

DOI:10.13296/j.1001-1609.hva.2015.06.015

空气介质阻挡放电固氮的研究

王钰恒, 汤红卫, 仲崇山

(中国农业大学信息与电气工程学院, 北京 100083)

摘要: 常温常压下利用介质阻挡对空气放电产生低温等离子体(non-thermal plasma, NTP), 其中氮气(N_2)与氧气(O_2)化合为氮氧化物(NO_x), 用水或其他溶液吸收变为硝酸盐, 可为促进作物生长所用, 且有利于实现低碳环保的生态农业。文中设计了放电固氮实验系统, 采用物理实验手段, 并辅以理论分析和计算, 研究了放电电压、放电频率及放电时间 3 个影响因素对放电产物浓度的影响。以硝酸根离子质量浓度为试验指标, 进行了正交试验设计, 并对试验结果进行单因素影响规律的分析、极差分析。研究表明: 硝酸根离子质量浓度随着放电时间增加而明显增加, 随放电电压变化也有明显的增减趋势, 随频率变化没有明显的增减趋势。

关键词: 介质阻挡; 固氮; 正交实验; 硝酸根

Study on Air Dielectric Barrier Discharge Nitrogen Fixation

WANG Yuheng, TANG Hongwei, ZHONG Chongshan

(College of Information and Electrical Engineering, China Agriculture University, Beijing 100083, China)

Abstract: Dielectric barrier discharge can be used to produce non-thermal plasma at ordinary temperatures and pressures. The nitrogen(N_2) and oxygen(O_2) composed to nitrogen oxides(NO_x), water or some other solution can absorb it to become nitrate for the growth of crops and it is beneficial to achieve the low-carbon farming. This paper designs discharge nitrogen fixation system. By physical experimental means, supplemented by theory analysis and calculation, three factors which affect the product concentration are investigated. The three factors are discharge voltage, discharge frequency and discharge time. Under the conditions of the quality of the nitrate concentration as test indicators, the orthogonal experimental design is optimized. The experiment results are analyzed by single factor analysis, range analysis and the influence of single factors. The research shows that concentrations of nitrate ions increased significantly with the increase of the discharge time, there are obvious trend of decrease or increase with the change of discharge voltage, there is no obvious change trend with frequency.

Key words: dielectric barrier; nitrogen fixation; orthogonal experiment; nitrate

0 引言

氮是生物维持生命所必需的营养元素。植物通过根部直接吸收利用的主要是 NO_3^- 和 NH_4^{+} ^[1], 将游离态的氮转化为含氮化合物的过程称为氮的固定, 简称固氮。21 世纪 30 年代中国人口将达到 15 亿, 总计需化学尿素 6 400 万吨。相关资料显示, 至少还需新建年产 30 万吨尿素的厂 30 余座, 投资上千亿元^[2]。氮肥生产过程中会产生硫化物、一氧化碳、二氧化碳等气体污染物, 加之氮肥的运输过程还有近

17%(占氮肥生产到利用全过程)的能耗^[3], 目前固氮的方式主要有: 闪电固氮、工业固氮、生物固氮、化学模拟固氮和低温等离子体放电固氮^[4]。

闪电会使空气中的分子发生电离, 电离后的氮、氧分子具有很强的活化性质, 反应生成氮氧化物, 溶解于雨水中形成亚硝酸盐和硝酸盐, 降落至土壤里与土壤中的矿物质化合形成天然氮肥, 据有关测算, 全球每年因为闪电形成的氮肥约为 4 亿吨, 但远不够农作物生长需要^[5]。工业固氮即工业合成氨, 历经近百年的发展, 合成氨技术虽已成熟, 但高能耗、高污染问题尤为突出^[6-7]。生物固氮化学、模拟生物固

收稿日期: 2014-12-20; 修回日期: 2015-01-26

基金项目: 国家大学生创新性实验项目基金。

Project Supported by the National College Students' Innovative Experiment Project Funds.

