

单双介质阻挡放电降解苯的对比研究

史喜成* 李 静 白书培 韩素玲 宋 华 王德生

(防化研究院, 北京, 100083)

摘 要 在相同实验条件下, 研究了单、双介质阻挡放电反应器的等离子体发射光谱, 对苯的降解效率, 以及 CO 和 CO₂ 的生成, 检测了 NO 和 NO₂ 的浓度. 结果表明, 与单介质阻挡放电反应器相比, 双介质阻挡放电反应器的发射光谱具有红移现象; 单、双介质阻挡放电反应器对苯的降解效率、CO₂ 的生成浓度及选择性几乎一致; 采用双介质阻挡放电明显降低了 CO 的生成浓度, CO 的生成选择性也有所下降. 更为重要的是, 双介质阻挡放电反应器极大地降低了 NO₂ 的生成, 在本文的实验条件下, 没有检测到 NO.

关键词 介质阻挡放电, 苯, 降解.

由于低温等离子体在降解 VOCs 时, 生成大量高能量的活性粒子, 这些粒子在将 VOCs 彻底矿化为 CO₂ 的同时还会生成 NO_x 和 CO 等有毒有害副产物, 为了抑制副产物的生成, 大量的研究从不同角度为该问题的解决提出可行途径. 例如和其它气体净化技术组合, 如催化技术^[1-3] 和吸附技术等^[4-5], 以达到更好的气体处理效果; 以及优化设计具有更合理结构的反应器等^[6-8].

本文在单介质阻挡放电反应器降解苯的研究基础上, 研究了双介质阻挡放电反应器的发射光谱, 以及双介质阻挡放电反应器对苯的降解效率, CO, CO₂ 和 NO_x 的生成情况, 并在同等条件下, 与单介质阻挡放电反应器降解苯的结果进行了对比.

1 实验部分

1.1 实验方法

介质阻挡放电 (DBD) 反应器以壁厚 2mm 的石英管 (外径: 20mm, 内径: 16mm, 长 120mm) 作为介质层. 单介质阻挡反应器的内电极是一个直径为 10mm 的不锈钢棒, 双介质的内电极是一个外径为 10.5mm, 内径为 9.5mm, 内装填满铜粉的封闭石英管. 外电极均为在外层介质层上缠绕的长度约 40mm 的铝网.

利用数字电容表 (VC6013) 测量单、双介质阻挡反应器在静态 (非放电状态) 下的电容值. 单介质阻挡放电反应器的电容为 7.5pF, 双介质阻挡放电反应器的电容为 2.5pF.

采用 V-Q Lissajous 方法测定放电反应器上的放电功率. 电量通过在电路中串联一个 10300 pF 的电容测量. 电压通过 1000:1 的高压探头 (Textronics P6015A) 测定.

放电能量密度 (SED) 计算如下:

$$SED \text{ (J} \cdot \text{L}^{-1}) = [\text{放电功率 (W)} / \text{气体流速 (L} \cdot \text{min}^{-1})] \times 60$$

1.2 气体分析

苯浓度由气相色谱监控 (苯初始浓度约为 320mg · m⁻³, 混合气体为空气, 气体流量为 4 L · min⁻¹), CO 的浓度由 CO 红外气体分析仪监控, CO₂ 的浓度由 CO₂ 红外监控仪监控, NO_x 的浓度由 NO_x 红外分析仪监控.

碳平衡值计算方法如下:

$$C_b (\%) = \frac{[\text{CO}] + [\text{CO}_2]}{6([\text{苯}]_0 - [\text{苯}])} \times 100$$

CO 和 CO₂ 的生成选择性分别按下面计算公式计算:

2008 年 5 月 22 日收稿.
* 通讯联系人, E-mail: leejengric@live.cn
© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

$$S_{CO}(\%) = \frac{[CO]}{6([苯]_0 - [苯])} \times 100$$
$$S_{CO_2}(\%) = \frac{[CO_2]}{6([苯]_0 - [苯])} \times 100$$

