

放电等离子体降解三氯乙烯

晏乃强¹, 杨虹¹, 吴祖成², 谭天恩², 李道棠¹ (1. 上海交通大学生态与环境工程系, 上海 200240; 2. 浙江大学环境科学与工程系, 杭州 310027)

摘要:采用 2 种放电方式和 2 种反应器对三氯乙烯进行降解, 脉冲放电和交流放电均对三氯乙烯有较好的降解效果, 且电压越高降解率越大. 对脉冲放电, 当气体停留时间为 15s, 三氯乙烯初始浓度 1350 mg/m³, 电压 42kV 时空腔式反应器对三氯乙烯的降解率接近 100%; 对交流放电, 使用 32kV 的电压可使降解率达 98%, 且频率越高降解效果越好. 与脉冲放电相比, 交流放电的功率消耗量大, 能量利用率低, 且填充式反应器的能量利用率也低于空腔式反应器. 对于空腔式反应器, 三氯乙烯降解率达 80% 时所需的脉冲和交流放电能量消耗分别为 4.9 W·h/m³ 和 116 W·h/m³.

关键词:放电等离子体; 三氯乙烯降解; 放电反应器; 能量消耗

中图分类号: X701 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301 (2001) 03-04-0011

Degradation of Trichloroethylene by Discharge Plasma Process

Yan Naiqiang¹, Yang Hong¹, Wu Zucheng², Tan Tianen², Li Daotang¹ (1. Department of Ecology and Environmental Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China; 2. Department of Environmental Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: Two types of discharge and two kinds of discharge reactors was employed to decompose trichloroethylene (TCE) in air. The results showed that both pulsed discharge and AC discharge were efficient to the degradation of TCE. Under the pulsed discharge with peak voltage of 42kV, gas resident time of 15s and TCE initial concentration of 1350 mg/m³, the degradation efficiency of TCE was close to 100% in the hallow reactor and the higher voltage results in a higher degradation efficiency. For the AC discharge, the degradation efficiency of TCE reached 90% with applied voltage of 30kV. Meanwhile, increasing the applied frequency of AC voltage can enhance the degradation of TCE. The energy consumption for TCE degradation by AC discharge was higher than that by pulsed discharge. The energy consumption for TCE degradation efficiency of 80% by pulsed and AC discharge were 4.9 W·h/m³ and 116 W·h/m³, respectively. In addition, the energy consumption in the packed reactor was higher comparing with that in the hallow one.

Key words: discharge plasma; degradation of TCE; discharge reactor; energy consumption

近年来, 利用放电等离子体治理有机废气的方法得到了不断的探索, 已初步表明了其较好的应用前景^[1~5]. 在放电等离子体技术中, 脉冲电压和交流电压作用下的放电是 2 种常被采用的方式, 所用放电反应器种类也较多^[3]. 本文分别研究了在脉冲放电和交流放电作用下, 有机物在不同类型反应器中的降解行为. 鉴于三氯乙烯 (TCE) 是一种常见的易挥发性有害有机物, 在大气中的含量被严格控制, 因此本文选择 TCE 为降解对象.

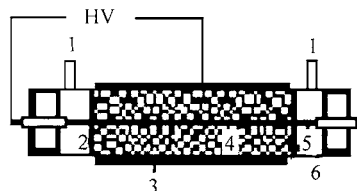
1 实验方法

实验分别使用脉冲和交流高压电源, 现场

连续配制所需的含 TCE 气体 (与空气混合). 交流电源输出的电压 (幅值) 为 0kV ~ 36kV, 频率为 10Hz ~ 1000Hz, 可提供正弦波、方波和锯齿波 3 种波形. 脉冲电源可提供的电参数^[4,5]: 脉冲电压 (峰值) 0kV ~ 50kV, 脉冲上升时间 < 200ns, 脉冲宽度 < 10μs 以及脉冲重复频率 75pps (pulses per second). 分别使用空腔式和填充式线-筒式放电反应器. 空腔式反应器的外筒为陶瓷管, 其内径为 20mm, 壁厚 3mm, 主要成分为氧化铝, 在陶瓷管的外壁紧缠一层铝箔作为接地极, 高压电极

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (29576261)
作者简介: 晏乃强 (1968 ~), 男, 博士, 讲师.
收稿日期: 2000-08-29

