

王川,唐晓龙,易红宏等. 2013. 低温等离子体分解脱除 NO 影响因素研究[J]. 环境科学学报, 33(10): 2694-2698

Wang C, Tang X L, Yi H H, et al. 2013. Factors influencing the NO decomposition by non-thermal plasma [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 33(10): 2694-2698

低温等离子体分解脱除 NO 影响因素研究

王川¹, 唐晓龙^{1,2,*}, 易红宏^{1,2}, 李凯¹, 陈晨¹, 向瑛¹

1. 昆明理工大学环境科学与工程学院, 昆明 650500

2. 北京科技大学土木与环境工程学院, 北京 100083

收稿日期: 2012-11-01

修回日期: 2013-04-26

录用日期: 2013-05-03

摘要: 为优化低温等离子体反应器设计、提高 NO 分解率, 在低放电电压下通过改变介质阻挡放电参数(放电电压、介质材料、放电间隙等)考察其对分解 NO 的影响。研究结果表明: 在低电压范围条件下(≤ 6.5 kV), 放电电压对提高 NO 分解率的效果是非线性的, 其影响随电压的升高而减弱; 选择介电常数较大的介质材料更易获得较高的分解率; 当反应器其它特征参数确定后, 放电间隙并非越小越好, 而是存在一个最佳值; 实际应用中, 应选用二次电子发射系数较大的电极材料; NTP 反应器中加入填充材料不仅具有吸附和存储性能, 还具有介质阻挡放电的功能, 选择适合的填充材料能更大程度地提高能量利用率, 提高 NO 分解率。

关键词: 低温等离子体; 介质阻挡放电; 分解 NO; 影响因素; 填充材料

文章编号: 0253-2468(2013)10-2694-05

中图分类号: X701

文献标识码: A

Factors influencing the NO decomposition by non-thermal plasma

WANG Chuan¹, TANG Xiaolong^{1,2,*}, YI Honghong^{1,2}, LI Kai¹, CHEN Chen¹, XIANG Ying¹

1. College of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science & Technology, Kunming 650500

2. Civil and Environment Engineering school, University of Science & Technology Beijing, Beijing 100083

Received 1 November 2012;

received in revised form 26 April 2013;

accepted 3 May 2013

Abstract: In order to optimize the structure of dielectric barrier discharge reactor and to improve discharging efficiency, the influencing factors, e.g. peak discharge voltage, the dielectric material and discharge gap, on decomposition of NO are investigated. Results show that the impact of input voltage is nonlinear with NO decomposition ratio under low voltage conditions. NO decomposition ratio increases with the increase of dielectric constant and secondary emission coefficient. Under given conditions, the optimal NO decomposition ratio can be obtained through the optimization of the discharge gap. Therefore, the filling material not only has the function of adsorption and storage, but also improves discharging intensity. Energy utilization efficiency can be greatly improved by adopting appropriate filling material.

Keywords: non-thermal plasma; dielectric barrier discharge; decompose NO; influence factors; filling material

1 引言(Introduction)

近年来,低温等离子体(Non-thermal Plasma, NTP)在气态污染控制,尤其是 NO 脱除方面的应用逐渐引起了人们的重视(Hacham *et al.*, 2000)。NTP 主要是通过气体放电而产生,放电形式主要包括电晕放电、辉光放电和介质阻挡放电等(胡建杭等, 2007)。因介质阻挡放电(Dielectric Barrier Discharge, DBD)可在常温常压下产生大量低温等离

子体,使其具有良好的工业应用前景。目前,介质阻挡放电在臭氧合成、环境保护、材料表面改性等方面已得到了较为广泛的应用(Kogelschatz, 2003; Kunhardt, 2002; 竹涛等, 2009; Fang *et al.*, 2003)。

目前,利用低温等离子体脱除 NO 主要有以下几种方法: NTP 分解法、NTP 协同 SCR 法、NTP 协同催化氧化法等。近年来,针对 DBD-NTP 分解脱除 NO 的研究,主要从以下两个方面考察其对 NO 分解脱除的影响: 一是电介质材料与结构因素,包括电介

基金项目: 国家自然科学基金(No. 20907018, 21177051); 教育部博士点新教师基金(No. 20095314120008)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 20907018, 21177051) and the Doctoral Fund for the New Teacher of Ministry of Education of China (No. 20095314120008)

作者简介: 王川(1986—),女; * 通讯作者(责任作者),E-mail: txl-km@163.com

Biography: WANG Chuan(1986—),female; * Corresponding author, E-mail: txl-km@163.com

