

大气等离子体中氮氧化物粒子行为的数值模拟*

庞学霞[†] 邓泽超 贾鹏英 梁伟华

(河北大学物理科学与技术学院, 保定 071002)

(2011年1月7日收到; 2011年7月6日收到修改稿)

利用一个空间零维大气等离子体模型对其中的氮氧化物在不同电离度情况下的变化规律进行了数值模拟, 得到了放电后不同初始电子密度下的氮氧化物(包括 NO , NO^+ , NO_2 , NO_2^+ , N_2O , N_2O^+ , NO_3 和 N_2O_5) 及影响其产消的主要反应物 N 和 O_3 的密度随时间的演化规律. 结果表明, 电子初始密度 $n_{e0} = 10^9 \text{ cm}^{-3}$ 时, NO 和 NO_2 的去除率较高, 氮氧化物总密度较小, 最适合消除氮氧化物污染. 同时, 还对 N 和 O_3 随电离度变化的行为进行了分析.

关键词: 大气等离子体, 氮氧化物, 电离度, 数值模拟

PACS: 52.20.-j, 92.60.H-, 52.65.-y, 92.70.Cp

1. 引言

随着全球经济的发展, 环境污染尤其是大气的污染问题日益突出, 严重威胁着人类的健康与生存. 因此, 治理大气污染迫在眉睫. 近年来, 全球涌现出许多治理大气污染的高新技术, 如生物过滤、燃烧、电子束照射、吸附^[1]、催化、等离子体^[2,3]等, 其中等离子体技术作为一种高效、低能耗、处理量大、操作简单、无二次污染的环保新技术在处理气态污染物方面具有显著的优势.

大气污染物的种类很多, 其中氮氧化物是对人类环境威胁较大的一类污染物. 氮氧化物种类有 NO , NO_2 , N_2O , NO_3 , N_2O_3 , N_2O_5 等, 总称 NO_x . 室内环境中氮氧化物主要来源于烹饪和取暖过程中燃料的燃烧, 此外吸烟也可产生氮氧化物. 大气环境中氮氧化物主要来源于工业生产过程以及汽车尾气. 造成大气污染主要是 NO 和 NO_2 , 它们对人的毒性很大, 损害植物, 并可形成光化学烟雾. 对人体健康危害最大的是 NO_2 , 它比 NO 的毒性高 4 倍, NO_2 所带来的环境效应还包括对湿地和陆生植物物种之间竞争与组成变化的影响、大气能见度的降低、地表水的酸化和富营养化以及增加水体中有害于鱼类和其他水生生物的毒素含量. 由于大气的氧化

性, 氮氧化物在大气中可形成 HNO_3 和硝酸盐细颗粒物, 加速了区域性酸雨的形成. 氮氧化物的危害已越来越受到人们的关注, 治理氮氧化物污染已是大势所趋, 在众多的治理方法中, 利用等离子体技术处理氮氧化物被视为最佳选择^[2,3]. 但目前对氮氧化物的处理尚处于实验室的中小型试验阶段^[4], 这些试验一般只能处理流量较小、气流较稳定的气体, 而工业上产生的废气气流量大、气流不稳定, 特别是已经释放到大气中的废气流量的不确定性使问题更复杂化. 并且, 大气是一个非常复杂的化学系统, 治理大气污染不是以去除某一种污染物为目的, 而是维持自然大气的正常本底含量(自然大气主要成分为 78% 的 N_2 、21% 的 O_2 、1% 的 Ar 以及包括 He , H_2 , Ne , CO , CO_2 , SO_2 , NO_x 等稀有气体). 不但要减少污染成分, 还要了解污染成分的去向, 防止形成二次污染, 维持大气组分的平衡, 这样才能达到真正治理大气污染的目的. 因此, 了解大气组分的物理化学反应过程是必要的. 采用数值模拟手段有利于了解放电以后大气等离子体中气体成分的变化情况, 特别是有利于了解在实验中很难控制和测量的微量成分的演化情况^[5-7]. 为此, 本文建立了一个零维大气化学模型, 重点研究了氮氧化物粒子在不同电离度情况下的粒子行为.

在本文的工作中, 主要研究了氮氧化物粒子在

* 河北省教育厅科研基金(批准号: 2009308)、河北省自然科学基金(批准号: A2011201132, A2009000149)和国家自然科学基金(批准号: 10805013)资助的课题.

[†] E-mail: pangxuexia@hbu.edu.cn

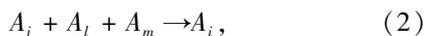
不同强度的窄脉冲放电过后的时间演化过程,不同强度的脉冲放电在空气中可以产生不同的电离度,不同的电离度对应不同的电子初始密度.对大气粒子的物理化学反应从反应开始到 10^3 s 进行了模拟.大气化学程序已经在当前的工作中编写完成,并给出了大气压为 1.01×10^5 Pa 时的计算结果.

2. 模型和数值模拟

本文建立的大气等离子体模型为空间零维模型,不包括扩散和流动等空间过程.模型中考虑了 56 种反应物和 427 种反应式,包含了绝大部分的大气化学反应,更接近自然大气中的组分及其反应.数值模拟了一个放电窄脉冲过后大气中氮氧化物粒子在不同电离度下的时间演化过程,作为初始条件,在中性气体中加入相同数量的电子和正离子,随即发生的各种物理化学反应使各种粒子产生和消耗,最终达到一定的平衡状态.程序中的速率系数来源于河北大学建立的低温等离子体原子分子反应数据库.大气温度 T_{air} 设置为 291 K^[8], O_2^- 离子温度为 500 K,电子温度 T_e 为 2 eV 或 23200 K,条件相当于地面(0 km 海拔高度)附近的环境.本工作对初始电子密度 n_{e0} 分别为 $10^7, 10^8, 10^9, 10^{10}, 10^{11}, 10^{12}, 10^{13}, 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 进行了模拟,其他种类的中性粒子的初始密度可以从文献[8]中查得.主要粒子的初始密度如下: $n_{\text{O}_0} = 1.0 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-3}, n_{\text{O}_{20}} = 5.2366 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}, n_{\text{O}_{30}} = 7.5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}, n_{\text{NO}} = 1.0 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-3}, n_{\text{N}_{20}} = 1.95215 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}, n_{\text{NO}_0} = 5.0 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}, n_{\text{NO}_{20}} = 1.0 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}, n_{\text{H}_2\text{O}_0} = 1.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}, n_{\text{H}_2\text{O}_{20}} = 1.0 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-3}, n_{\text{HeO}} = 1.3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}, n_{\text{He}(3\text{S}_1)_0} = 1.0 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}, n_{\text{N}_2\text{O}_0} = 6.25 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}, n_{\text{N}_2\text{O}_{50}} = 1.0 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-3}, n_{\text{NO}_{30}} = 1.0 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-3}$.