氮的研究正蓬勃发展,大多数研究尚处于理论阶段,未能应用于实际农业生产中^[8-12]。近年来,等离子体放电固氮越来越引起学者们的关注^[13-16]。文^[17-19]中在利用液相等离子体处理污水时发现,在反应器中引入含氮气体后,氮气可以参与到放电引发的等离子体反应中,在液相固定,最终生成硝酸。

利用等离子放电固氮不仅可以节省占据氮肥从生产到利用全过程 17% 的费用^[3],还能够避免工业固氮造成的空气污染。因此,开展利用介质阻挡对空气放电产生低温等离子体固氮的研究,对开发用于固氮的 NTP 系统以及田间就地制取氮肥的研究有重要的指导意义。

1 介质阻挡放电基本原理与固氮化学反应模型

1.1 介质阻挡放电基本原理

介质阻挡放电(dielectric barrier discharge, DBD)可以在大气压下产生低温等离子体。有关 DBD 的研究可分为放电物理研究和应用技术研究两个方面,前者主要集中在放电属性的界定以及均匀放电产生的条件和物理机制等,后者集中在如何提高等离子体处理效率,减小能耗。

介质阻挡放电是将绝缘介质置于放电空间的一种气体放电,介质可以覆盖在电极上或者悬挂在放电空间里,当电极上施加足够高的电压,电极间的气体被击穿而形成所谓的介质阻挡放电,见图 1^[20]。

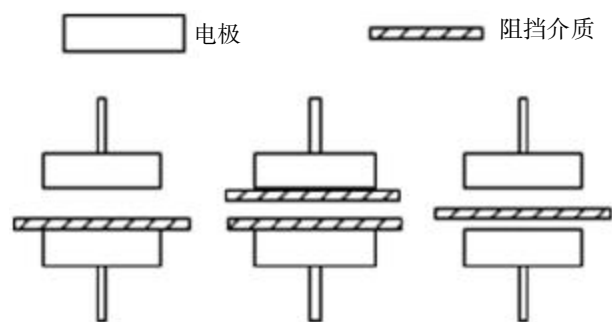


图 1 介质阻挡放电原理示意图

Fig. 1 Principle schematic of dielectric barrier discharge

阻挡介质可以防止在放电空间形成局部火花或弧光放电,在大气常压下可以实现稳定的气体放电。它表现的很均匀,漫散和稳定,貌似低气压下辉光放电,但实际上是由大量细微的快脉冲放电通道构成。

1.2 固氮化学反应模型

空气经过介质阻挡放电反应室,将产生低温等离子体,其中含有大量的活性物质(粒子、电子、光子、羟基、自由基、亚稳态分子等),主要化学反应模型如下^[18-21]。



放电过程中氮氧化物(NO_x)的合成,通常认为经过 2 个步骤:

1) 形成新生态的氮原子与氧原子,见式(1)、(2),也是电子撞击分子的反应。

2) 氮原子与氧原子化合形成氮氧化物,氮分子与氧分子化合形成氮氧化物,见式(4)–(10)。

2 空气介质阻挡等离子固氮实验原理

2.1 实验布置方案

NTP 放电固氮实验系统主要由 CTP-2000K 等离子体电源、介质阻挡放电反应室、空气供给系统(泵)、电学参数测量系统、氮氧化物吸收室和硝酸盐氮检测装置(紫外分光光度计)等组成,见图 2。

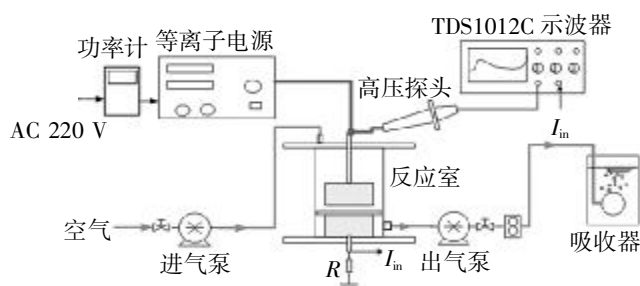


图 2 NTP 放电固氮实验系统原理图

Fig. 2 Principle diagram of the NTP discharge nitrogen fixation experimental system