采用 $\phi 0.5\text{ mm}$ 的镍铬合金丝,反应器的有效长度为 500 mm .这类反应器可有效抑制火花放电,使反应器可在较高的电压下工作^[5].填充式反应器的结构如图 1 所示,其外筒为内径 20 mm 、壁厚 1 mm 的玻璃管,在其外壁紧缠一层铝箔作为接地极,高压电极为一直径 0.5 mm 的不锈钢丝;反应器的有效长度为 250 mm ,内部填充直径 $2\sim 3\text{ mm}$ 的活性氧化铝颗粒(比表面积约 $300\text{ m}^2/\text{g}$,原杭州大学催化研究所提供).由于两电极间被陶瓷或玻璃阻隔,这 2 类反应器中所发生的放电可看作介质阻挡放电.



1. 气体进、出口 2. 多孔挡板 3. 铝箔接地极
4. 氧化铝颗粒 5. 高压电极 6. 玻璃管

图 1 填充式反应器结构图

Fig.1 Structure pattern of the packed reactor

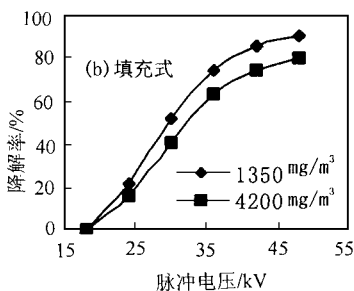
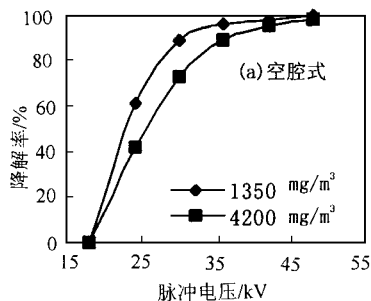


图 2 脉冲电压对三氯乙烯降解率的影响

Fig.2 Effect of the pulsed voltage on degradation of TCE

空腔式反应器中的放电特点与填充式有所不同:前者是依靠电场在两极间的不均匀分布,在高压电极附近的局部高电场使气体产生电离,放电主要由高压电极向接地极附近延伸;而对于填充式反应器,当施加一定的电压时,将在反应器的两极间形成电场,在电场的作用下所填充的氧化铝颗粒(为绝缘体)会被极化,在颗粒间的接触点处产生极化电荷,并形成局部高电场,当电场强度足够大时,将导致颗粒表面附近的气体电离而形成放电等离子体.

利用 102G 型气相色谱仪分析气体中有机物的浓度,氢火焰检测器(FID).用 HP5450A 型数字式示波器对电参数进行测量.

2 实验结果及讨论

2.1 脉冲放电

(1) 脉冲峰值电压的影响 图 2 是脉冲峰值电压的大小对 TCE 降解率的影响,其中气体含 TCE 初始浓度分别约为 1350 mg/m^3 和 4200 mg/m^3 .对于空腔式反应器,气体停留时间为 15 s .可见,电压越高, TCE 的降解率越高. 24 kV 时降解率为 62% ,高于 42 kV 时,气体中的 TCE 几乎完全降解.这表明脉冲电压越高,反应器放电越强烈,所产生的活性粒子浓度越大,与降解有关的等离子体化学反应速率提高.对比可见,同一电压下,有机物的浓度增大,则降解率略有降低,但浓度为 4200 mg/m^3 时,在 36 kV 的电压下降解率仍可达 90% .填充式反应器也有类似规律,当电压为 48 kV 时 2 种浓度的气体降解率分别为 91% 和 78% .

(2) 停留时间 图 3 是气体在空腔式反应器中的停留时间对 TCE 降解率的影响.在相同的脉冲电压下,气体停留时间越长,降解率越高.对于浓度 1350 mg/m^3 的气体,停留时间为 3 s 时降解率可达 80% ,大于 10 s 时几乎可完全降解.