2 结果与讨论

2.1 发射光谱的检测

图 1 是单介质阻挡放电反应器和双介质阻挡放电反应器的发射光谱以及它们的差谱。由图 1 可以看出，单、双介质阻挡放电反应器的发射光谱主要分布在 315—420nm 范围内，为 N₂的二正激发态跃迁所对应的光谱。此外，由图 1(c)可见，单介质阻挡放电的发射光谱与双介质阻挡放电的发射光谱有明显的区别。首先，单介质阻挡放电发射光谱的谱线强度要强于双介质阻挡放电；再者，在单介质阻挡放电中还检测到 674.8nm、715.65nm 及 761.24nm 谱线。这主要对应的是 N 的激发跃迁的原子谱线。因为双介质阻挡放电所形成的微通道更细、更均匀，所以能量分布也相对更均匀，而不会像在单介质阻挡放电反应器中会生成一定比例的具有较高能量的粒子，如 N 等。另外，在实验过程中还发现双介质阻挡放电发射光谱的红光强度比单介质阻挡放电中的红光强度要强（称之为红移现象）。分析认为，双介质阻挡放电过程中较强的红光，主要可能是由于空气中的 O₂或是 O₂被解离后的 O 被激发后跃迁发射出来的。因为 O₂的发射光谱主要集中在 300nm 到 1400nm，正是红光波段所对应的谱段。但由于我们用的光谱仪的检测能力有限，在这里没有检测到 O₂或是 O 的发射光谱。这些活性粒子的种类和密度分布的差异可能与反应器电容值不同有关。

2.2 苯的降解效率

单、双介质阻挡放电反应器中 SED 对苯降解效率的影响如图 2 所示。苯的降解效率在两个反应器中均随 SED 的增大而呈线性快速增加。其对应的线性关系分别为：Y(转化率%) = -13.58 + 0.092X (SED) (双介质阻挡放电反应器)，R² = 0.98；Y(转化率%) = -16.51 + 0.11X (SED) (单介质阻挡放电反应器)，R² = 0.99。由线性关系的斜率可知，双介质阻挡放电反应器中苯的降解随 SED 增加的速率略小于单介质阻挡反应器。其中，单介质阻挡放电反应器中，在高 SED (673.95J·l⁻¹) 时，苯的降解效率已经达到了 57.29%；而对于双介质阻挡放电反应器，当 SED 增加到 688.5J·l⁻¹ 时，苯的降解效率也已经增加到了 56.14%。这个结果表明，尽管单介质阻挡放电反应器中苯的转化与 SED 间线性关系的斜率高于双介质反应器，但就其效果而言，两者对苯转化率的差别不大。

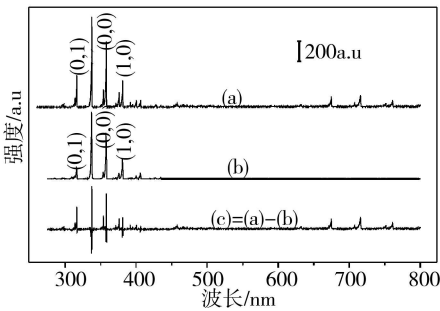


图 1 介质阻挡放电反应器中的发射光谱
(a) 单介质阻挡放电反应器发射光谱
(b) 双介质阻挡放电反应器发射光谱
(c) 单双介质阻挡放电反应器发射光谱之差

Fig 1 The optical emission spectroscopy of the DBD reactor

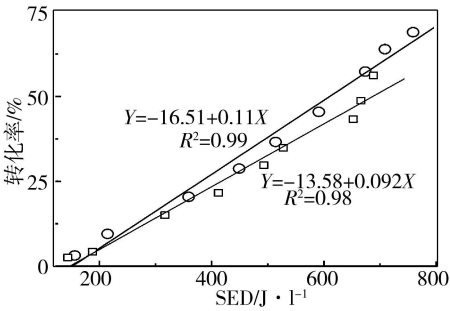


图 2 苯的降解效率随 SED 的变化
○单介质阻挡放电反应器，
□双介质阻挡放电反应器，
苯初始浓度为 320mg·m⁻³

Fig 2 The effect of SED on benzene conversion

由于放电反应区的电子密度随 SED 的增大而急剧增加，而由这些高能电子激发出的、可用于苯降解的活性粒子，如 N₂^{*} (激发态 N)，N，O 以及 O₃等也随之增加，最终引起苯的转化率随 SED 快速增加。