数值模拟程序采用拟稳态近似法(QSSA)^[9]来求解常系数非线性微分方程组,其主要思想是按照积分时间步长 Δt 与粒子寿命 τ 的比值不同可将粒子密度计算公式分成三种.若该粒子的消耗率定义为 $L_i y_i$,则粒子寿命 τ 为 L_i 的倒数,即 $\tau = 1/L_i$.

假设发生的两体和三体化学反应的一般表达式分别为



则反应速率方程如下^[6]:

$$\frac{dy_i}{dt} = f_i(y_1, y_2, \dots, y_i) \quad (i = 1, 2, \dots, 56), \quad (3)$$

$$f_i = \sum_{l \geq j} n_{jl} k_{jl} y_j y_l + \sum_{m \geq l \geq j} n_{jlm} k_{jlm} y_j y_l y_m. \quad (4)$$

这里 y_j 表示第 j 种粒子的密度, f_i 是粒子反应且与速率系数有关的函数, k_{jl} 和 k_{jlm} 分别是两体和三体反应的速率系数, n_{jl} 或 n_{jlm} 是第 i 种粒子在每个反应中有关产生和消耗的整数系数.当反应生成 i 成分时取正值,消耗 i 成分时取负值,该粒子的消耗率即为 n_{jl} 和 n_{jlm} 取负值时的 f_i .因此,

$$L_i = \sum_{l \geq i} k_{il} y_l + \sum_{m \geq l \geq i} k_{ilm} y_l y_m. \quad (5)$$

由(5)式即可计算出粒子寿命 τ ,从而对粒子进行分类,所用具体公式见文献[9].QSSA 在保证一定计算精度的同时大大提高了运算速度.

3. 模拟结果及讨论

数值模拟中得到了各种粒子的密度随时间 t 的演化规律,图1—图11给出了氮氧化物等粒子的变化曲线.

通常情况下,所谓的氮氧化物是指 NO 和 NO_2 .图1给出了不同电离度下 NO 密度随时间 t 的演化.由图1可以看出,NO 密度随时间的演化规律大致可以分为两类,一类为电子初始密度 $n_{e0} = 10^7 \text{ cm}^{-3}$,另一类为电子初始密度 $n_{e0} \geq 10^8 \text{ cm}^{-3}$.当 $n_{e0} = 10^7 \text{ cm}^{-3}$ 时,随着反应的进行,NO 密度缓慢减小, $t > 10^{-5}$ s 开始快速衰减, $t = 2 \times 10^{-2}$ s 处衰减速率明显变小,而后又开始迅速衰减,直到反应进行到 10^3 s.当 $n_{e0} \geq 10^8 \text{ cm}^{-3}$ 时,NO 密度先增大后减小,

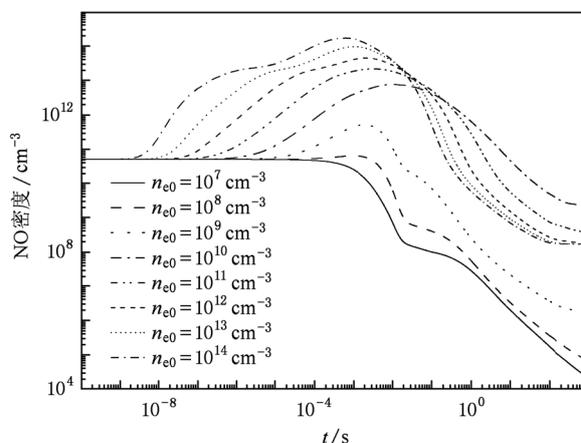


图1 不同电离度下 NO 密度随时间 t 的演化

随着 n_{e0} 的增大, NO 密度增长的速率变大, 且快速增长的时刻提前, 其达到的峰值随 n_{e0} 的增大而变大, 最高可达 $n_{e0} = 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 时的 $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. 但是, NO 密度达到峰值的时刻随 n_{e0} 的变化不呈单一规律. 当 $10^8 \text{ cm}^{-3} \leq n_{e0} \leq 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ 时, NO 密度达到峰值的时刻随 n_{e0} 的增大而滞后, 但当 $10^{10} \text{ cm}^{-3} \leq n_{e0} \leq 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 时, NO 密度达到峰值的时刻随 n_{e0} 的增大而提前.

总而言之, 对于高电离度情况 ($n_{e0} \geq 10^{10} \text{ cm}^{-3}$), NO 密度在放电过后迅速变化. $t \leq 10^{-2} \text{ s}$ 时已经先后达到峰值, 密度开始回落, 考虑到 NO 在 $t = 1, 10, 100 \text{ s}$ 时的剩余率, 电离度较大时 (即 $n_{e0} = 10^{12}, 10^{13}, 10^{14} \text{ cm}^{-3}$), NO 剩余率较低, 约为 40%—10%, 4%—1.4%, 0.6%—0.4%. 当 $n_{e0} = 10^{10}, 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ 时, 虽然 NO 的峰值密度不是最高, 但反应后期, 尤其是 $t = 1, 10, 100, 1000 \text{ s}$ 时的去除率较低, 若不希望得到较高的 NO 密度, 电子初始密度接近 $10^{10}, 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ 是不利的. 当电离度较低时 ($n_{e0} =$

$10^7, 10^8, 10^9 \text{ cm}^{-3}$), NO 密度增幅较小, 下降较快, 比较适合去除 NO, 但放电脉冲时宽不宜低于 $1.5 \times 10^{-2} \text{ s}$, 其中当 $n_{e0} = 10^7 \text{ cm}^{-3}$ 时, NO 去除率最高.