1) 电源采用 CTP-2000K 等离子体电源,输入电压 AC 220 V;输出电压在 0~40 kV;输出频率调节范围约在 5~20 kHz;最大输出频率点约在 10 kHz 左右。

2) 文中设计的 NTP 反应室为板—介质—板式结构,反应室容器采用有机玻璃制成,直径为 150 mm;电极板选择不锈钢材料制作成圆形,直径为 60 mm,极板间距可调;阻挡介质选用石英材料,直径为 70 mm,厚度为 5 mm。

3) 反应室与气泵之间由 1 根导管连接,空气通过导管由气泵送入反应室。

4) 经高压放电后再通过反应室底部导管由气泵引入氮氧化物吸收装置,吸收装置采用玻璃制成,容

积约 250 mL,吸收液采用去离子水。

2.2 放电波形的测量

放电过程中,电极两端的高频高压波形以及电流波形通过示波器 TDS2012C 测量得到,其中电压波形采用高压探头 P6015A进行测量。当空气发生介质阻挡放电时,反应室两端典型的电压和电流波形见图 3。

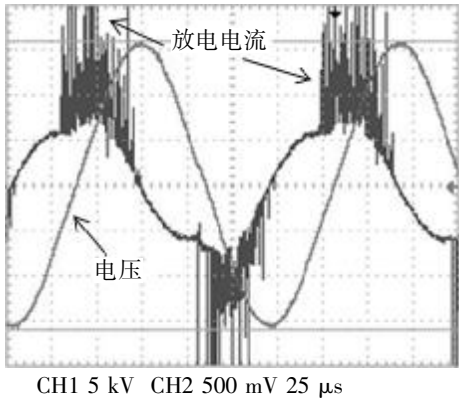


图 3 反应室电极两端典型电压和放电电流波形

Fig. 3 The voltage and current waveforms at the two ends of the reaction chamber's electrodes

3 固氮产物硝酸根离子质量浓度检验方法

测定水中硝酸盐质量分数的方法主要有还原法,包括有镉还原法、锌还原法、硫酸肼还原法、原子吸收法、离子色谱法、硝酸根电极法、紫外分光光度计法等。由于紫外分光光度计法无需辅助试剂,以及各种显色剂等,能直接测定出硝酸根质量分数大小,控制因素少,批量试验测定快,实验过程中不引入干扰离子,相对于其他的分析方法更具有可操作性^[2],文中放电固氮产物硝酸盐氮的质量分数,采用紫外分光光度计测量,精度为 0.1 μg/L。

3.1 紫外分光光度法实验原理

硝酸根中含有氮氧键(-N=O)基团,该基团在紫外光区有强烈的吸收。朗伯比尔定律指出,硝酸根中的氮氧键基团在紫外光区强烈的吸收效应,可根据硝酸根离子在特征波长 210 nm 处的吸收值计算出其含量。紫外分光光度计检验硝酸根离子质量体积分数分为 3 个步骤:

- 1)准备标准溶液待测溶液;
- 2)建立标准曲线得到回归方程;
- 3)由待测溶液吸光度值得到硝酸根质量分数。

3.2 标准曲线绘制与待测溶液的测定

用硝酸根离子标准溶液加去离子水稀释,配置好 0.1、0.25、0.5、1、1.5 mg/L 等一系列梯度溶液,见表1。于 210 nm 处测试其吸光度,建立标准线性方程。

取待测溶液于比色皿中,测定吸光度,根据标准

表 1 硝酸根吸收值表

Table 1 Nitrate concentration's absorption value

质量分数/(mg·L ⁻¹)	吸收值
0.00	0.002
0.10	0.053
0.25	0.129
0.50	0.269
1.00	0.522
1.50	0.747

