

脉冲介质阻挡放电降解三氯乙烯的研究

刘红霞, 刘云, 李秀丽

(西安交通大学环境科学与工程系, 710049, 西安)

摘要: 研究了不同操作条件下脉冲介质阻挡放电等离子体对三氯乙烯的降解效果, 通过红外分析探讨了降解的反应历程. 结果表明: 当载气为 N_2 时, 脉冲介质通过阻挡放电等离子体可实现三氯乙烯的有效降解, 降解率随放电参数及气体流量的变化而变化, 在保证体系能量效率最大的基础上可获得三氯乙烯降解的最佳处理条件, 即输入电压 25 V、脉冲频率 500 Hz、脉冲占空比 50%、放电间隙 5 mm、气体流量 300 mL/min; 当载气中含 O_2 时, 三氯乙烯的降解率随输入电压的变化而变化, 即输入电压小于 25 V 时, 三氯乙烯降解率随 O_2 的增加而提高, 输入电压大于 25 V 时, 三氯乙烯降解率随 O_2 的增加而下降. 三氯乙烯降解过程中会产生 $CHCl_2COCl$ 、 CCl_3-CN 或 $ClCH_2CH_2NH_2$, 终产物中除含有 HCl 、 CO_2 和 CO 外, 还含有 $COCl_2$.

关键词: 脉冲介质; 放电等离子体; 三氯乙烯; 降解

中图分类号: X5 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2012)09-0096-06

Degradation of Trichloroethylene in a Rod-in-Tube Pulsed Dielectric Barrier Discharge Reactor

LIU Hongxia, LIU Yun, LI Xiuli

(Department of Environmental Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: The performance of a laboratory-scale pulsed dielectric barrier discharge (DBD) reactor for trichloroethylene (TCE) degradation was studied. The reaction process of degradation was discussed by the infrared spectroscopy analysis. The experimental results show that when the background gas was pure N_2 , the pulsed DBD could effectively destroy TCE molecules, and the removal efficiency clearly depended on the discharge parameters and gas flux. From the maximum efficiency of energy utilization of the whole system, the process parameters for optimum removal of TCE were obtained, i. e., 25 V in the input voltage, 500 Hz in the pulse frequency, 50% in the pulse duty ratio, 300 mL/min in the gas flux, and 5 mm in the discharge gap width. When the carrier gas included O_2 , the removal efficiency of TCE increased with an increase in the O_2 content at low input voltage (<25 V) but decreased with an increase in the O_2 content at high input voltage (>25 V). $CHCl_2COCl$, CCl_3-CN or $ClCH_2CH_2NH_2$ were produced during the degradation of TCE, and the final products contained $COCl_2$ as well as HCl , CO_2 and CO .

Keywords: pulsed dielectric; discharge plasma; trichloroethylene; degradation

挥发性氯代烃是重要的化工原料和有机溶剂, 大多是人工合成化合物, 其中三氯乙烯(trichloroethylene, TCE)应用最为广泛. TCE 是一种优良的

溶剂和洗涤剂^[1], 它通过挥发、废水排放、农药使用及含氯化物的燃烧等进入环境, 从而造成环境污染, 影响人体健康.

TCE 化学性质稳定、难以降解,其中氯原子对微生物具有毒性,因此大量 TCE 废气的排放使工业废气的治理难度增大.传统的 TCE 废气处理方法主要有吸附、催化氧化、生物法等,但大都存在设备多、工艺繁、能耗大、二次污染严重等缺点^[2-5],因此安全、经济、高效地降解 TCE 废气已成为环境领域普遍关注的问题.

低温等离子体技术是近年来国际环境工程领域关注的一项新兴高级氧化技术,具有超强氧化能力,对有机物降解无选择性,操作条件宽、能耗低、无残留、规模和设备结构灵活、成本低,也是 21 世纪环境治理中的 4 大关键技术之一^[6-8],其中介质阻挡放电 (DBD) 等离子体应用最为广泛^[9].但是,大量研究结果显示,在挥发性氯代烃的治理中,DBD 的降解率比较低^[10-12].因此,如何有效提高 DBD 对挥发性氯代烃的降解率,已成为该技术应用中亟待解决的问题.

