

脉冲电晕放电中 OH 自由基的发射光谱研究

魏 波, 骆仲泱*, 徐 飞, 赵 磊, 高 翔, 岑可法

浙江大学能源清洁利用国家重点实验室, 浙江 杭州 310027

摘 要 采用发射光谱法测量了在加湿的空气、氮气、氩气 3 种气体背景下脉冲电晕放电产生的 OH 自由基, 通过对发射谱线的分析, 研究了在 3 种背景条件下, 脉冲峰值电压、脉冲频率等因素对 OH 自由基产生过程的影响, 着重研究了气体湿度对 OH 自由基产生过程的影响以及 OH 自由基在放电电场中的分布特性。实验表明 OH 自由基的生成量随脉冲峰值电压和脉冲频率的增大而增大, 而湿度变化对其影响则与放电背景环境有关, 不同背景气体下其变化规律也不相同。空气中放电时产生的 OH 自由基数量随湿度的增大而增大, 氮气中 OH 自由基的生成量随湿度增大呈先增大后减小趋势, 而氩气中 OH 自由基数量随湿度的增大呈先减少后增大趋势。OH 自由基在放电电场中的分布呈从针电极中心向四周逐渐减少趋势。

关键词 脉冲电晕放电; OH 自由基; 发射光谱; 气体湿度

中图分类号: O433.1 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2010)02-0293-04

引 言

脉冲电晕放电产生的 OH 自由基氧化性极强, 可以直接氧化污染物中多种有机、无机分子。OH 自由基的测量也成为目前研究的热点^[1]。目前关于 OH 自由基的实验诊断和污染物脱除的研究主要有: 日本的 Ono 等用发射光谱法和激光诱导荧光法对各种因素对 OH 自由基的浓度产生的影响做了研究^[2-5]; 日本的 Sun 等^[6]在水溶液中通过针-板式脉冲放电, 利用发射光谱法研究了 OH 自由基在时间和空间上的分布情况, 以及放电电场结构和氧气含量等各种因素对 OH 自由基产生过程的影响; 国内大连理工大学静电与特种电源研究所的王文春等在发射光谱自由基测量方面做了大量研究工作; 浙江大学能源清洁利用国家重点实验室的高翔等^[7]也利用发射光谱法在直流电晕放电对多种污染物协同脱除的机理与效果方面做了很多研究。

本文对比性地研究了在空气、氮气和氩气环境下不同脉冲峰值电压和脉冲频率对 OH 自由基产生过程的影响, 进一步明确了脉冲放电产生 OH 自由基的规律。本文还从精确的湿度变化研究了气体湿度变化对 OH 产生过程的影响, 并从精确的空间尺度变化方面研究了 OH 自由基在加湿空气、氮气和氩气背景下进行脉冲电晕放电时的分布特性。

1 实验介绍

本实验整体系统如图 1 所示, 主要由两部分组成: 脉冲电晕放电系统及发射光谱测量系统。脉冲电源采用中国工程物理研究所环保工程中心(四川绵阳)制造的 NM0.75-60 型脉冲电源, 输出电压峰值为 0~60 kV, 平均输出脉冲功率 500 W, 频率 0~300 Hz, 脉冲宽度 300~500 ns, 脉冲前沿为 100~300 ns。

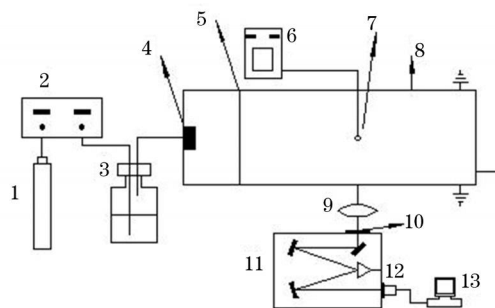


Fig 1 Schematic diagram of experimental system

1: Back ground gas; 2: Mass flow meter; 3: Humidifier; 4: Humidity detector; 5: Air ventilation board; 6: Power; 7: Needle-electrode; 8: Plate-electrode; 9: Lens; 10: Fiber and Slit; 11: Monochromator PMT; 12: CCD; 13: PC