回归方程,得出所测质量分数,见图 4。图 4 中横轴为吸光度值,纵轴为硝酸根质量分数。

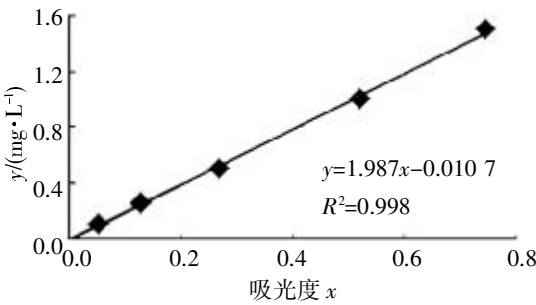


图 4 硝酸根质量分数标准曲线

Fig. 4 The standard curve of nitrate concentration

4 正交实验

4.1 实验结果

采用介质阻挡放电固氮的方法,最终产生的硝酸根离子的质量分数受到多种因素影响,每种因素的影响程度不同。文中设计了正交实验,研究 3 个因素对产生硝酸根质量分数的影响:

- 1)放电吸收时间 t , min;
- 2)高频高压等离子电源电压峰—峰值 U_{p-p} , kV;
- 3)高频高压等离子电源频率 f , kHz。

每个因素选择 3 个水平,见表 2。

表 2 因素与水平

Table 2 Factors and levels

t /min	U_{p-p} /kV	f /kHz
10	25	6
20	30	7
30	35	8

采用正交表 $L_9(3^4)$,共计 9 组实验,将表所示因素和水平填入正交表,进行实验,以吸收液中的硝酸根质量分数 mg/L 为实验指标,见表 3。

4.2 实验结果分析

对以上实验数据直观分析,计算第 i 个因素、第 j 个水平下的实验结果之和 $T_{ij}(i=1,2,3;j=1,2,3)$,并求 T_{ij} 的平均值 K_{ij} ,计算出各因素极差 $R_i=\max(K_{ij})-\min(K_{ij})$,数据处理结果见表 4。根据表 4 可以得到极差

表3 正交实验数据

Table 3 The experimental data of orthogonal test

U_{p-p}/kV	f/kHz	t/min	产物/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
25	6	10	2.70
25	7	20	1.70
25	8	30	4.83
30	6	20	2.90
30	7	30	7.17
30	8	10	2.93
35	6	30	11.60
35	7	10	3.34
35	8	20	5.57

从高到低的顺序为 $R_t > P_{U_{p-p}} > R_f$

表4 实验数据处理

Table 4 Experimental data processing

处理结果	t/min	U_{p-p}/kV	f/kHz
T_{i1}	9.23	17.20	8.97
T_{i2}	13.00	12.21	10.17
T_{i3}	20.51	13.33	23.60
K_{i1}	3.08	5.73	2.99
K_{i2}	4.33	4.07	3.39
K_{i3}	6.84	4.44	7.87
R_i	3.76	1.66	4.88