2.3 CO 和 CO₂ 的生成浓度

两个反应器中 CO 和 CO₂ 的生成浓度都随 SED 的增加而呈线性快速增大, 如图 3 所示. 其中, CO 浓度随 SED 的线形关系在单、双介质阻挡放电反应器中分别为: $Y(\text{CO 浓度}) = 0.84X(\text{SED}) - 84.3$ $R^2 = 0.99$ $Y(\text{CO 浓度}) = 0.73X(\text{SED}) - 95.6$ $R^2 = 0.99$ CO₂ 浓度随 SED 的线性关系在单、双介质阻挡放电反应器中分别为: $Y(\text{CO}_2 \text{ 浓度}) = 0.48X(\text{SED}) - 53.2$ $R^2 = 0.99$ $Y(\text{CO}_2 \text{ 浓度}) = 0.38X(\text{SED}) - 13.9$ $R^2 = 0.97$ 单、双介质阻挡放电反应器中 CO₂ 生成浓度随 SED 线性关系相交于 $400\text{J} \cdot \text{L}^{-1}$ 点. 在 $400\text{J} \cdot \text{L}^{-1}$ 前, 双介质阻挡放电反应器中 CO₂ 的浓度高于单介质阻挡放电反应器中的结果; 而 $400\text{J} \cdot \text{L}^{-1}$ 后, 结果相反, 即双介质阻挡反应器中 CO₂ 的生成浓度低于单介质阻挡反应器中的结果.

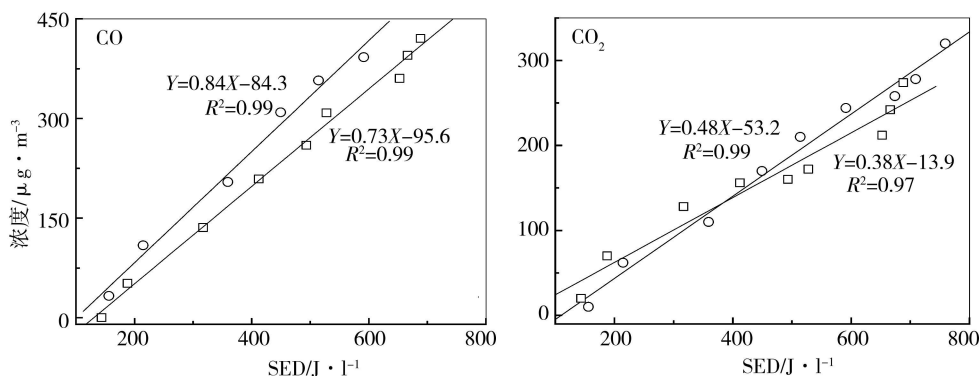


图 3 CO 的生成浓度和 CO₂ 的生成浓度随 SED 的变化

○单介质阻挡放电反应器, □双介质阻挡放电反应器

Fig 3 The dependence of CO concentration and CO₂ concentration on SED

在相同的 SED 情况下, 单介质阻挡放电反应器中, CO 的生成浓度略高于双介质阻挡放电反应器. 并且随着 SED 的增大, CO 浓度高出的量也增大, 即有更多的氧被激发, 这将使得双介质阻挡放电反应器中的氧化氛围更强于单介质阻挡放电反应器, 进而促进 C 被彻底地氧化, 这也是在 SED 低于 $400\text{J} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 双介质阻挡放电反应器中的 CO₂ 浓度高于单介质阻挡放电反应器的原因. 而在较高的 SED 时, 由于双介质阻挡放电反应器中被降解的苯分子略少于单介质阻挡反应器, 这在一定程度上导致了生成的 CO₂ 浓度要略低于单介质阻挡反应器反应器. 单介质阻挡放电反应器与双介质阻挡放电反应器在引起苯氧化生成 CO₂ 的过程中的区别, 可能是由于放电区域内部生成的活性粒子的密度或能量分布不同引起的.

2.4 CO 和 CO₂ 生成选择性及碳平衡

图 4 给出了两种反应器中 CO 和 CO₂ 生成选择性随 SED 的变化情况. 由图 4 可以看出, 在两种反应器中, CO 的生成选择性均随 SED 的增加呈现先增大而后下降的趋势. 在单介质阻挡放电反应器中, CO 的生成选择性从 $317.1\text{J} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的 47.28% 增加到 $412.3\text{J} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的 50.58%, 以后开始下降, 到 SED 为 $652.5\text{J} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, CO 的生成选择性下降到了 43.41%. 在双介质放电反应器中, CO 的生成选择性从 $214.8\text{J} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的 50.6% 增加到 $449.4\text{J} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的 62.55%, 此后 CO 的生成选择性随 SED 的增加开始下降, 到 SED 为 $591.3\text{J} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, CO 的生成选择性下降到了 50.22%. 这种随 SED 的增加先增大后下降的变化趋势, 可能是由于低 SED 情况下, 放电反应区的氧化能力还不是很强, 大部分被降解的苯分子被氧化为 CO, 随着 SED 的继续增加, 放电反应区的氧化能力大大加强, 可以把苯分子氧化为 CO₂, 从而降低了 CO 的生成选择性. 另外, 在相同 SED 条件下, 双介质阻挡放电反应器中 CO 的生成选择性略高于单介质阻挡放电反应器. 此外, 王辉等人^[9]指出在 DBD 反应器放电过程中, 放电气隙等效电容为 0 而电介质层有效电容随外加电压的变化趋势是先增大, 当达到放电饱和时, 其值缓慢减小. 所以, 可以推测上述这个结果应该与反应过程中反应器电容的变化是相联系的.