收稿日期: 2009-01-15, 修订日期: 2009-04-16

基金项目: 国家高技术研究发展计划“863”项目(2007AA061804)资助

作者简介: 魏 波, 1986 年生, 浙江大学能源清洁利用国家重点实验室硕士研究生 e-mail: weib @zju.edu.cn

*通讯联系人 zyluo @zju.edu.cn

本实验放电反应器采用线-板式设计, 通体用石英玻璃和钢化玻璃制成。反应器分进风段和放电反应段, 进风段尺寸 70 mm × 120 mm × 120 mm, 后经过一布风板, 尺寸为 120 mm × 120 mm, 厚度 5 mm, 中间均匀开 25 个直径 12 mm 的孔; 放电反应段尺寸 300 mm × 120 mm × 120 mm, 上下两面贴有接地的不锈钢板做电极板。中间放电电极采用单根直径 1 mm, 长 120 mm 的不锈钢丝作为针电极。

实验中背景气体经质量流量计控制流量后流经增湿器, 进入反应器后由湿度计测量气体的相对湿度。实验在外界大气压为常压的条件下进行, 平均环境温度 17 °C, 平均环境湿度 49 % ~ 50 %。待气流及放电稳定后进行 OH 自由基的测量。

实验采用 SBP300 型单色仪, 光栅参数 1 200 line · mm⁻¹, 闪耀波长 350 nm, 最高分辨率 0.1 nm, 实验中狭缝宽度 250 μm, 检测设备为 CR131 型光电倍增管 (PMT)。实验中设置光谱仪测量的积分时间为 1 000 ms, 以达到既在尽量稳定的湿度情况下完成测量, 又尽量保证实验精度的要求。

脉冲电晕放电生成的测量对象 OH 自由基, 其发射光谱主要产生于 309 nm 处的 $A^2\Sigma(v'=0) \rightarrow X^2\Pi(v''=0)$ 跃迁和 314 nm 处的 $A^2\Sigma(v'=1) \rightarrow X^2\Pi(v''=1)$ 跃迁^[8-10], 本实验着重于测量 309 nm 处的 OH 自由基谱带^[11,12]。

2 结果与讨论

2.1 不同峰值电压下 OH 自由基的发射光谱

空气中进行高压脉冲放电时, 不同放电峰值电压下 OH 自由基的 309 nm 处发射光谱如图 2 所示。氮气和氩气中表现出的规律与图 2 所示规律基本相同, 但其 OH 自由基浓度远大于空气中的浓度。由图 2 中可见, OH 自由基生成的 309 nm 处的发射光谱强度随着放电峰值电压的增大而增大, 即 OH 自由基的生成量随放电峰值电压的增大而增大。这是由于放电峰值电压增大使得放电强度增大, 导致电场中的平均电子能量增加, 从而产生更多的高能电子, 使更多的高能电子与水分子碰撞产生 OH 自由基。所以放电峰值电压增大, OH 自由基生成数量增大。

由实验中观察到的放电现象以及放电产生 OH 自由基的情况知道, 加湿氩气中放电产生 OH 自由基的效果远远强于加湿氮气, 加湿氮气中放电产生 OH 自由基的效果又大大强于加湿的空气。原因是 O₂ 的存在大大减少了放电空间中的高能电子数量, 也就减少了高能电子与水分子反应产生 OH 自由基的几率, 且由于 O₂ 吸收电子生成负离子, 离子在电场中的迁移速率比电子小 2 个数量级, 迁移到达极板需要的时间比电子长得得多, 导致电晕电流减少, 导致了 OH 自由基产量的减少^[13-15]。

在加湿氮气条件下, 缺少了氧气的影响, 则高能电子数量增多, 放电效果增强, OH 自由基的生成量也随之增大。在加湿氩气条件下, 由于氩气本身是惰性气体, 减少了与激发态的 OH($A^2\Sigma^+$) 的碰撞猝灭, 延长了其寿命, 使得更多的 OH($A^2\Sigma^+$) 通过跃迁放出光子, 被光谱仪捕捉到。同时,

