强度降低,这样就导致了 OH 自由基生成量的减少。在空气中由于本身放电条件较差, H_2O 正面因素的影响占了主导地位;在氮气中,放电和产生 OH 自由基的条件优于空气,因此在开始时 H_2O 的正面影响占主导地位, H_2O 增加到一定程度后,负面因素的影响将超过其正面效应,导致 OH 自由基生产量减少。氩气放电条件和产生 OH 自由基的条件大大优于空气和氮气,因此在一开始相对湿度增加时, H_2O 的含量就已经超过了其正负因素影响的转折点,随着气体湿度的增加, OH 自由基生成量开始减少,这可能是由于其惰性气体的特殊性质所导致。

6.5 氧气浓度变化时 OH 自由基的 PLIF 测量

由于背景气体中的 O_2 在 OH 自由基的生成中有重要的影响作用,因此研究 O_2 含量对 OH 自由基生成规律的影响是非常重要的。本节使用 N_2 作为背景气体,混入经过质量流量计控制的 O_2 ,观察 OH 自由基生成的情况。测量背景为大气环境,温度 14°C ,湿度 50%。之所以使用 N_2 做背景气体,是因为如果用空气的话,空气本身含有大量的 O_2 ,无法实现 O_2 含量的良好控制,而氩气放电和产生 OH 自由基的情况较为特殊,只有氮气的特性比较典型,且便于控制通入 O_2 后气体中 O_2 含量的变化,故 N_2 是较好的背景气体选择。脉冲放电峰值电压 50kV。

本实验使用 4.0L/min 的氮气携带 H_2O 进入反应器,通入 O_2 的流量从 1.0L/min 变化到 4.0L/min,对应 O_2 含量分别为 35%、45%、53%、59%,在此不同工况下观察产生的 OH 自由基的情况。