3个因素每个水平与对应硝酸根浓度均值之间的关系分别见图5~7。

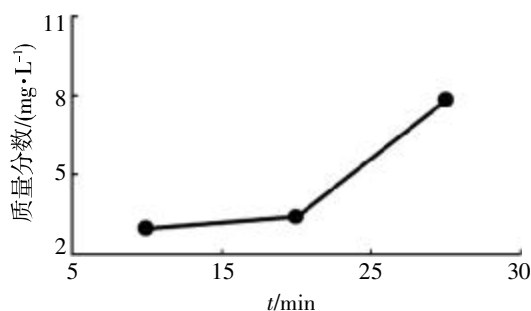


图5 3个时间水平产物均值曲线

Fig. 5 The average of nitrate products at each time level

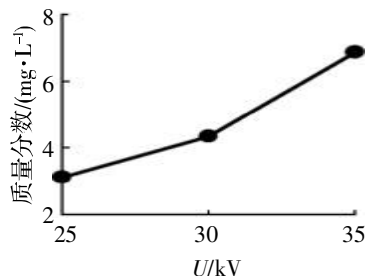


图6 3个电压水平产物均值曲线

Fig. 6 The average of nitrate products at each voltage level

放电固氮产物硝酸根浓度决定固氮效率, 由于高压、高频等离子放电体系中决定输入能量的主要

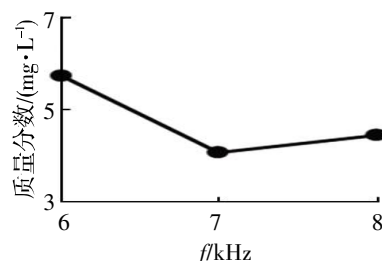


图7 3个频率水平产物均值曲线

Fig. 7 The average of nitrate products at each frequency level

有放电峰值电压和放电时间, 气体(氮气和氧气)分子在高电压作用下放电, 产生等离子体, 形成高度集中的能量。放电峰值电压越高, 输入能量越大, 放电产物浓度越高, 固氮效率越高; 另一方面, 放电持续时间越长, 放电体系持续输入放电所需能量, 放电就会持续进行, 从而持续产生等离子体, 进而产生更多的氮氧化物和硝酸根离子。

通过对实验结果进行极差分析发现: 对硝酸根质量分数影响最大的是时间, 其次是电压幅值, 电源频率影响最小。另外从3个因素每个水平的产物均值也可看出, 增加时间和电压, 硝酸根离子质量分数显著增加, 见图5、6; 而电源频率变化对硝酸根离子质量分数没有显著影响, 见图7。研究结果表明: 通过介质阻挡放电产生硝酸根, 比较有效的措施是提高施加电压和增加反应时间。

5 结语

1) 文中设计的平板型空气介质阻挡放电实验装置可产生有利于作物生长的固氮产物硝酸根离子;

2) 时间、电源峰值和电源频率这3个因素中, 时间和电压的影响较为显著, 电源频率对硝酸根质量分数影响显著性较差, 提高频率对增加固氮产物效果不明显;

3) 空气介质阻挡低温等离子固氮方法是一种很有前景的固氮方法, 其具有环境污染小、利于实现农作物施肥智能化和自动化的优势。在氮氧化物吸收率、放电反应室电极的结构、电极和阻挡介质的材料、电源波形等因素对固氮产物影响方面有待进一步研究。

参考文献:

- [1] 吴 密. 化肥生产核心技术、工艺流程与质量检测标准实施手册[M]. 北京: 电子工业出版社, 2002.
WU Mi. The core technology of chemical fertilizer production, processes and quality detection implementation manual first [M]. Beijing: Publishing House of Electronics Industry, 2002.