氩气中电子存在几率提高, 高能电子数量增加, 电场中电晕电流增大, 放电得到增强, 这也都增加了 OH 自由基的生成量。

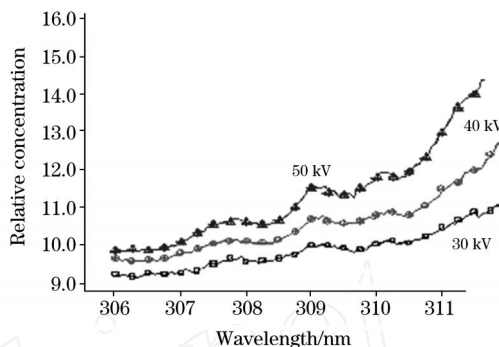


Fig 2 Emission spectra of OH radicals at different peak voltages in the air

2.2 不同放电频率下 OH 自由基的发射光谱

在不同放电频率下, 加湿氩气中进行脉冲电晕放电所得的 OH 自由基光谱谱线图如图 3 所示, 而空气和氩气中的情况与图 3 所示情况基本相同。由图可知, 随着电源放电频率的增加, 309 nm 处 OH 自由基的光谱谱线强度增大, 即产生的自由基逐渐增多。原因是其放电电场单位时间内放电次数的增加, 增大了放电区域内的放电能量, 同样产生了更多的高能电子, 使得 OH 自由基的生成数量增加。

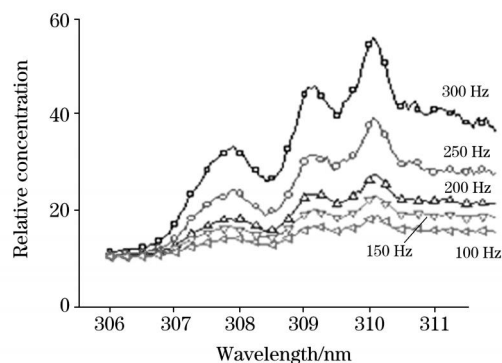


Fig 3 Emission spectra of OH radicals with different frequencies in N₂

2.3 不同气体湿度下 OH 自由基的发射光谱

图 4 为不同湿度条件下放电产生 OH 自由基峰值的变化规律, (a), (b) 和 (c) 分别对应加湿的空气、氮气和氩气条件。由图示规律可知: 空气中, 总体来说 OH 自由基的生成量随着气体湿度的增加而增加。主要原因是 H₂O 含量的增加可以增大其与高能电子的碰撞几率, 从而增大 OH 生成量, 这是 H₂O 对于 OH 自由基生产过程的正面影响。

氩气 OH 自由基的生成量先是随着气体湿度的增加而增加, 但是当气体湿度达到某一临界点后 (相对湿度约 66 % 时), OH 自由基生成量呈减少的趋势。原因是气体湿度的上升增加了激发态 OH 自由基与 H₂O 碰撞与猝灭。另外 H₂O 也是电负性气体, 可以吸收电场中的电子, 并减少电晕电流, 导致电场放电效率降低, 使 OH 自由基产量减少^[16]。这

是 H_2O 对 OH 产生过程造成的负面影响。

在氩气中,相对湿度在 67 % 以下时,随着相对湿度的增大, OH 自由基的产量逐渐减少,在相对湿度 70 %~80 % 之间时, OH 自由基的生成量处于一个平稳状态,而相对湿度超过 80 % 后,随着相对湿度的增大, OH 自由基的产量又将随之上升,其变化规律的曲线呈“U”字型。