本文以模拟 TCE 气体为研究对象,从反应器的结构入手,在自行研制的具备后辉光区的同轴式脉冲 DBD 反应器中,通过改变放电参数、气体流量及背景气体组成,来考察 TCE 废气的降解效果.具有后辉光区的 DBD 反应器容积增大,可置入较多的催化剂,且活性自由基相对浓度更高,并含有更多 O_3 ^[13],因此本研究可为后续提高催化剂与 DBD 相结合的协同降解效应提供有利条件.

1 实验部分

1.1 实验装置与方法

实验装置如图 1 所示,其由样气产生系统、DBD 反应器、高压脉冲电源系统及产物检测系统组成.高压脉冲电源系统包括等离子体电源 (Corona Lab, CTP-2000K)、数字脉冲调制器 (Corona Lab, PC-07) 和调压器 (浙江正泰电器股份有限公司生产,0~220 V, TDGC2-1),输出功率连续可调,最高可达 1 kW,最大峰值电压 100 kV,脉冲上升时间小于 300 ns、脉冲宽度小于 500 ns.实验中反应器的峰值阻抗与脉冲电源输出特性阻抗比 β 趋近于 1,即电源与反应器高度匹配.

自行研制的同轴式 DBD 反应器如图 2 所示.反应室由长 240 mm、内径 20 mm、壁厚 5 mm 的刚玉管构成,放电区长 120 mm.外电极为刚玉管外包裹的不锈钢丝网,内电极为不锈钢棒,内电极直径有 15、16、17、18 mm 4 种,放电间隙可在 2~5 mm 间调节.放电产生的等离子体在管式反应器中沿一维

方向向右端扩散,从而形成长 120 mm 的等离子体后辉光区.

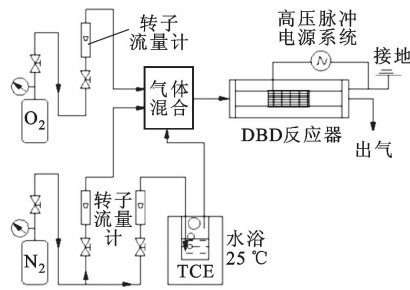


图1 实验流程图

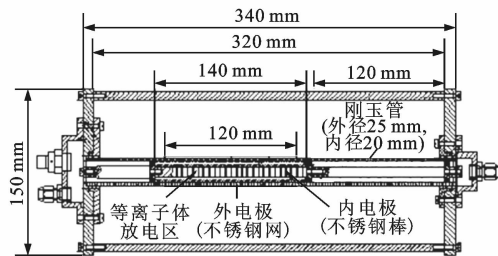


图2 DBD等离子体反应器结构

实验中以适量 N_2 吹脱 TCE (置于 25 °C 恒温水浴中) 产生蒸气,再与一定量的 N_2 、 O_2 混合形成样气,当混合气进入缓冲瓶后引入 DBD 反应器进行降解实验. N_2 、 O_2 (梅赛尔北方工业气体有限公司生产) 纯度 (体积分数) 均大于 99.99%,流量由转子流量计 (常州市科德热工仪表有限公司生产, LZB-3WB) 控制. 反应前后 TCE 浓度采用 VOC 分析仪 (MiniRAE 2000, PGM-7600) 测定.

1.2 TCE 降解实验

实验在纯 N_2 背景气下进行:通过改变各放电参数及气体流量,来考察 DBD 对 TCE 的降解效果,其中输入电压变化范围 0~220 V,脉冲频率 10~1 000 Hz,脉冲占空比 1%~99%,气体流量 200~450 mL/min;通过改变载气流中 O_2 的含量,来研究背景气组成的变化对 TCE 降解效应的影响. TCE 降解率

$$\eta = \frac{c_0 - c_t}{c_0} \quad (1)$$

式中: c_0 为初始的 TCE 浓度 (质量分数); c_t 为排放的 TCE 浓度 (质量分数). 实验中所用化学试剂均为分析纯.

1.3 TCE 降解机理分析

采用傅里叶红外光谱仪 (Bruker Tensor-37, 气池规格为 100 mm×25 mm) 测定降解前后的气体

组分,以探讨 TCE 降解反应历程.实验开始时,先测定背景红外,待出气稳定后进行在线检测.

