



文章栏目：大气污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202110128 中图分类号 X511 文献标识码 A

王鹏勇, 党小庆, 李世杰, 等. DBD 反应器电极结构对放电特征及甲苯降解效果的影响[J]. 环境工程学报, 2022, 16(7): 2229-2240.  
[WANG Pengyong, DANG Xiaoqing, LI Shijie, et al. Influence of electrode structure of DBD reactor on the discharge characteristics and degradation performance of toluene[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2022, 16(7): 2229-2240.]

## DBD 反应器电极结构对放电特征及甲苯降解效果的影响

王鹏勇, 党小庆<sup>✉</sup>, 李世杰, 于欣, 王琪, 孟祥康

西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 陕西省环境工程重点实验室, 西安 710055

**摘要** 为研究 DBD 反应器电极结构对放电特征和甲苯降解效果的影响, 设计了具有 3 种不同结构高压电极(棒、螺纹棒、线圈)和接地电极(铜网、铜带、铜丝)的反应器。通过放电图像、发射光谱、电压-电流波形、李萨如图、放电功率和放电间隙气体温度分析了不同电极结构反应器的放电特性; 以甲苯去除率、矿化率、能量效率为评价指标, 考察了电极结构对甲苯降解效果的影响。结果表明: 3 种不同结构高压电极反应器的放电强度顺序为线圈>棒>螺纹棒; 当甲苯质量浓度为  $678 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 、电压为 12~20 kV、且以线圈为高压电极时, 反应器的放电功率、放电间隙气体温度低, 分别为 0.4~10.3 W、28~64 °C, 而对甲苯的去除率、矿化率、能量效率均最高, 分别为 77.71%~100%、21.03%~35.96%、4.96~8.81 g·kWh<sup>-1</sup>; 3 种不同结构接地电极反应器中以铜带为接地电极时放电强度最强, 对甲苯的去除率、矿化率和能量效率最高, 分别为 25.3%~100%、3.41%~35.96%、4.96~23.17 g·kWh<sup>-1</sup>。本研究可为 DBD 反应器在降解甲苯应用中的结构优化和材料选择提供参考。

**关键词** 介质阻挡放电; 电极结构; 放电特征; 能量效率; 温度; 矿化率

挥发性有机化合物 (volatile organic compounds, VOCs) 成分复杂多样<sup>[1]</sup>。在 VOCs 处理技术中, 介质阻挡放电 (dielectric barrier discharge, DBD) 因具有效率高、适用范围广、能耗低等优点而备受关注<sup>[2-6]</sup>。然而, 在 DBD 的应用中尚存在能量效率低、副产物多等局限性<sup>[7-8]</sup>。由于电极结构的改变会直接影响微放电的形成、放电的均匀性和稳定性<sup>[6]</sup>, 因此可通过优化反应器的高压和接地电极结构来提高能量效率和 VOCs 的去除率。JIANG 等<sup>[9]</sup>比较了以不同形状(线圈、螺纹棒、棒状)不锈钢材质电极为高压电极的 DBD 反应器对甲苯的降解性能发现, 当电压为 25 kV 时, 线圈电极的放电功率和能量效率最大。王洪昌<sup>[10]</sup>在 18.8 kV 电压下, 采用不锈钢棒和不锈钢螺纹棒为高压电极对四氯乙烯和间二甲苯进行降解, 发现不锈钢棒电极的放电功率, 以及对 2 种污染物的去除率均高于不锈钢螺纹棒。SIVACHANDIRAN 等<sup>[11]</sup>以铜丝、铝带和电介质外表面镀银作为接地电极对氯苯进行降解, 发现电介质外表面镀银为接地电极时, 反应器的电容最大, 储存的电荷最多, 且在较低比输入能量下对氯苯降解效率和 CO<sub>2</sub> 的选择性最高。然而, 以上研究只关注了电极结构对反应器的放电功率、能量效率和污染物去除效率的影响, 并没有对电极结构与反应器放电特性的关系进行深入分析。

收稿日期: 2021-10-26; 录用日期: 2022-03-22

基金项目: 国家重点研发计划项目子课题 (2017YFC0212204); 陕西省重点研发计划项目 (2018ZDCXL-SF-02-04)

第一作者: 王鹏勇 (1994—), 男, 硕士研究生, 1106917167@qq.com; 通信作者: 党小庆 (1964—), 男, 博士, 教授, dangxq@163.com

本研究分别以不锈钢棒、不锈钢螺纹棒、不锈钢线圈作为高压电极，以铜带、铜网、铜丝作为接地电极，在 DBD 反应器中降解甲苯。通过放电图像、光谱、电压-电流波形、李萨如图、放电功率和放电间隙气体温度表征来分析不同电极结构反应器的放电特性，以甲苯去除率、矿化率、能量效率来评价不同反应器对甲苯的降解效果，并通过色谱-质谱联用仪 (GC-MS) 来分析有机中间产物，以期阐明电极结构对甲苯降解过程的影响，为 DBD 反应器的设计优化及材料选择提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验流程