质材料的性质、介电常数及放电间隙距离等;二是供电电源因素,包括放电电压、频率等(王燕等,2002)。但在已有的这些研究中,放电电压通常在 10~30 kV,能耗较大,实际应用价值受限。为此,本文从兼顾 NO 高脱除效率和降低能耗的目标出发,系统考察了低压(4~6.5 kV)下介质阻挡放电产生等离子体时放电电压、放电间隙、填充材料等因素对分解脱除 NO 的影响。

2 材料与方法(Materials and methods)

2.1 填充材料的制备

实验所用填充材料为市售椰壳活性炭(coconut shell activated carbon)及 ZSM-5。制备过程:将椰壳活性炭、ZSM-5 磨碎筛分成粒径为 420~840 μm ,用蒸馏水洗至中性,然后将其放入烘箱在 120 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 3~4 h,烘干后备用。另外,实验中所用石英砂(quartz sand)为市售石英砂,将其磨碎筛分成粒径为 420~840 μm 备用。

2.2 实验系统

实验在室温条件下进行,实验装置如图 1 所示。实验系统分为 4 部分:动态配气系统、NTP 电源及其控制系统、等离子体反应器与气体检测系统。实验中气体流量通过质量流量计控制,动态配气得到 NO/N₂/O₂ 混合气体。等离子体实验电源为 CTP-2000P 等离子体实验电源(南京苏曼电子有限公司),等离子体反应器采用同轴式介质阻挡放电反应器,其外径是 12 mm 的石英管或普通玻璃管,中心插入一个直径 2、5、8 mm 的电极作为高压电极,反应器外壁用铝箔纸缠绕作为低压电极;填充材料置于等离子反应器内的石英砂芯上,并且完全置于放电区域内。放电电压利用高压探头 TekP6015A 测

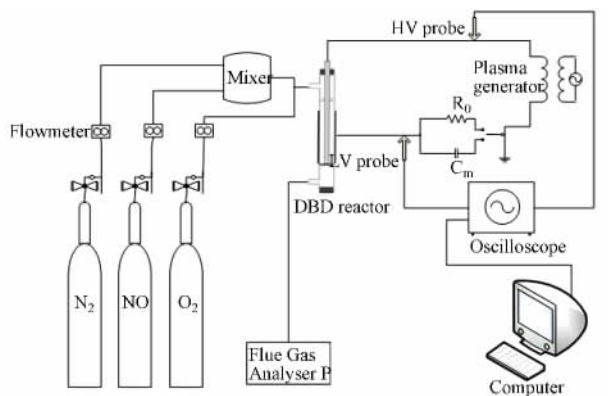


图 1 实验装置系统图

Fig. 1 The experimental system

量(衰减比为 1000:1)。本实验中,NO 进口浓度为 670 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$,气体总流量为 500 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,空速为 20000 h^{-1} 。用综合烟气分析仪(KM9106)检测进出口 NO、NO₂ 的浓度。

采用下式计算 NO 的分解率(η):

$$\eta = \frac{C_1 - C_2 - C_3}{C_1} \quad (1)$$

式中, C_1 为进口 NO 浓度, C_2 为出口 NO 浓度, C_3 为出口 NO₂ 浓度。

3 结果(Results)

3.1 放电电压对分解 NO 的影响

在实验中将石英砂填充至石英玻璃反应器,选取铜作高压放电电极材料,保持放电间隙距离为 3.5 mm,考察不同放电电压对 NO 分解率的影响,结果如图 2 所示。在放电电压 4~6 kV 时,NO 的分解率随电压增大而显著上升(出口 NO₂ 浓度基本恒定,均为 17 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 左右),但之后 NO 的分解率增长趋势变缓;当放电电压为 6.5 kV 时,NO 的分解率可达到 47%。分析原因:在一定的放电电压下,电压越高,能量注入越多,单位时间内产生的高能电子数目就越多,活化反应物分子的能力就越强,NO 的脱除率就会随之增高(李惠娟等,2007;单汝翠,2009);但当放电电压增大到 6.5 kV 时,由于该电压下场强和电子浓度超过了气体击穿临界值,造成了气体间隙和介质的短时击穿,致使电子浓度较为不稳定,影响了电子反应,造成少量 NO₂ 的生成,从表面而言,NO 分解率增加趋势变缓。这与杜伯学等(2009)研究电压幅值对 NO 去除影响的结果相类似。此外,在本文中的其他影响因素研究中,产物中的 NO₂ 浓度水平与本节实验结果类似,说明在本研