2 结果与讨论

2.1 放电参数对 TCE 降解率的影响

2.1.1 输入电压的影响 当背景气体为 N_2 时,输入电压对 DBD 降解 TCE 的影响如图 3 所示.由图 3 看出:当输入电压小于 20 V 时,TCE 几乎未被降解,因为放电电压与输入电压成正比,放电电压低于 DBD 起晕电压时无放电产生;当输入电压大于 20 V 时,放电电压随输入电压的增加迅速增大,超过起晕电压后放电产生并逐渐增强,大量的高能活性粒子(电子、离子、自由基等)生成,这些粒子在反应区剧烈运动,使 TCE 的降解率迅速提高;当输入电压为 35 V 时,TCE 降解率可达 98%.但是,输入电压升高,输入电流就增大,即输入功率逐渐增大,能耗随之增大.输入电压超过 25 V 后,TCE 的降解率上升趋势减缓,考虑到体系的能量效率,实验确定最佳输入电压为 25 V.

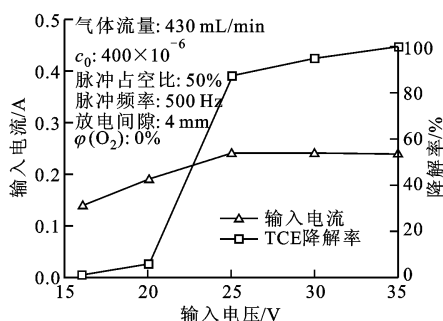


图3 输入电压对 TCE 降解的影响

2.1.2 脉冲频率的影响 脉冲频率对 TCE 降解率的影响如图 4 所示.从图 4 看出,当脉冲频率增加到 500 Hz 时,TCE 降解率缓慢上升至 86%;当脉冲频率大于 500 Hz 时,降解率快速下降,至 900 Hz 时仅

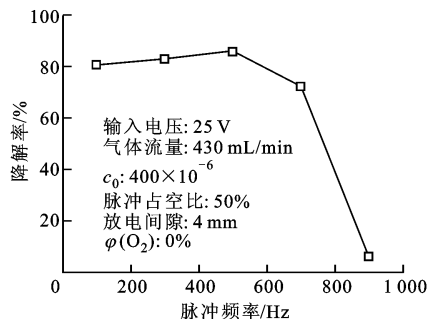


图4 脉冲频率对 TCE 降解的影响

为 6%。由此可见,高频不利于 TCE 的降解.这是因为,高频增强了带电粒子的振动,使带电粒子与污染物分子的碰撞作用减弱,从而使电子对污染物粒子作用的概率和强度减弱,降解率下降.所以,实验确定 DBD 等离子体降解 TCE 的最佳脉冲频率为 500 Hz.

2.1.3 脉冲占空比的影响 脉冲占空比对 TCE 降解率的影响如图 5 所示.由图 5 可知,随着占空比的增大,输入功率增大,TCE 降解率在占空比大于 30% 后亦快速增大.这是因为,脉冲占空比是脉冲放电周期与脉冲周期的比值,该值越大,放电周期就越长,放电电流越大,则放电功率就会增大;又因输入功率与放电功率成正相关,而放电功率的增加有利于 TCE 降解.当脉冲占空比大于 50% 时,虽然输入功率仍快速上升,但 TCE 降解率却增加缓慢(仅由 85% 增加到 92%),这一过程中系统能量效率下降.综合考虑能耗、降解率等因素,实验确定最佳脉冲占空比为 50%.

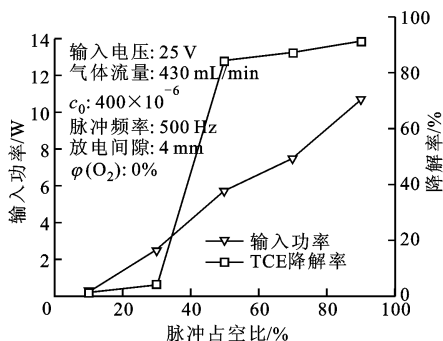


图5 脉冲占空比对 TCE 降解的影响

2.1.4 放电间隙的影响 实验在输入电压分别为 25、30 V 时进行,TCE 降解效果如图 6 所示.从图 6 可以看出,TCE 降解率随放电间隙的增大而提高.这是因为,放电间隙越大,等离子体产生的区域越大,放电区越大,气体停留时间越长,生成的活性粒

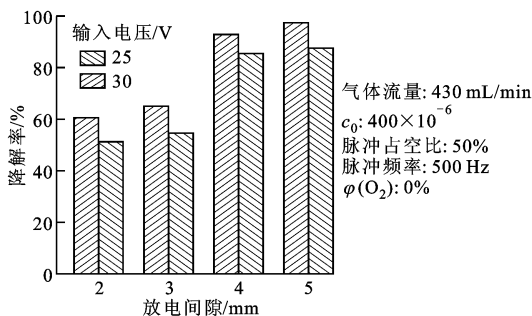


图6 放电间隙对 TCE 降解的影响

子数量也就越多,亦越有利于反应的进行,即 TCE 的氧化增强,降解率随之提高. 实验中最优的放电间隙为 5 mm.