对于填充式反应器,由于气体只能从反应器中填充颗粒的空隙间通过,在相同的气体流量下,气体的实际停留时间要远小于空腔式反应器.但由于氧化铝颗粒对有机物吸附作用,在气体通过填充层时其中的有机物在反应器中的

停留时间延长,这对有机物的充分降解反应有利,在这种情况下仍可得到较高的去除率。

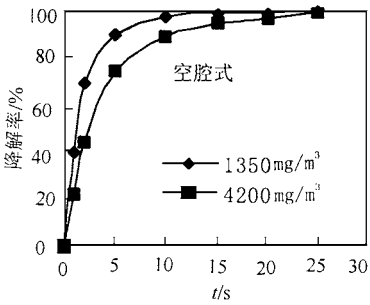


图 3 停留时间对 TCE 降解率的影响

Fig. 3 Effect of the remained time on degradation of TCE

2.2 交流放电

(1) 电压的影响 图 4 是交流电压的大小

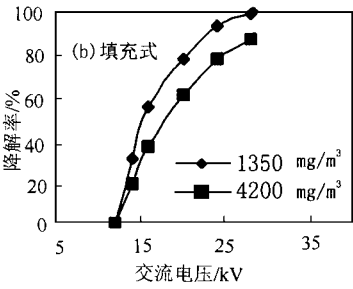
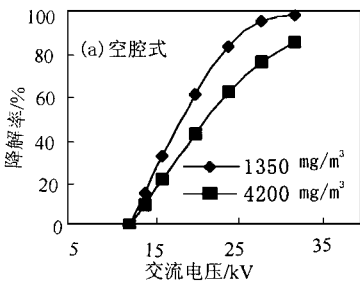


图 4 交流电压对 TCE 降解率的影响

Fig. 4 Effect of AC voltage on degradation of TCE

(2) 放电功率 利用数字示波器和辅助测量电路对输出电压、电流进行测量,由此计算放电功率值。图 5 是交流放电时空腔式和填充式反应器的放电功率与电压的关系。可见,当反应器达到放电电压后,放电功率随电压的提高而上升。对于空腔式反应器,电压大于 24kV 后,放电功率的上升趋势增加;填充式反应器的放电功率与电压间的关系几乎呈线性,但电压大于 16kV 后,上升趋势也有所增加。

对比可见,在相同的电压下,填充式反应器的放电功率要比空腔式反应器高得多:电压为 16kV 时,放电功率分别为 9.7 W 和 1.2 W;24kV 时,分别为 26 W 和 5.9 W。其主要原因为:空腔式反应器放电所形成的放电电流主要是由气体电离产生的电子或离子的迁移引起,因此电流值较低;而填充式反应器的放电电流主要是绝

对 TCE 降解率的影响,电压频率 50 Hz,为正弦波。可见,TCE 降解率随着电压的升高而增大,其趋势也为先快后缓。对于空腔式反应器,当电压为 16kV 时,浓度为 1350 mg/m³ 的气体降解率约为 32%;电压为 32kV 时去除率升至 98% 左右。对比可见,在电压相同时,填充式反应器中对 TCE 的降解率比空腔式反应器略高。

另外,在使用的电压接近时,交流放电对 TCE 的降解率较脉冲放电时高。在电压 32kV 时,交流和脉冲放电条件下 TCE 在空腔式反应器中的降解率分别为 98% 和 91%。对此可解释为:脉冲放电所使用的脉冲电压宽度较窄(<10μs),每次放电的持续时间较短;而交流电压的波形宽、放电时间长,有利于降解反应的充分进行。

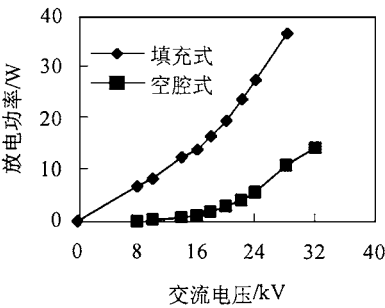


图 5 放电功率与交流电压间的关系

Fig. 5 Relationship between discharge efficiency and AC voltage

缘体在交变电场作用下的反复极化所形成的振荡电流,该值要比单纯气体放电电流大得多,因此所对应的放电功率较高,且这部分能量大多转化为热能。在 28kV 时,气体经填充式和空腔式反应器后的温升分别约为 21℃ 和 5℃。

另对脉冲电源供能时反应器的放电功率测量可知,对于空腔式反应器,在电压峰值为42kV时的放电功率只有1W左右^[4,5]。可见,在相近条件下交流放电所消耗的放电功率比脉冲电晕大。这可解释为交流电压的波形宽度大,每次放电所持续的时间长,放电空间内除电子迁移外,质量大的离子也发生迁移,额外消耗一定电能。也就是交流电晕的放电功率有较大一部分消耗在离子迁移上。而脉冲电晕正好克服了这一缺点,减少了不必要的功率消耗,放电所消耗的能量大部分用于对电子的加速上^[2]。