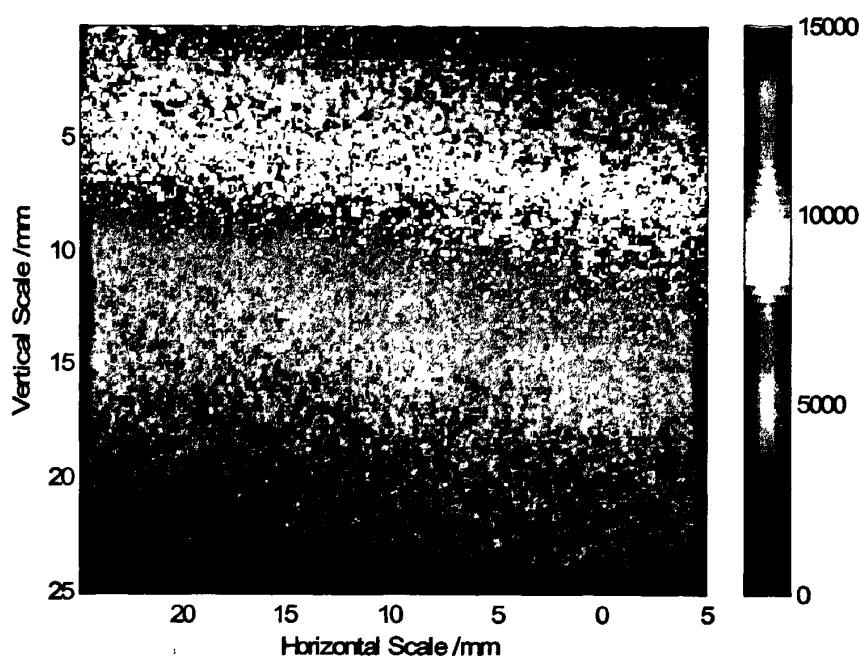


图 6.18 (a) 氮气背景下 O_2 含量 35% 时 OH 自由基浓度分布情况

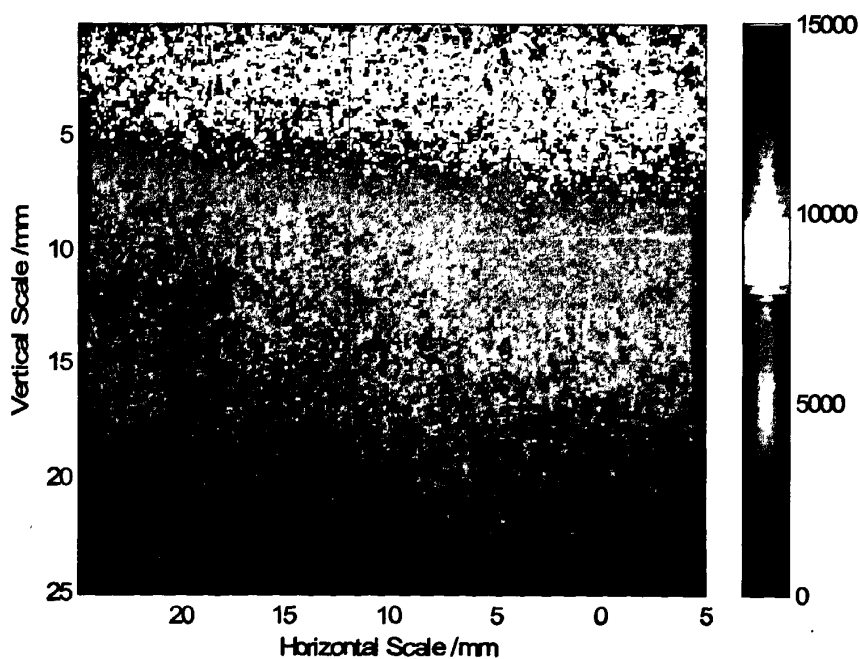


图 6.18 (b) 氮气背景下 O_2 含量 45% 时 OH 自由基浓度分布情况

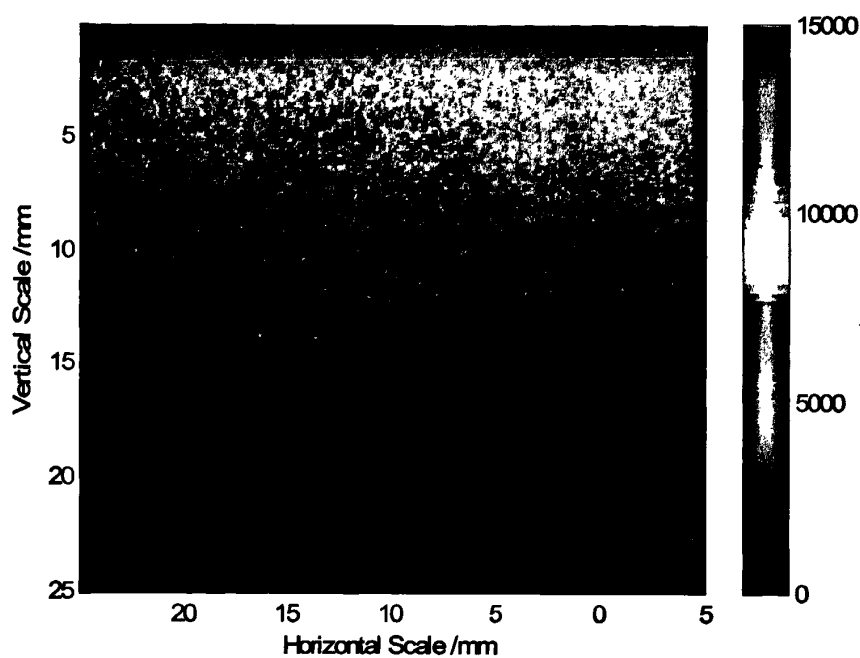


图 6.18 (c) 氮气背景下 O_2 含量 53% 时 OH 自由基浓度分布情况

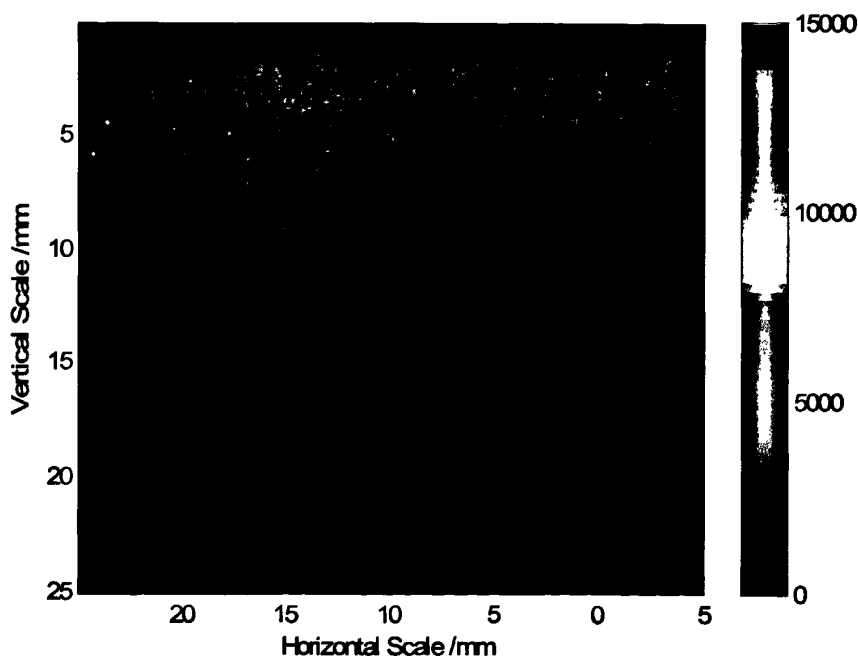


图 6.18 (d) 氮气背景下 O_2 含量 59% 时 OH 自由基浓度分布情况

图 6.18 所示为氮气背景下通入的 O_2 流量变化时 OH 自由基浓度的分布情况。

(a)、(b)、(c)、(d) 分别代表 O_2 含量 35%、45%、53%、59%。由图可见，在 O_2 含量为 35% 时，OH 自由基浓度还很高，但是到含量变为 59% 时，OH 自由基的浓度已经变得很弱。

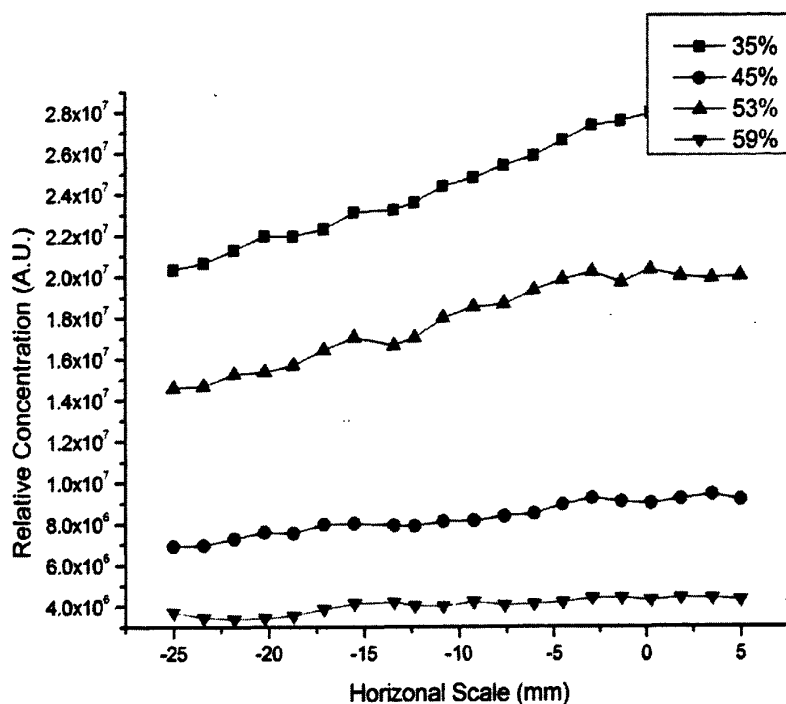


图 6.19 氮气背景下 O_2 含量变化时 OH 自由基相对浓度的累加分布

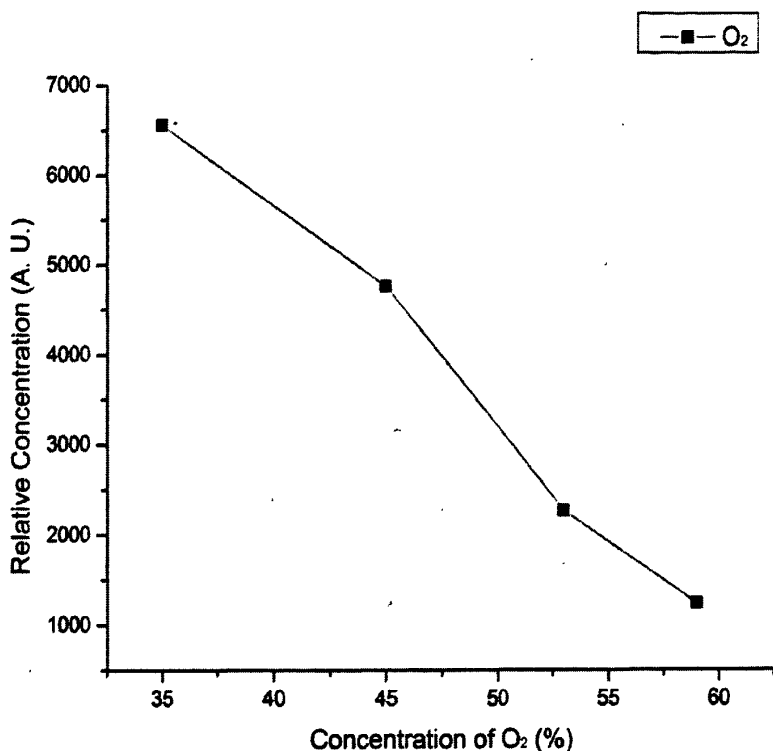


图 6.20 氮气背景下 O₂ 含量变化时 OH 自由基平均相对浓度的变化规律

图 6.19 和 6.20 分别表示了氮气背景下 O₂ 流量变化时 OH 自由基水平方向上相对浓度的累加分布变化规律和 OH 自由基平均相对浓度随 O₂ 含量变化而变化的规律。观察数据和曲线可知，当 O₂ 流量增大，反应器中 O₂ 含量增加时，OH 自由基的生成量大大减少。

O₂ 对 OH 自由基的影响一方面如式 (6-7)、(6-8) 所示：



高能电子可以使 O₂ 解离出激发态的 O(^1D)，而 O(^1D) 可以与 H₂O 反应生成 OH 自由基。但是 O₂ 同样由于自己电负性气体的特性，可以吸收电子，导致电场中高能电子减少，即 H₂O 被解离为 OH 自由基的几率减少。同时 O₂ 吸收电子变为负离子之后移动速度降低，减少了电场放电电流，降低了放电强度和平均场强。

由上面的图像和数据分析可知，在 O₂ 对 OH 自由基生成过程的影响中，其

负面因素比较大, O_2 越多, OH 自由基生成量越少。

6.6 SO_2 浓度变化时 OH 自由基的 PLIF 测量

SO_2 与 OH 自由基的反应情况和反应机理如 2.3.3 节所示, 本论文进行光学测量的最终目的就是为了检测实际的电厂烟气污染物协同脱除过程中 OH 自由基的生成规律, 为脉冲放电多种污染物协同脱除技术提供参考借鉴。因此需要着重研究 SO_2 的存在对 OH 自由基生成过程的影响。

实验为了有代表性和减少其他因素的干扰便于测量, 使用氮气作为背景气体, 在以 4.0L/min 的氮气携带 H_2O 进入反应器的同时, 通入含量为 2% 的 SO_2 。 SO_2 的流量通过质量流量计控制。放电峰值电压 50kV。

测量过程中我们发现, 通入 SO_2 之后, PLIF 系统测量得到的光线强度非常高, 超过了正常范围, 如下图所示:

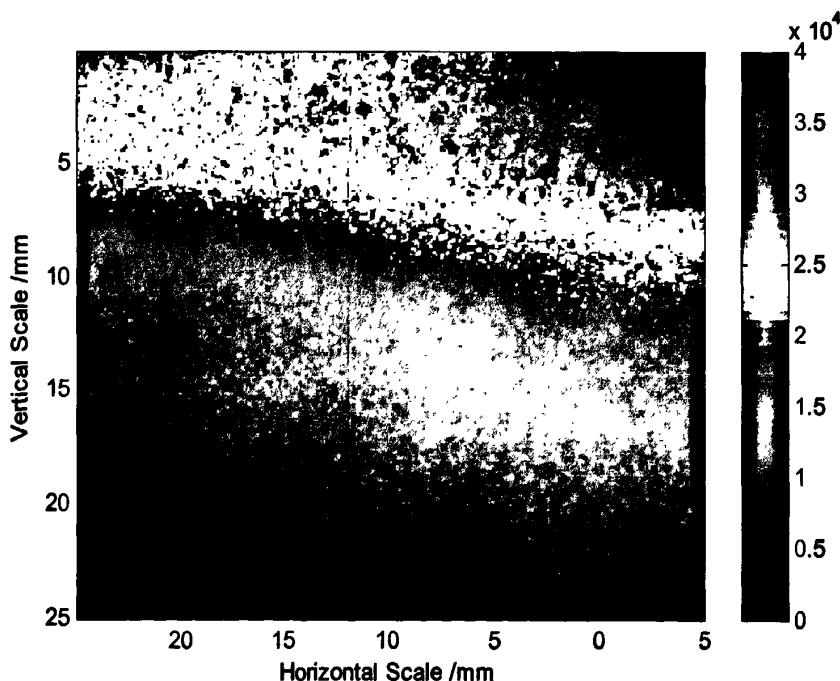


图 6.21 氮气背景下通入 SO_2 浓度 160ppm 时 LIF 测量得到的光强分布

根据观测, 当通入 SO_2 浓度增大时, PLIF 系统拍摄到的光线强度随之大大增加, 远远超过了同样放电条件下纯氮气背景时的光线强度。PLIF 测得的光线强度随 SO_2 浓度变化而变化的相对强度分布和平均强度变化规律如下图所示:

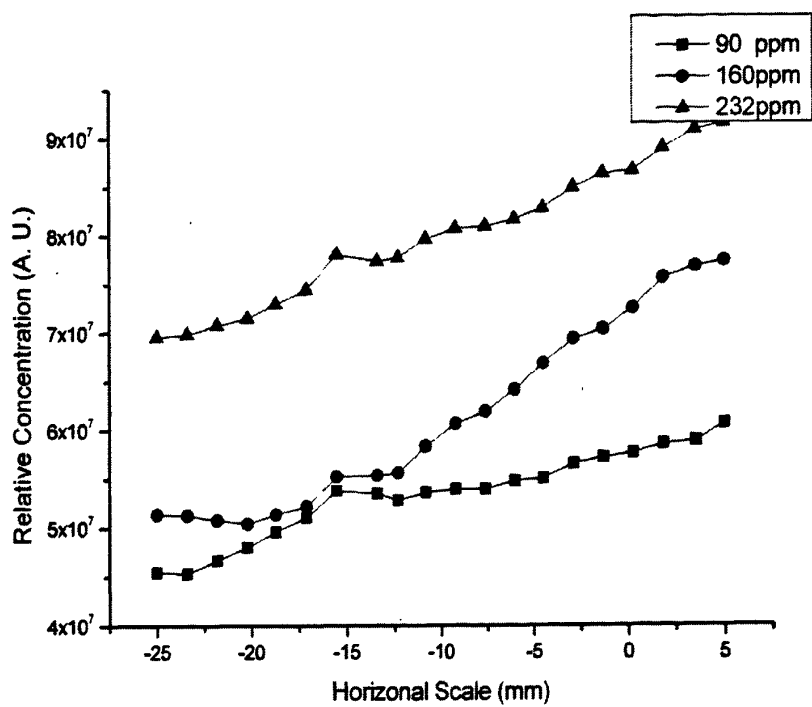


图 6.22 氮气背景下 SO₂ 浓度变化时 LIF 测得光强的累加分布

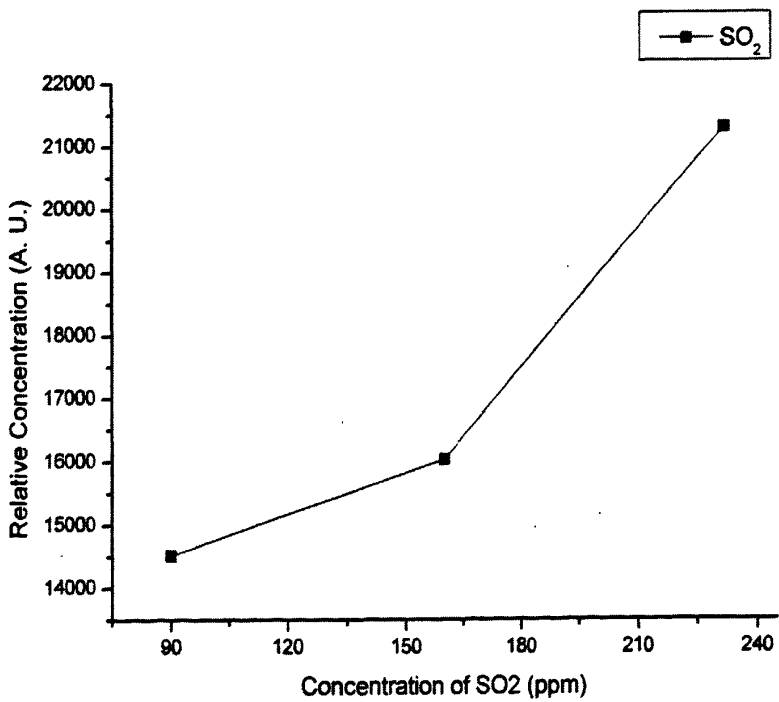


图 6.23 氮气背景下 SO₂ 浓度变化时 LIF 测得的平均光线强度

由上面两图可见，当 SO₂ 浓度升高时，PLIF 测得的光强大大增加，且强度都远远超过了同样放电条件下没有污染气体存在时 OH 自由基发射出的光线强

度。因此可以推测可能是 SO_2 受到了激发产生了大量的光子，或者是 SO_2 发生反应产生某种中间物质，该物质受到激发然后跃迁发射出了光子。

于是停止脉冲放电，使 SO_2 在反应器中流动，同时使用激光照射，观察光线分布情况如下：

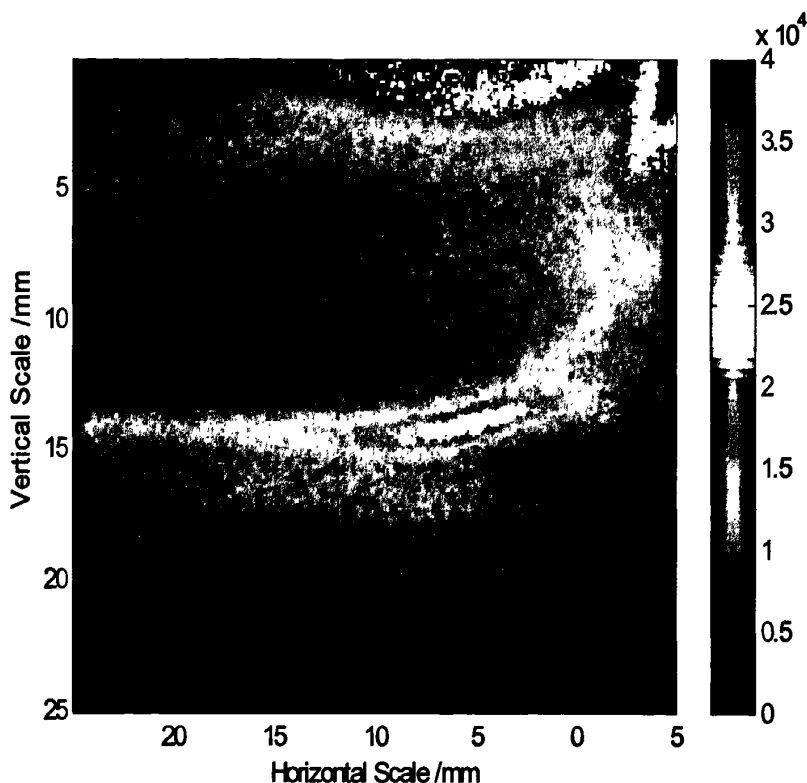


图 6.24 SO_2 在反应器中流动时 LIF 测得的光线强度分布

在不放电的情况下，OH 自由基与 SO_2 反应产生的中间物质应该已经很少，基本无法影响测量。而此时通入 SO_2 之后直接使用激光照射，发现了流动状态的强烈的光线放射，因此，可以推断这应该是与 SO_2 相关的的光线。