2.2 气体流量对 TCE 降解率的影响

图 7 为 DBD 反应器中气体流量对 TCE 降解率的影响. 从图 7 可以看出,随着气体流量的增加, TCE 降解率快速下降. 这是因为,气体流量越大,污染物在 DBD 反应器中停留的时间越短,反应区内活性粒子与 TCE 的接触不够充分,所以降解效果欠佳. 但是,放电产生的各活性粒子(电子、离子、自由基)存活寿命很短(电子-离子再结合与自由基-自由基再结合的反应速度常数的数量级分别为 $10^{-7} \text{ cm}^3/\text{s}$ 和 $10^{-33} \text{ cm}^3/\text{s}$),甚至有的粒子还会发生猝灭^[14],因此在保证一定降解率的同时,适当增大气体流量、缩短停留时间,可以获得较高的能量效率. 所以,实验确定最佳气体流量为 300 mL/min.

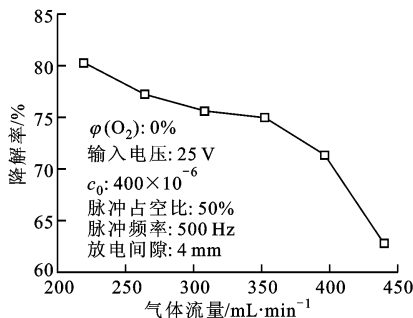


图 7 气体流量对 TCE 降解的影响

2.3 背景气中 O₂ 对 TCE 降解率的影响

工业 TCE 废气中含有 O₂, 因此研究背景气中 O₂ 的变化对 TCE 降解率的影响意义重大. 图 8 为不同输入电压下载气中 O₂ 的体积分数 $\varphi(\text{O}_2)$ 分别为 0%、10%、15%、20% 时 TCE 降解率的变化. 由图 8 可知:当输入电压小于 25 V 时, TCE 降解率随 $\varphi(\text{O}_2)$ 的增加而提高;当输入电压大于 25 V 时, TCE 降解率随 $\varphi(\text{O}_2)$ 的增加而下降,原因如下.

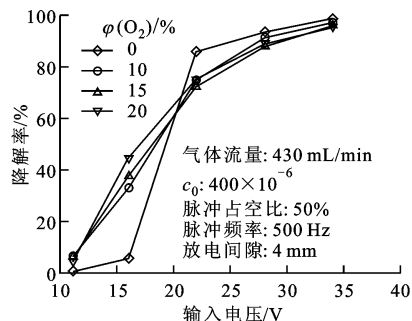
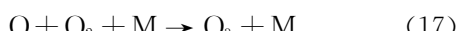
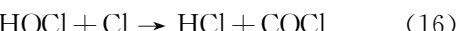
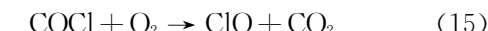
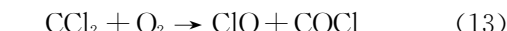
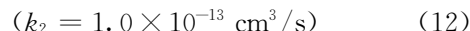
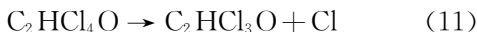
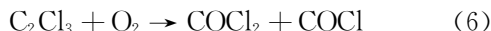
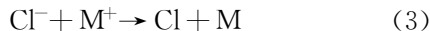
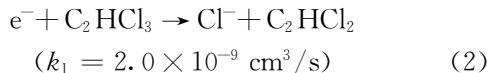