由图 4 还可以看出, 两种放电反应器中, CO₂ 的生成选择性均随 SED 的增加而增大. 这主要是由于随着 SED 的增加, 放电反应区的氧化能力增强, 可以使更多的苯分子被彻底氧化为 CO₂. 另外, 相比于单介质阻挡放电反应器, 在相同 SED 条件下, 双介质阻挡放电反应器中的 CO₂ 的生成选择性要略高. 这与在双介质阻挡放电反应器中 CO₂ 的生成浓度随 SED 的变化情况与单介质阻挡放电反应器中的情况有所不同的原

因一致, 双介质阻挡放电反应器所生成的活性粒子更有助于把苯氧化为 CO_2 .

此外, 对比图 4 单、双介质反应器中 CO_2 与 CO 的浓度值, 其比值随 SED 的升高而增大, 并且双介质阻挡放电反应器中的比值要高于单介质阻挡放电反应器, 如双介质阻挡放电反应器中 SED 为 $317.1\text{J}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 比值为 0.52 $528\text{J}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 比值为 0.80 $652.5\text{J}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 比值已增大到 0.98 在单介质阻挡放电反应器中, $359.25\text{J}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 比值只有 0.38 即使 SED 升高到 $514.35\text{J}\cdot\text{L}^{-1}$, 比值也才增大到 0.51 这也主要是由于随着 SED 的升高, 放电生成的活性粒子增多, 反应区内的氧化能力更强, 促使了更多的苯分子被彻底氧化为 CO_2 .

图 4 中 CO 和 CO_2 选择性之和反映了碳平衡值随 SED 的变化情况. 由图 4 可以看出, 在两种反应器中, 碳平衡值均随着 SED 的增加而增大. 这也是由于放电强度的增强, 放电区的氧化能力增强, 苯被氧化为 CO 和 CO_2 的概率增大. 另外, 在相同 SED 条件下, 两个反应器中碳平衡值几乎一样.

2.5 NO_2 , NO 以及 NO_x 的生成浓度

比较双介质阻挡放电反应器和单介质阻挡放电反应器在空气中混有 $320\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 苯的混合气体放电条件下 NO_2 , NO 和 NO_x 的生成情况, 还比较了单介质阻挡放电反应器在空气放电和在空气中混有 $320\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 苯的混合气体放电两种条件下 NO_2 , NO 和 NO_x 的生成情况. 结果如图 5 6 7 所示