实验在常温常压条件下进行，装置 (图 1) 主要分 4 个部分：甲苯的配气系统、DBD 反应器、高压交流供电系统、检测系统。

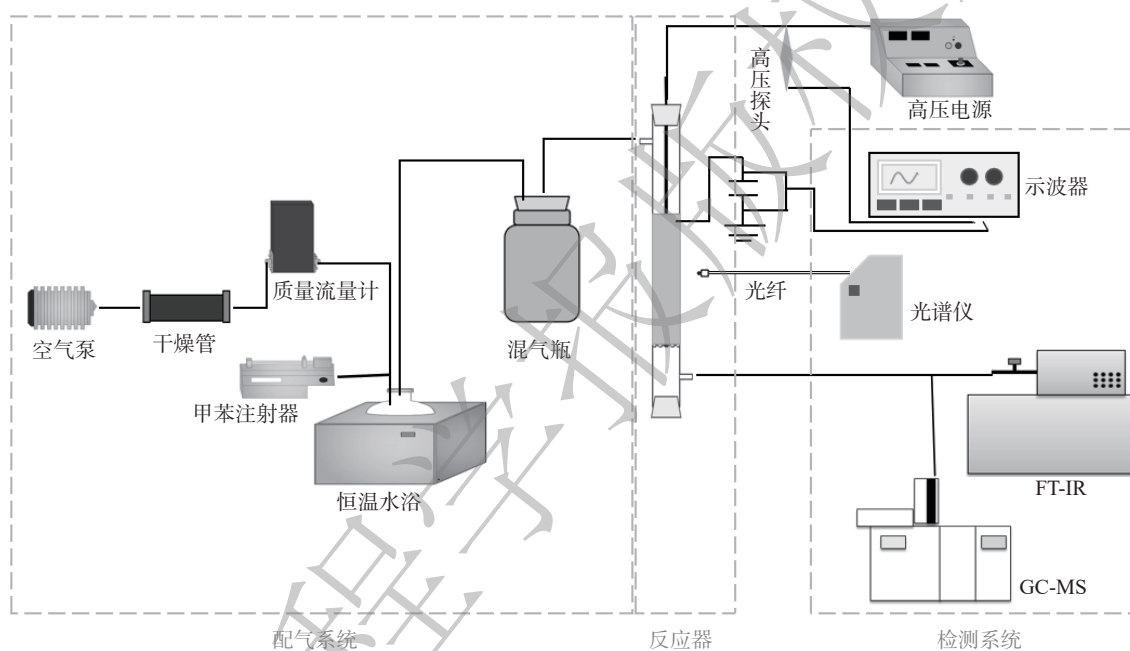


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup

实验流程：使用注射泵 (LSP02-D) 将液态甲苯注入置于恒温水浴锅 (85 °C) 中的玻璃瓶内；将干燥除杂后的空气以  $1 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$  的速率通入该玻璃瓶内使其带出含甲苯的混合气体，并将混合气体通入缓冲瓶以使其保持浓度稳定；最后将混合气体导入 DBD 反应器。反应条件及过程的控制：进入反应器的甲苯质量浓度为  $678 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ，通过注射泵的推进速度和质量流量计 (CS200D, 北京七星华创电子股份有限公司) 来共同控制；使用容积为 1 L 的气体采样袋在出气口采集混合气体进行检测；通过调节高压电源 (50 Hz, GJTK-0.01/30K, 上海南罡电除尘器有限公司) 控制实验所需电压，电压电流信号通过示波器 (DPO3054, Tektronix) 和电压电流探头 (P6015A, Tektronix) 采集。分析方法：使用傅里叶变换红外光谱仪 (Nicolet Antaris IGS Thermo Scientific Company) 分析降解后尾气中甲苯、一氧化碳和二氧化碳的质量浓度；发射光谱通过光谱仪 (Maya2000Pro, OceanInsight) 检测，光谱仪带宽 203~1099 nm，入射狭缝  $5 \mu\text{m}$ ；反应过程中的有机中间产物通过 GC-MS (GCMS-QP2010Ultra, Japan) 检测。

### 1.2 反应器结构

本实验设计了 5 种不同结构高压电极的反应器 (见图 2)。DBD 反应器采用同轴线管式，由玻璃

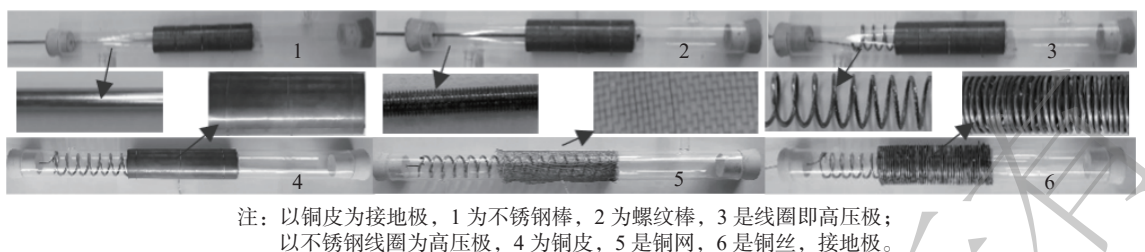


图2 各反应器的实物图

Fig. 2 Physical graphics of reactors

介质(内径 22 mm、壁厚 1.5 mm、长 300 mm)、高压电极和接地电极 3 部分组成。接地电极均为铜带(长 100 mm、宽 95 mm、厚 0.05 mm)。高压电极分别为不锈钢棒(直径 3 mm、长 250 mm)、不锈钢螺纹棒(直径 3 mm、螺距 0.5 mm、长 250 mm)、不锈钢线圈(外径 20 mm、线径 2 mm、长 170 mm)。图 2(c)~(e) 为不同结构接地电极的反应器实物图, 高压电极均为不锈钢线圈, 接地电极分别为铜带、铜网(网目尺寸 16 目、长 100 mm、宽 95 mm)、铜丝(直径 1 mm、长 4 000 mm, 以紧密缠绕的方式包裹在反应器的外表面上)。每个反应器的高压电极和接地电极构成的放电区域位置相同, 放电区域长度均为 100 mm。

### 1.3 评价指标

甲苯的去除率、矿化率、输入功率和能量效率计算见式(1)~(4)。

$$\eta = \frac{C_{\text{in}}^{\text{C}_7\text{H}_8} - C_{\text{out}}^{\text{C}_7\text{H}_8}}{C_{\text{in}}^{\text{C}_7\text{H}_8}} \times 100\% \quad (1)$$

$$M_{\text{R}} = \frac{C_{\text{in}}^{\text{CO}_x} - C_{\text{out}}^{\text{CO}_x}}{C_{\text{in}}^{\text{C}_7\text{H}_8} \times 7} \times 100\% \quad (2)$$

$$P = f \times A \times C \quad (3)$$

$$E_{\text{y}} = \frac{C_{\text{in}}^{\text{C}_7\text{H}_8} \times Q \times \eta \times M_{\text{C}_7\text{H}_8}}{P \times V_{\text{m}} \times 60} \times 3.6 \times 10^6 \quad (4)$$

式中:  $\eta$  为甲苯去除率;  $C_{\text{in}}^{\text{C}_7\text{H}_8}$ 、 $C_{\text{out}}^{\text{C}_7\text{H}_8}$  为甲苯进、出口质量浓度,  $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ;  $M_{\text{R}}$  为矿化率;  $C_{\text{in}}^{\text{CO}_x}$ 、 $C_{\text{out}}^{\text{CO}_x}$  为  $\text{CO}_x$  进、出口浓度,  $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ;  $P$  为输入功率, W;  $f$  为频率, 取值为 50 Hz;  $A$  为示波器所测李萨如图面积;  $C$  为电容, 取值  $0.47 \mu\text{F}$ ;  $E_{\text{y}}$  为反应器的能量效率,  $\text{g} \cdot \text{kWh}^{-1}$ ;  $M_{\text{C}_7\text{H}_8}$  为甲苯摩尔质量, 为  $92 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $Q$  为气体甲苯气体流量, 取值为  $1 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ ;  $V_{\text{m}}$  为气体摩尔体积,  $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

## 2 结果和讨论

### 2.1 降解过程的放电特征

#### 2.1.1 不同反应器的放电图像

在 12~20 kV 电压下, 不同结构高压电极反应器的放电图像如图 3(a) 所示。高压电极为棒和螺纹棒时, 放电区间呈现淡紫色, 高压极周围的颜色更加明亮。这说明放电是围绕高压电极产生的, 且靠近电极位置的放电更强<sup>[12]</sup>。随着电压升高, 颜色逐渐变亮, 发光区域面积增加。这是由于电压升高, 产生了更多的丝状放电<sup>[13]</sup>。而棒电极比螺纹棒电极发光的颜色更加明亮, 且光线从电极向周围扩散的更加均匀。这是因为棒电极表面光滑, 放电更加均匀, 而螺纹棒电极放电时电场主要集中在螺纹边缘处, 就导致了放电不均匀<sup>[10,14]</sup>。线圈为高压电极时, 在 12 kV 电压下, 放电主要集中在线圈和电介质内壁之间狭小的间隙。这是由于线圈电极为螺环结构, 相比棒和螺纹棒放电间隙小, 起始电压低, 大量放电细丝集中在高压极与电介质间<sup>[15]</sup>。线圈电极内部呈黑色, 这

说明在此区域内没有明显的放电现象发生,然而放电过程中线圈电极与电介质间产生的大量活性物种会扩散至反应器中间区域,以促进甲苯的降解。

图3(b)为不同结构接地电极在外加电压从6 kV升至20 kV时的放电图像。电压在6 kV时,反应器中放电区域呈现紫色,随着电压升高颜色更加明亮。铜丝接地电极反应器的电压为6~14 kV,当外加电压高于14 kV时,反应器内放电剧烈并伴随明显的电火花,因此,电压最高升至14 kV。