表 1 给出了主要的产生和消耗 NO 的物理化学反应式及其速率系数, 其中两体反应和三体反应的速率系数单位分别为 $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 和 $\text{cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$. 由表 1 中反应式 (1)—(21) 可以看出, NO 的产生主要来源于 NO^+ 与其他负离子的中和反应以及 N 的氧化, 其次来源于 $\text{NO}_2, \text{N}_2\text{O}$ 和 NO_3 的转化. 由于放电过后空气中产生了大量的电子, 而电子是大气等离子体中最活跃的成分, 能很快与高密度的中性粒子发生附着反应, 生成大量的负离子 (如 $\text{O}^-, \text{O}_2^-, \text{O}_3^-, \text{O}_4^-, \text{CO}_3^-, \text{CO}_4^-, \text{O}_2^- \cdot \text{H}_2\text{O}, \text{CO}_3^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CO}_4^- \cdot \text{H}_2\text{O}$), 这些负离子就与大气等离子体中的 NO^+ 中和生成 NO (如表 1 中反应式 (3)—(8)), 此时由于 N 的初始密度值比较小, 所以在反应初期 NO 的产生主要受 NO^+ 密度的影响. 图 2 给出了不同电离度下 NO^+ 密度随时间 t 的演化情况.

表 1 主要的产生和消耗 NO 的反应式及其速率系数

反应式编号	反应式	速率系数
1	$\text{O}^- + \text{N} \rightarrow \text{NO} + \text{e}$	2.0×10^{-10}
2	$\text{O}_2^- + \text{N} \rightarrow \text{O}^- + \text{NO}$	1.0×10^{-10}
3	$2\text{e} + \text{NO}^+ \rightarrow \text{e} + \text{NO}$	$7.0 \times 10^{-20} (300/T_e)^{4.5}$
4	$\text{O}_2^- + \text{NO}^+ \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$	$6.0 \times 10^{-7} (300/T_{\text{air}})^{0.5}$
5	$\text{O}^- + \text{NO}^+ + \text{N}_2(\text{O}_2) \rightarrow \text{NO} + \text{O} + \text{N}_2(\text{O}_2)$	$5.0 \times 10^{-12} \exp(-650/T_{\text{air}})$
6	$\text{NO}^+ + \text{O}_2^- \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2(\text{He}) \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + \text{N}_2(\text{He})$	$1.76 \times 10^{-31} T_{\text{air}}^{-0.5}$
7	$\text{NO}^+ + \text{CO}_3^- + \text{N}_2(\text{He}) \rightarrow \text{NO} + \text{CO}_2 + \text{O} + \text{N}_2(\text{He})$	$1.5 \times 10^{-11} \exp(-3600/T_{\text{air}})$
8	$\text{NO}^+ + \text{CO}_4^- + \text{N}_2(\text{He}) \rightarrow \text{NO} + \text{CO}_2 + \text{O}_2 + \text{N}_2(\text{He})$	1.0×10^{-17}
9	$\text{O}_3 + \text{N} \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$	6.0×10^{-13}
10	$\text{O} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{NO}$	$2.63 \times 10^{-11} \exp(-13790/T_{\text{air}})$
11	$\text{H} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{NO}$	$2.21 \times 10^{-10} T_{\text{air}}^{-0.25}$
12	$\text{O} + \text{N} + \text{N}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{N}_2$	$1.0 \times 10^{-25} (300/T_{\text{air}})^{2.5}$
13	$\text{O}_2 + \text{N} \rightarrow \text{NO} + \text{O}$	$1.0 \times 10^{-25} (300/T_{\text{air}})^{2.5}$
14	$\text{O}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2 + \text{O}_2$	$1.0 \times 10^{-25} (300/T_{\text{air}})^{2.5}$
15	$\text{N} + \text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO}$	$1.0 \times 10^{-25} (300/T_{\text{air}})^{2.5}$
16	$2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$	$1.0 \times 10^{-25} (300/T_{\text{air}})^{2.5}$
17	$\text{N} + \text{OH} \rightarrow \text{NO} + \text{H}$	$1.0 \times 10^{-25} (300/T_{\text{air}})^{2.5}$
18	$\text{O} + \text{N}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NO}$	$1.66 \times 10^{-10} \exp(-14090/T_e)$
19	$\text{N}_2\text{O}^+ + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}^+ + \text{N}_2 + \text{NO}$	1.2×10^{-11}
20	$\text{NO} + \text{NO}_3 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$	$2.71 \times 10^{-11} T_{\text{air}}^{-0.23} \exp(-947/T_{\text{air}})$
21	$2\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{NO}$	$5.37 \times 10^{-12} \exp(-12880/T_e)$
22	$\text{O}^- + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{e}$	$2.5 \times 10^{-10} (300/T_{\text{air}})^{0.8}$
23	$\text{O}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$3.6 \times 10^{-12} \exp(-1560/T_{\text{air}})$
24	$\text{O} + \text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$8.6 \times 10^{-32} (T_{\text{air}}/300)^{-1.8}$
25	$3\text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{N}_2\text{O}$	$2.95 \times 10^{-38} \exp(-13490/T_e)$
26	$\text{NO} + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + \text{NO}_2$	$4.17 \times 10^{-10} \exp(-25160/T_e)$
27	$\text{NO} + \text{NO}_3 \rightarrow 2\text{NO}_2$	$1.6 \times 10^{-11} \exp(150/T_{\text{air}})$
28	$\text{NO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}$	$3.7 \times 10^{-12} \exp(240/T_{\text{air}})$
29	$\text{O} + \text{NO} + \text{Ar} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{Ar}$	$6.4 \times 10^{-32} (T_{\text{air}}/300)^{-1.8}$
30	$\text{NO} + \text{NO}_2^+ \rightarrow \text{NO}^+ + \text{NO}_2$	2.75×10^{-10}