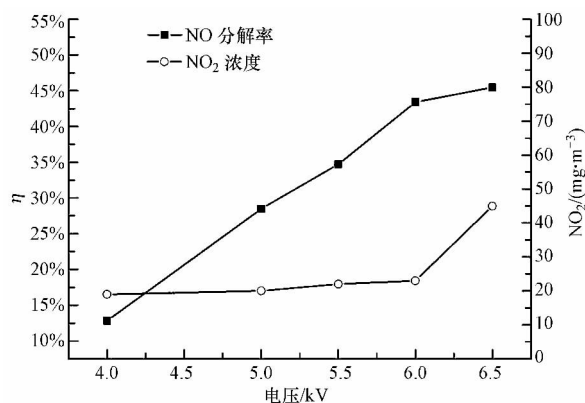


图 2 放电电压对 NO 分解率的影响

Fig. 2 The effect of peak voltage on the decomposition rate of NO

究体系中 NO 的氧化水平较低,主要以分解为主,后续就不再赘述分析。

由上述实验结果可见,放电电压是放电反应的一个重要参数。在实验中,同时检测对应电源功率值,发现放电电压升高时电源功率随之增加。由图 2 可知,一定电压范围内,图中斜率越大,单位电压下分解率提高的越大,即能量利用率越高;但电压继续增加,单位电压下分解率提高趋势变缓。因此,需要在放电电压和能量利用率之间找到一个最佳点,在提高处理效率的同时,减少能量消耗。

3.2 介质材料对分解 NO 的影响

实验中选取了厚度相同的普通玻璃和石英玻璃 2 种介质材料,将石英砂填充至反应器,选取铜作高压放电电极材料,保持放电间隙距离为 3.5 mm,分别在 4.0 ~ 6.5 kV 放电电压下进行实验,结果如图 3 所示。在放电过程中 2 种材料的放电现象有较大差异,石英玻璃放电较为稳定,没有明显的放电声;且由图 3 可知,石英玻璃反应器 NO 分解脱除效果较普通玻璃好。

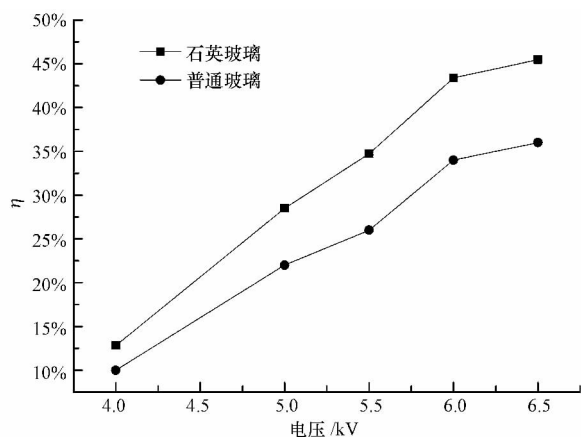


图 3 介质材料对 NO 分解率的影响

Fig. 3 The effect of dielectric material on the decomposition rate of NO

有研究结果表明,放电强度随介电常数的增大而增大(罗毅等, 2003)。在均匀静电场中的电介质,当其极化强度较大时,表面的尖端就会聚集大量电荷,从而产生较高的局部的不均匀电场。电场中电介质极化后产生的局部电场强度 E_r 可由式(2)计算。由式(2)可看出, E_r 与 E_0 (实验条件下外电场强度,本实验条件下 E_0 为定值)成正比,与其本身的介电常数有关, ε (相对介电常数)越大, E_r 越接近 E_0 的 3 倍 ($\theta = 0$) (徐学基等, 1995)。因此,阻挡放电介质的相对介电常数越高,产生的微放电数量越

多,电场强度越高,NO 分解率就越高;本研究中普通玻璃的介电常数小于石英玻璃的介电常数,因而石英玻璃反应器的 NO 分解效果好。因此,在实际应用中,应选择相对介电常数高的介质材料,这样更有利于 NO 的分解去除。

