

气液两相滑动弧放电中自由基的光谱研究

严建华, 戴尚莉, 李晓东, 屠 昕, 刘亚纳, 岑可法

浙江大学热能工程研究所, 能源清洁利用国家重点实验室, 浙江 杭州 310027

摘 要 气液两相滑动弧放电是近年来出现的一种新型低温等离子体废水处理技术, 对高浓度有机废水具有很好的降解效果。为了认识气液两相滑动弧放电降解有机废水的机理, 用发射光谱法对气液两相滑动弧在空气中放电所产生的主要自由基进行了实验研究, 分析了自由基持续再生的化学过程。通过对光谱线强度变化的分析, 得到了 OH 和 NO 自由基谱线强度在放电反应空间的分布特点, 以及输入电压和液相(水)流量因素对 OH 和 NO 自由基产生过程的影响。结果表明: OH 是气液两相滑动弧放电的主导自由基; OH 和 NO 自由基谱线强度沿着电极中轴均先增后减; 在非平衡区域, 自由基谱线强度随着输入电压的增大而增大; OH 自由基谱线强度随水流量的增大而增大, NO 自由基谱线强度则随着水流量的增大而减小。

关键词 气液两相滑动弧; 放电; 自由基; 发射光谱

中图分类号: O561, X122 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2008)08-1851-05

引 言

滑动弧放电是 20 世纪 90 年代初由 Czernichowski 提出并发展起来的一项可用于处理工业废气的低温等离子体新技术, 如消解二氧化硫、硫化氢、氮氧化物和氟利昂等^[1]。国内, 浙江大学热能工程研究所率先进行了滑动弧处理高浓度有机废气的研究, 发现滑动弧能够同时脱除 PAH 和碳黑颗粒^[2], 并成功地将该技术应用于家具厂喷漆废气的处理。同时, 浙江大学热能工程研究所在分析了滑动弧等离子体特性和液电效应后, 提出了一种降解高浓度有机废水的全新技术——气液两相滑动弧放电^[3]。

气液两相滑动弧技术在处理有机废水方面表现出了极强的潜力: 杜长明利用该技术降解含酚类废水, 以空气为载气时, 200 mg · L⁻¹ 苯酚溶液的最大降解率可达 96%, 处理 4-氯酚废水 76 min 后, 溶液中的 COD 降解率为 88.68%^[4, 5]。本文研究了气液两相滑动弧处理 1 000 mg · L⁻¹ 甲基紫废水, 以空气为载气通过四次循环降解, COD 降解率可达 93.2%^[6]。此外, 该技术对制药废水和生产 DSD 酸的浓缩废液的处理结果表明 COD_{Cr}, BOD₅ 和 NH₃-N 等去除率均可达 99% 以上^[3]。

气液两相滑动弧放电的降解效果与其复杂的物理化学过程密切相关, 放电过程中的自由基测量, 对研究滑动弧放电降解环境污染物的机理是十分必要的。

发射光谱诊断技术具有灵敏度高、无干扰性、获得的光谱信息丰富等优点, 是目前测量等离子体温度较为理想的诊断方法, 其原理是通过光谱仪测量等离子体射流的发射光谱, 根据光谱信号与等离子体射流的温度、粒子成分和粒子密度等参数之间的关系来反映等离子体射流的物理状态及其过程^[7, 8]。Benstaali 等对湿空气滑动弧放电的发射光谱进行了测量, 分析了 OH 与 NO 自由基浓度沿电极中轴的变化, 两种自由基的参比波峰分别是 $\lambda_{NO} = 235.85 \text{ nm}$, $\lambda_{OH} = 308.97 \text{ nm}$, 研究表明两种自由基浓度沿电极中轴基本保持不变^[9]。

本文利用发射光谱对气液两相滑动弧放电产生的自由基进行了在线检测。在保证实现对自由基光谱可靠测量的同时, 采取了与实际应用十分接近的测量环境, 在常温常压下直接对反应装置进行开放式系统发射光谱测量。通过研究输入电压和水流量对自由基生成以及自由基的空间分布的影响, 得到对放电参数有指导性的结论。

1 气液两相滑动弧放电装置及原理

反应器包括滑动弧放电电极、雾化喷嘴、气液源、电源, 如图 1 所示。输入气体是空气, 液体为去离子水。电极为刀型不锈钢电极(长 100 mm, 宽 25 mm, 厚 4 mm), 电极间最窄处距离为 3 mm, 空气和水通过雾化喷嘴产生气水混合物。电极连接交流 220 V/10 kV 漏磁变压器和 0~250 V 的调压