2.4 OH 自由基在放电区域内的分布特性

本实验在以针电极为中心的十字形上取点,图 5 所示为在加湿氩气中进行放电时,以针电极为中心的纵向和横向上

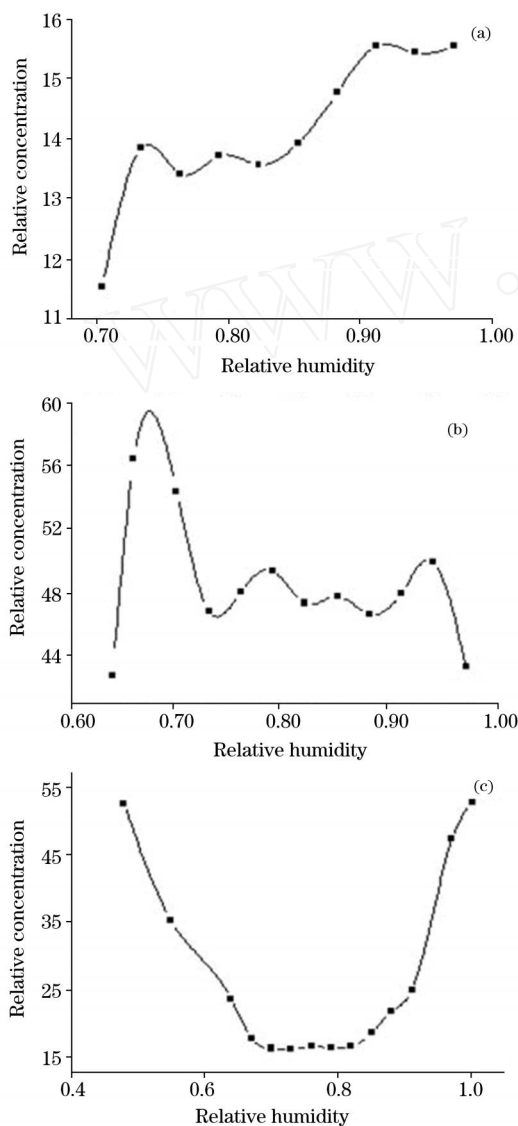


Fig 4 Peak values of OH radicals with different humidity in the Air, N_2 and Ar

(a) : Air; (b) : N_2 ; (c) : Ar

OH 自由基浓度分布情况,在空气和氮气中放电时分布情况与此非常类似。在距针电极最近处, OH 自由基产生量最大,随着透镜中心与针电极距离的增大, OH 自由基逐渐减少。空气中此距离为 6 mm,氮气中此距离为 8 mm,氩气中此距离为 10 mm 时, OH 自由基用发射光谱法已基本检测不到,剩下的大多为背景噪声。主要原因是,针板式的电晕放电里,主要的放电电离过程都集中于针电极附近的电晕层,距离针电极越近,高能电子存在概率越大,则生成 OH 自由基的数量越多;距离针电极越远,电离得到的高能电子越少,所以生成的 OH 自由基产量也就越少,其三维图形呈山丘形分布。

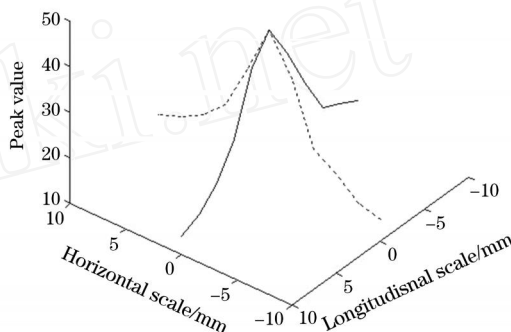


Fig 5 Intensity of OH radicals in different scales in Ar

另据观测,在本实验放电过程中,距离针电极 5 cm 范围内,石英玻璃制成的观测窗口洁净无水气,而 5 cm 以外的石英玻璃上都蒙有一层稀薄的水气,说明 5 cm 以内范围的 H_2O 大多被高能电子撞击而参与了反应,5 cm 以外的 H_2O 则较少参与反应。此现象证明本实验中放电影响区域为距针电极 5 cm 区域。

3 结 论

(1) 不管何种气体作为反应背景气,放电产生 OH 自由基的效果都随着放电峰值电压和放电频率的升高而增大。加湿氩气中脉冲电晕放电产生 OH 自由基的效果远远强于加湿的氮气,湿空气中的放电效果最弱。

(2) H_2O 对 OH 自由基的产生过程既有正面影响也有负面影响,总体上在空气中 OH 自由基生成量随着气体湿度增加而增加,氮气中 OH 自由基生成量随着湿度的增加表现为先上升后下降,而在氩气环境下 OH 自由基的生成量则随着湿度的增加表现为先下降后上升。

(3) 放电空间里 OH 自由基主要集中在距针电极 6~10 mm 范围内,超过此范围则很难观测到。距针电极越远, OH 自由基生成量越少,放电影响的空间范围在距离针电极约 5 cm 范围内。

参 考 文 献

- [1] JIANG Yur-ze(姜雨泽). Electrical Equipment(电力设备), 2005, 6(5): 10.
- [2] Ono R, Oda T. 34th IAS Annual Meeting, Industry Applications Conference, Conference Record of the 1999 IEEE, 1999, 3: 1461.