图 8 载气中 $\varphi(\text{O}_2)$ 对 TCE 降解的影响

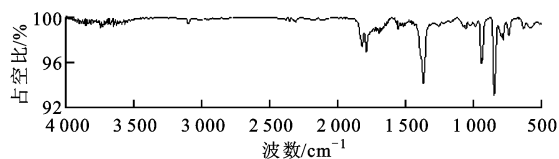
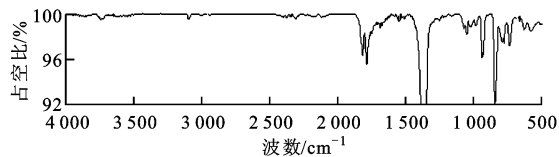
当背景气中存在 O₂ 时, DBD 降解 TCE 主要以氧链式反应为主, 分解途径如下^[15-17]



降解气体的红外谱如图 9 所示. 由图 9 显示, 终产物中除含有 HCl ($2\,887 \text{ cm}^{-1}$)、CO₂ ($2\,373 \text{ cm}^{-1}$) 和 H₂O ($3\,600 \text{ cm}^{-1}$) 外, 还含有 C₂HCl₃O (848 cm^{-1})、COCl₂ ($1\,821 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,789 \text{ cm}^{-1}$) 和 CO ($2\,172.3 \text{ cm}^{-1}$)^[18]. 这说明, 实验中 TCE 存在 O₂ 时的降解途径与上述文献报导相符, 即在整个降解历程中, 高能电子和原子氧分别起着主导作用. 当输入电压较低时, 放电微弱, 高能电子产生的数量少, 通过反应式(5)和式(18)生成的原子氧在数量上占优势, 反应式(12)在降解中起主要作用, 即这一过程中, TCE 的降解效果取决于原子氧的数量, 因此输入电压较低时 TCE 的降解率随着 $\varphi(\text{O}_2)$ 的增加而提高; 当输入电压增大时, 放电强烈, 高能电子产生的数量增多, 又因 TCE 的电子吸附离解反应速率常数 k_1 远大于原子氧与 TCE 的反应速率常数 k_2 , 此时反应式(2)成为降解的主导, 即这一过程中, TCE 的降解效果取决于高能电子的数量, 但 O₂ 的存在会使反应式(5)发生, 从而消耗了高能电子, 因此输入电压较高时, TCE 的降解率随着 $\varphi(\text{O}_2)$ 的增加而降低.

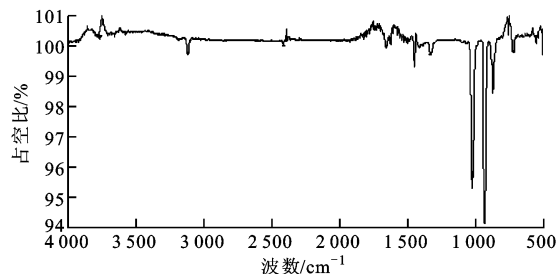
2.4 TCE 降解机理

图 10 为载气为 N₂ 时, 在输入电压 25 V、频率 500 Hz、占空比 50%、 c_0 为 400×10^{-6} 时降解前后的

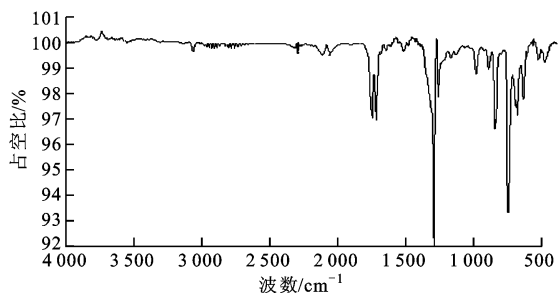
(a) $\varphi(\text{O}_2) = 10\%$ (b) $\varphi(\text{O}_2) = 15\%$ 图9 不同 $\varphi(\text{O}_2)$ 下 TCE 降解的气体红外光谱

气体红外光谱. 图谱分析前, 先进行了 H_2O 和 CO_2 的补偿, 以除去空气中 H_2O 和 CO_2 带来的干扰.