收稿日期: 2007-05-10, 修订日期: 2007-08-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(50476058)和浙江省国际合作重点项目(2005C14014)资助

作者简介: 严建华, 1962 年生, 浙江大学热能工程研究所教授 e-mail: yanjh@cmeec.zju.edu.cn

器, 变压器可以产生 10 kV 交流电压和 100~200 mA 的电流, 最大输出功率为 2 kW。喷嘴位于两电极的中轴上方 2 cm 处。气体流量利用七星华创质量流量计控制, 液体流量由调整喷嘴旋钮和虹吸高度来控制。当电极接通高压电源时, 两电极间距最窄处击穿形成弧光放电, 去离子水和空气通过雾化喷嘴雾化成液雾, 推动电弧向下游移动, 电极间的距离进一步增大, 当电弧无法维持热力学平衡时而熄灭, 与此同时, 电弧又从电极间距离最小处击穿起弧, 重复上述过程, 气液混合物推动电弧移动, 形成气液两相滑动弧放电等离子体。

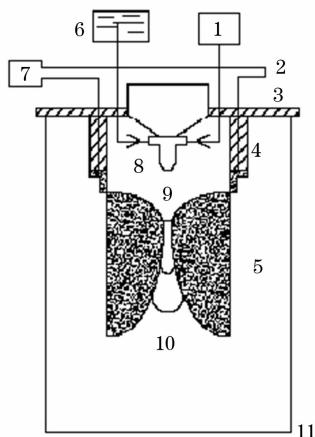


Fig. 1 Experimental setup

1: Gas-compressor; 2: High voltage wire; 3: Insulating pedestal; 4: Insulating pedestal; 5: Electrode; 6: Supply vessel; 7: Neon-transformer; 8: Atomizing nozzle; 9: Arc creation; 10: Gliding arc; 11: Jar

2 光谱测量实验

光谱检测系统见图 2。

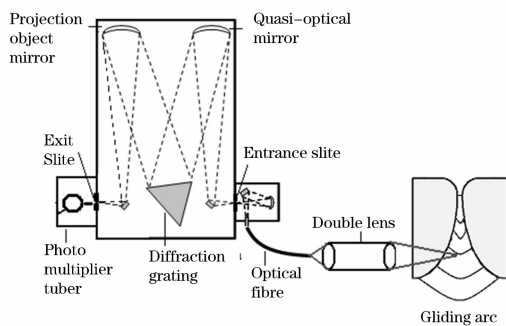


Fig. 2 Optical system for spectrum diagnosis of Gliding arc

滑动电弧的光信号透过双凸透镜聚焦进入光纤, 然后导入单色仪 (SP300, 光栅 $1\ 200\ \text{lines} \cdot \text{mm}^{-1}$, 闪耀波长 350 nm, 狭缝为 $250\ \mu\text{m}$, 分辨率为 1 nm, 检测设备为 CR131 型光电倍增管), 信号通过数据采集卡输入计算机, 经过软件处理得到发射光谱图 (图 3)。从本质上看, 电弧沿着电极中轴高速运动, 滑动弧放电是一种非稳定的和不均匀的放电,

所以沿着电极中轴光强实际上也是在运动的, 对这种放电产生的等离子体, 测量它的瞬态参数对于工程应用缺少实际的意义, 因此, 在光谱测量实验中和数据处理时, 要进行时间平均和空间平均处理。

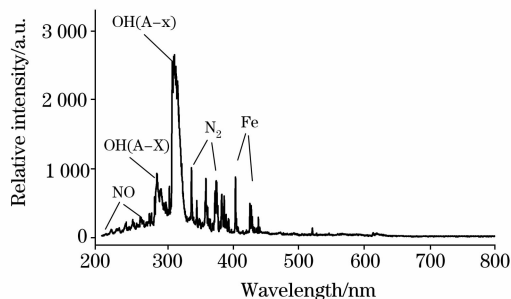


Fig. 3 Spectra of gliding arc (water feed rate = $4\ \text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$, air feed rate = $10\ \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$)