### 2.1.2 不同电极的发射光谱

通过对放电光谱的测定来分析放电产生的活性粒子。不同结构电极反应器的光谱图如图4所示。谱线主要集中在波长300~400 nm,且光谱峰位置基本相同。从发射光谱线可看出,发射光谱中的谱线为氮分子第二正带系。这是由于空气中氮气占比大,且氮分子的第二正带系比氮分子其他带系稳定,其他粒子光谱强度较弱而未被检测到<sup>[16]</sup>。同时,光谱强度与放电产生的活性粒子浓度、放电强度呈线性相关<sup>[14,17]</sup>。

图4(a)为不同结构高压电极在20 kV电压下的发射光谱图。结果表明,线圈高压电极光谱的强度最高,螺纹棒电极光谱峰强度最小,因此在相同外加电压下,线圈电极放电强度比棒和螺纹棒电极高,这和放电图像观察到的结果一致。图4(b)为不同结构接地电极在14 kV电压下的发射光谱图,铜带电极的光谱强度高于铜网、铜丝电极。又由于铜网和铜丝电极自身存在较多孔隙,实际的放电区域面积比铜带为接地电极时小,这将导致反应器放电强度小,产生的光谱强度小。

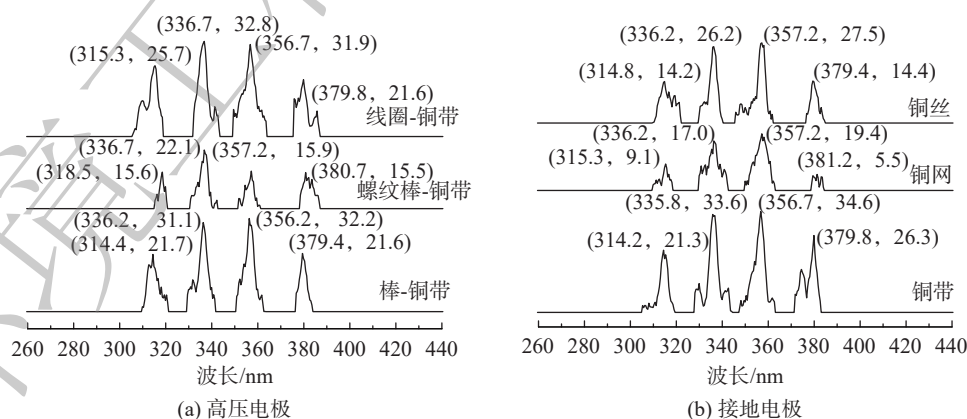
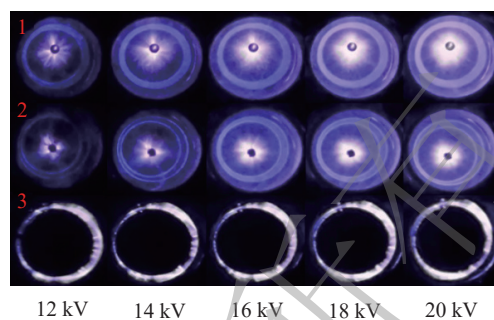


图4 不同电极发射光谱图

Fig. 4 Emission spectra of different electrodes

### 2.1.3 电压电流波形的变化

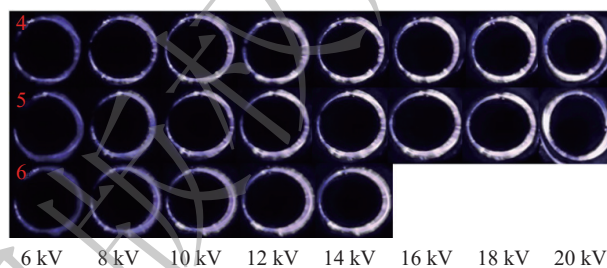
不同高压电极的反应器在14 kV时的电压-电流波形图如图5(a)~(c)所示。在正负周期变换时,出现了大量梳状细丝,这表明其放电方式为丝状放电<sup>[18]</sup>。当高压电极为线圈时,每个放电周期内



(a) 不同高压电极反应器放电图像

注:以铜皮为接地极,

1为不锈钢棒,2为螺纹棒,3是线圈即高压极。



(b) 不同接地电极反应器放电图像

注:以不锈钢线圈为高压极,

4为铜皮,5是铜网,6是铜丝,接地极。

图3 不同电压下各反应器放电图

Fig. 3 Discharge images of reactors at different voltage

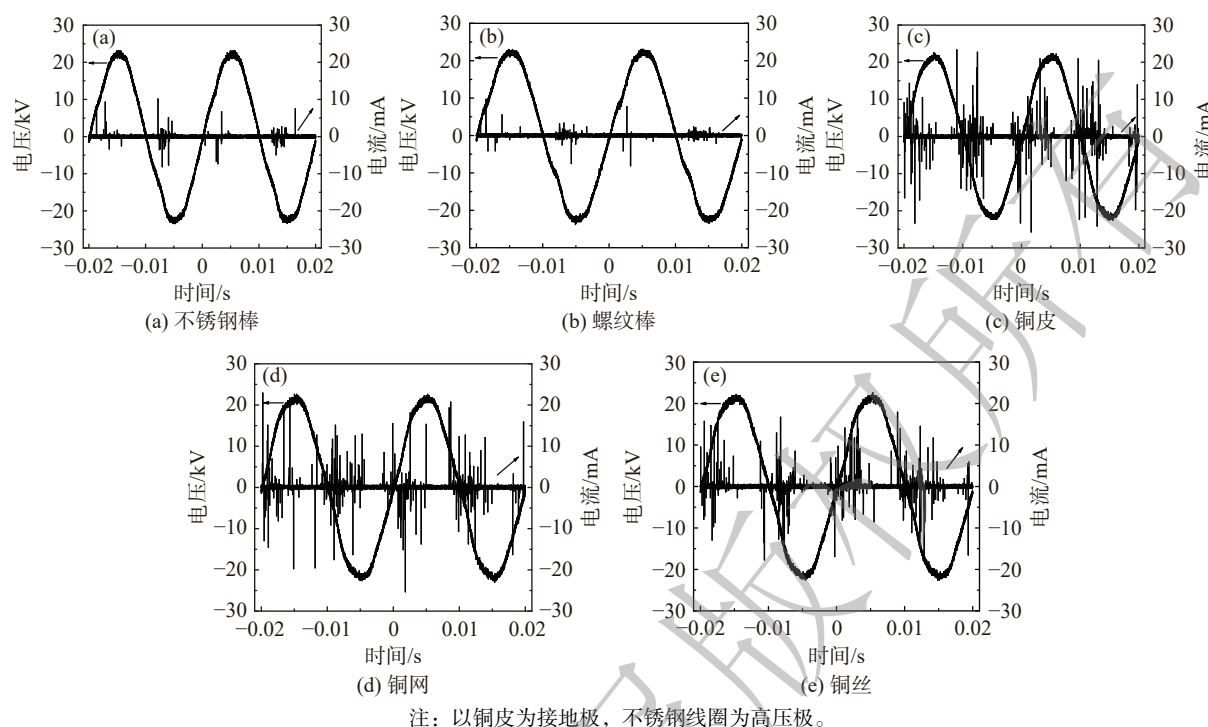


图5 不同反应器电压-电流波形图

Fig. 5 Voltage-current waveforms of different reactors

电流的脉冲数量明显多于棒和螺纹棒, 且脉冲幅值更高。线圈为高压电极时, 放电间隙小, 放电过程中产生的电荷积累在反应器管壁, 起始电压降低, 导致电流峰提前出现, 并形成更多放电细丝, 反映了在相同电压下微放电数量更多<sup>[13,19-20]</sup>。随着微放电增多, 放电间隙气体的电离程度提高, 反应器内的活性物种增加, 进一步增强了等离子体化学反应, 以促进甲苯的降解<sup>[21]</sup>。而螺纹棒为高压电极时, 放电主要集中在螺纹边缘处, 放电强度和均匀性比棒状电极差<sup>[10]</sup>。

