

# 高频介质阻挡放电反应器结构研究

竹 涛<sup>1,2</sup>, 李 坚<sup>2</sup>, 金毓峯<sup>2</sup>, 梁文俊<sup>2</sup>

(1. 中国矿业大学化学与环境工程学院, 北京 100083; 2. 北京工业大学环境与能源工程学院, 北京 100022)

**摘要:** 甲醛,作为一种广泛使用并非常有害的有机废气,已在很多场合对人体健康构成严重威胁。笔者研究利用高频介质阻挡放电技术进行降解甲醛的实验研究,考察了反应器结构参数对甲醛降解率的影响,并对高频介质阻挡放电产生的低温等离子体去除甲醛的机理进行分析。实验结果表明,其它条件稳定不变的情况下,放电电极和反应器介质管径变化对甲醛降解率有显著的非单调的影响,对于放电电极直径和反应器介质管径应存在最佳尺寸配比,使得甲醛降解率最高;钨丝比铜丝和不锈钢丝更适合作为反应器内部轴线放电电极;采用相对介电常数较大的 99 瓷作为阻挡层介质材料,甲醛降解率从 41% 提高到 76%;在电源输出功率一定的条件下,反应器有效反应长度存在最佳值。该研究通过考察反应器结构参数变化对甲醛的降解效果的影响,从而达到反应器最优化的目的,并为该技术应用于工业废气的处理及室内空气净化打下基础。

**关键词:** 介质阻挡放电; 低温等离子体; 反应器结构; 甲醛; 降解率

中图分类号: TM92; X51

文献标志码: A

文章编号: 1001-1609(2009)04-0016-05

## Study on High-frequency Dielectric Barrier Discharge Reactor Structure

ZHU Tao<sup>1,2</sup>, LI Jian<sup>2</sup>, JIN Yu-quan<sup>2</sup>, LIANG Wen-jun<sup>2</sup>

(1. School of Chemical & Environmental Engineering, China University of Mining & Technology, Beijing 100083, China;

2. College of Environmental & Energy Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China)

**Abstract:** To study decomposition of formaldehyde with high-frequency dielectric barrier discharge, the influence of parameters of DBD reactor structure on decomposition of formaldehyde is investigated, and the removal mechanism of formaldehyde by the low temperature plasma from DBD is analyzed. The experimental results show that the central electrode diameter and the internal diameter of dielectric tube significantly influence the decomposition efficiency of formaldehyde. Both diameters ought to be optimized to maximize the decomposition efficiency. As a discharge electrode of the reactor, tungsten filament is better than brass wire and stainless steel wire. Adopting 99 ceramic tubes with higher relative dielectric constant as dielectric barrier, the decomposition efficiency of formaldehyde is increased from 41% to 76%. The reaction length has an optimum value when power is fixed.

**Key words:** dielectric barrier discharge(DBD); low temperature plasma; reactor structure; formaldehyde; decomposition efficiency

## 0 引言

介质阻挡放电(DBD)通常工作在大气压强下,它至少有一个电极被介质所覆盖,阻挡介质与另一电极之间的空气间隙被高频高压电场所激励产生非平衡态气体放电<sup>[1]</sup>。这种放电仅能工作在交流电源的情况下,其频率可从几十赫兹到几百千赫。当击穿电压超过 Paschen 击穿电压时,大量随机分布的微放电就会出现在放电间隙中,形成“等离子体通道”,微放电持续 10 ns 左右,其放电的“等离子体通

道”几乎是圆柱对称的。

DBD 等离子体是一种高压低温非平衡等离子体,由于它可以在大气压或高于大气压的条件下产生,不需要真空设备就能在较低的温度下获得化学反应所需的活性粒子,具有特殊的光、热、声、电等物理过程及化学过程,因此已经在臭氧合成、紫外光源等领域获得了广泛的应用。由于 DBD 等离子体独特的作用机制及其在环境工程领域具有潜在的应用价值,已经引起了许多研究者的高度关注<sup>[2-5]</sup>。