- [2] 卢嘉锡, 蔡启瑞, 万惠霖, 等. 生物固氮: 全球的挑战和未来的需要[J]. 科学新闻, 2000(39): 26-29.
LU Jiayi, CAI Qirui, WAN Huilin, et al. Biological fixation: global challenges and future needs[J]. Science News, 2000(39): 26-29.
- [3] 英格尔斯塔德 O P. 化肥技术与使用[M]. 北京: 化学工业出版社, 1992.
ENGELS O P. Fertilizer technology and apply[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1992.
- [4] 沈世华, 荆玉祥. 中国生物固氮研究现状和展望[J]. 科学通报, 2003, 48(6): 535-540.
SHEN Shihua, JING Yuxiang. China biological nitrogen fixation's present situation and prospect [J]. Chinese Science Bulletin, 2003, 48(6): 535-540.
- [5] 沈俊, 朱世勇, 冯孝庭. 合成氨[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
SHEN Jun, ZHU Shiyong, FENG Xiaoting. Ammonia [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2001.
- [6] 李宇军. 中外合成氨工业水污染物排放标准探讨[J]. 化肥工业, 2001, 20(2): 5-7.
LI Yujun. An inquiry into standards for discharge of water pollutants from ammonia industry at home and abroad[J]. Chemical Fertilizer Industry, 2001, 20(2): 5-7.
- [7] 煤化工. 2011 年我国合成氨、尿素产能、产量、进出口等统计数据[J]. 煤化工, 2012, 20(3): 61.
Coal Chemical Industry. 2011 China's synthetic ammonia, urea production capacity, output, import and export statistics[J]. Coal Chemical Industry, 2012, 20(3): 61.
- [8] 王友绍, 李季伦. 固氮酶催化机制及化学模拟生物固氮研究进展[J]. 自然科学进展, 2000, 10(6): 481-490.
WANG Youshao, LI Jilun. Catalytic mechanism of nitrogenase and the chemical simulation of biological nitrogen fixation research progress[J]. Progress in Natural Science, 2000, 10(6): 481-490.
- [9] LU J X. Research on the chemical modeling of biological nitrogen fixation in the new china-an overview of research carried out at the Fujian institute during the 1970s and the early 1980s[C]//The Nitrogen Fixation and Its Research in China. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1992: 1.
- [10] TSAI K R, WAN H L. On the structure-function relationship of nitrogenase M-cluster and P-cluster pairs[J]. Journal of Cluster Science, 1995, 6(4): 485-501.
- [11] KIN J, REES D C. Crystallographic structure and functional implications of the nitrogenase molybdenum-iron protein from azotobacter vinelandii[J]. Nature, 1992(360): 553.
- [12] DENG H, HOFFMANN R. How N_2 might be activated by the FeMo-cofactor in nitrogenase[J]. Angew Chem. Int. Ed. Engl., 1993, 32(7): 1062.
- [13] NIKONOV V, BARTNIKAS R, WERTHEIMER M R. Surface charge and photo ionization effects in short air gaps undergoing discharges at atmospheric pressure[J]. J. Phys. D: Appl. Phys., 2001(34): 2979-2986.
- [14] SERDYUK Y V, GUBANSKI S M. Computer modeling of interaction of gas discharge plasma with solid dielectric barriers[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2005, 12(4): 725-735.
- [15] YUAN Xiaohui, SHIN J, RAJA L L. One-dimensional simulation of multi pulse phenomena in dielectric-barrier atmospheric-pressure glow discharges[J]. Vacuum, 2006, 80(11/12): 1199-1205.
- [16] GEORGHIOU G E, PAPADAKIS A P, MORROW R, et al. Numerical modeling of atmospheric pressure gas discharges leading to plasma production[J]. J. Phys. D: Appl. Phys., 2005(38): 306-307.
- [17] 卞文娟. 高压脉冲液相放电技术处理水中难降解有机污染物的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2005.
BIAN Wenjuan. Investigation of toxic and harmful organic pollutants treatment by pulsed high voltage discharge[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2005.
- [18] 史俊文. 高压脉冲放电等离子体固氮及其机理的研究[D]. 苏州: 苏州大学, 2010.
SHI Junwen. Study on nitrogen fixation into water by the technique of pulsed high-voltage discharge plasma and the mechanism[D]. Suzhou: Soochow University, 2010.
- [19] BURLICA R, KIRKPATRICK M J, LOCKE B R. Formation of reactive species in gliding arc discharges with liquid water[J]. Journal of Electrostatics, 2006, 64(1): 35-43.
- [20] 杨津基. 气体放电[M]. 北京: 科学出版社, 1983.
YANG Jinji. Gas discharge [M]. Beijing: Science Press, 1983.
- [21] 施蕴曦, 蔡忆昔, 李小华, 等. 低温等离子体发生器工作参数优化[J]. 农业工程学报, 2013, 29(14): 60-66.
SHI Yunxi, CAI Yixi, LI Xiaohua, et al. Optimization of working parameters for non-thermal plasma reactor [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2013, 29(14): 60-66.
- [22] 郭姿珠. 水体中总氮测定方法的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2008.
GUO Zizhu. Study on accurate determination method of total nitrogen in water[D]. Changsha: Central South University, 2008.
- 王钰恒(1993—), 男, 本科, 研究方向为高电压、脉冲等离子体、精细农业等。
汤红卫(1967—), 女, 副教授, 主要从事电磁场、功率脉冲等离子体研究。
仲崇山(1974—), 男, 副教授, 主要从事高电压、气体放电等研究。

(编辑 赵彩莉)