

JL6A 型激光器工作气体的 检测与催化净化

王道 苏雯* 王苏娅** 李琬

(北京工业大学)

李小渝 孙学英

(北京市机电研究院)

提要: 对 JL6A 型千瓦级横流连续 CO₂ 激光器工作气体进行了连续检测, 考察了 Pd-Ni/ γ -Al₂O₃ 和稀土钙钛矿型催化剂对气体净化的效果。当空速为 15000 小时⁻¹, 温度为 260°C 时, 稀土钙钛矿型催化剂对 CO 的转化率为 85.1%, 对 NO_x 的转化率为 63.1%。

Determination and catalytic purification of working gases for JL6A CO₂ laser

Wang Dao, Su Wen, Wang Suya, Li Wan

(Beijing Polytechnic University)

Li Xiaoyu, Sun Xueying

(Beijing Institute of Machinery and Electricity)

Abstract: The amount of CO and NO_x formed during the electric discharge of the JL6A type CW high power transverse flow CO₂ laser have been determined. The catalysts Pd-Ni/ γ -Al₂O₃ and the rare earth perovskite-type compounds (ABO₃) are used for the elimination of both CO and NO_x. For the ABO₃ catalysts, conversion rate of CO is 85.1% and NO_x, 63.1% when the gas space velocity is 15,000 h⁻¹ and the temperature is 260°C.

一、前 言

在辉光放电条件下, CO₂ 激光器中的 CO₂-N₂-He 混合气体会发生等离子体诱导化学反应, 其结果是部分 CO₂ 分解为 CO 和

O₂, 并产生 NO_x。这些气体对于放电稳定性和输出功率有不同程度的影响^[1,2]。由于 CO₂ 激光器有多种形式, 每种激光器运转时 CO₂

收稿日期: 1983年5月17日。

* 现在北京理化检测中心;

** 现在北京汽车工业公司。

的分解率和 NO_x 的生成量, 都应经过实际的检测加以确定。

如何控制 CO_2 的分解, 消除工作气体污染, 延长激光器运行寿命是工业 CO_2 激光器急待解决的问题。对放电后的气体进行催化净化处理, 将污染成分转化为有用成分的方法正日益受到人们的重视^[3]。

北京市机电研究院 JL6A 型千瓦横流交叉放电连续 CO_2 激光器(以下简称 JL6A 激光器), 工作气体组成为 $\text{CO}_2:\text{N}_2:\text{He}:\text{O}_2 \approx 4.84:20.44:72.04:2.68$, 气压约为 40 托, 器件的容积约为 1.5米^3 。我们对该机工作气体进行了连续检测, 试制了两种催化剂, 评价了它们对 CO 和 NO_x 的净化效果。

二、实验方法

气体检测及催化净化实验装置如图 1 所示。

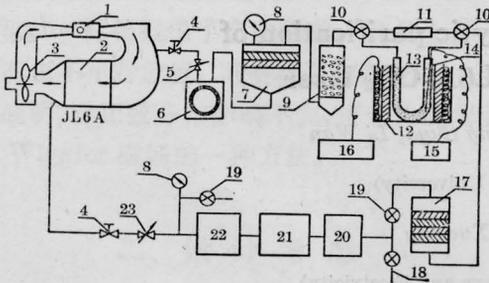


图 1 气体检测及催化净化实验装置

1—放电区; 2—热交换器; 3—风机; 4—真空阀; 5—抽气量微调阀; 6—旋片真空泵; 7—过滤器 I; 8—真空压力表; 9—过滤器 II; 10—催化选择三通玻璃旋塞; 11—等阻力管; 12—反应炉; 13—催化床; 14—测温热电偶; 15—数字电压表; 16—控温仪; 17—过滤器 III; 18, 19—采样器及标定红外仪进出气旋塞; 20—恒流器; 21— CO_2 分析仪; 22— CO 分析仪; 23—真空微调阀

1. 气体检测

用旋片式真空泵将气体从激光放电区下流抽出, 先经过一系列过滤装置净化泵油引起的污染, 然后顺序通过 QGS-04 型非分散红外 CO_2 气体分析仪(量程为 $0\sim 5\%$)和