甲醛,作为一种广泛使用并非常有害的有机废气,已在很多场合对人体健康构成严重威胁。笔者

收稿日期:2008-09-05; 修回日期:2008-12-21

基金项目:高等学校博士学科点专项科研基金资助项目(20040005009);

北京市属市管高等学校人才强教计划资助项目(05005013200605)。

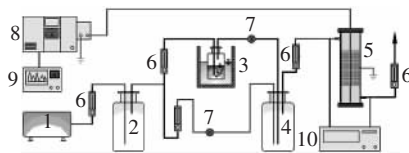
作者简介:竹涛(1979),男,博士,讲师,工程师,研究方向为大气污染控制工程。

提出采用高频交流的介质阻挡放电反应器对甲醛进行降解,通过研究反应器结构参数变化对甲醛的降解效果的影响,从而达到反应器最优化的目的,并为该技术应用于工业废气的处理及室内空气净化打下基础<sup>[6]</sup>。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验装置

整套实验流程由气体发生、气体反应和气体检测3部分组成,见图1。空气由空气钢瓶或压缩机进入管路,经过缓冲瓶、质量流量计后分流,一路鼓入装有甲醛液体并放在恒温水浴的液瓶中,带动挥发的甲醛气体分子进入混合瓶,另一路直接进入混合瓶。当两路气流在混合瓶混合趋于稳定后进入气体反应部分,即管—线式等离子体反应器。反应后的气体进入气体检测装置进行分析,实验在常温常压条件下进行。



1—空气发生器 2—缓冲瓶 3—甲醛液瓶+恒温水浴  
4—混合瓶 5—反应器 6—质量流量计  
7—阀门 8—高压电源 9—示波器 10—采样器

图1 实验装置示意图

### 1.2 实验条件

低温等离子体反应器为管线式结构,见图1中6,放电电极选用钨丝,固定于反应器内部中轴线上,紧贴着反应器外部缠绕的铜箔作接地极。

实验所用高压高频交流电源由中国科学院等离子体物理研究所研制(升压范围0~30 kV,变频范围0~10 kHz),实验使用频率5 kHz。由于高压交流电源的制作要比脉冲电源简便,不仅省去了硅堆整流部分及相应的元器件,而且还避免使用旋转火花开关或固体开关之类的易损器件,电源的造价及维护费用均较低,因而这类电源更便于工业性应用,实验电流电压由美国TDS2014示波器测定。

### 1.3 甲醛分析方法及评价指标

实验选用国家标准推荐方法——乙酰丙酮法对甲醛浓度进行测定,选用仪器为上海分析仪器厂生产的721型分光光度仪。实验配制了甲醛溶液的标准曲线方程为: $y=0.0222x+0.0037$ ,其中 $x$ 为甲醛含量( $\mu\text{g}$ ), $y$ 为溶液吸光度,线性回归系数 $R^2=0.9999$ 。

甲醛的净化效果评价通过降解率 $\eta$ 来考察,数学表达式为

$$\eta = \frac{\bar{C}_0 - \bar{C}_1}{\bar{C}_0} \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中, $\bar{C}_0$ 表示甲醛气体进口平均浓度, $\text{mg}/\text{m}^3$ ; $\bar{C}_1$ 表示甲醛气体出口平均浓度, $\text{mg}/\text{m}^3$ 。

## 2 结果与分析

### 2.1 反应器直径对甲醛降解率的影响

电压17 kV,频率4 kHz,气体流量 $0.3 \text{ m}^3/\text{h}$ ,甲醛进口浓度为 $20 \text{ mg}/\text{m}^3$ ,实验反应器材质为99瓷,直径分别为4、32、25.2 mm,放电电极直径为0.8 mm。

反应器管径与甲醛降解率的关系见图2。由图2可知,相同电压下甲醛降解率随着反应器管径的变小而升高。随着电压的升高,直径25.2 mm的反应器中甲醛降解率变化趋势是先增大,后减小;而在直径较大( $>30 \text{ mm}$ )的反应器中则一直呈上升趋势。