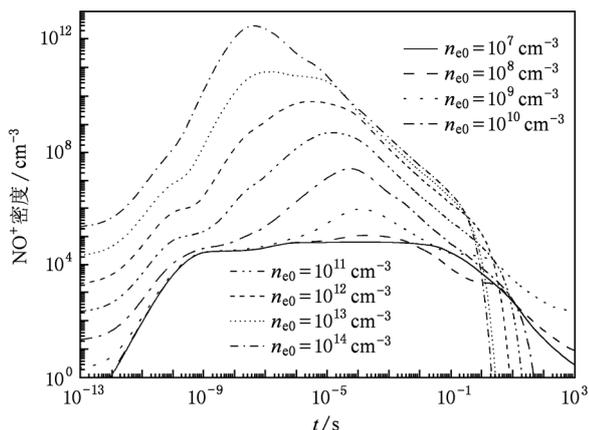


图2 不同电离度下 NO⁺ 密度随时间 *t* 的演化

模拟中 NO⁺ 的初始密度随电离度的增大而相应增大,因此本模型接近电离的中性气体,更有利于去除氮氧化物的研究. NO⁺ 来源于 N 或 N₂O 与 O⁺ 的碰撞、N₂ 与 O⁺ 或 O₂⁺ 的碰撞、N₂O⁺ 与 O₂ 的碰撞以及 N₂O 与其他正离子(如 N₂⁺ 和 Ar⁺)的碰撞,而 NO⁺ 很快被负离子中和生成 NO. 从图 2 可以看出,对于不同电离度,NO⁺ 密度都是经历一段时间的缓慢增长,而后快速增长至一较高峰值,再迅速下降. 这是因为反应初期大气等离子体中有大量的 N₂,N₂ 与 O⁺ 和 O₂⁺ 反应生成了 NO⁺,而负离子密度均很小,NO⁺ 的产生大于消耗,所以密度增长. 随着反应的进行,负离子的密度逐渐增大,中和作用开始占主导,NO⁺ 的密度迅速衰减.

NO⁺ 密度峰值随 *n_{e0}* 的增大而增大. 当电离度较低时(*n_{e0}* = 10⁷, 10⁸, 10⁹ cm⁻³), NO⁺ 密度变化趋势接近,增长速率较电离度大时快. 当 *t* ≈ 10⁻⁹ s 后, NO⁺ 密度变化不大,出现了一段较平稳的状态,这种状态持续至 *t* ≈ 10⁻¹ s 后打破,NO⁺ 密度开始迅速下降. 当 *t* ≈ 10³ s 时,NO⁺ 密度降至最低,但比初始值高 45—150 倍,其中 *n_{e0}* = 10⁹ cm⁻³ 时,NO⁺ 密度上升至约为 10³ cm⁻³ 的小峰值后急剧下降. 这与 *n_{e0}* = 10⁷, 10⁸ cm⁻³ 时的情况不同,从 NO 密度变化看,NO 密度与 NO⁺ 密度相互影响较明显. 由此可知,电离度较低时 NO⁺ 密度高于初始值,但这并不能说明此时不利于去除 NO⁺,因为 NO⁺ 密度最多只达到 10³ cm⁻³ 量级,相对于密度在 10¹⁹ cm⁻³ 量级的大气背景,NO⁺ 密度已经达到极低的水平.

当 *n_{e0}* = 10¹⁰, 10¹¹, 10¹², 10¹³, 10¹⁴ cm⁻³ 时,NO⁺ 密度变化规律较相似. 在反应初期,NO⁺ 密度增长

速率较电离度小时慢,增至峰值后迅速下降,当 *t* ≈ 10⁻¹ s 后开始先后急剧下降,反应未到 *t* = 10² s 时,NO⁺ 密度已减至可忽略的极低值. 最高密度出现在 *n_{e0}* = 10¹⁴ cm⁻³ 时,此时 NO⁺ 密度为 4 × 10¹² cm⁻³,约是初始值的 2 × 10⁷ 倍. 从总体上看,NO⁺ 密度峰值随电离度的增大而增大.

N 是生成 NO 和 NO⁺ 的一个主要的反应物,其密度演化对 NO 和 NO⁺ 密度演化的影响很大. 图 3 给出了不同电离度下 N 密度随时间 *t* 的演化.

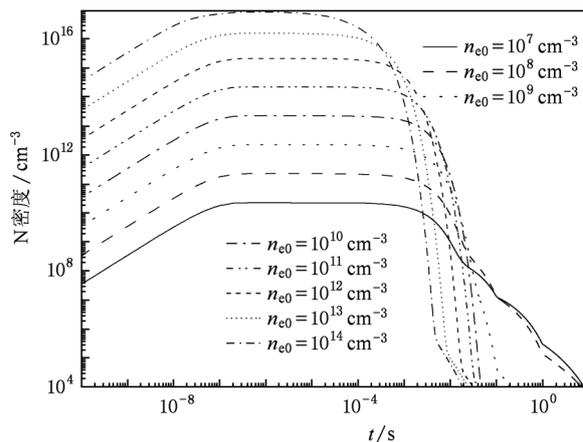


图3 不同电离度下 N 密度随时间 *t* 的演化

N₂ 与某些正离子(如 O⁺ 和 He⁺)碰撞,或 N₂⁺ 与电子或负离子碰撞将生成 N. 一个放电脉冲过后,因为等离子体中存在大量的 N₂、电子和 N₂⁺,N 密度快速增长. 当反应进行到 *t* = 10⁻⁸—10⁻⁷ s 之间时,N₂,N₂⁺ 和电子密度都有不同程度的下降,尤其是 N₂⁺ 的密度已经小于 10⁴ cm⁻³ 量级,同时,电子的迅速衰减生成大量的负离子,这些负离子与 N 反应生成 NO 或 NO⁺,致使 N 的产生和消耗达到相近水平,N 密度开始经历一段较长时间(约有 10⁻³ s)的平稳变化. 之后,由于电子、N₂⁺、O⁺ 和 He⁺ 等正离子密度的快速衰减,N 密度最终衰减殆尽. 对于不同的电离度情况,一些重要的正离子(如 He⁺ 和 N₂⁺),特别是 N₂⁺ 的初始密度随着电子初始密度的增大而增大,因此,在反应初期 N 密度也随电离度的增大而增大.