SO_2 的受激发的激发波长为 262nm，但是在 190~230nm、250~320nm 和 340~390nm 范围都可以吸收大量的紫外光线，而激光器发射的 282nm 波长激光就处于这个范围内，且是吸收最强烈的峰之一，下面是 SO_2 分子的吸收光谱^[73]：

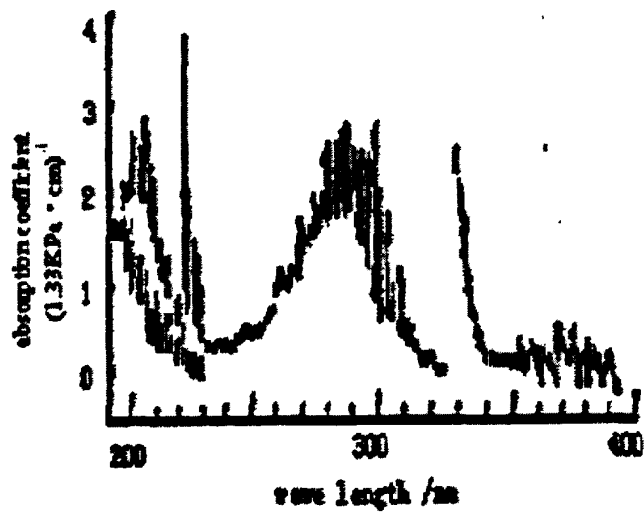
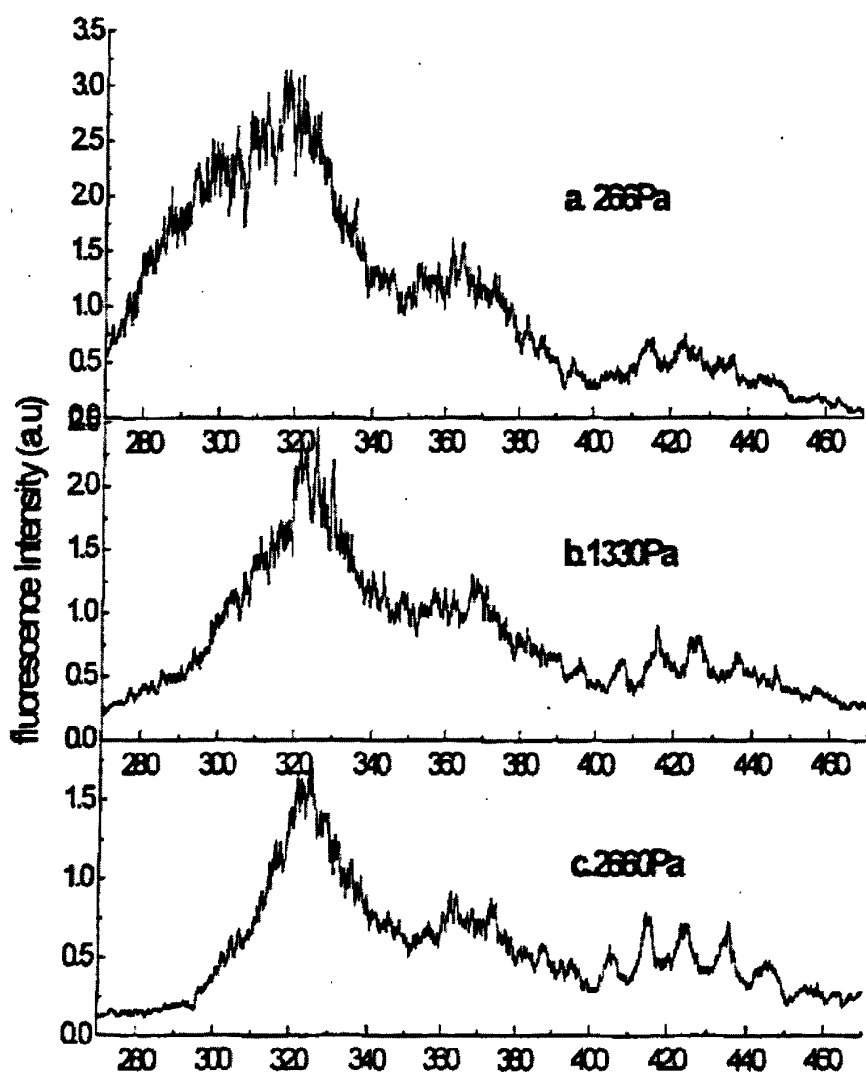


图 6.25 SO₂ 分子的吸收光谱

另外，SO₂ 分子的发射光谱如下图 6.26 所示：

由图 6.26 不同气压下 SO₂ 发射出的荧光波长谱图可知^[73]，SO₂ 在 270~470 波长范围内都有光线放出，而且在 325nm、370nm 和 425nm 波长处以三处为中心存在弥散的光谱包络，随着气压升高，三处的光线结构更加明显，其中 325nm 附近光线最强^[73]。因此，虽然在 ICCD 镜头前面放置了只通过 305~315nm 波长光线的滤光镜，但是依然可以有大量的 SO₂ 发射出的光线通过这个波段的滤光镜。

由前面的分析可知，由于 SO₂ 对包括 282nm 波长激光在内的紫外光线强烈的吸收特性，以及在 325nm 处较强且较宽广的发射光谱谱线，使用激光诱导荧光方法测量通入了 SO₂ 时脉冲放电产生的自由基是非常困难的，这种反应条件下本身存在的 OH 自由基就非常少，相对于 SO₂ 自发辐射或被激光照射后散射出的大量荧光，几乎可以忽略不计。

图 6.26 不同气压下 SO_2 发射的荧光波长谱图

6.7 NO 浓度变化时 OH 自由基的 PLIF 测量

NO 与 OH 自由基的反应情况和反应机理如 2.3.4 节所示, NO 和 SO_2 同为燃煤电厂烟气中最重要的气体污染物, 其测量研究对进行污染物控制来说也是非常重要的。

实验为了有代表性和减少其他因素的干扰便于测量, 使用氮气作为背景气体, 在以 4.0L/min 的氮气携带 H_2O 进入反应器的同时, 通入含量为 2% 的 NO。NO 的流量通过质量流量计控制。放电峰值电压 50kV。