图5(c)~(e)为3种不同接地电极反应器在14 kV时的电压-电流波形图。接地电极分别为铜带、铜网和铜丝时, 铜带为接地电极的反应系统产生电流脉冲细丝的频率、峰值、分布密度比铜网和铜丝反应器高。这说明铜带为接地电极时反应器的放电强度较强。

#### 2.1.4 电压对传输电荷数及放电功率的影响

图6(a)~(b)为反映不同结构电极反应器电压与传输电荷量关系的李萨如图, 其中线AD和BC为放电阶段, 线AB和CD为放电截止阶段, 放电阶段越长, 表明传输的电荷量越多<sup>[22]</sup>。图6(a)为不同结构高压电极反应器的李萨如图, 这表明线圈电极反应器的起始电压低于棒和螺纹棒电极反应器, 而最大电荷转移量高于棒电极和螺纹棒电极反应器。这是由于当高压电极为线圈时, 放电方式为沿面放电, 放电间隙小于棒和螺纹棒高压电极反应器<sup>[23]</sup>。此外, 在高压电极为线圈时, 反应器的放电阶段时间最长, 产生电流强度高, 电荷传输量多, 产生了更多的高能电子和活性物质, 从而有利于对甲苯的降解<sup>[24]</sup>。

图6(b)表明, 不同结构接地电极反应器的李萨如图较为相似。而接地电极分别为铜网、铜丝、铜带时, 反应器的起始电压逐渐降低(表1)。产生这种差异是由于铜网和铜丝电极与电介质间的空隙较大, 放电过程中聚集在反应器内壁的电荷量比铜带少, 起始电压较高<sup>[23,25]</sup>。且接地电极和电介质之间任何微小的缝隙都会导致反应器外的电晕放电<sup>[26]</sup>, 从而导致不必要的能量损耗, 并对反应系统的能量效率产生影响。由于铜带电极与电介质间接触紧密, 形成的有效放电面积大<sup>[14]</sup>; 而铜网和铜丝与电介质间空隙则较大, 且自身存在的空隙较多, 形成的有效放电面积比铜带小。

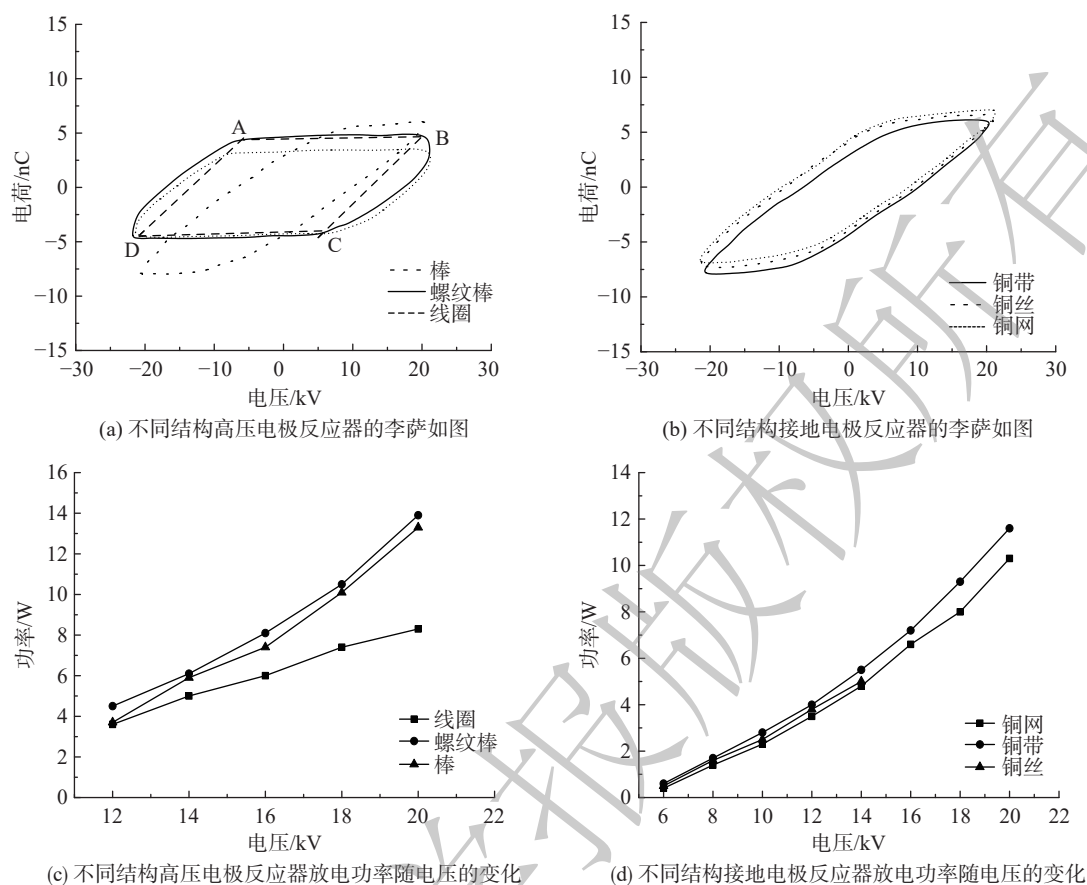


图6 不同反应器李萨如图(14 kV)及放电功率

Fig. 6 Lissajous figures at 14 kV and input power of different reactors

当施加外加电压时,在接地电极和电介质之间的空隙内形成电晕放电,从而造成额外的能量损失<sup>[11]</sup>。KIM等<sup>[25]</sup>指出铜网为接地电极时反应器浪费了20%~40%的能量。

图6(c)为不同结构高压电极反应器的放电功率随电压变化的曲线。在12~20 kV时,分别以线圈、棒和螺纹棒电极为高压电极反应器的放电功率分别为3.6~8.3 W、3.7~13.3 W、4.5~13.9 W。尽管在相同电压下,线圈电极反应器的最大电荷转移量均高于棒和螺纹棒电极反应器,但起始电压较低,因此其放电功率小于棒和螺纹棒电极反应器。

图6(d)为不同结构接地电极反应器的放电功率随电压变化的曲线。当电压从6 kV升至20 kV时,铜带和铜网电极反应器的放电功率分别为0.4~10.3 W、0.6~11.6 W;当铜丝为接地电极、电压从6 kV升至14 kV时,放电功率为0.5~5.0 W。当反应器的接地极为铜网和铜丝时,放电功率比以铜带为接地极时高。这是由于铜网和铜丝电极与电介质之间的空隙产生了放电,导致反应器放电功率增加。

### 2.1.5 放电间隙的气体温度

尽管DBD是在室温下产生等离子体,但放电间隙气体的温度却高于室温。分析这是由于放电过程中部分能量耗散于弹性碰撞,使气体升温<sup>[27]</sup>。图7表明,随着电压的升高,放电间隙气体的

表1 不同反应器的起始电压

Table 1 Initial discharge voltages of different reactors

电极种类	电极结构	起始电压/kV
高压电极	棒-铜带	3.5
	螺纹棒-铜带	3.8
	线圈-铜带	3.1
接地电极	线圈-铜带	3.1
	线圈-铜网	3.4
	线圈-铜丝	3.3