由图 10a 显示, $3\,091\text{ cm}^{-1}$ 为 C—H 的伸缩振动峰, $1\,591\text{ cm}^{-1}$ 为 C=C 的伸缩振动峰, $1\,259\text{ cm}^{-1}$ 为 CH—Cl 的弯曲振动峰, 944 cm^{-1} 和 782 cm^{-1} 为 C—Cl 的伸缩振动峰, 849 cm^{-1} 为 C—H 的弯曲振动峰^[18]. H_2O 在 $3\,600\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,600\text{ cm}^{-1}$ 左右有复杂的吸收峰. 由图 10b 显示, 产物中除了有 HCl ($2\,887\text{ cm}^{-1}$)、 CO_2 ($2\,373\text{ cm}^{-1}$) 和 CO ($2\,172.3\text{ cm}^{-1}$ 和 $2\,118.17\text{ cm}^{-1}$) 外, 还出现了 C=O 的吸收



(a) 进气

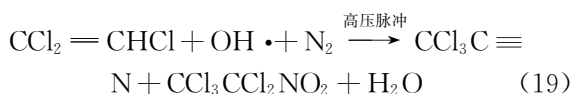


(b) 降解后气体

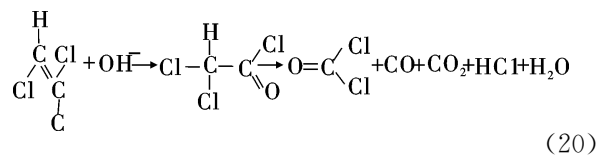
图10 TCE 降解前后的红外光谱

峰 ($1\,821\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,789\text{ cm}^{-1}$). $1\,256\text{ cm}^{-1}$ 为 CH—Cl 的弯曲振动峰, $1\,226\text{ cm}^{-1}$ 为 C—H 的吸收峰, $1\,076\text{ cm}^{-1}$ 和 988 cm^{-1} 为 C—C 的吸收峰, 944 cm^{-1} 和 783 cm^{-1} 为 C—Cl 的伸缩振动峰, 848 cm^{-1} 为 =C—H 的吸收峰, 740 cm^{-1} 为 CHCl—Cl 的吸收峰^[18].

实验中选用了 944 cm^{-1} 处的 C—Cl 峰的变化来表征 TCE 的浓度变化. 从图 10b 还可以看出, C—Cl 降解后的峰高降低, 表明 TCE 得到了降解. 此外, C—C 吸收峰的出现表明一部分 TCE 的双键被打开, 这可能是载气不纯带来的 O_2 所致, 由此推测产物中含有二氯乙酰氯 (CHCl_2COCl); C=O 峰推测为 CHCl_2COCl 进一步降解产生 COCl_2 ; 所致 $1\,377\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,347\text{ cm}^{-1}$ 两个峰的出现可能是载气 N_2 在高压下电离产生 N 原子后与 TCE 发生反应产生 $\text{CCl}_3\text{—CN}$ 或 $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 所致. 反应过程的表达式^[15]为



TCE 的降解反应式^[19]为



3 结 论

利用具备后辉光区的脉冲 DBD 等离子体可实现对 TCE 气体的有效降解, 降解率随放电参数、气体流量及背景气体组分的变化而变化. 当背景气体为 N_2 时, 在保证体系能量效率最大化的基础上, 可获得最佳的放电参数, 即输入电压 25 V, 脉冲频率 500 Hz, 脉冲占空比 50%, 放电间隙 5 mm, 最佳气体流量 300 mL/min. 当输入电压较小 (小于 25 V) 时, 背景气中 O_2 的存在有利于 TCE 的降解; 当输入电压较大 (大于 25 V) 时, O_2 的存在会抑制 TCE 的降解. 由 TCE 降解前后气体的红外谱图分析可知, 降解过程中会产生 CHCl_2COCl 、 $\text{CCl}_3\text{—CN}$ 或 $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, 终产物中除了 HCl 、 CO_2 和 CO 外, 还有 COCl_2 . 此外, 从实际应用的角度出发, 具有后辉光区的 DBD 反应器容积增大, 可置入较多的催化剂, 且活性自由基的相对浓度更高, 并含有更多的 O_3 , 这为后续研究催化剂与 DBD 结合的协同降解效应, 进一步提高降解效果提供了条件.

