

# 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 CO<sub>2</sub> 激光器工作气体进行了连续检测, 考察了 Pd-Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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<sup>-1</sup>, 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<sub>x</sub> 的转化率为 63.1%。

## Determination and catalytic purification of working gases for JL6A CO<sub>2</sub> 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<sub>x</sub> formed during the electric discharge of the JL6A type CW high power transverse flow CO<sub>2</sub> laser have been determined. The catalysts Pd-Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and the rare earth perovskite-type compounds (ABO<sub>3</sub>) are used for the elimination of both CO and NO<sub>x</sub>. For the ABO<sub>3</sub> catalysts, conversion rate of CO is 85.1% and NO<sub>x</sub>, 63.1% when the gas space velocity is 15,000 h<sup>-1</sup> and the temperature is 260°C.

### 一、前 言

在辉光放电条件下, CO<sub>2</sub> 激光器中的 CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-He 混合气体会发生等离子体诱导化学反应, 其结果是部分 CO<sub>2</sub> 分解为 CO 和

O<sub>2</sub>, 并产生 NO<sub>x</sub>。这些气体对于放电稳定性和输出功率有不同程度的影响<sup>[1,2]</sup>。由于 CO<sub>2</sub> 激光器有多种形式, 每种激光器运转时 CO<sub>2</sub>

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  $\text{NO}_x$  的生成量, 都应经过实际的检测加以确定。

如何控制  $\text{CO}_2$  的分解, 消除工作气体污染, 延长激光器运行寿命是工业  $\text{CO}_2$  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<sup>[3]</sup>。

北京市机电研究院 JL6A 型千瓦横流交叉放电连续  $\text{CO}_2$  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  $1.5 \text{米}^3$ 。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  $\text{CO}$  和  $\text{NO}_x$  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。

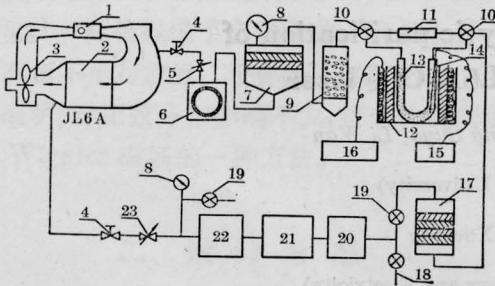


图 1 气体检测及催化净化实验装置

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— $\text{CO}_2$  分析仪; 22— $\text{CO}$  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  $\text{CO}_2$  气体分析仪(量程为  $0\sim 5\%$ )和

QGD-07 型非分散红外  $\text{CO}$  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。

$\text{NO}_x$  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  $\text{NO}_x$ 。

工作气体中的  $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}$  的实际含量由两个非分散红外气体分析仪连续测定;  $\text{NO}_x$  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  $\text{CO}$  含量和  $\text{NO}_x$  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. $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}$ 浓度的检测情况

$\text{CO}_2$  及其分解产物  $\text{CO}$  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,  $\text{CO}$  的浓度逐渐增加,  $\text{CO}_2$  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,  $\text{CO}_2$  的分解率在  $10\sim 15\%$  之间。

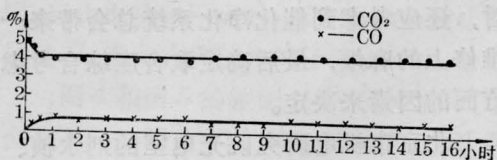
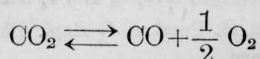


图2 CO<sub>2</sub>及分解产物CO的浓度随激光器放电时间的变化曲线

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<sup>[4]</sup> 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<sup>[5]</sup> 等研究高压脉冲 CO<sub>2</sub> 激光器时测定的 CO<sub>2</sub> 分解率为 20~30%; Willis<sup>[3]</sup> 在研究密封式 TEA CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> 分解率下降。不少文献提到适量加入 CO 可抑制 CO<sub>2</sub> 的分解, 这与我们的结果是相符的。

## 2. NO<sub>x</sub> 浓度的检测情况

Lancashire<sup>[4]</sup> 等认为: 在激光放电条件下, 当有 N<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 存在时会产生 NO<sub>x</sub>。JL6A 激光器中 NO<sub>x</sub> 的浓度随放电时间的

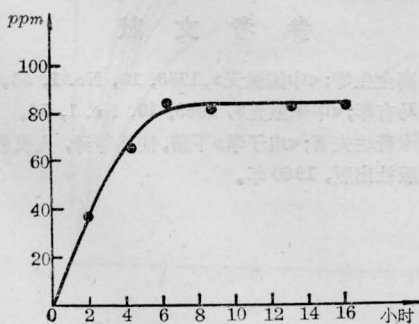


图3 NO<sub>x</sub> 浓度随激光器放电时间的变化曲线

变化情况如图3。

从图3可看到, 在放电开始后, NO<sub>x</sub> 的浓度逐渐增加, 大约经过 4~5 小时后, 所测得的 NO<sub>x</sub> 浓度为 80 ppm 左右; 此后, NO<sub>x</sub> 的浓度无明显变化。

CO<sub>2</sub> 激光器运转时产生 NO<sub>x</sub> 已经是一个公认的事实, 却未见到有正式的检测数据。Stark<sup>[7]</sup> 等人报导, 在 CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-He 的混合比为 1:1:5 的脉冲 CO<sub>2</sub> 激光器上, 用色谱对 NO<sub>x</sub> 进行了检测, 未能检测到 NO 及 NO<sub>2</sub> 的存在 (所用仪器对 NO 及 NO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub>、CO 及 NO<sub>x</sub> 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<sup>-1</sup>)

温度 (°C)	NO <sub>x</sub> 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-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂净化效果  
(空速=9000 小时<sup>-1</sup>)

温度 (°C)	NO <sub>x</sub> 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<sup>[3]</sup> 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<sub>x</sub> 转化率未提及。Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂在 396°C 时对 CO 转化率为 71~86%。据文献[2]报道, 以 CuO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 混合物作催化剂, 在 600°C 以上对 NO<sub>x</sub> 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-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)对 CO、NO<sub>x</sub> 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<sub>x</sub> 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。