$$E_r = \frac{3\varepsilon}{\varepsilon + 2} E_0 \cos\theta \quad (2)$$

3.3 放电间隙对分解 NO 的影响

罗毅等(2003)、蔡忆昔等(2005)研究放电间隙对分解脱除 NO 的影响,发现放电间隙越小脱除 NO 效果越好。本研究在固定反应器放电区域等参数的情况下,中心分别插入直径为 2、5、8 mm 的电极作为高压电极,在 4.0 ~ 6.5 kV 放电电压下考察 3 种不同气体间隙下 NO 分解率。由图 4 可知:放电间隙为 3.5 mm 时,NO 脱除效果最好;当放电电压为 6.5 kV 时,NO 的脱除效率可达 47%。结果表明:在相同电压下随着气隙距离的减小介质等效电容增大,反应器两端的电压更多地分配在放电气隙两端,更有利于 NO 的分解脱除,故气体间隙对分解 NO 有着显著的影响。当气体间隙为 3.5 mm 时 NO 的分解率最高,这说明在反应器其他特征参数给定的条件下,气体间隙既非越大越好,也非越小越好,而是存在一个最佳值,这与赵文华等研究相类似(赵文华等, 2004)。分析原因可能是气体流量一定时由于放电间隙减小导致气体停留时间缩短。这也说明气体在放电管内的停留时间对 NO 的分解率也有影响,停留时间愈长,NO 的脱除率就愈高;但随着放电间隙的变大,气隙间的微放电通道数量减少,即微放电通道的密度、平均电子能量降低,分布不均匀性增加,放电的不稳定性增加,最终导致 NO 分解率反而下降(Kim et al., 2003)。因此,在实际应

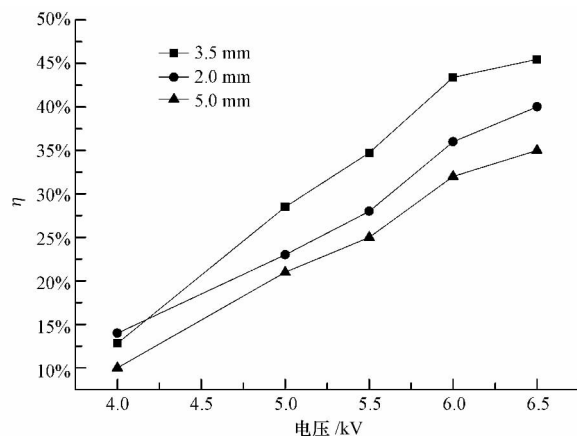


图 4 放电间隙对 NO 分解率的影响

Fig. 4 The effect of discharge gap on the decomposition rate of NO

用中应该选取适宜的气体间隙以保证 NO 高分解率。

3.4 放电电极材料对分解 NO 的影响

在实验中选取了直径为 5 mm 的铜和不锈钢 2 种高压放电电极材料,将石英砂填充至反应器,保持放电间隙距离为 3.5 mm,分别进行实验。在加压过程,通过图 5 对比可看出,当放电电压为 6.5 kV 时,铜放电电极的 NO 分解脱除率为 47%,而此条件下对应的不锈钢放电电极的分解脱除率仅为 30%,不锈钢电极远不如铜电极分解脱除率高。分析原因:在施加相同电压时,在相同的初始自由电荷轰击下,要使放电产生大量高能离子、电子,就要靠初始少量自由电荷碰撞气体分子电离产生的离子、电子在强电场加速下再分别轰击电极产生出二次电子,再加速、电离、轰击,所以二次电子发射系数的大小决定了最终产生高能电子、离子的多少。二次电子发射系数越大,产生的高能离子、电子越多,轰击作用越有效(金心宇等,1998;竹涛等,2009),得到的作用于 NO 的活性自由基越多,NO 的分解率也就越好。比较 2 种实验金属放电电极材料的二次电子发射系数,铜和不锈钢的二次电子发射系数分别为 1.29 和 1.24,这也就是实验系统中铜电极分解效率高的原因。同时有研究指出:不同的金属电极可以改变介质阻挡放电等离子体反应的转化率和选择性等,但是目前尚没有具体的证据证实放电电极材料对反应的作用(董淑玲,2007)。在后续的研究中,将考虑选择二次电子发射系数较高的钨和银等对本实验系统分解 NO 效率进行分析研究。