参考文献:

- [1] LEE B Y. Continuous treatment of gas-phase trichloroethylene by burkholderia cepacia G4 in a two-stage continuous stirred tank reactor/trickling biofilter system [J]. Journal of Bioscience and Bioengineering, 2003, 96(6): 572-574.
- [2] RIVAS B D, LOPEZ-FONSECA R, GONZALEZ-VELASCO J R, et al. Adsorption and oxidation of trichloroethylene on Ce/Zr mixed oxides; in situ FTIR and flow studies [J]. Catalysis Communications, 2008 (9): 2018-2021.
- [3] LIU Peng, LONG Chao, LI Qifen, et al. Adsorption of trichloroethylene and benzene vapors onto hyper-crosslinked polymeric resin [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 166(1): 46-51.
- [4] KUNZ S, SCHWEINBERGER F F, KWON G, et al. Adsorption studies of trichloroethylene (TCE) on MgO(100)/Mo(100) [J]. Surface Science, 2010, 604 (23/24): 2184-2189.
- [5] LEE E Y, YE B D, PARK S. Development and operation of a trickling biofilter system for continuous treatment of gas-phase trichloroethylene [J]. Biotechnology Letters, 2003, 25(20): 1757-1761.
- [6] SUGIARTO A T, TAKAYUKI O, MASAYUKI S. Advanced oxidation processes using pulsed streamer corona discharge in water [J]. Thin Solid Films, 2002, 407(1/2): 174-178.
- [7] HUANG Haibao, YE Daiqi, LEUNG D Y C. Abatement of toluene in the plasma-driven catalysis; mechanism and reaction kinetics [J]. IEEE Transactions on Plasma Science, 2011, 39(1): 576-581.
- [8] HOLZER F, ROLAND U, KOPINKE F D. Combination of non-thermal plasma and heterogeneous catalysis for oxidation of volatile organic compounds [J]. Applied Catalysis; B Environmental, 2002, 38(3): 163-181.
- [9] 肖重发, 徐勇, 王文春. 氮气大气压介质阻挡放电发射光谱诊断 [J]. 大连理工大学学报, 2004, 44(5): 625-629.
- XIAO Chongfa, XU Yong, WANG Wenchun. Diagnosis of optical emission spectrometry of atmospheric dielectric barrier discharges in N₂ [J]. Journal of Dalian University of Technology, 2004, 44(5): 625-629.
- [10] VANDENBROUCKE A M, MORENT R, DE G N, et al. Decomposition of trichloroethylene with plasma-catalysis; a review [J]. Journal of Advanced Oxidation Technologies, 2011, 14(1): 165-173.
- [11] MAGUREANU M, MANDACHE N B, PARVULESCU V I, et al. Improved performance of non-thermal plasma reactor during decomposition of trichloroethylene; optimization of the reactor geometry and introduction of catalytic electrode [J]. Applied Catalysis; B Environmental, 2007, 74(3/4): 270-277.
- [12] SUBRAHMANYAM C H, MAGUREANU M, LAUB D, et al. Non thermal plasma abatement of trichloroethylene enhanced by photocatalysis [J]. Journal of Physical Chemistry; C, 2007, 111(11): 4315-4318.
- [13] OGATA A, SAITO K, KIM H H, et al. Performance of an ozone decomposition catalyst in hybrid plasma reactors for volatile organic compound removal [J]. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2010, 30 (1): 33-42.
- [14] GOLDMAN A, AMOUROUX J. Plasma chemistry [M]. New York, USA: Plenum, 1983: 293-346.
- [15] 黄立维, 陈金媛, 松田仁树. 线-筒式脉冲电晕反应器降解三氯乙烯废气研究 [J]. 高校化学工程学报, 2007, 21(4): 689-694.
- HUANG Liwei, CHEN Jinyuan, MATSUDA S. Decomposition of trichloroethylene by using a wire-in-tube pulsed corona reactor [J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2007, 21(4): 689-694.
- [16] HUANG Liwei, TAKAFUMI F, ZHANG Xuemei, et al. Influences of H₂ and O₂ and in situ Ca(OH)₂ absorption on non thermal plasma decomposition of trichloroethylene in N₂ [J]. Chemical Engineering Journal, 2006, 124(1/2/3): 81-87.
- [17] HAN S B, ODA T. Decomposition mechanism of trichloroethylene based on by-product distribution in the hybrid barrier discharge plasma process [J]. Plasma Sources Science & Technology, 2007, 16(2): 413-421.
- [18] 刘宏民. 实用有机光谱分析 [M]. 郑州: 郑州大学出版社, 2008: 60-98.
- [19] 晏乃强, 杨虹, 吴祖成, 等. 放电等离子体降解三氯乙烯 [J]. 环境科学, 2001, 22(3): 11-14.
- YAN Naiqiang, YANG Hong, WU Zucheng, et al. Degradation of trichloroethylene by discharge plasma process [J]. Environmental Science, 2001, 22(3): 11-14.

(编辑 苗凌)