QGD-07 型非分散红外 CO 气体分析仪(量程为 $0\sim 3\%$), 最后经微调真空阀再回到激光器。

NO_x 的取样口设在催化反应器前后, 用装有 5 毫升吸收液的多孔玻板吸收管采集气体中的 NO_x 。

工作气体中的 CO_2 、 CO 的实际含量由两个非分散红外气体分析仪连续测定; NO_x 的分析用 72 型分光光度计, 按 Saltzman 法进行。

2. 催化剂的制备及评价

制备了 $\text{Pd-Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和稀土钙钛矿型两种催化剂, 其中后一种的主要成分为镧、锰、铜等。经用 ST-03 比表面及孔径分析仪测定, 两种催化剂的比表面分别为 $178.49 \text{米}^2/\text{克}$ 和 $3.0 \text{米}^2/\text{克}$ 。用 BD-74 型 X 射线粉末衍射仪确定了稀土钙钛矿型催化剂的物相结构。

用调压器控制反应炉的温度, 将热电偶置于催化剂床层中测量其温度。由反应器前后 CO 含量和 NO_x 的浓度, 分别计算催化剂对两种气体的转化率。从使用不同催化剂所得到的不同转化率评价催化剂。

三、实验结果和讨论

对于 JL6A 激光器气体成分的变化情况, 我们先后进行了六次检测。每次持续时间一般为十六小时, 其中最长时间为四十二小时。激光器工作条件为: 极间电压 1100 伏, 电流 $8\sim 10$ 安培, 输出功率 $800\sim 1000$ 瓦。六次检测数据基本重复。

1. CO_2 、 CO 浓度的检测情况

CO_2 及其分解产物 CO 的浓度随激光器运行时间变化情况见图 2。

从图中可以看出: 激光器开始放电后, CO 的浓度逐渐增加, CO_2 的浓度相应下降。经过四十分钟左右, 两种气体的浓度趋于稳定。此时, CO_2 的分解率在 $10\sim 15\%$ 之间。

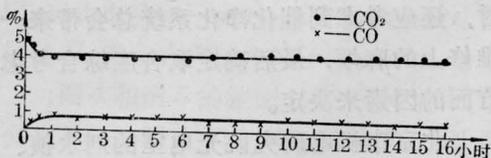
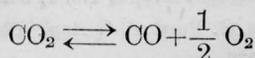


图2 CO₂及分解产物CO的浓度随激光器放电时间的变化曲线

应当指出,由于检测装置中的气体压力和温度与激光腔内不同,所以检测数据和工作气体实际情况之间会有所差异。

Lancashire^[4]等认为:在激光器放电时,会发生等离子体诱导化学反应,其方程式为:



Алейников^[5]等研究高压脉冲CO₂激光器时测定的CO₂分解率为20~30%; Willis^[3]在研究密封式TEA CO₂激光器时测定的分解率为16~38%。相比之下我们的测定值最低。除激光器的类型、工作状态明显不同外,我们认为最主要原因是JL6A激光器工作气体中含有一定量的氧。从化学平衡的角度不难理解,氧含量的增加会使上述反应平衡左移,即CO₂分解率下降。不少文献提到适量加入CO可抑制CO₂的分解,这与我们的结果是相符的。

2. NO_x浓度的检测情况

Lancashire^[4]等认为:在激光放电条件下,当有N₂和CO₂存在时会产生NO_x。JL6A激光器中NO_x的浓度随放电时间的

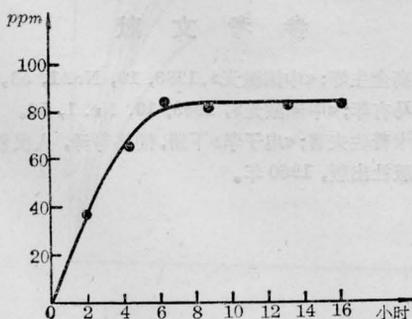


图3 NO_x浓度随激光器放电时间的变化曲线

变化情况如图3。

从图3可看到,在放电开始后,NO_x的浓度逐渐增加,大约经过4~5小时后,所测得的NO_x浓度为80 ppm左右;此后,NO_x的浓度无明显变化。

CO₂激光器运转时产生NO_x已经是一个公认的事实,却未见到有正式的检测数据。Stark^[7]等人报导,在CO₂-N₂-He的混合比为1:1:5的脉冲CO₂激光器上,用色谱对NO_x进行了检测,未能检测到NO及NO₂的存在(所用仪器对NO及NO₂的检测下限均为100 ppm)。

3. 乙醇对激光器辉光放电的影响

在激光器正常工作状态下,由外部向激光器引入少量乙醇,随即出现辉光异常;用乙醇清洗阳极后,再充入新气,放电一小时出现辉光异常,两小时后功率明显下降。此时,对CO₂、CO及NO_x浓度进行检测,发现其浓度与历次基本无差异,说明乙醇对激光器输出功率有明显影响。