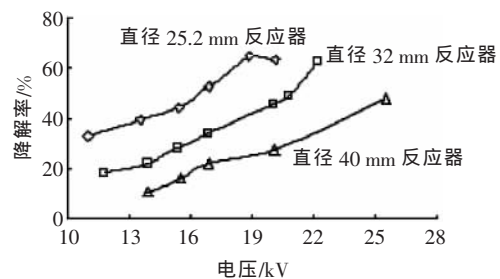
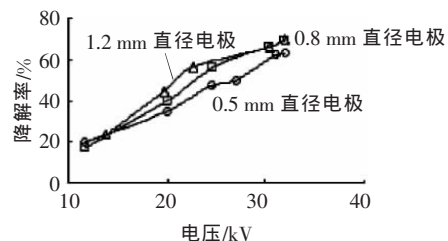


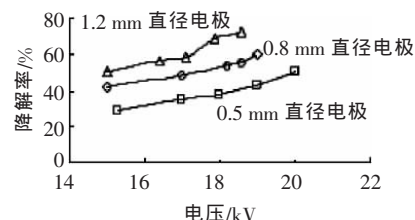
图2 反应器管径与甲醛降解率的关系

### 2.2 放电电极直径对甲醛降解率的影响

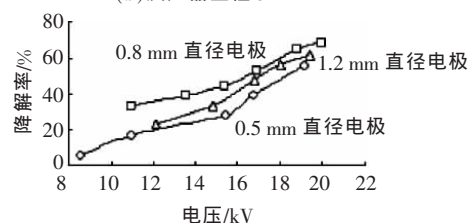
放电电极直径与甲醛降解率的关系见图3。由图3可知,管径为40 mm、32 mm的反应器对甲醛降解率表现为:1.2 mm电极 $>$ 0.8 mm电极 $>$ 0.5 mm电极。



(a) 反应器直径40 mm



(b) 反应器直径32 mm



(c) 反应器直径25.2 mm

图3 放电电极直径与甲醛降解率的关系

由图 3(c)可知,管径为 25.2 mm 的反应器对甲醛降解率表现为:0.8 mm>1.2 mm>0.5 mm 电极。结合图 3(a)、(b)试验结果,说明当管径较小(>30 mm)时,电极并非越粗越好,而是存在一个较佳值<sup>[7]</sup>。

因此,笔者认为等离子体反应器管径与放电电极直径之间应存在一个最佳的匹配点。

### 2.3 放电电极材料对甲醛降解率的影响

图 4 为放电电极材料与甲醛降解率的关系。从图 4 可见,在其他条件相同的前提下,甲醛降解率依次表现为以钨丝为放电电极的反应器>以铜丝为放电电极的反应器>以不锈钢丝为放电电极的反应器。