3 结果与讨论

3.1 气液两相滑动弧放电等离子体发射光谱图

为了分析气液两相滑动弧产生的自由基谱线特征, 我们分别采集了气相和气液两相的滑动弧放电光谱进行对比 (见图 4)。气相时, 200~320 nm 波段范围内可以观察到大量的 NO 自由基的 β 带 ($B^2\Pi - X^2\Pi$), γ 带 ($A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$), 以及 OH 自由基 ($A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$, $\Delta\nu = 0$) 的谱带。同时在 337 nm 附近也能看到 N_2 ($C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$, $\Delta\nu = 0$) 第二正带系谱线, 但没有检测到明显的 O, N, 和 H 原子谱线。通水后, 可以看到 NO β 带和 γ 带的强度明显减弱, 而 OH 谱线强度大大增强, 282 nm 附近 OH ($A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$, $\Delta\nu = 1$) 谱带强度和 309 nm 附近的 OH ($A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$, $\Delta\nu = 0$) 谱带强度均明显增大。同时出现了 N_2 的第二正带系的多个振动态谱线 ($\Delta\nu = 0, -1, -2$), 且其 $\Delta\nu = 0$ 带头 (337 nm) 的谱线强度比通水前大, 在 400 nm 以后可以看到多条明显的 Fe I 谱线, 但依然没有检测到 O, N, 和 H 的原子谱线。通过比较, 我们发现除 NO 谱线减弱外, 气液两相滑动弧放电的整体谱线强度均大于纯气相放电, 尤其是 OH 谱线的强度。由此可知气液两相滑动弧放电中 NO 生成量减小了。

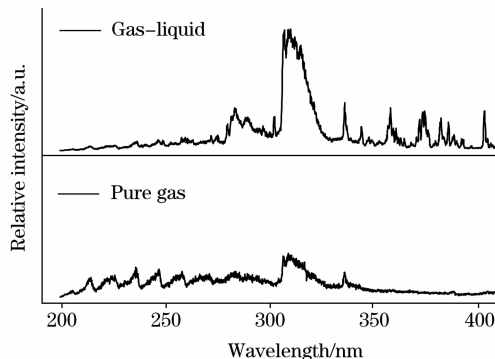


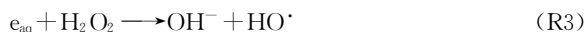
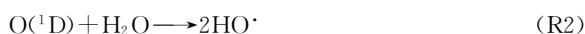
Fig. 4 Comparison of emission spectra of gliding arc (water feed rate = $4\ \text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$, air feed rate = $10\ \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$)

从图 3 和 4 可知,在气液两相滑动弧放电中,有大量 OH 自由基存在,OH 自由基的强氧化性在气液两相滑动弧处理高浓度有机废水中起着主导作用。同时 NO 是空气中滑动弧放电具有酸效应的主要原因,但由于水的加入 NO 浓度大大减小。水流量对两种自由基的影响具体见 3.3 节分析。

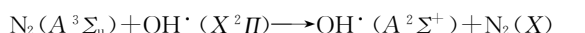
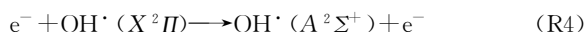
利用实验测量得到的滑动弧光谱,根据 Peyrou 模型并结合 Benstaali 对湿空气滑动弧放电中的自由基的研究^[9],我们分析了以空气为载气的气液两相滑动弧放电中自由基最可能的生成过程及发光猝灭过程。

OH 自由基:

(1) 主要生成过程:



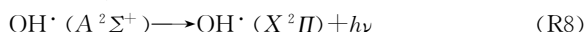
(2) 主要激发过程:



(3) 主要非发光猝灭过程:



(4) 主要发光猝灭过程:

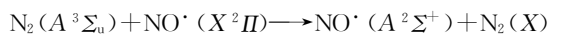


NO 自由基:

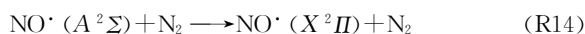
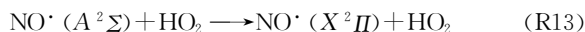
(1) 主要生成过程:



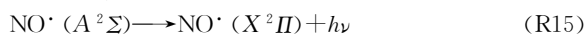
(2) 主要激发过程:



(3) 主要非发光猝灭过程:



(4) 主要发光猝灭过程:



以上 15 个反应的进行强烈依赖于 H_2O , N_2 和 O_2 三种反应物的粒子浓度。在气液两相滑动弧中, H_2O 是比例最大的粒子。OH 和 NO 可通过 H_2O 和 N_2 与 $O(^1D)$ 的反应(R2 和 R9)生成,因此两种自由基生成有着竞争关系。