表 1 中反应式(9)表明,N 和 O₃ 反应生成 NO,大量消耗 N. 表 1 中反应式(23)也表明,O₃ 是消耗 NO 生成 NO₂ 的主要反应物. 不仅如此,O₃ 也是氧化 NO₂ 生成 NO₃ 的主要反应物,因此 O₃ 密度也会影响氮氧化物密度变化. 图 4 给出了不同电离度下 O₃ 密度随时间 *t* 的演化. 从图 4 可以看出,O₃ 密度

随电离度变化比较明显, 电离度越大, O_3 密度增长越快, 增幅也越大, 最高可增长约 4 个量级. O_3 密度快速增长的时刻随电离度的增大而提前. 大约在 $t = 10^{-4} - 10^{-2}$ s 之间, O_3 密度增至最高值, 之后由于消耗量略大于产生量, 在很长时间内持续呈现出明显的下降. 正因为 O_3 密度在 $t = 10^{-4} - 10^{-2}$ s 之间的迅速增长, N 密度急剧下降, 而之后 O_3 密度持续处于高密度状态, 抑制 N 密度的增长, 使其最终消耗殆尽, 如图 3 所示. 同样原因, 在表 1 中反应式(9)的作用下, $t = 10^{-4} - 10^{-2}$ s 之间 NO 密度先后快速增加, 由于 O_3 处于较高密度状态时, 对 NO 的消耗作用越来越明显, 同时, 生成 NO 的另一反应物 N 的密度急剧下降, 致使 NO 产生量远远小于 NO 消耗量, $t = 10^{-2}$ s 之后的 NO 密度也急剧下降, 如图 1 所示. 由表 1 中反应式(23)可知, 大部分 NO 被 O_3 氧化成为 NO_2 , NO_2 也就成为 NO 氧化后的主要产物, 其演化过程成为消除氮氧化物研究的另一个关注重点. 图 5 给出了不同电离度下的 NO_2 密度随时间 t 的演化.

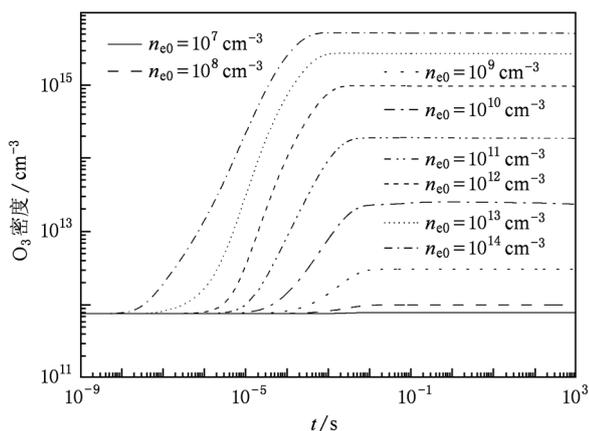


图 4 不同电离度下 O_3 密度随时间 t 的演化

去除 NO 后并不意味着污染得到消除, NO 氧化后极有可能生成 NO_2 , 形成二次污染. 从表 1 中反应式(22) — (29) 的速率系数大小看, NO 在空气中很容易转化为 NO_2 , 为此 NO_2 密度变化受 NO 密度变化影响比较大. 由图 5 可以看出, 当电离度较低 ($n_{e0} = 10^7, 10^8, 10^9$ cm^{-3}) 时, NO_2 密度经历一段相对比较缓慢的增长, $t > 10^{-4}$ s 后开始快速增长, $t = 10^{-2}$ s 左右形成一个峰, 而后快速下降, $t = 1$ s 前后 NO_2 密度减至低于初始密度. 当 $n_{e0} = 10^{10}$ cm^{-3} 时, NO_2 密度也只形成一个单峰, 但其增速较快, 衰减率较小, 直到 $t = 10^3$ s 附近才降至低于初始值. 因此, 不利于 NO_2 消除. 当 $n_{e0} > 10^{10}$ cm^{-3} 时, NO_2 密度变化比较

复杂. 在反应初期, NO_2 密度形成了两个峰, 且第一个峰值比第二个峰值小, 第二个峰值随着电离度的增大而增大, 到达峰值的时刻随着电离度的增大而提前. 值得一提的是, 电离度较高时 NO_2 密度在较长一段时间都要高于初始密度, 尤其是 $n_{e0} = 10^{14}$ cm^{-3} 时, NO_2 无论怎么变化都高于初始值. 这说明高电离度不适合去除 NO_2 , 比较适宜去除 NO_2 的电离度应该使 n_{e0} 小于 10^9 cm^{-3} .

总而言之, NO_2 密度变化比 NO 密度变化复杂得多, 原因除了以上给出的表 1 中反应式(22) 等十多个由 NO 向 NO_2 转化的反应式作用外, 还有数量相近的由 NO_3, N_2O_5 和 HNO_4 等氮氧化物向 NO_2 转化的反应式的综合作用.

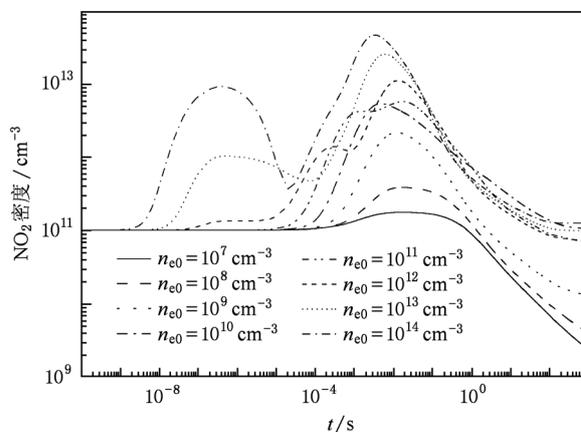


图 5 不同电离度下 NO_2 密度随时间 t 的演化

部分 NO_2 与其他正离子 (如 O^+, O_2^+ 和 N_2O^+) 碰撞失去一个电子生成了 NO_2^+ , 图 6 给出了不同电离度下的 NO_2^+ 密度随时间 t 的演化. NO_2^+ 密度变化