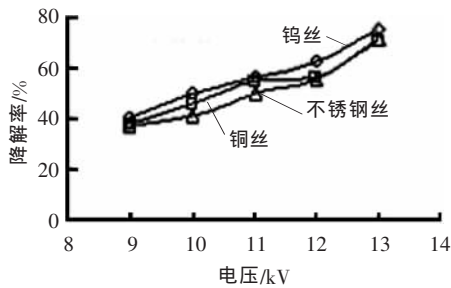


图 4 放电电极材料与甲醛降解率的关系

### 2.4 反应器材质对甲醛降解率的影响

图 5 为反应器材质与甲醛降解率的关系。从图 5 可见,其它实验条件不变的情况下,99 瓷作介质阻挡层更有利于甲醛的降解,普通陶瓷次之,有机玻璃影响最小。

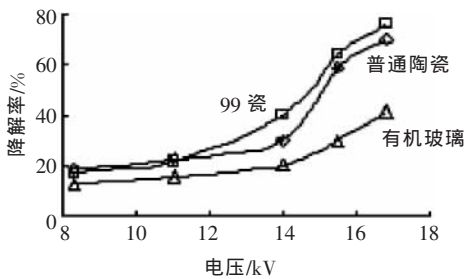


图 5 反应器材质与甲醛降解率的关系

### 2.5 反应区长度对甲醛降解率的影响

图 6 为反应区长度与甲醛降解率的关系。由图 6 可知,反应器反应区长度越长,甲醛降解率越高。当气体流量一定时,反应器长度增长,相应延长了气体在反应器中的停留时间,使等离子体化学反应得以充分进行。但同时也有不利条件,随着反应器长度的增加,放电所需的能量加大,在电源条件一定的前提下,注入反应器的能量一定,则反应器有效长度越长,反应器中的平均能量密度越低,放电强度减弱,污染物去除率也随之降低。因此,在电源输出功率一定的条件下,反应器有效反应长度存在最佳值,这主要是根据电源和放电反应器自身的性能以及二者的匹配性来确定的。

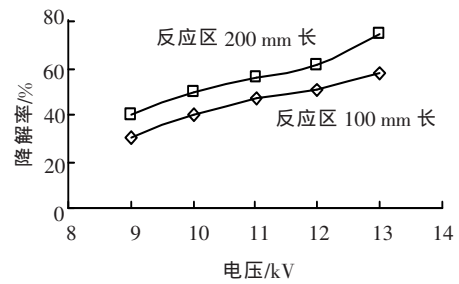


图 6 反应区长度与甲醛降解率的关系

## 3 讨论

### 3.1 实验反应器直径的选择

实验观察到直径较小的反应器在较高电压下易发生火花放电,而直径较大的反应器则在实验电压范围内不易出现火花放电。直径较小时,虽然对甲醛降解率较高,但存在易发生火花放电及处理气体流量偏低的缺点,不便于实际应用。可以肯定的是,提高管径对于今后的工业放大实验具有一定的指导意义,但须考虑如何提高能源利用率的问题,因此该实验决定采用 32 mm 管径的反应器。

### 3.2 放电电极直径的选择

我们知道,电晕线越细,起晕电压越低,起晕场强越高放电越易发生。但从实验结果来看,0.8 mm 和 1.2 mm 电极对于污染物的降解效果均优于 0.5 mm 电极。这主要是因为,粗电极的表面积较大,电子的发射能力较好,细电极在某一电晕过程中产生的电子数量多于粗电极,因而在电源周期交替过程中,细电极打破电晕屏蔽的时间比粗电极长,导致了处理污染物的效率低于粗电极反应器;如果原电子的能量足够高,直径较粗的电极中的较深处的电子也可能被其轰击出来,从而有利于提高污染物降解率。同时,当电极曲率半径减小,火花放电更易发生,火花放电不仅增大电能消耗,而且破坏了电晕放电的稳定进行。

因此,放电电极直径变化对甲醛降解率的影响不是单调的,在工业应用方面,应在保证污染物降解效果的前提下,选取适宜直径的电晕线。忽略介质阻挡放电反应管的边缘效应,电气隙电场强度为

$$E_g(r) = \frac{\epsilon_d}{\epsilon_d \ln(D/d) + 2\epsilon_g(L_d/D)} \frac{U}{r} \quad (2)$$

式(2)中, $E_g(r)$ 表示气隙间电场强度,kV/cm; $\epsilon_d$ 表示介质相对介电常数; $D$ 表示反应器管径,mm; $d$ 表示放电电极直径,mm; $\epsilon_g$ 表示气体相对介电常数; $L_d$ 表示介质层厚度,mm; $U$ 表示施加电压,kV; $r$ 表示距离反应器轴线的距离,cm。

由式(2)可知, $E_g(r) \propto d$ ,增大  $d$  可以增加  $E_g(r)$ ,但同时减小了气隙间距,缩短了气体停留时间,因此  $d$  的变化对甲醛降解率的影响是非单调的;相反, $D$