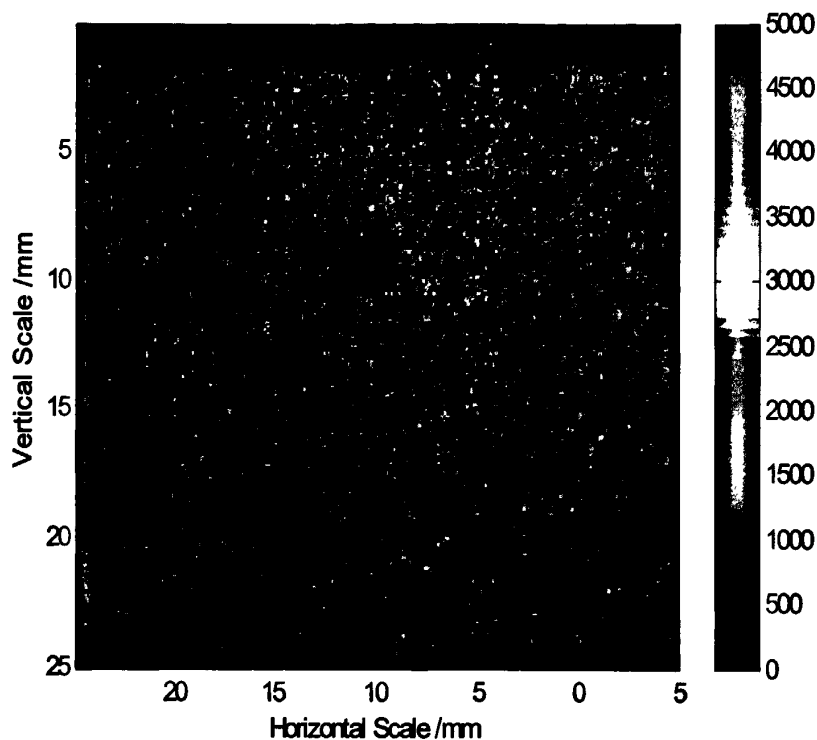


图 6.27 氮气背景下 NO 浓度 37ppm 时 OH 自由基的相对浓度分布

图 6.27 所示为氮气背景下 NO 浓度为 37ppm 时 OH 自由基的分布情况。增大 NO 流量，升高 NO 浓度至 224ppm、448ppm 时，OH 自由基有所衰减，但是衰减幅度不大，所得图像与上面 37ppm 时 OH 自由基的相对浓度分布相仿。由上图可知，在通入 NO 之后，OH 自由基的存在量受到了大大的削减，强度非常低。

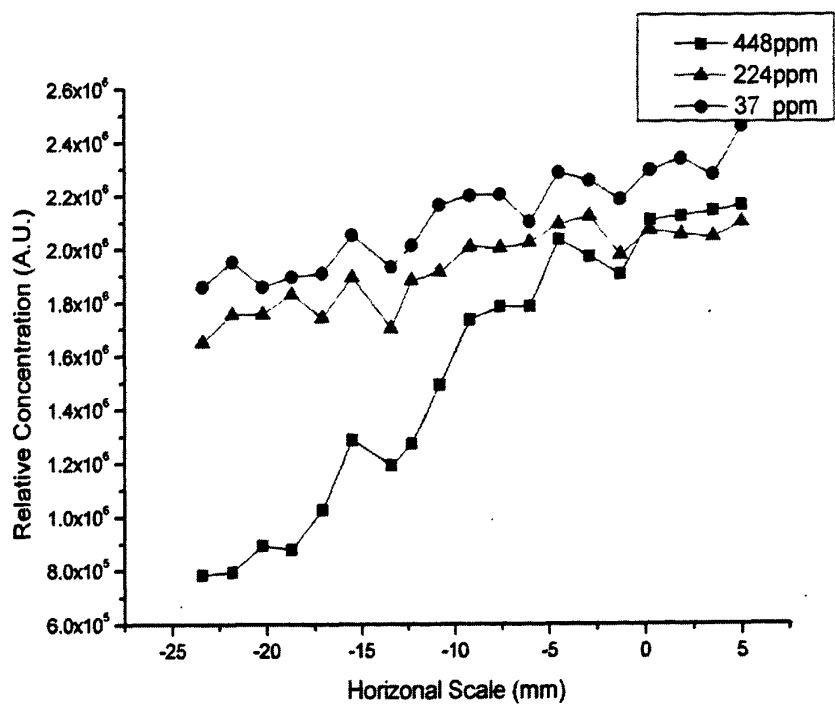


图 6.28 氮气背景下 NO 浓度变化时 OH 自由基相对浓度的累加分布

图 6.28 所示为不同 NO 浓度下 OH 自由基相对浓度的累加分布情况，可见在靠近线电极的中心区域，NO 浓度变化时 OH 自由基浓度变化并不大，随着与线电极距离的增大，高 NO 浓度下 OH 自由基数量衰减较快，低 NO 浓度下 OH 自由基数量衰减较慢。

下面的图 6.29 所示为 NO 浓度变化时 OH 自由基平均相对浓度的变化规律。由此图可以看出，OH 自由基在当前通入 NO 的情况下，浓度非常小，数量非常少，且存在的 OH 自由基的数量随 NO 浓度的增加而减少。OH 自由基减少的幅度比较小，原因可能是本身 OH 自由基在这样的反应条件下数量已经很少，ICCD 收集到的光线已经很弱，接近背景光线强度，再减小的余地不大，而且不可避免地有一些干扰光线存在，导致拍摄到的图像光强不会随着 NO 浓度的增大而大幅度降低。

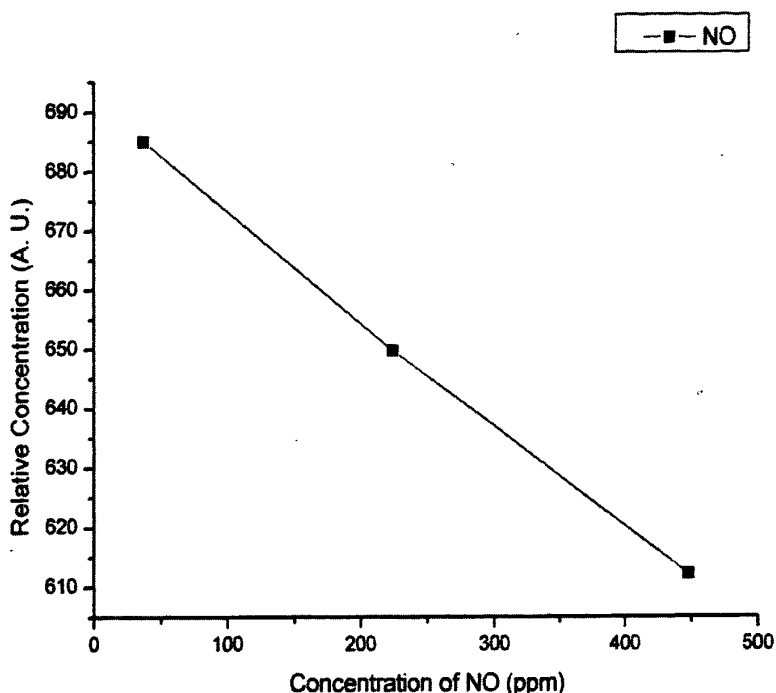


图 6.29 NO 浓度变化时 OH 自由基平均相对浓度的变化规律

6.8 小结

本章使用激光诱导荧光方法对脉冲电晕放电过程中的 OH 自由基进行了测量研究直观便捷地得到了各种放电背景下 OH 自由基的二维分布图像, 大大有利于脉冲电晕放电协同脱除多种污染物技术中放电电场和反应器设计的研究工作, 为之提供了良好的借鉴参考作用。同时 LIF 测量的结果与发射光谱的测量研究结果可以互相印证, 进行对比研究。本部分测量得到以下结论:

1. 脉冲放电峰值电压增加时, OH 自由基生成量增加, 氩气中的情况强于氮气, 氮气又强于空气中的情况。放电区域内水平方向上 OH 自由基的分布略多于垂直方向上 OH 自由基的分布。
2. 在相对湿度较低的情况下, 空气和氮气中放电时 OH 自由基随气体湿度增加而增加, 氩气中放电时 OH 自由基随气体湿度的增加而减少。
3. O_2 对 OH 自由基的生成起了负作用, O_2 含量越大, OH 自由基生成量越少。
4. SO_2 在受到 282nm 波长激光照射时可以吸收大量的紫外光线, 可能产生

了某些物理或化学反应，散射出光线或生成某种激发态中间物质并发射出光子，其发射光谱在 325nm 附近有较强且分布范围宽广的峰，影响了使用激光诱导荧光方法对 OH 自由基的测量。通入 SO₂ 时反应区域内 OH 自由基很难存在，数量非常少。