- [3] Ono R, Oda T. IEEE Trans. Ind. Appl. , 2001 , 37 : 709.
- [4] Ono R, Oda T. J. Phys. D: Appl. Phys. , 2002 , 35 : 2133.
- [5] Shimizu K, Oda T. Science and Technology of Advanced Materials , 2001 , 2 : 577.
- [6] Sun B, Sato M, Harano A, et al. J. Electrostat. , 1998 , 43 : 115.
- [7] GAO Xiang, YU Quan, WU Zuliang, et al(高翔, 余权, 吴祖良, 等). High Power Laser and Particle Beams(强激光与粒子束), 2007 , 19(4) : 700.
- [8] Falkenstein Z. Journal of Appl. Phys. , 1997 , 81 : 7158.
- [9] FAN Xiao-wei, GENG Zhen-duo, ZHANG Yan-song(樊晓伟, 耿振铎, 张岩松). Acta Physica Sinica(物理学报), 2005 , 54(12) : 5614.
- [10] MA Hai-tao, BIAN Wen-sheng, ZHENG Shi-jun, et al(马海涛, 边文生, 郑世钧, 等). Acta Chimica Sinica(化学学报), 2005 , 63(4) : 263.
- [11] LIU Jing, NIU Jin-hai, XU Yong, et al(刘晶, 牛金海, 徐勇, 等). Acta Phys.-Chim. Sin.(物理化学学报), 2005 , 21(12) : 1352.
- [12] YU Gang, YAN Zheng, YE Dan, et al(余刚, 颜峥, 叶丹, 等). Journal of Engineering Thermophysics(工程热物理学报), 2003 , 24(2) : 354.
- [13] XIE Wei-jie, LI Long-hai, ZHOU Bao-xue, et al(谢维杰, 李龙海, 周保学, 等). Acta Phys.-Chim. Sin.(物理化学学报), 2008 , 24(5) : 827.
- [14] LI Guo-yong, WANG Zu-wu, CHEN Lie-zi(李国勇, 王祖武, 陈列子). Electrical Environment Protection(电力环境保护), 2006 , 22(4) : 7.
- [15] SUN Ming, WU Yan, LI Jie, et al(孙明, 吴彦, 李杰, 等). Journal of Dalian University of Technology(大连理工大学学报), 2004 , 44(1) : 26.
- [16] NIE Jin-song, NING Li-xin, CHENG Ping, et al(聂劲松, 宁利新, 程平, 等). Chinese Journal of Atomic and Molecular Physics(原子与分子物理学报), 2001 , 18(1) : 9.

Study of Emission Spectroscopy of OH Radicals in Pulsed Corona Discharge

WEI Bo, LUO Zhong-yang*, XU Fei, ZHAO Lei, GAO Xiang, CEN Ke-fa

The State Key Laboratory of Clean Energy Utilization, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China

Abstract In the present paper, OH radicals generated by pulsed corona discharge in humidified air, N₂ and Ar in a needle-plate reactor were measured by emission spectra. With the analysis of the emission spectra, the influence of pulse peak voltage and frequency on OH radical generation was investigated in the three kinds of background gases. The influence of the gas humidity on the generation and the distribution of OH radicals in the electric field was also discussed in detail. The authors studied the influence of the gas humidity on the generation of OH radicals in the electric field by the control of accurate change in humidity, and we also studied the distribution of OH radicals in the electric field in different background gases including humidified air, N₂ and Ar by the accurate change in scales. The experiment shows that the output of OH radicals grows as the pulse peak voltage and frequency grow, but the influence of gas humidity on the process of generating OH radicals by pulsed corona discharge depends on the discharge background. The rules of the generation change when the background gases change. As the humidity in the background gases grows, the amount of OH radicals grows in the air, but it grows at first and decreases at last in N₂, while it decreases at first and grows at last in Ar. The distribution of OH radical shows a trend of decreasing from the needle-electrode to its circumambience.

Keywords Pulsed corona discharge; OH radical; Emission spectra; Gas humidity

(Received Jan. 15, 2009; accepted Apr. 16, 2009)

* Corresponding author