(3) 频率的影响 图6所示的是其它操作条件相同,但频率不同时,甲苯去除率的变化趋势。可见,随着频率的增加,甲苯去除率先是随之较快地升高,随后变缓。在16kV的电压下,频率20Hz时的甲苯去除率仅为9%左右,而1000Hz时可达62%。其主要原因是:频率增大,电源向反应器内提供的能量增大,增强了有机物降解的等离子体化学反应过程。因此,适当提高频率可降低所需的电压幅值。实验也发现,在相同操作电压下,频率越高,气体在反应器中的温升越明显,如16kV的电压下,频率50Hz时的温升约为2℃,而1000Hz时则在8℃以上。

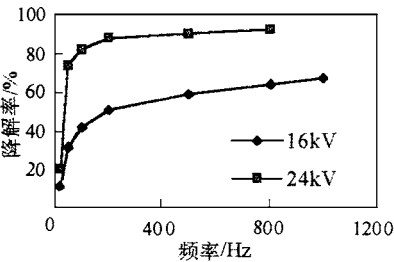


图6 TCE降解率与频率间的关系

Fig.6 Relationship between the degradation efficiency and frequency of TCE

2.3 降解产物和能量利用率

对处理后的气体进行分析表明,降解后的TCE主要转化为CO、CO₂、HCl和H₂O等。但是,当使用的电压较低时,部分TCE分子不能深度降解,产生微量的光气、三氯甲烷及三氯乙醛等有害副产物^[6],必要时气体可再经碱液吸收后排放。

根据反应器的放电功率和气体处理量的大

小,对TCE降解的能量消耗进行比较,表1所示的是不同条件下,使TCE的降解率达80%时所消耗的能量。可见,脉冲放电下能耗较低,对于空腔式反应器,功率消耗不到交流放电功耗的10%;在放电方式相同时,填充式反应器的功率消耗也较空腔式反应器高。

表1 不同条件下TCE降解的能量消耗¹⁾

Table 1 The energy consumption of TCE degradation at different conditions			
放电方式	反应器类型	电压/kV	能量消耗 / W·h·m ⁻³
脉 冲	空腔式	42	4.9
脉 冲	填充式	42	8.3
交 流	空腔式	28	116
交 流	填充式	28	208

1) TCE 浓度 1350 mg/ m³

3 结 论

(1) 脉冲放电可有效降解气体中的TCE,电压越高降解效果越好,对于空腔式反应器,脉冲电压为30kV时降解率可达90%,高于42kV时几乎可完全降解;气体浓度升高,降解率降低。

(2) 交流放电对TCE的降解效果也十分明显,电压为32kV时降解率达98%;使用的电压频率越高降解率也越高。

(3) 反应器的放电功率随电压的升高而增大,对空腔式反应器,交流电压为24kV时的放电功率约为5.9W;与脉冲放电相比,交流放电的功率消耗量大、能量利用率低;填充式反应器的放电功率远高于空腔式反应器,交流电压为30kV时功率可达26W。对于空腔式反应器,TCE降解率达80%时所需的脉冲和交流放电能量消耗分别为4.9W·h/ m³和116W·h/ m³。

参考文献:

1 Yamamoto T, Ramanathan K, Lawless P et al. Control of volatile organic compounds by an acenergized ferroelectric pellet reactor and a pulse corona reactor. IEEE Transaction on Industry Application, 1992, 28(3): 528 ~ 534.

2 Masuda S, Hosokawa S, Tu X et al. Novel cold plasma technology for pollution control. The 2nd International Conference on Applied Electrostatics. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 1993. 1 ~ 24.

3 Chang J, Lawless P, Yamamoto T. Corona Discharge Processes. IEEE Transaction on Plasma Science, 1991, 19(6): 1152 ~ 1165.

4 黄立维, 谭天恩. 脉冲电晕法治理甲苯废气的实验研究. 中国环境科学, 1997, 17(5): 449 ~ 453.

5 晏乃强, 吴祖成, 施耀等. 电晕-催化技术治理甲苯废气的实验研究. 环境科学, 1999, 20(1): 11 ~ 14.

6 Oda T, Takahashi T, Tada K. Decomposition of Trichloroethylene by non-plasma. IEEE IAS Annual Meeting, 1997, 2019 ~ 2026.