5. NO 存在时，OH 自由基存在数量大大减少，NO 浓度越高，OH 自由基相对浓度越低。

7 结论与展望

7.1 全文总结

本文主要使用发射光谱和激光诱导荧光与 ICCD 成像联用技术对脉冲电晕放电过程中 OH 自由基进行了光学测量研究。OH 自由基是脉冲放电协同脱除多种污染物过程中重要的氧化粒子,在脱除反应中起着重要作用。

首先本文使用 Fluent 工具对脉冲放电反应器进行了模拟,综合模拟的结果,加上对 PLIF 测量系统的设置要求,发现使气体从反应器前端混合进气段侧面中间位置进入反应器,从尾部侧面中间位置流出反应器,比较有利于气体的稳定流动,使反应器内放电和光学观测区域处于较好的测量状态。当气体流速增大时,反应器内气体流速变化加剧,但是中心放电反应区域流速变化幅度不大。

随后使用发射光谱方法测量 OH 自由基得到以下结论:

1. 脉冲峰值电压增高时,OH 自由基浓度随之增大,原因是放电电压升高时,电场场强增大,高能电子增多,导致 OH 自由基生成量增大。氩气中放电和 OH 自由基生成情况大大强于氮气中的情况,而氮气中放电和 OH 自由基生成的情况又强于空气中放电的情况。氩气中放电时,在本文的实验条件下,放电电压 20~30kV 即可能产生击穿效应。原因是空气中的 O_2 的作为电负性气体可以吸收电子变为负离子,减少了高能电子数量,并且由于负离子较慢的移动速度,减少了电场放电电流。

2. 脉冲放电频率增大时,OH 自由基生成量随之增加。原因是放电频率增加使得平均时间内电场能量增加,使得更多的高能电子生成并撞击 H_2O 生成 OH 自由基。

3. 在加湿空气中放电时,OH 自由基生成量随湿度增加而增大;在加湿氮气中放电时,OH 自由基生成量随湿度的增加先增大后减小;在加湿的氩气中放电时,OH 自由基生成量随湿度的增加先减少后增大。形成这样规律的原因是, H_2O 被高能电子解离可以产生 OH 自由基,因此 H_2O 的增加可以使得产生 OH 自由基的源物质增加,从而增大的 OH 自由基的生成量。但是同时 H_2O 是电负性气体,与 O_2 一样可以吸收电场中的电子,这样就降低了电场中高能电子的数量和电场电流与放电强度,恶化了产生 OH 自由基的环境条件,导致 OH 自由基

生成量减少。这两种正负影响相互作用形成了以上规律。空气中反应条件较差,所以湿度增加时 OH 自由基一直随着湿度的增大而增加,而氮气中放电条件优于空气,所以开始时随着湿度的增加,OH 自由基生成量随之增加,而湿度继续增加时, H_2O 的负面影响超过了正面效应,OH 自由基生成量减少。氩气作为惰性气体,放电反应条件大大优于上面两种气体,表现出的变化规律也与其产生了不同。

4. OH 自由基的浓度随着与线电极距离的增大而减小,自由基在线电极周围呈圆周分布,水平方向上分布略广于垂直方向。OH 自由基主要集中在线电极周围 6-10mm 范围内,超过这个范围,使用发射光谱法已经很难观测到 OH 自由基。本实验的放电情况下,线电极放电影响区域约为周围 5cm 半径范围。

5. 加湿空气中放电时, SO_2 和 NO 的存在使得 OH 自由基基本无法存在,很难使用发射光谱方法观测得到。

6. 放电空间内通入 SO_2 或 NO 时,高能电子主要用来产生自由基物质,且高能电子和激发态自由基很容易被污染物分子碰撞猝灭,加上空气或实际烟气中存在有大量 O_2 ,抑制了高能电子的存在,降低了电场强度,因此很难在这样的环境下观测到 OH 自由基的发射光谱。

在使用发射光谱方法测量脉冲放电过程中 OH 自由基的发射光谱谱线取得一定成果之后,本文继续使用了激光诱导荧光和 ICCD 成像联用系统对脉冲放电过程中 OH 自由基的生成和分布进行测量和研究,使用激光诱导荧光与 ICCD 成像联用系统得到的观测结果如下:

1. 增大脉冲放电峰值电压时,OH 自由基相对浓度增大,且得到了空气、氮气和氩气中放电时 OH 自由基精确的二维分布;空气和氮气中观测到的 OH 自由基略成椭圆分布,水平方向上略宽,垂直方向上稍窄,氩气中观测到的 OH 自由基呈放射状分布。

2. 使用 PLIF-ICCD imaging 方法观测到的气体湿度变化时 OH 自由基生成量的变化与使用发射光谱方法观测到的 OH 自由基生成量的变化规律相符,即随着相对湿度的增大,在空气中时 OH 自由基生成量一直增大,在氮气中时 OH 自由基生成量先减少后增大,而氩气中时呈现先下降的趋势。这是由 H_2O 对 OH 自由基生成过程的双面影响和不同背景气体各自的特性决定的。

3. O_2 含量的增大可以导致 OH 自由基生成量的减少。原因同上面所述, 主要因为 O_2 是电负性气体, 可以吸收高能电子并降低电场中的放电电流。

4. 激发 OH 自由基的 282nm 波长的激光处于 SO_2 的吸收波长范围, 可以吸收大量的紫外光线, 产生某些物理或化学反应, 散射出光线或生成某种激发态中间物质, 中间物质可能被激发然后跃迁发射出光子。 SO_2 可以放射出覆盖了 309nm 波长范围的光谱谱线, 严重干扰了使用激光诱导荧光方法对 OH 自由基的光学测量。通入 SO_2 时反应区域内 OH 自由基很难存在, 数量非常少。

5. NO 的存在使得 OH 自由基的存在数量大大减少, 且 NO 越多, OH 自由基的数量越少。通入 NO 时反应区域内 OH 自由基很难存在, 数量非常少。

7.2 研究展望

本文使用的发射光谱方法测量相对于激光诱导荧光方法来说精确性较低, 且只能测量某一点上的发射光谱谱线分布情况。发射光谱属于被动测量方式, 只能依靠 OH 自由基自发跃迁发射的光子来进行测量, 测量限较高。激光诱导荧光方法克服了这些缺点, 使用了主动触发方式, 可以主动激发大量 OH 自由基, 因此测量限较低, 且该方法结合 ICCD 成像测量技术之后, 可以非常便捷直观而精确地观察到二维平面上 OH 自由基的相对浓度分布情况, 分辨率为微米量级, 且相应速度快, 为 ns 量级, 远远优于发射光谱法的测量分辨率与测量速度。

PLIF 测量技术可以通过不同的激光来激发不同的物质, 从而实现对多种物质的测量, 便于对整个复杂的反应过程进行深入的研究和探索, 因此是进行反应机理研究的良好手段。在未来的研究工作中可以使用该方法对各种反应中的不同物质进行探索和测量, 了解反应的机理, 为更深入和广泛的研究工作提供理论依据。由图 6.24 可以得到启示: 我们可以研究某种特定气体物质在流场中的分布状态, 而将 ICCD 设置为连续高速拍摄模式后, 更加可以实现流场中物质的实时流动状态跟踪扫描, 为流场设计、模拟和计算提供强大的技术支持。另外该技术还可以用在火焰燃烧诊断等领域, 为其中物质反应、转化机理以及燃烧状态的研究提供依据。

目前 OH 自由基的测量结果主要反映为相对浓度的变化, 计划在进一步的实验中实现 OH 自由基的标定工作, 得到 OH 自由基的绝对浓度分布情况。目前

OH 自由基的标定主要是使用汞灯光照解离 H_2O ，然后通过 O_2 、 O_3 等相对容易测量的物质的浓度来计算 OH 自由基的绝对浓度，这样标定的精度较高，是本题继续研究的方向之一。