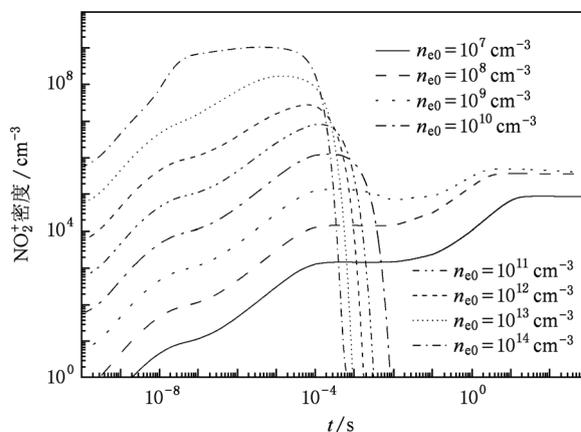


图 6 不同电离度下 NO_2^+ 密度随时间 t 的演化

规律比 NO_2 密度变化规律简单,原因是 NO_2^+ 与 NO 碰撞又生成了 NO_2 (见表 1 中反应式(30)),这说明 NO_2^+ 仅仅是 NO_2 反应的副产品,其稳定性依赖于电离度. NO_2^+ 密度变化大致可以分为两类. 一类为 $n_{e0} = 10^7, 10^8, 10^9 \text{ cm}^{-3}$ 时,随着反应的进行 NO_2^+ 的密度变大,直到反应进行到 $t = 10^3 \text{ s}$ 都不见下降,但最高密度约为 $5 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$,相对于大气本底的粒子密度(约 10^{19} cm^{-3} 量级), NO_2^+ 密度并不大. 另一类为 $n_{e0} \geq 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ 时, NO_2^+ 密度先快速增长到初始值的 1000 倍左右,然后在反应进行到 $t = 10^{-5} - 10^{-2} \text{ s}$ 之间就衰减殆尽.

N_2O 是另一种 NO 转化的产物,其密度变化主要受 NO 和 NO_2 密度变化的影响. 图 7 给出了不同电离度下的 N_2O 密度随时间 t 的演化. 从图 7 可以看出, N_2O 密度随电离度的变化也很复杂. 当 $n_{e0} = 10^7, 10^8, 10^9 \text{ cm}^{-3}$ 时, N_2O 密度随反应进行缓慢减小,当 $t = 10^3 \text{ s}$ 时, N_2O 去除率最大时为 50% 左右(此时 $n_{e0} = 10^9 \text{ cm}^{-3}$). 因此,低电离度不利于去除 N_2O . 当 $n_{e0} \geq 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ 时, N_2O 密度变化是剧烈的,其密度演化情况可以分为两类. 第一类为 $n_{e0} = 10^{10}, 10^{11}, 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ 时, N_2O 密度一直呈急剧下降趋势,当 $t = 10^3 \text{ s}$ 时约为初始值的 10^{-5} 倍;另一类为 $n_{e0} = 10^{13}, 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 时,在相应于 NO_2 密度出现第一个谷值附近, N_2O 密度也有所回升,形成了密度增长的趋势,但当增幅不大时又急速下降. 在此电离度情况下, $t = 10^3 \text{ s}$ 时刻的密度只有 10^6 cm^{-3} , N_2O 去除率较高. 由此可见,高电离度对于 N_2O 去除是有利的.

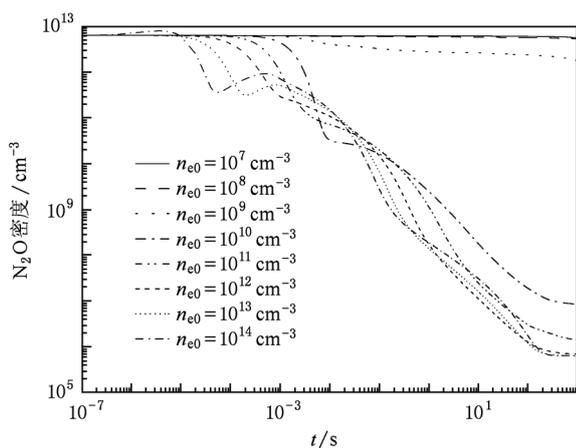


图 7 不同电离度下 N_2O 密度随时间 t 的演化

部分 N_2O 与 O^+, N_2^+ 和 Ar^+ 碰撞生成了 N_2O^+ , 而 N_2O^+ 与 O_2, NO_2 和 N_2O 碰撞就会生成 NO^+ , 所

以 N_2O^+ 也是氮氧化物之间转化过程中的产物. 图 8 给出了不同电离度下的 N_2O^+ 密度随时间 t 的演化. 从图 8 可以看出, N_2O^+ 的寿命比较短,其密度演化规律随着电离度变化不明显,且很快衰减殆尽. 由此可知,在较长反应时间内 N_2O^+ 的作用可以忽略.

NO_3 是 NO 和 NO_2 氧化后的共同产物,称为过氧化氮,其化学性质极不稳定,常温下有可能爆炸分解. 图 9 给出了不同电离度下的 NO_3 密度随时间 t 的演化. 从图 9 可以看出, NO_3 密度随不同电离度的演化规律不同. 当电子初始密度较低($n_{e0} = 10^7, 10^8 \text{ cm}^{-3}$)时, NO_3 密度一直保持着快速的单调增加趋势,且电离度越大其密度增长速率越大. 当 $n_{e0} = 10^9, 10^{10}, 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ 时,在反应初期, NO_3 密度先快速增大,当反应进行到 $t \approx 5 \times 10^{-3} \text{ s}$ 时达到峰值,而后 NO_3 密度有所下降,但经过较短的下降时间后其密度又继续快速增大. 当 $n_{e0} = 10^{12}, 10^{13}, 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 时, NO_3 密度均随反应的进行而快速增大,当反应进行到 $t \approx 3 \times 10^{-4} \text{ s}$ 时, NO_3 密度开始减小,但很快又继续增大, $t = 4 \times 10^{-3} \text{ s}$ 后又减小, $t = 4 \times 10^{-2} \text{ s}$ 后又增大. 在相同反应时刻, NO_3 密度随电离度的增大而增大. 总而言之,当 $n_{e0} = 10^9, 10^{10}, 10^{11}, 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ 时, NO_3 密度增减速率与电离度的关系更为复杂,不再呈现单一的变化规律. 从图 9 还可以看出,在相同的反应时刻,尤其是在反应进行到 $t = 8 \times 10^{-4} - 4 \times 10^{-1} \text{ s}$ 之间, NO_3 密度与电离度无关. 纵观不同电离度下 NO_3 密度,其演化受 NO_2 密度影响比较大.