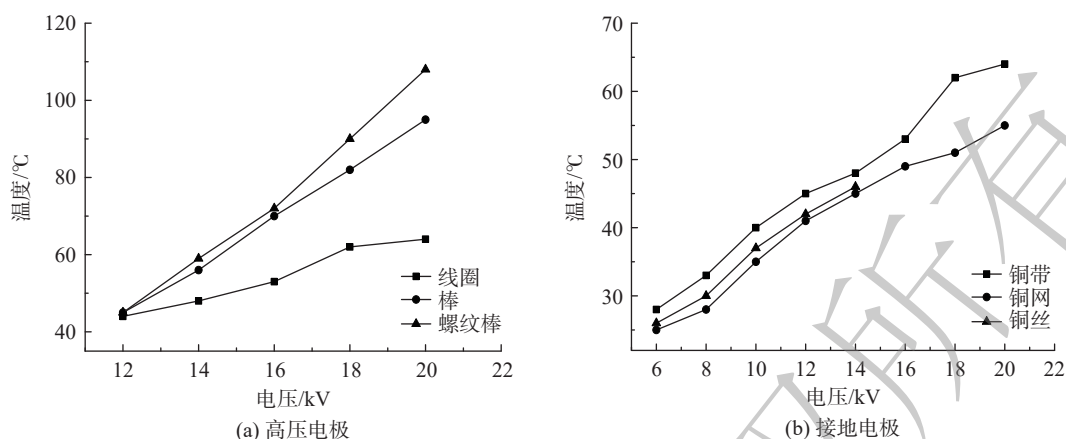


图7 不同反应器气体温度随电压变化曲线

Fig. 7 Variation curves of gas temperature with voltage in different reactors

温度升高。由于随着电压升高产生的高能电子增多,与气体分子发生弹性碰撞的几率增加,导致气体温度升高<sup>[28]</sup>。图7(a)为不同高压电极反应器气体温度随电压变化的曲线图。当电压为12~20 kV时,棒、螺纹棒和线圈高压电极反应器的气体温度分别为45~95 °C、45~108 °C、44~64 °C。线圈电极的放电间隙气体温度最低,这说明放电产生的高能电子主要与气体分子发生了非弹性碰撞,从而产生了更多活性粒子,有利于甲苯的降解<sup>[23]</sup>。图7(b)展示不同接地电极反应器放电间隙气体温度随电压的变化。当电压从6 kV升至20 kV、以铜带和铜网为接地电极时,反应器放电间隙气体温度分别为28~64 °C、25~55 °C;当电压从6 kV升至14 kV时,以铜丝为接地电极的反应器放电间隙气体温度为26~46 °C。铜带为接地电极时放电间隙气体温度较高,产生这种现象的原因为铜带与电介质接触更加紧密,放电产生的高能电子多,与空气分子发生弹性碰撞的机会较多,产生更多热量。而铜网和铜丝为接地电极时,由于存在较多孔隙使得反应器放电强度小,产生的高能电子较少,故放电间隙气体温度较低。

## 2.2 不同反应器对甲苯的去除效果

图8反映了不同结构电极反应器中甲苯去除率随电压的变化。随着电压的升高,各反应器中甲苯的去除率均升高。电压升高会产生更多的丝状放电,导致更多的高能电子和活性物种生成,增加了与甲苯分子的碰撞几率,从而提高了甲苯去除率<sup>[29]</sup>。图8(a)反映了不同结构高压电极反应器的甲苯去除率随电压的变化。当电压为12~20 kV时,线圈电极、棒电极和螺纹棒电极反应器对甲苯的去除率分别为77.71%~100%、28.48%~97.58%、18.29%~73.17%。与另外2种电极结构反应器相比,线圈电极与电介质紧密贴合在一起,放电强度高且产生的高能电子数与活性粒子(O·、N·、HO·、O<sub>3</sub>)较多,故该反应器对甲苯的去除率最高<sup>[30]</sup>。此外,反应器的高压极为棒电极时对甲苯的去除效率要高于高压极为螺纹棒时的去除效率。这是由于棒电极光滑的表面使得反应器内放电较均匀,而对于螺纹棒电极,放电主要集中在螺纹边缘处,这与王洪昌<sup>[10]</sup>在进行四氯乙烯和间二甲苯的降解实验中得出的结论一致。

图8(b)反映了不同结构接地电极反应器的甲苯去除率随电压的变化。当电压为6~20 kV时,以铜带和铜网为接地电极的反应器对甲苯的去除率分别为25.30%~100%、16.21%~90.83%;电压为6~14 kV时,以铜丝为接地电极的反应器对甲苯去除率为26.19%~76.79%。铜网和铜丝作为接地电极时,由于电介质间的空隙大使得空隙中发生异常电晕;另一方面是由于铜网和铜丝存在较多孔隙,有效放电面积较小,造成反应器内放电强度减弱,且产生具有强氧化性活性粒子相对较少,故对甲苯降解效果比铜带作为接地电极的反应器差。

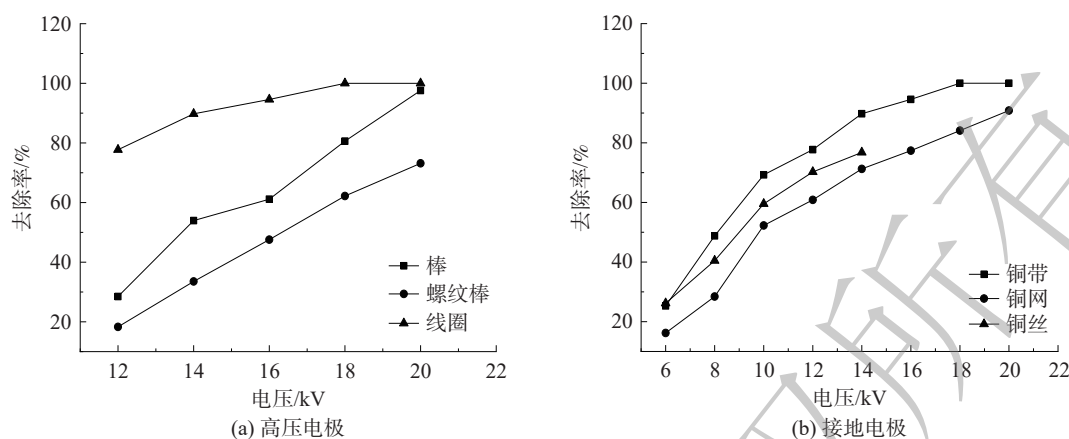


图8 不同反应器甲苯去除率

Fig. 8 Toluene removal rates in different reactors

图9为不同结构电极反应器的矿化率随电压的变化曲线。当电压升高时,更多的活性粒子及高能电子产生并与甲苯分子碰撞,使之分解并降解为 $\text{CO}_x$ ,矿化率随之升高<sup>[28,31]</sup>。以线圈为高压电极、铜带为接地电极的反应器矿化率较高,这是由于反应器内放电强度高,产生的活性粒子多,使更多的甲苯分子最终被降解为 $\text{CO}_x$ 。