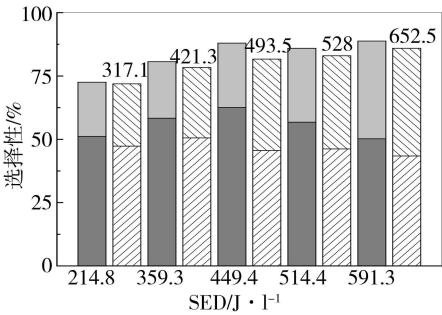


图 4 CO 和 CO_2 选择性随 SED 的变化

□ Sco ■ Dco ▨ Sco2 ▩ Dco2
S 单介质阻挡放电反应器
D: 双介质阻挡放电反应器

Fig 4 The relationship between CO and CO_2 selectivity and SED

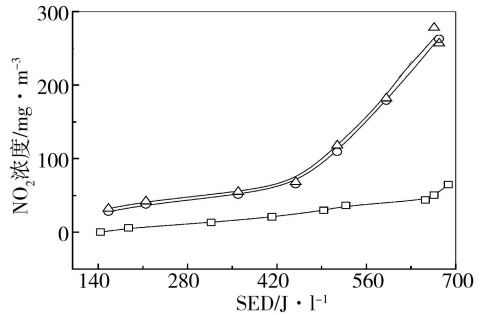


图 5 NO_2 的生成随 SED 的变化

□ 双介质阻挡放电反应器在混合气体中放电条件下
○ 单介质阻挡放电反应器在混合气体中放电条件下
△ 单介质阻挡放电反应器在空气中放电条件下

Fig 5 The relationship between NO_2 concentration and SED

由图 5 可见, 双介质阻挡放电反应器在混合气体放电条件下, NO_2 的生成浓度随 SED 的增加缓慢增大, 在 SED 增加到 $688.5\text{J}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, NO_2 的生成浓度仅有 $64.6\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$. 结合苯的降解效率和 CO , CO_2 的生成浓度, 我们推测在双介质阻挡放电反应器中, 放电激发了氧, 促使了苯的氧化反应, 但放电没有激发大量的具有较高能阈的 N_2 , 即使激发了 N_2 , 但这些激发态的 N_2 没有参与生成 NO_2 的反应. 而在单介质阻挡放电反应器混合气体放电情况下, 在经过一个 NO_2 生成浓度随 SED 缓慢增加的诱导阶段后, NO_2 随 SED 的增加急速增大, 在 SED 达到 $637.95\text{J}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, NO_2 生成浓度增大到了 $263\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$, 之后 NO_2 生成浓度随 SED 的增大开始下降. 可能的原因是, 单介质阻挡放电反应器在低 SED 条件下, 放电形成的电子密度还很低, 电子的能力也不足以激发具有较高激发能阈的 N_2 . 所以, 在低 SED 情况下, NO_2 随 SED 的增加而增大的速率较慢; 而随着 SED 的增加, 更多的 N_2 被激发, 与易于被激发的、早已存在的 O 的一些激发态反应, 生成了大量的 NO_2 ; 而在 SED 很高时, 更多的氧被用于氧化苯的反应过程, 减少了激发态 N 或 N_2 与 O 反应的几率, 从而降低了 NO_2 的生成浓度. 由图 5 可以看出, 在 SED 不是很高的情况下, 相同 SED 时, 由空气放电产生的 NO_2 浓度要略高于由混气放电产生的 NO_2 浓度, 这可能是由于在混合气体放电情况下, 有部分氧参与了苯的氧化反应. 但在 SED 高于 $688.5\text{J}\cdot\text{L}^{-1}$ 后, 空气放电所引起的 NO_2 生成浓度的下降程度要大于混合气体放电所引起的 NO_2 生成浓度的下降程度. 在这种过强氧化条件下, 生成了其它氮氧化物, 例如 NO 等.

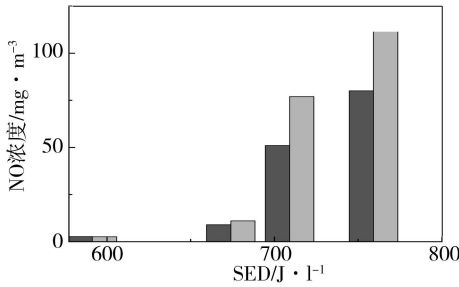


图 6 NO 的生成随 SED 的变化

单介质阻挡放电反应器在混合气体中放电条件下
单介质阻挡放电反应器在空气中放电条件下
双介质阻挡放电反应器中没有 NO 生成

Fig 6 The dependence of NO on SED

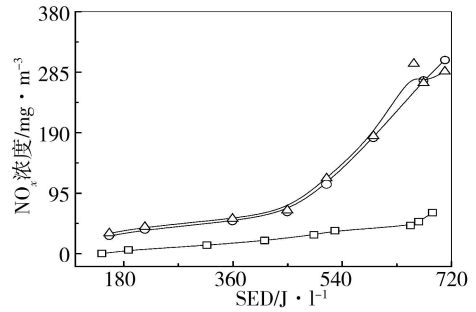


图 7 NO_x 的生成随 SED 的变化

□ 双介质阻挡放电反应器在混合气体中放电条件下
○ 单介质阻挡放电反应器在混合气体中放电条件下
△ 单介质阻挡放电反应器在空气中放电条件下

Fig 7 The dependence of NO_x on SED

由图 6 可以看出，单介质阻挡放电反应器在两种气体放电条件下，NO 的生成浓度均随着 SED 的增加而增大，并且在相同的 SED 条件下，空气放电引起了更高浓度的 NO 生成。双介质阻挡放电反应器中没有生成 NO。