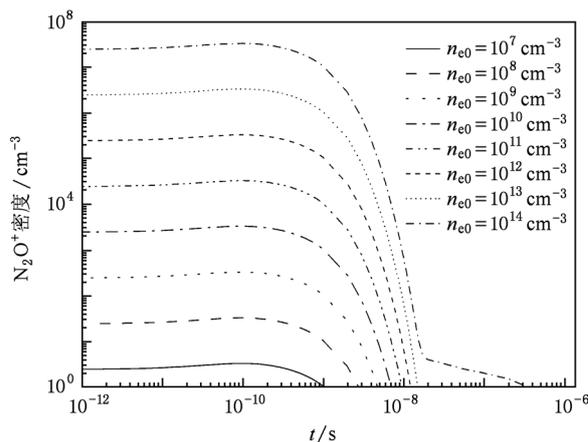


图 8 不同电离度下 N_2O^+ 密度随时间 t 的演化

需要解释的是, NO_3 密度总体呈上升趋势,其最高密度为 10^{13} cm^{-3} (此时 $n_{e0} = 10^{14} \text{ cm}^{-3}$) 量级,相对于 $2.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 的大气本底,尚属于低密度物

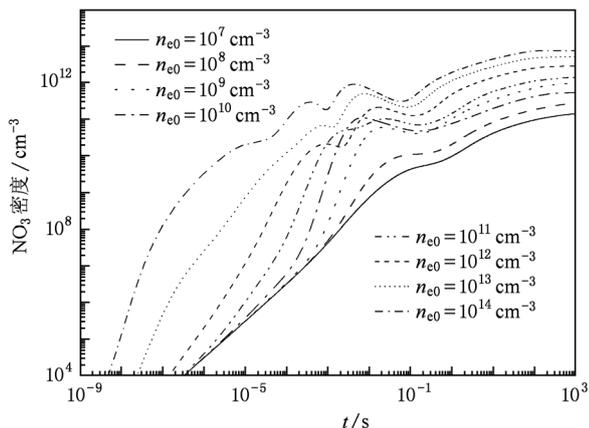


图9 不同电离度下 NO₃ 密度随时间 *t* 的演化

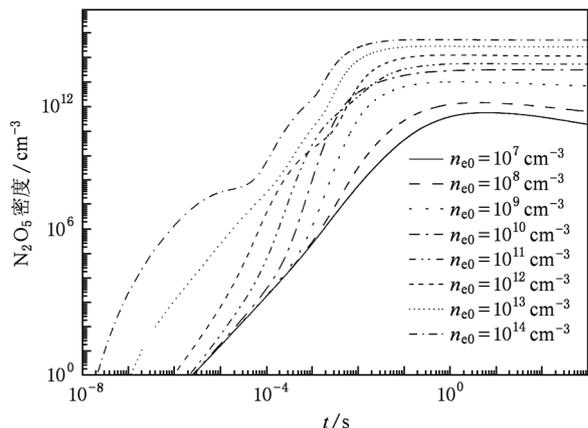


图10 不同电离度下 N₂O₅ 密度随时间 *t* 的演化

质. 但是, 我们不希望这种物质浓度过高, 因此完善本模型, 降低 NO₃ 密度是本文后续工作的重点.

N₂O₅ 是 NO₂ 和 NO₃ 转化后的产物, 在常温下为固态, 极易与水结合生成 HNO₃, 气态下浓度非常小, 但在等离子体态下浓度可能会大一些. 控制好 N₂O₅ 消耗反应的转向, 将有望减小 NO₂ 和 NO₃ 的密度, 使氮氧化物生成 HNO₃, 随雨自然沉降. 图 10 给出了不同电离度下的 N₂O₅ 密度随时间 *t* 的演化. 从图 10 可以看出, N₂O₅ 密度变化与 NO₃ 密度变化相近, 但比 NO₃ 密度变化简单. 反应刚开始时, N₂O₅ 密度也是快速增大, 且增长速率随电离度的增加而增大. 反应进行到 $t = 7 \times 10^{-4} - 2 \times 10^{-2}$ s 之间, $n_{e0} = 10^{10}, 10^{11}, 10^{12}$ cm⁻³ 时, N₂O₅ 密度随电离度的变化规律被打破, 但其密度仍继续增长. 反应进行到 $t = 2 \times 10^{-2} - 2$ s 之间时, 不同电离度下的 N₂O₅ 密度先后达到最大值, 之后密度有所下降, 但下降幅度较小, 在很长一段时间其密度基本上维持在同一量级. 从反应的时间看, N₂O₅ 密度变化主要受 NO₂ 和 NO₃ 密度的影响, 尤其是受 NO₃ 的影响最大.

以上分析表明, 等离子体环境下的 NO 将被 O₃ 等氧化性很强的反应物氧化成 NO₂, N₂O, NO₃ 和 N₂O₅, 不同的电离度对各个氮氧化物的产生与消耗影响不同, 图 11 给出了 8 种氮氧化物 (包括 NO, NO⁺, NO₂, NO₂⁺, N₂O, N₂O⁺, NO₃ 和 N₂O₅) 总密度随时间 *t* 的演化情况. 总体而言, 较低强度的放电脉冲过后, 氮氧化物总密度低于初始值, 如图 11 所示. 当反应时间 $t > 1$ s, 电子初始密度分别等于 10⁷, 10⁸, 10⁹, 10¹⁰ cm⁻³ 时, 氮氧化物总密度均小于初始值. 尤其是当 $n_{e0} = 10^9$ cm⁻³ 时, 氮氧化物总密度约小于初始值的 70%. 并且, 当 $n_{e0} = 10^9$ cm⁻³ 时, 氮氧

化物总密度仅在反应进行到 $t = 10^{-4} - 10^{-2}$ s 之间才略有增长, 在此时间段以外均不变或减小. 由此可知, 如果放电脉冲达到能产生 10⁹ cm⁻³ 电子初始密度的强度, 等离子体自身就可以降低氮氧化物的总量. 当然, 这并不意味着高电离度情况不能降解氮氧化物, 只要措施得当 (如增加水过滤等装置), 就可以减小 N₂O₅ 的密度, 从而建立新的反应平衡, 可有效降低氮氧化物浓度.