增加,会使  $E_g(r)$  变小,但同时增大了气隙间距,导致气体停留时间延长,所以  $D$  的变化对甲醛降解率的影响也是非单调的。据此可以断定存在最佳的放电反应器管径和放电极直径配比,使得甲醛降解率最高。

### 3.3 放电材料的选择

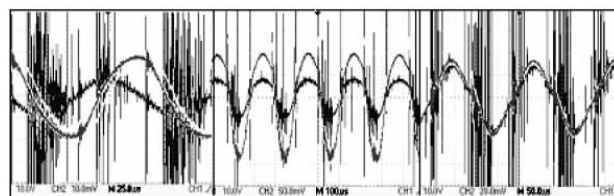
在施加相同电压时,在相同的初始自由电荷的轰击下,要使放电产生大量高能离子、电子,就要靠初始少量自由电荷碰撞气体分子电离产生的离子、电子在强电场加速下再分别轰击电晕极产生出二次电子,再加速、电离、轰击,所以二次电子发射系数的大小决定了最终产生高能电子、离子的多少。二次电子发射系数越大,产生的高能离子、电子越多,轰击作用越有效,得到的作用于有机物分子的活性自由基越多,有机废气降解也就越彻底<sup>[8]</sup>。因为钨的二次电子发射系数  $\delta_m=1.4>$  铜的  $\delta_m=1.29>$  不锈钢的  $\delta_m=1.24$ , 所以对于甲醛的降解率以钨丝为放电极的反应器>以铜丝为放电极的反应器>以不锈钢丝为放电极的反应器。

另外,次级电子发射系数除和入射电子能量有关外,还与原电子入射角、金属逸出功、金属表面状态、温度等因素有关。其中,金属表面的粗糙度对  $\delta$  有相当大的影响,粗糙表面的  $\delta$  值要比光滑表面小,这是由于当金属表面粗糙时,有一部分次级电子又被原物体所吸收,因而导致  $\delta$  减小。此外,电极在荷能电子的持续轰击下,会带来局部温升,形成局部高温,从而逐渐造成电极损耗,影响电极寿命。热化学稳定性不好的电极材料在局部温升时会与废气分子发生氧化反应,形成表面的局部氧化层,电极导电率变低,从而降低次级电子发射系数。由于钨材料具有高熔点、低蒸汽压、化学稳定性好的特点,能减少局部温升对电极性能的不良影响,因此钨材料更适合实际应用。根据以上原因,实验中反应器选择以钨丝作为反应器的放电极。

### 3.4 反应器材质的选择

观察图7电压-电流波形图可见,陶瓷介质表现出电流与电压相位角很小的特点,即电路谐振,此时电路呈电阻性,电路阻抗最小,电流最大。根据物理结构可知,DBD装置实际上是由放电极、电介质层、放电间隙构成的有损耗电容器,对激励电源可等效为阻容性负载,见图8。整个电路等效于串联谐振,反应器端电压可以比总电压大很多倍。有机玻璃介质则表现出电流与电压有一定相位角存在,且电流滞后于电压,此时电路呈感性。

在均匀静电场中的电介质,当其极化强度较大时,它表面的尖端就会聚集大量电荷,将产生较高的局部的不均匀电场,其强度为<sup>[9]</sup>



(a)有机玻璃反应器 (b)陶瓷反应器 (c)99瓷反应器

图7 电压-电流波形图

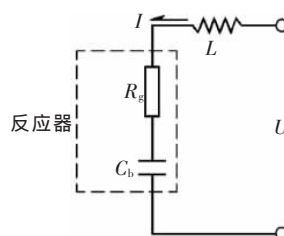


图8 气体放电等效电路

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

式(3)给出了电场中电介质小球极化后产生的局部电场强度  $E_r$ ,可以看出  $E_r$  大小与  $E_0$  成正比,与其本身的介电常数有关, $\varepsilon$ (相对介电常数)越大, $E_r$  越接近  $E_0$  的3倍( $\theta=0$ ),因此随着电压的提高,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。放电脉冲所产生的高能电子加大了对污染物分子的碰撞几率,从而更有利于甲醛的去除。表1给出了3种介质的相对介电常数。从表1中可以看出,99陶瓷的介电常数最大,有机玻璃最小,分析结论与实验结果相一致。