4. 催化净化的效果

在激光器气体催化净化方面还缺少详尽的报道,一般只说明使用的催化剂,而催化剂

表1 稀土钙钛矿催化剂净化效果
(空速=15000小时⁻¹)

温度(°C)	NO _x 转化率(%)	CO转化率(%)
160	19.2	33
250	42.9	72.6
260	63.1	85.1

表2 Pd-Ni/γ-Al₂O₃催化剂净化效果
(空速=9000小时⁻¹)

温度(°C)	NO _x 转化率(%)	CO转化率(%)
283	—	79.6
318	32.9	94.0
360	54.7	94.5
400	—	100.0

的工作条件、净化效果都很少提及。据 C. Willis^[3] 报道, 使用活性铜箔做催化剂, 在温度为 365°C 时 CO 转化率为 57.2%; 在 188°C 时转化率为 23.3%, 该催化剂对 NO_x 转化率未提及。Pt/Al₂O₃ 催化剂在 396°C 时对 CO 转化率为 71~86%。据文献[2]报道, 以 CuO-Cr₂O₃ 混合物作催化剂, 在 600°C 以上对 NO_x 有净化效果, 可使输入放电功率增大 75%, 但无具体转化数据。

我们试制的两种催化剂(稀土钙钛矿和 Pd-Ni/γ-Al₂O₃)对 CO、NO_x 的转化活性见表 1 和表 2。

JL6A 激光器应用催化净化方法对稳定输出功率肯定会有积极作用, 同时也会减轻 NO_x 对电极和器件的腐蚀。这方面的工作还有待深入。此外, 还应看到, 这类激光器的密封性能一般较差, He 的逃逸及大气的渗入会逐渐改变气体组成, 故在使用催化净化方法时, 首先要解决器件密封性问题。同

时, 还应考虑到催化净化系统总会带来一些维修上的麻烦, 最后确定取舍应综合考虑各方面的因素来决定。

北京市机电研究院光电室的刘永楨、刘善增同志和北京工业大学环化系环保研究室的桑鸿勋、郑菁英、王守兰、苏强等同志在试验过程中曾给予帮助, 特致谢忱。

参 考 文 献

- [1] P. Bletzinger *et al.*; *IEEE J. Quant. Electr.*, 1975, **QE-11**, No. 7, 317.
- [2] 尹元昭;《物理》, 1979, **8**, No. 4, 342.
- [3] C. Willis, G. Purdon; *J. Appl. Phys.*, 1979, **50**, No. 4, 2539.
- [4] R. B. Lancashire *et al.*; *SPIE*, 1976, **86**, 11.
- [5] B. C. Алейников; *Кван. электр.*, 1979, **6**, № 10, 2160.
- [6] 环境监测标准分析方法编写组;《环境检测标准分析方法(试行)》, 1980.
- [7] D. S. Stark *et al.*; *IEEE J. Quant. Electr.*, 1975, **QE-11**, 774.

(上接第 318 页)

的繁流强度和壁电荷而产生的。

文献[2]中给出的实验结果是由于同样原因造成的。当将外电极 1、2 或 3 通过 600 伏电池组接到阳极时(图 3(a)), 大大提高该外电极处的电位, 抵消了毛细管内壁负电荷的影响, 使阴极附近和毛细管中电场增强, 繁流加大, 击穿电压降低(1.6~1.8 千伏)。将这些外电极接到阳极时, 该处电位提高更多, 击穿电压进一步下降(1.4~1.5 千伏)。相反将外电极接到阴极时(图 3(b)), 该外电极处的电位将大大下降, 阴极附近电场显著降低, 雪崩减弱, 击穿电压明显上升(2.2~2.4 千

伏)。

由于细长管气体击穿电压本身的零散很大, 将图 3 管中不同的外电极连接到阳极或阴极时, 0.1~0.2 千伏的 U_0 差值并不反映规律性, 可以认为这是本身的零散和实验误差造成的。按我们的经验 He-Ne 激光器击穿电压的零散度实际上远比这一数值要大, 因此不予考虑是合理的。

参 考 文 献

- [1] 高全生等;《中国激光》, 1983, **10**, No. 1, 53.
- [2] 马有年;《中国激光》, 1983, **10**, No. 1, 56.
- [3] 卡普佐夫著;《电子学》下册, 楼格等译, 人民教育出版社出版, 1960 年。