3.2 OH 和 NO 自由基沿轴线空间分布的研究

纯气相滑动弧放电区域沿电极中轴线下游方向可分为:介质气体击穿阶段、平衡阶段和非平衡阶段^[10,11]。我们发现气液两相滑动弧放电形态沿着中轴线也有这类似的趋势。

我们选取了 309 nm 处 OH(0-0) 带头和 237 nm 处 NO(1-0) 带头作为检测对象,沿电极中轴线(y 轴方向)取 12 个点进行波长扫描 3 min,每点重复 3 次取平均值,研究了两种自由基的空间分布。

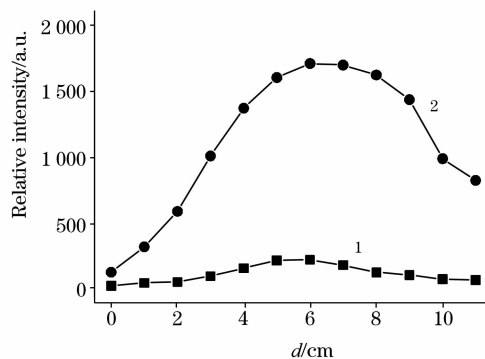


Fig. 5 Emission intensity of the OH and NO radicals along the discharge axis (water feed rate = $4 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, air feed rate = $10 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$)
1: NO; 2: OH

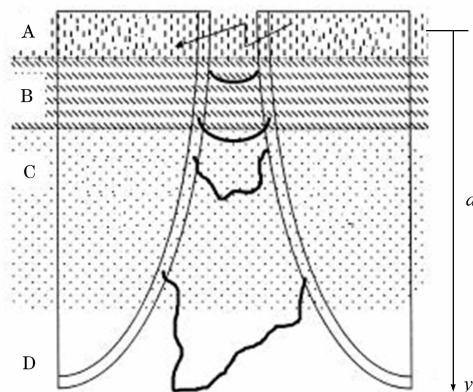


Fig. 6 Phases of gliding arc evolution in our experiment: (A) reagent gas break-down; (B) equilibrium heating phase; (C) non-equilibrium reaction phase; (D) critical area

如图 5 所示,两种自由基谱线强度沿轴向分布有着先增后减的变化。根据这种变化,并结合放电形态,我们将气液两相滑动弧放电区域分为四块:A 区:击穿点,此处电子密度最大;B 区:透明的蓝色准平衡区;C 区:明亮的非平衡区;D 区:电弧临界长度区(见图 6)。这种变化反映了滑动弧在运动过程中不断地延伸至猝灭所造成的化学反应的强弱变化。在放电起始阶段,弧长较短,基本处于热力学平衡状态,随着电弧被不断拉长,电弧进入非平衡阶段,超过 80% 的电直接被化学反应所吸收^[10]。但是到了电极末端,电弧的猝灭加剧,到达该区域的电弧变少,因此自由基谱线强度开始下降。电弧通过高速摄影可以看到是由蓝色的弧芯和黄色的弧晕组成,非平衡阶段呈现出明亮的黄红色,电弧黄红色弧晕可能是自由基的生成场所。

3.3 水流量对 OH 和 NO 自由基的影响

在气液两相滑动弧中,我们保持载气流量不变,改变水流量,考察水流量对自由基谱线强度的影响。如图 7 和图 8 所示一通水后自由基的空间分布发生了向下的偏移,即 C 和 D 区域向下偏移。这是由于水滴畸变空间电场,水滴在电极的尖端起到了延长电极的作用,使电弧延伸的临界位置

加长。

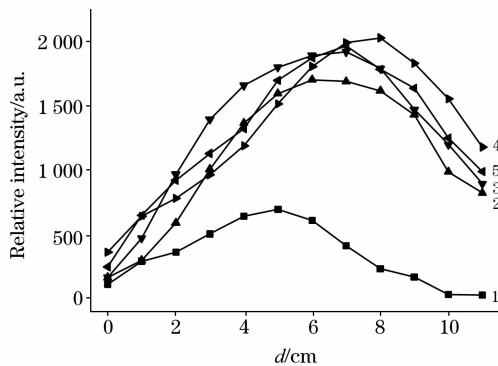


Fig. 7 OH radical emission under different water feed rates along the discharge axis (air feed rate = $10 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$)

1: $0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 2: $4 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$;
3: $10 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 4: $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 5: $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$