表1 不同介质的相对介电常数表

电介质	相对介电常数
有机玻璃	2.5
普通陶瓷	5~6
99陶瓷	10~13

另外,有机玻璃管反应器不如陶瓷管反应器对甲醛降解率高,这还与材料表面结构形态有关。陶瓷管表面较为粗糙,具有多孔性表面,对甲醛分子吸附量较大,吸附态的甲醛分子与等离子反应中产生的活性基团继续反应,有利于提高甲醛降解率。有机玻璃管表面光滑致密,吸附作用较小。因此该实验选用99瓷反应器。

## 4 降解机理

低温等离子体去除气体污染物的机理:在外加电场的作用下,介质放电产生大量携能电子轰击污染物分子,使其电离、解离和激发,然后便引发了一系列复杂的物理、化学反应,使复杂有毒有害的大分子有机污染物矿化为简单无毒无害或低毒低害的小分子无机物质,从而使污染物得以降解去除<sup>[10,11]</sup>。另

外,产生的臭氧也可以将其氧化分解。

常压低温等离子体作用下甲醛分解机理见表 2<sup>[12,13]</sup>。表 2 说明·CHO 的分解是反应控制步骤,而·O 与·OH 自由基是重要的反应中间体。由于·O 与·OH 自由基的强氧化性,他们不仅参与氧化破坏 C-H 键生成·CHO,还会导致 C-H 键的进一步断裂,从而甲醛分解为 H<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub> 与 CO。其中的 CO 被·O 与·OH 自由基最终氧化为无害的 CO<sub>2</sub>,所以甲醛降解的最终产物为 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O。甲醛分子中 C-H 键断裂所需能量为 86.6 kCal·mol<sup>-1</sup>,约为 3.77 eV<sup>[14]</sup>,而在低温等离子体中大多数高能电子在放电过程获得的能量分布范围为 2~20 eV<sup>[15]</sup>,这就使具有高能电子直接轰击 HCHO 生成·CHO 成为可能,从而得到甲醛的高降解率。所以高能电子与甲醛分子的直接碰撞对甲醛分子的分解也起到了直接而又重要的作用。表 2 中·OH 在反应中比·O 与甲醛分子反应速度更快,这表明·OH 具有比·O 更高的氧化性,推测甲醛分子去除的主要路径见图 9,其降解的最终产物为 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O。

表 2 甲醛分解机理

序号	反应步骤	反应速率常数 $k/(cm^3 \cdot s)$
1	HCHO+OH→HCO+H <sub>2</sub> O	1.0×10 <sup>-11</sup>
2	HCHO+O→HCO+OH	1.6×10 <sup>-13</sup>
3	HCO+H→CO+H <sub>2</sub>	6.6×10 <sup>-11</sup>
4	HCO+O <sub>2</sub> →OH+CO	5.6×10 <sup>-12</sup>
5	HCO+OH→H <sub>2</sub> O+CO	8.3×10 <sup>-12</sup>
6	HCO+O→CO <sub>2</sub> +H	1.7×10 <sup>-11</sup>
7	HCO+HO <sub>2</sub> →OH+H+CO <sub>2</sub>	5.0×10 <sup>-11</sup>
8	CO+OH→CO <sub>2</sub> +H	1.5×10 <sup>-13</sup>