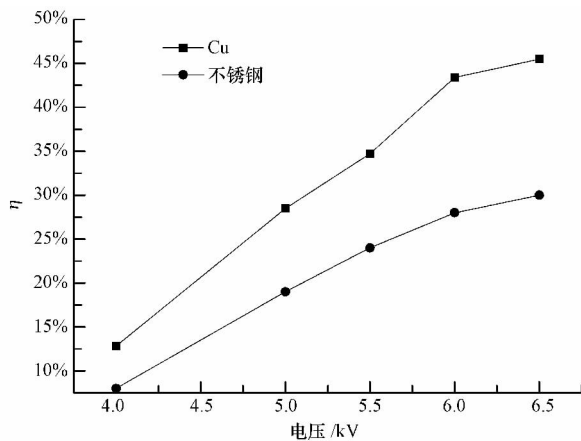


图 5 放电电极材料对 NO 分解率的影响

Fig. 5 The effect of electrode material on the decomposition rate of NO

3.5 填充材料对分解 NO 的影响

陈刚等(2010)研究表明,介质阻挡放电直接作用于填充材料,可产生协同效应,能够提高 NO 的分解率。通过查阅文献可知:填充材料中活性炭价格低廉,工业化应用经济成本较低;而 ZSM-5 分子筛孔内部具有孔径均匀的直型孔道和 Z 型孔道,这种结构使其内表面具有很大的空穴,且其孔道直径与 NO 分子动力学直径相近,使得分子筛具有良好协同分解 NO 的性能。所以实验中选择以上 2 种填充材料(均为 1.0g)置于等离子反应器内的石英砂芯上,并且完全置于放电区域内,考察反应器内填充材料变化对 NO 分解率的影响。由图 6 可知,分解脱除效果为 ZSM-5 + 石英砂 > 椰壳活性炭 + 石英砂 > 石英砂,催化剂的分解脱除效果远高于石英砂。在前期的预实验中分别考察了文中选用的填充材料 NTP 协同吸附和单独填充材料脱除 NO 的效果,在稳定状态下进行了长时间的在线检测,以避免 NO 短时间内协同吸附作用对检测数据的影响,结果证明 NO 的减少量并非协同吸附作用;另外,单独填充材料在同一反应条件下脱除效率很低,这些都证实了陈刚等(2010)的研究结论。我们分析认为:填充材料的填加在改变反应器空间、减少气隙间距的同时,造成注入能量及其在反应器内分布状态的变化,增加了床体内填充材料颗粒间的微放电,使得放电变得更加容易且强烈,NO 分子直接被电子撞击或者被短寿命的活性基降解(Yamamoto *et al.*, 1996)。在放电电压为 6.5 kV 时,ZSM-5 分子筛的 NO 分解率为 63%,而椰壳活性炭的 NO 分解率仅为 52%。有文献指出,填充 BaTiO₃ 和多孔性 Al₂O₃ 的

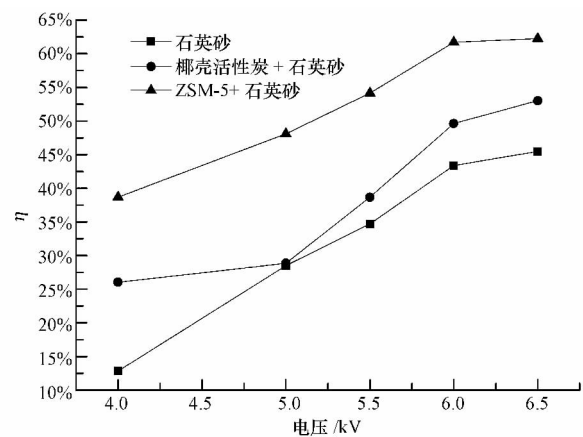


图 6 填充材料对 NO 分解率的影响

Fig. 6 The effect of filling material on the decomposition rate of NO

颗粒混合物后 NO_x 降低为 60% ~ 80% (Ogata, *et al.*, 2001), 这说明, 选择合适的填充材料能更大程度地提高能量利用率, 提高 NO 的分解率。

4 结论 (Conclusions)

1) 由介质阻挡放电产生的大量等离子态活性粒子和自由基主要分布于微放电通道区域中, 形成的丝状微放电通道的密集度、放电稳定性, 分解脱除 NO 的效率主要由等离子体的电压、介质材料、放电间隙、放电电极材料以及填充介质材料等因素决定。

2) 在实际应用时, 应选用介电常数较大的材料作为阻挡层, 阻挡放电的介质相对介电常数越高, 产生的微放电数量越多, 电场强度越高, 更有利于 NO 的分解去除。同时, 应尽量选择二次电子发射系数大的放电电极材料。放电电极材料的二次电子发射系数越大, 产生的高能离子、电子越多, 轰击作用越有效, 得到的作用于 NO 的活性自由基越多, NO 的分解率也越好。在一定范围内, 放电电压越高, 活化反应物分子的能力就越强, 但需要在放电电压和能量利用率之间找到一个最佳点, 以降低能量消耗。在反应器其他特征参数给定的条件下, 放电间隙存在一个最佳值。最后, 选择合适的具有吸附、储存能力的填充材料能更大程度地提高能量利用率, 在介质材料中加入填充材料会产生 NTP 协同分解 NO 效应, 填充材料不仅具有介质阻挡放电的功能, 而且可以有效降低反应起始活化能, 有效提高 NO 的分解率。