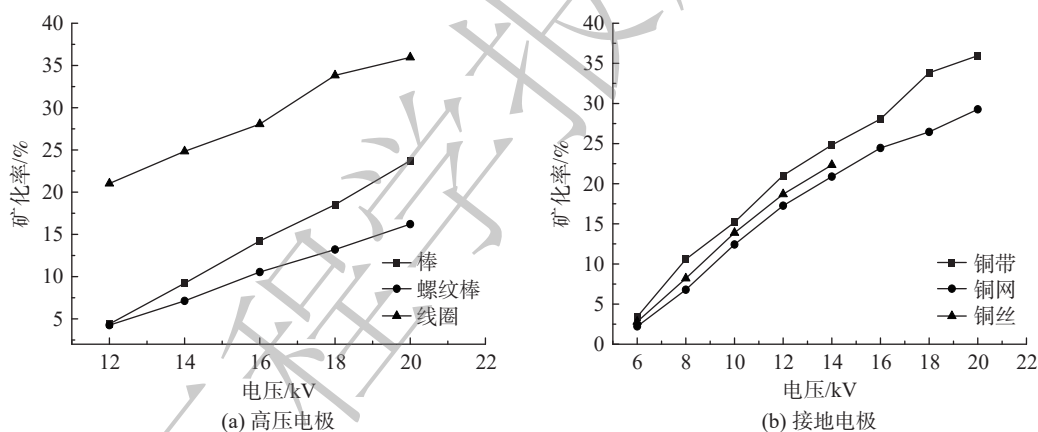


图9 不同反应器矿化率

Fig. 9 Mineralization rates in different reactors

### 2.3 降解过程中的能量效率

图10(a)为不同结构高压电极反应器的能量效率随电压的变化曲线。电压从12 kV升至20 kV时,以线圈为高压极反应器的能量效率从 $8.81 \text{ g}\cdot\text{kWh}^{-1}$ 降至 $4.96 \text{ g}\cdot\text{kWh}^{-1}$ 。电压升高意味着更多能量被用来加热气体而耗散掉,能量效率降低<sup>[28]</sup>。而以棒为高压电极时,反应器能量效率先升后降。当电压从12 kV升至14 kV时,能量效率从 $3.08 \text{ g}\cdot\text{kWh}^{-1}$ 升至 $3.70 \text{ g}\cdot\text{kWh}^{-1}$ 。随后能量效率呈下降趋势,当电压升至20 kV时降低至 $2.96 \text{ g}\cdot\text{kWh}^{-1}$ 。以螺纹棒为高压电极反应器的能量效率随电压变化的趋势与棒电极为高压电极时相同,先从 $1.61 \text{ g}\cdot\text{kWh}^{-1}$ 升至 $2.51 \text{ g}\cdot\text{kWh}^{-1}$ ,最后降至 $2.12 \text{ g}\cdot\text{kWh}^{-1}$ ,这与LI等<sup>[28]</sup>的结果一致。线圈电极反应器的能量效率最高。因此,线圈为高压电极时,产生的微放电数量多且强度高,但放电功率和放电间隙气体温度较低,因而具有较高的能量利用率。

图10(b)为不同结构接地电极反应器能量效率随电压的变化曲线。3种结构接地电极反应器的能量效率均随电压升高而降低。当电压为6~20 kV时,以铜带为接地电极时反应器的能量效率从 $23.17 \text{ g}\cdot\text{kWh}^{-1}$ 降至 $4.96 \text{ g}\cdot\text{kWh}^{-1}$ ,铜网电极反应器的能量效率从 $10.21 \text{ g}\cdot\text{kWh}^{-1}$ 降至 $3.39 \text{ g}\cdot\text{kWh}^{-1}$ ,铜



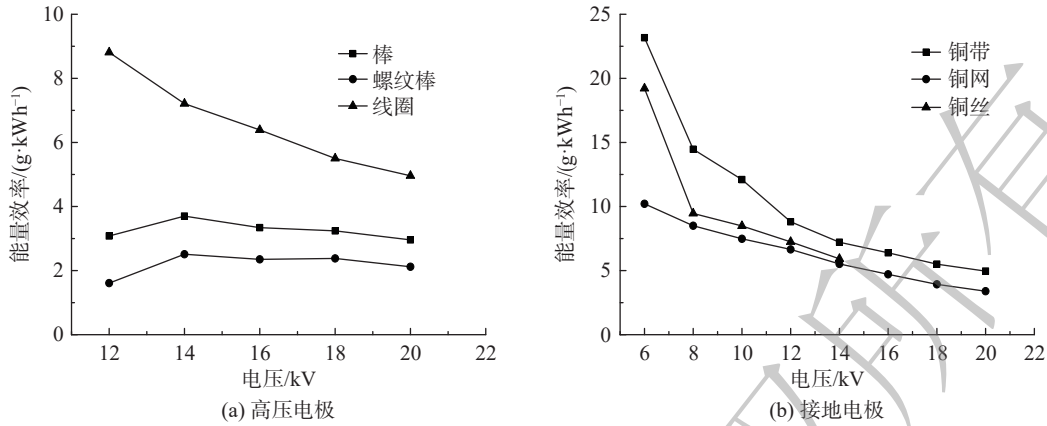


图 10 不同反应器能量效率

Fig. 10 Energy efficiencies in different reactors

丝反应器能量效率在电压为 6~14 kV 时, 从 19.21 g·kWh<sup>-1</sup> 降至 5.92 g·kWh<sup>-1</sup>。产生这种差异的原因有 2 点: 一方面是接地电极自身存在的孔隙不同; 另一方面是接地电极与电介质间的空隙不同, 造成不同程度的能量损失<sup>[7]</sup>。而铜带作为接地电极时与电介质接触更紧密, 减少了电介质管外的额外放电, 使得能量利用效率更高。