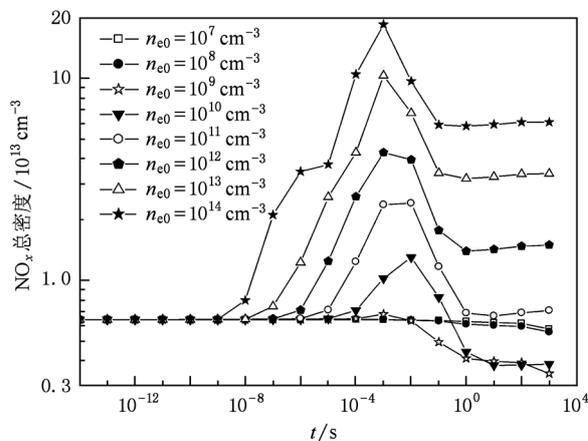


图11 不同电离度下 NO_x 总密度随时间 *t* 的演化

4. 结 论

氮氧化物污染已经成为大气污染的主要因素, 有效地治理氮氧化物污染对维护人类生存环境有重要意义. 本文建立了一个空间零维大气等离子体模型, 模拟了一个标准大气压、低空 (0 km 海拔高度) 及温度为 291 K 条件下的大气化学反

应过程,给出了氮氧化物及主要影响其产消的反应物密度的时间演化情况.对氮氧化物演化规律的研究表明:等离子体环境下氮氧化物(包括 NO, NO⁺, NO₂, NO₂⁺, N₂O, N₂O⁺, NO₃ 和 N₂O₅)之间可以互相转化,其中 NO⁺, NO₂⁺ 和 N₂O⁺ 作为氮氧化物转化过程中的副产物,对大气污染的作用可以忽略.氮氧化物污染主要以 NO 和 NO₂ 污染为主.当 $n_{e0} = 10^7, 10^8, 10^9 \text{ cm}^{-3}$ 时,适合去除 NO,但放电脉冲宽度不宜低于 $1.5 \times 10^{-2} \text{ s}$,其中当 $n_{e0} = 10^7 \text{ cm}^{-3}$ 时,NO 去除率最高. N 和 O₃ 是影响氮氧化物之间转化的重要反应物. N 和 O₃ 密度变化过程都经历了一段时间产消相近的平稳变化,且随电离度变化比较明显. O₃ 持续处于高密度状态,抑制了 N 密度的增长.本模型中,较高的电离度有利于产

生大量的 O₃. 大部分 NO 被 O₃ 氧化成为 NO₂,形成二次污染. NO₂ 密度变化比较复杂,低电离度 ($n_{e0} \leq 10^{10} \text{ cm}^{-3}$) 时形成一个峰,高电离度 ($n_{e0} \geq 10^{11} \text{ cm}^{-3}$) 时形成两个峰.比较适宜去除 NO₂ 的电离度应该使电子初始密度小于 10^9 cm^{-3} .不同的电离度对各个氮氧化物的产生与消耗影响不同,总体而言较低强度的放电脉冲过后,氮氧化物总密度低于初始值,如果放电脉冲达到能产生 10^9 cm^{-3} 电子初始密度的强度,等离子体自身就可以降低氮氧化物的总量.此外,在高电离度情况下,需要增加适当的措施(如加大空气湿度),就可以使 N₂O₅ 转化成 HNO₃,随雨水自然沉降,从而使其他氮氧化物重新建立反应平衡,总体上降低氮氧化物浓度.

- [1] Pang X X, Deng Z C, Jia P Y, Li X 2010 *Environ. Eng.* **28** (Suppl.) 179 (in Chinese)[庞学霞、邓泽超、贾鹏英、李霞 2010 环境工程 **28**(增刊) 179]
- [2] Yu Q, Zeng K S, Zhang Z W, Yu G 2008 *J. Chem. Ind. Eng.* **59**(1) 195 (in Chinese)[余奇、曾克思、张振伟、余刚 2008 化工学报 **59**(1) 195]
- [3] Kleifges K H, Kreysa G, Jüttner K 1997 *J. Appl. Electrochem.* **27** 1012
- [4] Zhu T, Li J, Liang W J, Jin Y, Dou B J, He L J, Shao H, Lu L D 2008 *Environ. Eng.* **26**(5) 9 (in Chinese)[竹涛、李坚、梁文俊、金毓、豆宝娟、何丽娟、邵华、卢立栋 2008 环境工程 **26**(5) 9]
- [5] Vidmar R J 1990 *Plasma Cloaking: Air Chemistry, Broadband Absorption, and Plasma Generation* (Washington: Bolling AFB)
- [6] Pang X X, Deng Z C, Dong L F 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 5081 (in Chinese)[庞学霞、邓泽超、董丽芳 2008 物理学报 **57** 5081]
- [7] Lan Y D, He L M, Ding W, Wang F 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 2617 (in Chinese)[兰宇丹、何立明、丁伟、王峰 2010 物理学报 **59** 2617]
- [8] Heicklen J 1976 *Atmospheric Chemistry* (New York: Academic Press)
- [9] Liu J F, Li J L, Bai Y H 2000 *Res. Environ. Sci.* **13**(1) 44 (in Chinese)[刘峻峰、李金龙、白郁华 2000 环境科学研究 **13**(1) 44]

Numerical simulation of NO_x species behaviour in atmosphere plasma*

Pang Xue-Xia[†] Deng Ze-Chao Jia Peng-Ying Liang Wei-Hua

(College of Physics Science and Technology, Hebei University, Baoding 071002, China)

(Received 7 January 2011; revised manuscript received 6 July 2011)

Abstract

A zero-dimensional model is used for studying the behaviors of NO_x in atmosphere plasmas with different ionization degrees. The temporal evolutions of NO_x (including NO , NO^+ , NO_2 , NO_2^+ , N_2O , N_2O^+ , NO_3 and N_2O_5), N and O_3 , the main important reactants which influence the producing and the consuming of NO_x , are obtained in different initial densities for afterglow plasmas. The results show that the removal rates of NO and NO_2 are higher when $n_{e0} = 10^9 \text{ cm}^{-3}$, and the total nitrogen oxide density is lower, so it is suited for the removal of the pollution of NO_x . Some important reactants such as N and O_3 varying with the increase of ionization degree are also analyzed.

Keywords: atmosphere plasma, nitrogen oxides, ionization degree, numerical simulation

PACS: 52.20.-j, 92.60.H-, 52.65.-y, 92.70.Cp

* Project supported by the Scientific Research Foundation of Education Bureau of Hebei Province, China (Grant No. 2009308), the Natural Science Foundation of Hebei Province, China (Grant Nos. A2011201132, A2009000149), and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10805013).

[†] E-mail: pangxuexia@hbu.edu.cn