责任作者简介: 唐晓龙 (1977—), 男, 教授, 工学博士, 博士生导师。主要研究方向为环境污染控制及资源化技术、环境催化材料。在国内外公开发表学术论文 100 余篇, 其中 SCI、EI 收录 60 余篇。出版专著、教材 3 部, 授权发明专利 10 余项。主持国家自然科学基金、教育部博士点新教师基金等科研项目。

参考文献 (References):

陈刚, 孙琪, 石雷, 等. 2010. 介质阻挡放电与 CuZSM-5 结合方式对脱除 NO_x 的影响[J]. 催化学报, 31 (7): 817-821
蔡忆昔, 刘志楠, 赵卫东, 等. 2005. 介质阻挡放电特性及其影响因素[J]. 江苏大学学报, 26 (6): 476-479

杜伯学, 刘弘景, 王克峰, 等. 2009. 介质阻挡放电产生低温等离子体除去 NO_x 的实验研究[J]. 高电压技术, 35 (9): 2186-2192
董淑玲. 2007. 介质阻挡放电脱除 NO 的研究[D]. 南京: 南京理工大学
Fang Z, Qiu Y, Luo Y, *et al.* 2003. Surface modification of polytetrafluoroethylene film using the atmospheric pressure glow discharge in air[J]. Journal of Physics D: Appl Physics, 36(23): 2980-2985
胡建杭, 方志, 章程, 等. 2007. 介质阻挡放电材料表面改性研究进展[J]. 材料导报, 21(9): 71-76
Hacham R, Akiyama H. 2000. Air pollution control by electrical discharges [J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 7(5): 654-683
金心宇, 张昱, 姜玄珍, 等. 1998. 电极材料对脉冲等离子体降解有机废气的影响分析[J]. 中国环境科学, 18 (3): 213-217
Kim D J, Kim K S. 2003. Analysis on plasma chemistry and particle growth in corona discharge process for NO_x removal using discrete-sectional method [J]. IEEE Transactions on Plasma Science, 31 (2): 227-235
Kunhardt E E. 2002. Generation of Large-volume, atmosphere-pressure, nonequilibrium plasmas [J]. IEEE Trans on Plasma Sci, 28(1): 189-200
Kogelschatz U. 2003. Dielectric barrier discharge: Their history, discharge physics and industrial application [J]. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 23(1): 1-46
李惠娟, 蒋晓原, 郑小明. 2007. 低温等离子体与催化耦合脱除 NO_x 的研究进展[J]. 分子催化, 21 (6): 599-604
罗毅, 方志, 邱毓昌. 2003. 材料性质对介质阻挡放电特性的影响[J]. 绝缘材料, 21 (4): 47-49
Ogata A, Ito D, Mizuno K, *et al.* 2001. Removal of dilute benzene using a zeolite-hybrid plasma reactor [J]. IEEE Trans on Indus Appl, 37 (4): 959-964
Ogata A, Ito D, Mizuno K, *et al.* 2001. Removal of dilute benzene using a zeolite-hybrid plasma reactor [J]. IEEE Trans on Indus Appl, 37(4): 959-964
单汝翠. 2009. DBD 等离子体发生器激励电源相关问题的研究[D]. 大连: 大连理工大学
Yamamoto T, Mizuno K, Tamori I, *et al.* 1996. Catalysis-assisted plasma technology for carbon tetrachloride destruction [J]. IEEE Trans on Ind Appl, 32 (1): 100-105
王燕, 赵艳辉, 白希尧, 等. 2002. DBD 等离子体及其应用技术的发展[J]. 自然杂志, 24(5): 277-282
徐学基, 诸定昌. 1995. 气体放电物理[M]. 上海: 复旦大学出版社
竹涛, 李坚, 金毓奎, 等. 2009. 高频介质阻挡放电反应器结构研究[J]. 高压电器, 45 (4): 16-20
赵文华, 张旭东. 2004. 介质阻挡放电去除 NO 的实验研究[J]. 环境科学学报, 24 (1): 107-110