PLIF 系统受限于激光器的频率因素，只能以 10Hz 的频率进行同步，无法在实际脱除污染物的高频率状态下进行工作。因此本课题方向已经与电源制作单位合作设计了对脉冲放电电源的改造方案，对脉冲放电的触发方式重新设计如下：

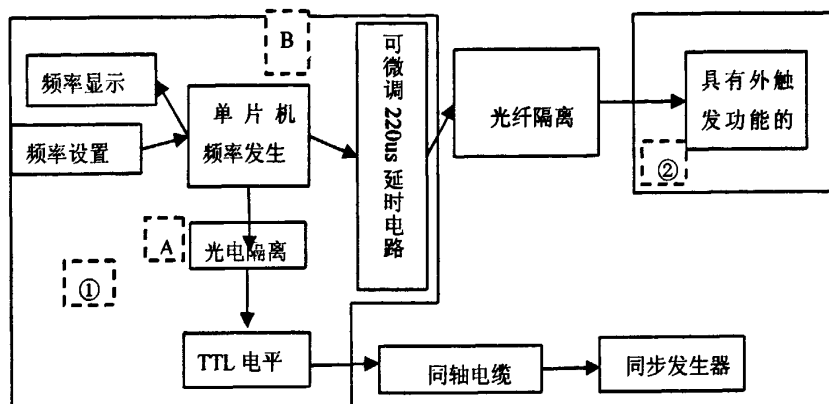


图 7.1 脉冲电源触发装置改造方案

框 1 和 2 两部分分别安装在一电磁屏蔽非常好的控制箱内，A 路信号 10Hz，B 路信号 10、20、30、40...290、300Hz 可调。可微调延时回路采用 4098 或 555 芯片。此处微调延时电路是为了配合系统各部分的同步调节，因为激光器从信号触发到光线传输到反应器附近需要的时间也在 200 多 μs 左右。

进行了电源的改造之后，就可以均匀地从放电电源的高频脉冲中抽取 10Hz 频率的信号用来触发激光器和 ICCD，而脉冲电源本身和反应器可以保持在高频率的工作状态，这样可以进行真实的污染物脱除工况下 OH 自由基的测量研究。

本文中为了探索和应用光学测量方法，得到较明显的变化规律，为将来的工作打下基础，使用的都是特定的气体背景。在将来进一步的工作中，将使用模拟电场烟气成分的气体进行测量研究，尽量使所测量的气体贴近实际烟气成分组成，另外可以观察各种电极和电场设置以及反应器结构变化情况下 OH 自由基的生成情况和分布规律，为将来多种污染物协同脱除技术的深入研究提供进一步的理论和实验支持。

参考文献

- [1] BP. Statistical Review of World Energy. 2009.
- [2] 江泽民. 对中国能源问题的思考. 上海交通大学学报. 2008, 42(3)
- [3] 中华人民共和国国家统计局. 中国统计年鉴. 北京: 中国统计出版社, 2007.
- [4] 陈清如. 煤烟型大气污染防治对策. 黑龙江矿业学院学报. 2000, 3.
- [5] 吴敬儒. 2005~2030年电力需求预测及发展战略研究. 2007.
- [6] 吕中法. 优化电源结构促进电力工业可持续发展. 电力与能源. 2009, 15.
- [7] 中华人民共和国环境保护部. 2008年全国环境统计公报. 2009.
- [8] 周新青. 空气中二氧化硫的污染危害及其防治对策. 河南农业. 2006, 4.
- [9] 国家环保总局及国家发改委. 国家酸雨和二氧化硫污染防治“十一五”规划. 2005.
- [10] 国家环保总局及质量监督检验检疫总局. 火电厂大气污染物排放标准 (GB13223-2003). 2003.
- [11] 童志权. 工业废气净化与利用. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [12] 岑可法, 姚强, 骆仲泱, 李綯天. 高等燃烧学. 杭州: 浙江大学出版社, 2002.
- [13] 毛健雄, 毛健全, 赵树民. 煤的清洁燃烧. 科学出版社, 2000.
- [14] 王娜. 火电厂二氧化硫污染分析及控制对策研究. 华北电力大学硕士学位论文. 2001.
- [15] 吴晓青. 我国大气氮氧化物污染控制现状存在的问题与对策建议. 中国科技产业. 2009, 8.
- [16] 张秀清. 空气中颗粒物的危害及其防治. 陕西气象. 2009, 80(3).
- [17] Y.H. Song, et al. An industrial experiment of pulse corona process for removal SO_2 and NO_x from combustion flue gas. J. Adv. Oxid. Technol. 1997, 2(2).
- [18] Masuda S. Pulse corona induced plasma chemical process: a horizon of new plasma chemical technologies. Pure. & Appl. Chem. 1988, 60(5).
- [19] Masuda S., Wu Y. Removal of NO_x by corona discharge induced by sharp rising nanosecond pulse voltage. Proc. Int. Conf. Oxford: Electrostatics. 1987, 249-254.
- [20] A. Mizuno, et al. A method for the removal of sulfur dioxide from exhaust gas utilizing pulsed streamer corona for electron energization. IEEE Trans. Ind. Appl.

- 1986, IA222, 3: 516-521.
- [21] G. Dinelli, et al. Industrial experiments on pulse simultaneous removal of NO_x and SO_x from flue gas. IEEE Trans. Ind. Appl. 1990, 26(3): 535-541.
- [22] Y.H. Lee, et al. Application of pulsed corona induced plasma chemical process to an industrial incinerator. Environ. Sci. Technology. 2003, 37(11): 2563-2567.
- [23] Wu Y. SO_2 removal from industrial flue gases using pulsed corona discharge. Journal of Electrostatics. 1998, 44: 11-16.
- [24] 姜雨泽. 脉冲放电烟气脱硫、除尘及产物收集相结合的研究. 大连理工大学博士学位论文. 2005.
- [25] 吴祖良. 电晕放电同时脱硫脱硝机理研究. 电站系统工程. 2007, 23(3): 1-4.
- [26] 曹玮, 骆仲决, 徐飞等. 脉冲电晕放电协同烟气脱硫脱硝实验研究. 环境科学学报. 2008, 28(12): 2487-2492.
- [27] 曹玮. 脉冲放电转化烟气中 NO 、 SO_2 的研究. 浙江大学硕士学位论文. 2008.
- [28] 徐飞. 脉冲放电电凝并结合碱液吸收烟气多种污染物协同脱除研究. 浙江大学博士学位论文. 2009.
- [29] 陈伟华, 任先文等. 脉冲放电等离子体烟气脱硫脱硝工业实验. 能源环境保护. 2006, 20(1).
- [30] 徐学基, 诸定昌. 气体放电物理. 上海: 复旦大学出版社. 1995.
- [31] T.J. Boyd, J.J. Sanderson. The Physics of Plasmas. Cambridge: Cambridge University Press. 2003
- [32] 李定, 陈银华, 马锦秀等. 等离子体物理学. 北京: 高等教育出版社, 2006.
- [33] 聂勇. 脉冲放电等离子体治理有机废气放大实验研究. 浙江大学博士学位论文. 2004.
- [34] 张继洲. 量子化学对自由基簇射脱除烟气中多种污染物的能量研究. 浙江大学硕士学位论文. 2005.
- [35] M.B. Chang, et al. Removal of SO_2 from gas streams using a dielectric barrier discharge and combined plasma photolysis. J. Appl. Phys. 1991, 69(8): 4409-4117.
- [36] Mok Y.S, Ham S.W. Conversion of NO to NO_2 in Air by a Pulsed Corona Discharge Process. Chemical Engineering Science. 1998, 53(9): 1667-1678.