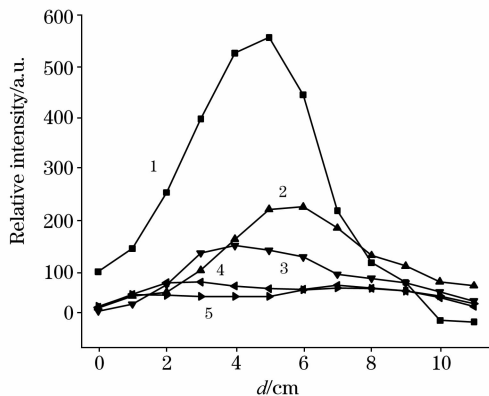


Fig. 8 NO radical emission under different water feed rates along the discharge axis (air feed rate = $10 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$)

1: $0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 2: $4 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$;
3: $10 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 4: $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 5: $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$

为了更好的反映水流量对自由基谱线的影响,我们对整个放电区域的 12 个点的光谱相对强度 I 做了累加

$$I_{\text{sum}} = \int_{d_0}^{d_{11}} I d_d$$

如图 9 所示, OH 谱线强度随着水流速从 $0 \sim 10 \text{ mL}$ 变化剧烈增大,当液体流量增大到 $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 时, OH 谱线强度只有很微弱的变化。同时 NO 谱线强度则随着水流量增大迅速下降至一个很低的水平上。分析原因,一方面是因为水的流量增大,放电空间内有更多的水分子,虽然 R6 猝灭作用增强,但是 R2 和 R3 反应也增强了, OH 自由基生成量的增加强于水的猝灭作用,同时 R2 的增加减弱了 R9 反应,使得 NO 自由基的生成量减小。另一方面,更多的水分子会吸附更多的电子,降低放电空间的平均电子密度,降低放电空间的平均电子自由程,降低放电空间的平均电子能量^[12],这种变化减少了由电子直接轰击产生的 $\text{O}(^1\text{D})$ 的浓度。

3.4 输入电压对 OH 和 NO 自由基的影响

固定两电极的最小间距,我们研究了输入电压对两种自

由基谱线强度的影响,见图 10 和图 11。

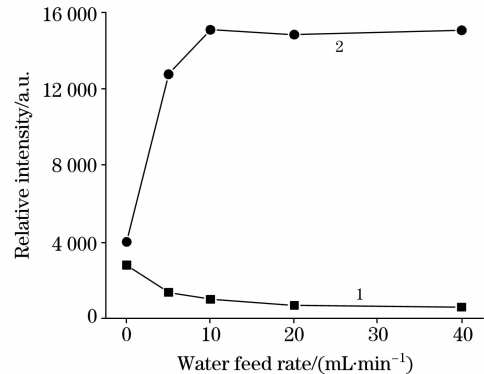


Fig. 9 Radiation intensity of the radicals vs water feed rate (air feed rate = $10 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$)

1: NO; 2: OH

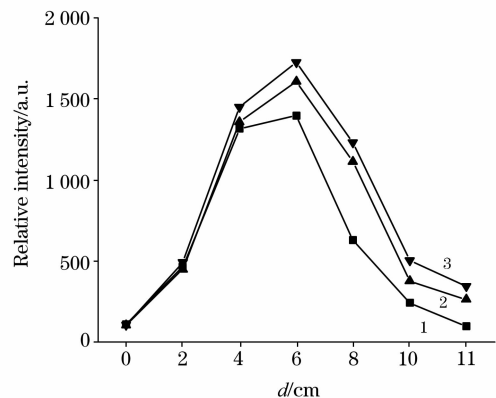


Fig. 10 OH radical emission under different input voltages along the discharge axis (water feed rate = $4 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, air feed rate = $10 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$)

1: 8 kV; 2: 9 kV; 3: 10 kV

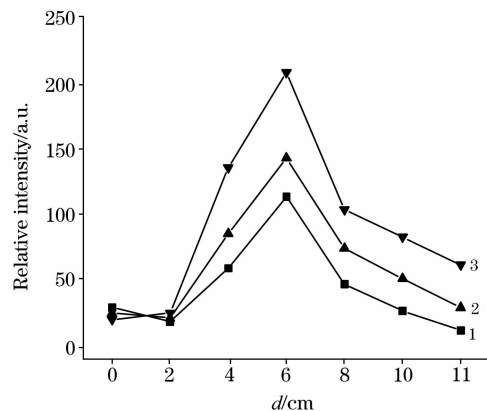


Fig. 11 NO radical emission under different input voltages along the discharge axis (water feed rate = $4 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, air feed rate = $1 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$)