2.4 对副产物和降解机理的分析讨论

DBD 反应器降解甲苯过程中不可避免地产生 O<sub>3</sub> 和 N<sub>2</sub>O 等副产物。图 11 为不同结构电极反应

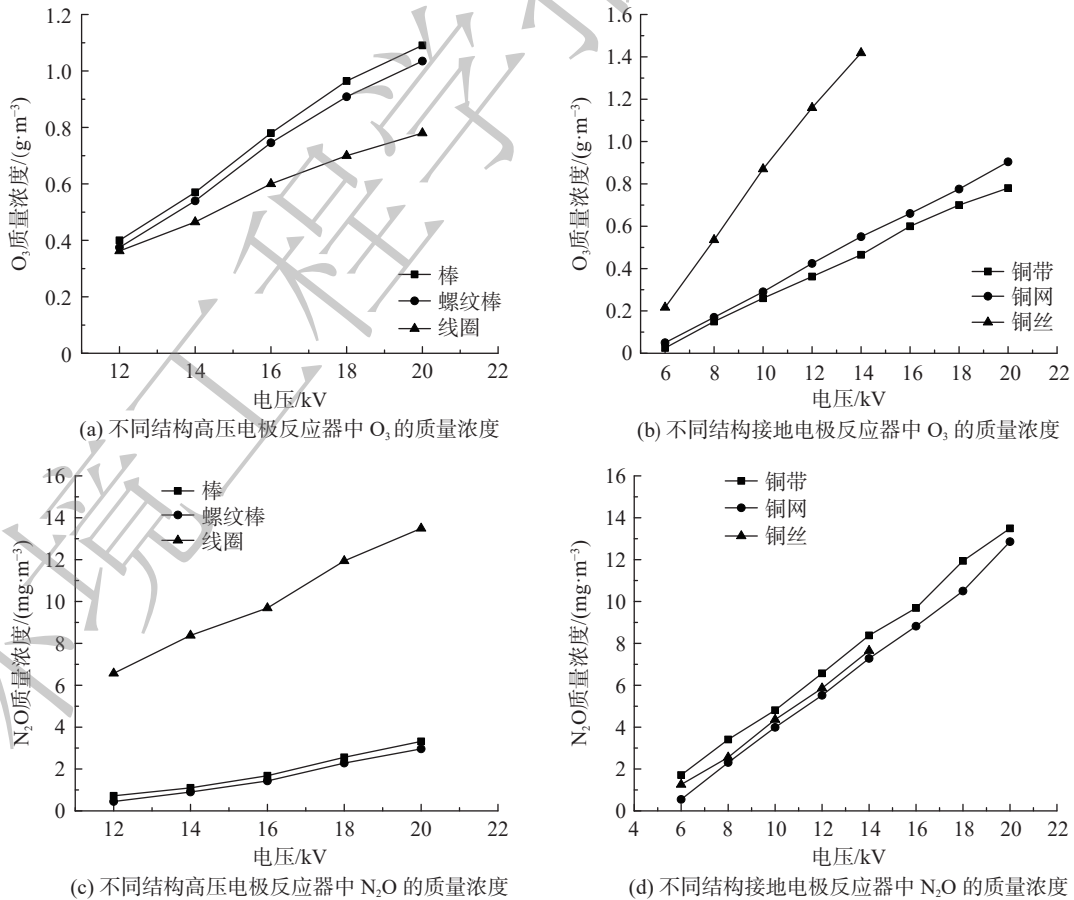


图 11 不同反应器中 O<sub>3</sub> 和 N<sub>2</sub>O 质量浓度随电压的变化

Fig. 11 Variation curves of O<sub>3</sub> and N<sub>2</sub>O concentration with voltage in different reactors

器降解甲苯时  $O_3$  和  $N_2O$  质量浓度随电压的变化曲线。随着电压的升高,各反应器的  $O_3$  和  $N_2O$  质量浓度升高。当甲苯的质量浓度一定时,电压升高产生了更多活性粒子,并与气体中的  $O_2$  和  $N_2$  发生反应,生成  $O_3$ 、 $NO$  和  $NO_2$ ,而  $NO$  和  $NO_2$  与活性粒子反应生成更加稳定的  $N_2O$ <sup>[31-32]</sup>。当高压电极为线圈、接地电极为铜带时,反应器中  $O_3$  质量浓度最低、 $N_2O$  质量浓度最高。需要指明,除  $N_2O$  外,本研究的 FTIR 检测结果中并无其他氮氧化物 ( $NO$  和  $NO_2$ )。这主要是由于分解反应对  $N_2O$  是吸热的,而对  $NO$  和  $NO_2$  是放热的,可自发进行。

在甲苯的降解过程不可避免的会生成有机副产物。图 12 为各反应器内和尾气中甲苯降解产物的 GC-MS 谱图。不同结构的高压和接地电极反应器降解甲苯后产生的有机中间产物基本一致,包括甲苯、苯甲醛、苯甲醇、苯酚、邻二甲酸二甲酯等。这说明虽然电极结构会影响反应器的放电特性,以及甲苯的去除率和矿化率,但不会影响甲苯的降解途径<sup>[28]</sup>。这是由于反应器放电时产生的活性物种对化学反应路径没有选择性。根据检测到的有机副产物可推测,甲苯分子上甲基的 C—H 键被活性粒子 ( $O\cdot$ 、 $N\cdot$ ) 破坏形成苯甲基,与  $\cdot OH$  反应生成苯甲醇,苯甲醇被  $O\cdot$  或  $\cdot OH$  氧化生成苯甲醛,苯基被氧化为苯酚<sup>[28,33-34]</sup>。芳香类有机副产物与活性粒子反应,生成链状有机物,并最终被氧化为  $CO_2$  和  $H_2O$ 。

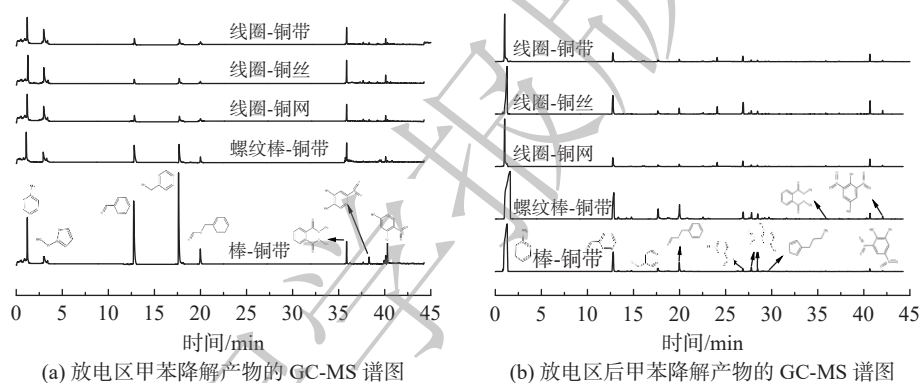


图 12 甲苯降解产物的 GC-MS 谱图

Fig. 12. GC-MS spectra of toluene degradation products

### 3 结论

1) 以线圈作为高压电极时放电区间为亮紫色、发射光谱强度最强、放电间隙气体温度最低 ( $44\sim 64\text{ }^\circ\text{C}$ )、放电强度最强,而棒电极次之,螺纹棒电极最差。当甲苯质量浓度为  $678\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 、电压为  $12\sim 24\text{ kV}$  时,线圈电极反应器的甲苯去除率可达  $77.71\%\sim 100\%$ 、放电功率为  $3.6\sim 8.3\text{ W}$ 、能量效率为  $8.81\sim 4.96\text{ g}\cdot\text{kWh}^{-1}$ 。而高压电极的结构并不会对甲苯降解路径产生影响。

2) 不同结构接地电极对反应器放电特性的影响比高压电极微弱,铜带为接地电极时反应器的放电强度略高于接地极为铜网和铜丝。电压从  $6\text{ kV}$  升至  $20\text{ kV}$  时,铜带为接地极的反应器的甲苯去除率为  $25.3\%\sim 100\%$ ,能量效率从  $23.17\text{ g}\cdot\text{kWh}^{-1}$  降至  $4.96\text{ g}\cdot\text{kWh}^{-1}$ ,但仍比铜网和铜丝电极高。接地电极的结构同样不会影响甲苯降解路径。