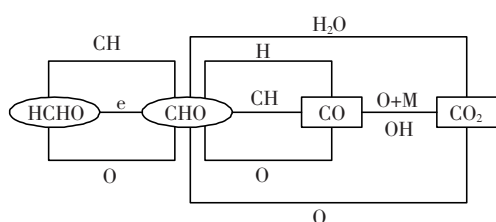


图 9 甲醛(HCHO)分子去除的主要路径

## 5 结论

笔者利用高频介质阻挡放电技术进行降解甲醛的实验研究,考察了反应器结构参数对甲醛降解率的影响,对反应器结构进行了优化。

(1)随着电压的升高,直径 25.2 mm 的反应器中甲醛降解率趋势是先增大随后又减小;而在直径较大(>30 mm)的反应器中则一直呈上升趋势。实验条件下,选取 32 mm 管径的反应器。

(2)其他条件稳定不变的情况下,放电电极和反应器介质管径变化对甲醛降解率有显著的非单调的影

响,对于放电电极直径和反应器介质管径应存在最佳尺寸配比,使得甲醛降解率最高。

(3)钨丝比铜丝和不锈钢丝更适合作为反应器内部轴线放电电极。

(4)其他实验条件不变的情况下,99 瓷作介质阻挡层更有利于甲醛的降解,普通陶瓷次之,有机玻璃影响最小。实验采用相对介电常数较大的 99 瓷作为阻挡层介质材料,甲醛降解率从 41%提高到 76%。

(5)在电源输出功率一定的条件下,考虑到能量分配问题,反应器有效反应长度并非越长越好,而是存在一最佳值。

## 参考文献:

- [1] 李雪辰,尹增谦,冯德魁,等.大气压介质阻挡放电特性研究[J].河北大学学报,2002,22(1):16-18.
- [2] ZHU T,LI J,JIN Y Q,et al. Decomposition of Benzene by Non-thermal Plasma Processing:Photocatalyst and Ozone effect [J].International Journal of Environmental Science and Technology,2008,5(3):375-384.
- [3] ZHU T,LI J,JIN Y Q,et al.Gaseous Phase Benzene Decomposition by Non-thermal Plasma Coupled with Nano-titania Catalyst [J].International Journal of Environmental Science and Technology,2009,6(1):141-148.
- [4] ZHU T, LI J, JIN Y Q, et al. Synergistic Effect of Catalyst for Oxidation Removal of Toluene [J].Journal of Hazardous Materials,2009(165):1 258-1 260.
- [5] 竹涛,梁文俊,李坚,等.等离子体联合纳米技术降解甲苯废气的研究[J].中国环境科学,2008,28(8):699-703.
- [6] 竹涛,李坚,梁文俊,等.低温等离子体净化甲醛气体的实验研究[J].北京工业大学学报,2008,34(9):971-976.
- [7] 赵文华,张旭东.电极尺寸对介质阻挡放电冷等离子体去除 NO 的影响[J].环境污染治理技术与设备,2004,5(1):51-53.
- [8] 金心宇,张昱,姜玄珍,等.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,1998,18(3):213-217.
- [9] 徐学基,诸定昌.气体放电物理[M].上海:复旦大学出版社,1995.
- [10] 竹涛,李坚,梁文俊,等.非平衡等离子体联合技术降解甲苯气体[J].环境科学学报,2008,28(11):2 299-2 306.
- [11] 竹涛,李坚,梁文俊,等.高频介质阻挡放电降解甲苯的实验研究[J].高电压技术,2009,35(2):395-363.
- [12] CHANG M B,LEE C C.Destruction of Formaldehyde with Dielectric Barrier Discharge Plasmas[J].Environ. Sci. Technol., 1995(25):181-186.
- [13] STORCH D G,KUSHNER M J.Destruction Mechanisms for Formaldehyde in Atmospheric Pressure Low Temperature Plasmas[J]. J. Appl. Phys.,1993,73(1):51-55.
- [14] 巫松桢,谢大荣,陈寿田,等.电气绝缘材料科学与工程[M].西安:西安交通大学出版社,1996.
- [15] NUNEZ C M, RAMSEY G H, ONDER W H, et al. Corona Destruction: An Innovative Control Technology for VOCs and Air Toxics [J]. J. Air Waste & Manage. Assoc.,1993(43): 242-247.