1: 8 kV; 2: 9 kV; 3: 10 kV

从 A 击穿区域至 B 准平衡区域,自由基随着电压的增

大没有变化,而到了 4 cm 处即进入 C 非平衡区域后,OH 和 NO 自由基开始随着电压的增大有明显的增大。此处电源提供的大部分能量直接被化学反应所吸收,形成一个充满活性粒子的非平衡等离子体反应环境。

4 结 论

本文利用发射光谱技术对气液两相滑动弧放电中自由基进行了研究。结果表明,

(1)当载气为空气时,气液两相滑动弧能产生大量的

OH,沿着电极中轴自由基光谱强度具有先增后减的趋向分布。自由基主要集中在放电的非平衡区域,且电弧的黄色弧晕区可能是自由基的主要产生区域。

(2)水流量的变化会对放电区域的空间分布产生影响,随着水流量的增大,OH 自由基的生成量也随之增大,当水流量达到一定值,其生成量出现饱和,而 NO 自由基的生成量则随着水流量的增大而减小。

(3)提高输入电压有利于 OH 自由基和 NO 自由基的生成,从非平衡区域开始,自由基的谱线强度均随着输入电压的增大而增大。

参 考 文 献

- [1] Czenichovski A. Pure & Applied Chemistry, 1994, 66(6): 1301.
- [2] DU Chang-ming, YAN Jian-hua, LI Xiao-dong, et al(杜长明,严建华,李晓东,等). Proceedings of the CSEE(中国电机工程学报), 2006, 26(1): 77.
- [3] YAN Jian-hua, DU Chang-ming, LI Xiao-dong, et al(严建华,杜长明,李晓东,等). Thermal Power Generation(热力发电), 2005, 34(5): 1.
- [4] YAN Jian-hua, DU Chang-ming, LI Xiao-dong, et al. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2006, 26(11): 31.
- [5] Yan J H, Du Ch M, Li X D, et al. Plasma Sources Science and Technology, 2005, 14(4): 637.
- [6] DAI Shang-li, LI Xiao-dong, DU Chang-ming, et al(戴尚莉,李晓东,杜长明,等). Energy Engineering(能源工程), 2007, (1): 44.
- [7] TU Xin, YAN Jian-hua, MA Zeng-yi, et al(屠 昕,严建华,马增益,等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(12): 2161.
- [8] TU Xin, LU Sheng-yong, YAN Jian-hua, et al(屠 昕,陆胜勇,严建华,等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(10): 1785.
- [9] Benstaali B, Boubert P, Cheron B G, et al. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2002, 22(12): 553.
- [10] Fridman A, Nester S, Kennedy L A, et al. Progress in Energy and Combustion Science, 1999, 25(2): 211.
- [11] Mutaf-Yardimci Ozlem, Saveliev Alexei V, Fridman A, et al. Journal of Applied Physics, 2000, 87(4): 1632.
- [12] Falkenstein Z. Journal of Applied Physics, 1997, 81(11): 7158.

Emission Spectroscopy Diagnosis of the Radicals Generated in Gas-Liquid Phases Gliding arc Discharge

YAN Jian-hua, DAI Shang-li, LI Xiao-dong, TU Xin, LIU Ya-na, CEN Ke-fa

State Key Laboratory of Clean Energy Utilization, Institute for Thermal Power Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China

Abstract Gas-liquid phases gliding arc discharge has been investigated as a potential treatment technology for liquid phase pollution treatment. To further understand the interaction mechanisms of gas-liquid phase gliding arc degradation process for the wastewater treatment, the characteristics of major reactive species (the OH and NO radicals) in a gas-liquid gliding arc at atmospheric pressure have been investigated by using optical emission spectroscopy. The chemical reactions that may lead to the generation of free radicals in the discharge were discussed. The influence of operating conditions (water feed rate, input voltage etc.) on the relative intensity of radical emission was studied. The results show that axial evolution of the relative emission intensity of both reactive species exhibit the similar tendency under the same operating conditions. In non-thermodynamic equilibrium region of the arc discharge, the intensities of both radicals increase with the input voltage. In addition, the intensity of OH radical increases with the water feed rate, while the opposition phenomena are observed for NO radical.

Keywords Gas-liquid gliding arc; Discharge; Radical; Emission spectroscopy

(Received May 10, 2007; accepted Aug. 20, 2007)