3) DBD 反应器的电极结构及材料影响反应系统的放电特性和甲苯降解效果。高压电极结构对其影响相比于接地极更为显著。

## 参考文献

- [1] 陈鹏, 陶雷, 谢怡冰, 等. 低温等离子体协同催化降解挥发性有机物的研究进展[J]. 化工进展, 2019, 38(9): 4284-4294.
- [2] 胡伟. 介质阻挡放电去除VOCs影响因素和副产物研究[D]. 南京: 南京信息工程大学, 2019.
- [3] ZHANG H B, LI K, LI L, et al. High efficient styrene mineralization through novel NiO-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> packed pre-treatment/ treatment/post-treatment dielectric barrier discharge plasma[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 343: 759-769.
- [4] GIRARD-LAURIAULT P, DESJARDINS P, UNGER W. Chemical characterisation of nitrogen-rich plasma-polymer films deposited in dielectric barrier discharges at atmospheric pressure[J]. *Plasma Processes & Polymers*, 2009, 5(7): 631-644.
- [5] VANDENBROUCKE A, MORENT R, GEYTER N, et al. Non-thermal plasmas for non-catalytic and catalytic VOC abatement[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 195: 30-54.
- [6] ODA T. Non-thermal plasma processing for environmental protection: decomposition of dilute VOCs in air[J]. *Journal of Electrostatics*, 2003, 57(3): 293-311.
- [7] LI S J, DANG X Q, YU X, et al. The application of dielectric barrier discharge non-thermal plasma in VOCs abatement: A review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 388: 124275.
- [8] 刘聘. Ag/ZSM-5- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>混合填料联合DBD降解吸附态甲苯的稳定性研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2019.
- [9] JIANG N, LU N, SHANG K F, et al. Effects of electrode geometry on the performance of dielectric barrier/packed-bed discharge plasmas in benzene degradation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 262: 387-393.
- [10] 王洪昌. 介质阻挡放电去除气态混合VOCs的研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2010.
- [11] SIVACHANDIRAN L, KARUPPIAH J, SUBRAHMANYAM C. DBD plasma reactor for oxidative decomposition of Chlorobenzene[J]. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 2012: 10.
- [12] XU Y F, GUO H F, WANG Y Y, et al. Effects of the transverse electric field on nanosecond pulsed dielectric barrier discharge in atmospheric airflow[J]. *Plasma Science and Technology*, 2020, 22(5): 54-64.
- [13] 李文慧, 姜慧, 杨帆, 等. 高频高压激励环形表面介质阻挡放电特性实验研究[J]. 电工技术学报, 2020, 35(16): 3539-3550.
- [14] MEI D H, TU X. Conversion of CO<sub>2</sub> in a cylindrical dielectric barrier discharge reactor: Effects of plasma processing parameters and reactor design[J]. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 2017, 19: 68-78.
- [15] 陈庆亚, 车学科, 陈川, 等. 高频交流同轴圆柱介质阻挡放电特性实验研究[J]. 高电压技术, 2020, 46(10): 3715-3723.
- [16] 沈双晏, 金星, 张鹏. 空气介质阻挡放电发射光谱测量及放电过程粒子分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2016, 36(2): 359-363.
- [17] 李雪辰, 常媛媛, 贾鹏英. 同轴介质阻挡放电中活性粒子的光谱检测[J]. 光谱学与光谱分析, 2013(5): 1167-1170.
- [18] ZHANG S, WANG W C, JIANG P C, et al. Comparison of atmospheric air plasmas excited by high-voltage nanosecond pulsed discharge and sinusoidal alternating current discharge[J]. *Journal of Applied Physics*, 2013, 114(16): 163301.
- [19] VEERAPANDIAN S, LEYS C, GEYTER N, et al. Abatement of VOCs using packed bed non-thermal plasma reactors: A review[J]. *Catalysts*, 2017, 7(4): 113.
- [20] GADKARI S, GU S. Numerical investigation of co-axial DBD: Influence of relative permittivity of the dielectric barrier, applied voltage amplitude, and frequency[J]. *Physics of Plasmas*, 2017, 24(5): 053517.
- [21] LIANG W J, WANG A H, MA L, et al. Combination of spontaneous polarization plasma and photocatalyst for toluene oxidation[J]. *Journal of Electrostatics*, 2015, 75: 27-34.
- [22] 郝玲艳. 大气压沿面介质阻挡放电等离子体特性研究[D]. 济南: 山东大学, 2016.
- [23] 鲁娜, 暴晓丁, 商克峰, 等. 电极结构及填充介质对二氧化碳重整甲烷合成气的影响[J]. 高电压技术, 2018, 44(3): 881-889.
- [24] MEI D H, ZHU X B, HE Y L, et al. Plasma-assisted conversion of CO<sub>2</sub> in a dielectric barrier discharge reactor: understanding the effect of packing materials[J]. *Plasma Sources Science and Technology*, 2015, 24(1): 015011.
- [25] KIM H, OH S, OGATA A, et al. Decomposition of benzene using Ag/TiO<sub>2</sub> packed plasma-driven catalyst reactor: Influence of electrode configuration and Ag-loading amount[J]. *Catalysis Letters*, 2004, 96(3/4): 189-194.
- [26] DAS T N, DEY G R. Cold plasma: Simple tool for convenient utilitarian chemistry in homogeneous and heterogeneous environments[J]. *Bhabha Atomic Research Centre*, 2005, 45, Special II: 1-677.
- [27] CHUANG W C, CHANG M B. Review of catalysis and plasma performance on dry reforming of CH<sub>4</sub> and possible synergistic effects[J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2016, 62(7): 13-31.
- [28] LI S J, DANG X Q, YU X, et al. High energy efficient degradation of toluene using a novel double dielectric barrier discharge reactor[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 400: 123259.
- [29] YAO X H, ZHANG J, LIANG X S, et al. Plasma-catalytic removal of toluene over the supported manganese oxides in DBD reactor: Effect of the structure of zeolites support[J]. *Chemosphere*, 2018, 208(1): 922-930.
- [30] 唐爱民, 王星敏, 胥江河, 等. 电晕-介质阻挡协同放电低温等离子体降解大流量甲苯废气的研究[J]. 环境污染与防治, 2020, 42(3): 339-343.
- [31] YU X, DANG X Q, LI S J, et al. A comparison of in- and post-plasma catalysis for toluene abatement through continuous and sequential processes in dielectric barrier discharge reactors[J]. *Journal of Cleaner*

- Production, 2020, 276: 124251.
- [32] CHEN Z, MATHUR V K. Nonthermal plasma for gaseous pollution control[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2002, 41(9): 2082-2089.
- [33] LIANG W J, MA L, LIU H, et al. Toluene degradation by non-thermal plasma combined with a ferroelectric catalyst[J]. *Chemosphere*, 2013, 92(10): 1390-1395.
- [34] GUO Y F, LIAO X B, YE D Q. Detection of hydroxyl radical in plasma reaction on toluene removal[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2008, 20(12): 1429-1432.
- (责任编辑: 靳炜)

## Influence of electrode structure of DBD reactor on the discharge characteristics and degradation performance of toluene

WANG Pengyong, DANG Xiaoqing\*, LI Shijie, YU Xin, WANG Qi, MENG Xiangkang

Key Laboratory of Environmental Engineering of Shaanxi Province, School of Environment & Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture & Technology, Xi'an 710055, China

\*Corresponding author, E-mail: dangxq@163.com

**Abstract** In order to investigate the influence of the electrode structure of the DBD reactor on the discharge characteristics and toluene degradation performance, reactors with three different structures of high-voltage electrodes (rods, threaded rods, coils) and ground electrodes (copper mesh, copper tape, copper wire) were designed. The discharge characteristics of reactors with different electrode structures were analyzed by discharge images, emission spectra, voltage-current waveforms, Lissajous figure, discharge power, and gas temperature of the discharge gap. The influence of electrode structure on toluene degradation performance was evaluated by removal efficiency, mineralization rate and energy efficiency. The results showed that the order of discharge intensity of three different high-voltage electrodes was coil > rod > thread rod. When the initial toluene concentration was  $678 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ , the applied voltage was 12~20 kV, and the reactor was equipped with the coil high-voltage electrode, the reactor's discharge power and gas temperature of the discharge gap were low, which were 0.4~10.3 W and 28~64 °C, respectively, while the toluene removal rate, mineralization rate and energy efficiency reached the highest, which were 77.71%~100%, 21.03%~35.96%, 4.96~8.81 g·kWh<sup>-1</sup>, respectively. Among the three reactors with different ground electrode structures, the reactor with copper strip exhibited the strongest discharge intensity, the toluene removal rate, mineralization rate and energy efficiency of the toluene were 25.3%~100%, 3.41%~35.96%, 4.96~23.17 g·kWh<sup>-1</sup>, respectively. This study can provide reference for structural optimization and material selection of DBD reactor in the application of toluene degradation.

**Keywords** dielectric barrier discharge; electrode structure; discharge characteristics; energy efficiency; temperature; mineralization rate