- [37] Dhali S.K, Sardia I. Dielectric-Barrier Discharge for Processing of SO_2/NO_x . Appl. Phys. 1991, 69: 6319-6324.
- [38] J.F. Gleason, C.J. Howard. Temperature dependence of the gas-phase reaction $\text{HOSO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_3 + \text{HO}_2$. J. Phys. Chem. 1988, 92: 3414-3417.
- [39] J.S. Chang, P.A. Lawless, T. Yamamoto. Corona discharge processes. IEEE trans. Plasma Sci. 1999, 19: 1102-1166.
- [40] Matzing, H.. Chemical kinetics of flue gas cleaning by radiation with elcetrons. Adv. Chem. Phys. 1991, 80.
- [41] D. Garuin, R.F. Hampson Chemical kinetics data survey VII. Tables of rate and photochemical data for modeling the atmosphere. Nat. Bur. Stand. 1974, 74.
- [42] Yan K. et al. Elements of Pulsed Corona Induced Non-Thermal Plasmas for Pollution Control and Sustainable Development. Journal of Electrostatics. 2001, 51: 218-224.
- [43] Masuda S, Hosokawa S, Wang X. Novel Plasma Chemical Technologies- PPCP and SPCP for Control of Gaseous Pollutants and Air Toxics. Journal of Electrostatics. 1995, 34: 415-438.
- [44] Se Youn Moon, W choe. A comparative study of rotational temperatures using diatomic OH, O_2 and N_2^+ molecular spectra emitted from atmospheric plasmas. Spectrochimica Acta Part B. 2003, 58: 249-257.
- [45] Dong Nam Shin, et al. Detection of OH $\text{A}^2\Sigma^+$ and O(^1D) emission spcectrum generated in a pulsed corona plasma. Bull. Korean Chem. Soc. 2000, 21(2): 228-232.
- [46] Pellerin, S. A spectroscopic diagnostic method. J. Phys. D: Appl. Phys. 1996, 29: 726-739.
- [47] 王素. 脉冲电晕放电等离子体 OH 自由基发射光谱研究. 大连理工大学硕士学位论文. 2005.
- [48] M. Sun, et al. Diagnosis of OH Radical by Optical Emission. Plasma Chemistry and Plasma Processing. 2005, 25(1): 31-40.
- [49] Wenchun Wang, et al. Optical study of OH radical in a wire-plate pulsed corona

- discharge. *Spectrochimica Acta Part A*. 2006, 63: 477-482.
- [50] 闫颖等. 空气中脉冲电晕放电 $N_2(C_3 \Pi_u - \Pi_g B_3)$ 发射光谱的实验研究. 中国测试技术. 2005, 131(12).
- [51] 肖重发. 大气压下介质阻挡放电的发射光谱诊断. 大连理工大学硕士学位论文. 2003.
- [52] 张家聪. 气液混合两相体放电发射光谱研究. 华中科技大学硕士学位论文. 2004.
- [53] 屠昕等. 大气压直流氩等离子体光谱诊断研究. 光谱学与光谱分析. 2006, 26(10): 1785-1789.
- [54] 高翔等. 喷嘴-平板直流电晕放电中的 $OH(A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi, 0-0)$ 光谱研究. 强激光与粒子束. 2007, 19(4).
- [55] Ryo Ono, Oda Tetsuji. Dynamics of ozone and OH radicals generated by pulsed corona discharge. *Journal of applied physics*. 2003, 93 (10): 5876-5882.
- [56] Ryo Ono, Tetsuji Oda. OH Radical Measurement in a Pulsed Arc Discharge. *IEEE Trans. Ind. Appl.* 2001, 37(3): 709-714.
- [57] Marek Kocik, et al. Observation of Ground-State OH by LIF Technique. *IEEE Trans. Ind. Appl.* 2004, IAS 5, 0-7803-8486-5: 244-249.
- [58] Atakan, B. OH laser-induced fluorescence at high pressures: spectroscopic and. *Appl. Phys. B*. 1997, 64: 585-591.
- [59] 李麦亮等. 测量火焰中氢氧基分布的激光诱导荧光技术. 国防科技大学学报. 2003, 25(3).
- [60] 裴松皓. 激光诱导荧光方法检测二氧化硫. 吉林大学学报(理学版). 2006, 44 (3).
- [61] 陈锐, 周霖. 燃烧产物组成激光诱导荧光光谱的测量. 应用光学. 2006, 27(5).
- [62] 关小伟等. 利用平面激光诱导荧光技术测量. 强激光与粒子束. 2003, 15(7).
- [63] 高义德等. 脉冲直流放电-LIF 法 $CCl_2(A^1B_1$ 和 $a^3B_1)$ 自由基. 化学学报. 2001, 59(3): 360-365.
- [64] 聂劲松. OH 自由基及其激光诱导荧光法探测. 环境科学与技术. 2000, 1.
- [65] 连悦. 激光诱导荧光光谱方法测量气溶胶颗粒研究. 光谱学与光谱分析.

- 2006,26: 198-202.
- [66]任信荣. 激光诱导荧光技术测量 OH 自由基的建立和研究. 光谱实验室. 17(2).
- [67]中国工程物理研究院. NM0.75-60 型电源技术手册. 2005
- [68]王慧娟等. 多相脉冲放电体系中羟基自由基的光谱诊断. 光谱学与光谱分析. 2007, 27(12): 2506-2509,
- [69]孙明等. 空气电晕放电中的 OH 自由基发射光谱. 光谱学与光谱分析. 2005, 25(1): 108-112.
- [70]Ono R, et al. Behaviour of atomic oxygen in a pulsed dielectric barrier discharge measured by laser-induced fluorescence. J. Phys. D. Appl. Phys. 2005, 38: 2812-2816.
- [71]李国勇等. 氧气对湿式电晕放电脱硫技术影响的研究. 电力环境保护. 2006, 22(4).
- [72]孙明等. 低温等离子体烟气脱硫中 OH 自由基发生装置研究. 大连理工大学学报. 2004, 44(1).
- [73]韩晓峰. SO₂ 分子价电子态及里德堡态光谱研究. 河北大学硕士学位论文. 2005.
- [74]Quantel 公司. TDL90 Manual. 2008.
- [75]张贵银, 靳一东. SO₂ 分子荧光辐射的时间分辨测量. 华北电力大学学报. 2007, 34(3).

作者简历

作者攻读硕士学位期间发表论文情况如下:

1. 魏波, 骆仲决, 徐飞, 赵磊, 高翔, 岑可法, 脉冲电晕放电中 OH 自由基的发射光谱研究. 光谱学与光谱分析. 2010, 30 (02): 293-296. SCI
2. Fei Xu, Zhongyang Luo, **Wei Bo**, Lei Zhao, Xiang Gao, Mengxiang Fang, Kefa Cen. Experimental investigation on charging characteristics and penetration efficiency of PM_{2.5} emitted from coal combustion enhanced by positive corona pulsed ESP, Journal of Electrostatics. 2009, 67: 799-806. SCI
3. XU Fei, LUO Zhongyang, CAO Wei, WANG Peng, **WEI Bo**, GAO Xiang, FANG Mengxiang, CEN Kefa. Simultaneous oxidation of NO, SO₂ and Hg⁰ from flue gas by pulsed corona discharge. Journal of Environmental Sciences. 2009, 21: 328-332. SCI
4. XU Fei, LUO Zhong-yang, ZHAO Lei, **WEI Bo**, WANG Shen-bin, GAO Xiang, CEN Ke-fa. Simultaneous removal of PM₁, SO₂, NO_x and Hg⁰ from flue gas by pulsed corona discharge agglomeration combined with WFGD. 第 13 届 SO₂、NO_x、Hg、PM_{2.5} 控制技术国际交流会. 2009
5. XU Fei, LUO Zhongyang, **WEI Bo**, WANG Lina, GAO Xiang, FANG Mengxiang, CEN Kefa. Electrostatic Capture of PM_{2.5} Emitted from Coal-fired Power Plant by Pulsed Corona Discharge Combined with DC Agglomeration. 11th International Conference on Electrostatic Precipitation. 2008

作者攻读硕士学位期间参与的科研项目如下:

1. 燃煤烟气中颗粒物排放规律及脉冲电源的研制和控制系统优化, 国家“十一五”科技支撑计划子课题 (2006BAA01B04-2)
2. 两段式静电增强型一体化湿法技术研究及示范, 国家 863 项目子课题 (2007AA061804-1)