本实验体系中所用的 NO_x 气体检测仪只能检测 NO₂ 和 NO 两种成分，所以我们这里认为 NO_x 的浓度就是 NO 和 NO₂ 的和。依据上面 NO₂ 和 NO 浓度的结果，我们得到了 NO_x 的生成浓度随 SED 的变化结果如图 7 所示。由图 7 可以看出，在单介质阻挡放电反应器中所生成的 NO_x 的浓度是双介质阻挡放电反应器中的 4 倍，所以，相比于单介质阻挡放电反应器，双介质阻挡放电反应器极大地抑制了 NO_x 的生成。单介质阻挡放电反应器中，由空气放电和混合气体放电引起的 NO_x 浓度的差别不是很显著。

3 结论

与单介质阻挡放电反应器相比，双介质阻挡放电反应器的发射光谱在可见区内的强度有了一定的降低，同时有较为明显的“红移”现象；另外，双介质阻挡放电反应器在没有明显影响苯的降解效率、CO₂ 的生成浓度和碳平衡值的前提下，一定程度地抑制了 CO 的生成，同时极大地抑制了 NO_x 的生成。这是由于双介质阻挡放电反应器改变了放电区域的放电稳定性，并促使苯被氧化而不会大量激发放电空气中的 N₂，进而抑制了 NO_x 的生成。

参 考 文 献

- [1] Sophie Delagrangé, Ludovic Pinard, Jean-Michel Taubouert, Combination of a Non-Thermal Plasma and a Catalyst for Toluene Removal from Air: Manganese Based Oxide Catalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, **68** (3—4) : 92—98
- [2] Jin Van Dumele, Jo Dewulf, Christophe Leys et al., Combining Non-Thermal Plasma with Heterogeneous Catalysis in Waste Gas Treatment: A Review [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, **78** (3—4) : 324—333
- [3] Guatella F., Thevenet E., Puzenat C et al., C₂H₂ Oxidation by Plasma/TiO₂ Combination: Influence of the Porosity and Photocatalytic Mechanisms under Plasma Exposure [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, **80** (3—4) : 296—305
- [4] Ohshima T., Kondo T., Sato et al., Adsorption and Plasma Decomposition of Gaseous Acetaldehyde on Fibrous Activated Carbon [A]. 42nd IAS Annual Meeting, Conference Record of the 2007 IEEE, New Orleans, LA: 2007, 1881—1886
- [5] Young-Hoon Song, Seock-Joon Kim, Kyung-H Cho et al., Effects of Adsorption and Temperature on a Non-Thermal Plasma Process for Removing VOCs [J]. *Journal of Electrostatics*, 2002, **55** (2) : 189—201
- [6] Yao S., Zhang X., B Lu, Influence of Plasma Reactor Structure on Methanol Oxidation [J]. *American Institute of Chemical Engineers*, 2005, **51** (5) : 1558—1564
- [7] Zhang Rue-bing, Wu Y an, Li Guo-feng, Enhancement of the Plasma Chemistry Process in a Three-Phase Discharge Reactor [J]. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 2005, **14** : 308—313
- [8] Futamura S., Einaga H., Zhang A., Comparison of Reactor Performance in the Nonthermal Plasma Chemical Processing of Hazardous Air Pollutants [J]. *IEEE Transactions on Industry Applications*, 2001, **37** (4) : 978—985
- [9] 王辉, 方志, 邱毓昌等, 介质阻挡放电等效电容变化规律的研究 [J]. *绝缘材料*, 2005, (1) : 37—40

THE STUDY ON BENZENE DECOMPOSITION IN SINGLE AND DOUBLE DIELECTRIC BARRIER DISCHARGE REACTORS

SHI X i-cheng LI Jing BAI Shu-pei HAN Su-ling SONG Hua WANG De-sheng
(Research Institute of Chemical Defense Beijing 100083 China)

ABSTRACT

A single dielectric barrier discharge(SDBD) reactor and a double dielectric barrier discharge(DDBD) reactor were used to decompose benzene. The optical emission spectroscopy(OES) of these two reactors were detected and compared. The conversion of benzene was analyzed and compared. The concentration of CO and CO₂ was also detected. The selectivity of CO and CO₂ and carbon balance were also analyzed and compared. Then NO_x (mainly NO₂ and NO) concentration was also measured and compared systematically. It was found that the OES in DDBD reactor shown “ red shift” phenomena compared with the result in SDBD reactor. Benzene conversion and CO₂ formation were almost not affected in DDBD reactor. But the formation of CO was suppressed obviously in the DDBD reactor. Finally, the formation of NO_x was particularly suppressed in DDBD, specifically NO₂ concentration in DDBD reactor was just 1/3 of that in SDBD reactor and NO was not found in DDBD reactor at all. The possible reasons for these results were suggested.

Keywords dielectric barrier discharge benzene decomposition