

介质阻挡放电等离子体脱除硫化氢的能效优化研究

赵冲,蔡宇翔,杨洋,竺新波,郑成航,高翔*

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

摘要:为提高介质阻挡放电(DBD)系统降解 H₂S 的能量利用效率,以同轴 DBD 反应系统为对象,从谐振特性和功率特性两方面研究了 DBD 放电系统的电气参数和反应器几何参数对反应器能量输入和 H₂S 脱除效果的影响。研究发现,放电频率与负载电压之间的谐振特性直接影响 H₂S 脱除效率,在谐振频率点脱除效率最大。谐振频率的大小受负载电压和反应器几何参数的影响,其原因可以归结于介质层等效电容的变化。DBD 放电有效功率与放电频率、负载电压和反应器几何参数间存在量化规律 $P=A \cdot L \cdot f \cdot V^n$,且在相同的负载电压下,谐振频率点的能量输入效率 η_p 最大。其他条件不变的情况下,放电区域长度越大,H₂S 脱除效率越高;放电间隙的大小存在最优值,本文中最优的放电间隙为 5 mm。

关键词:介质阻挡放电;恶臭气体;谐振特性;脱除效率;能耗

中图分类号:X512;O539

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)10-0152-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.10.036

Energy efficiency optimization for H₂S removal by dielectric barrier discharge plasma

ZHAO Chong, CAI Yu-xiang, YANG Yang, ZHU Xin-bo, ZHENG Cheng-hang, GAO Xiang*

(State Key Laboratory of Clean Energy Utilization, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: To improve the energy utilization efficiency of H₂S decomposition by dielectric barrier discharge (DBD), a series of experiments are performed. Taking coaxial DBD reactive system as object, the influences of DBD's electrical parameters and reactor geometrical parameters on the energy input and H₂S removal efficiency are studied from aspects of resonance characteristics and power characteristics. The experimental results show that the resonance behavior between discharge frequency and loading voltage affects directly the H₂S removal efficiency. The removal efficiency reaches its maximum value at resonance frequency point. The reason that the loading voltage and reactor geometrical parameters have an effect on the size of resonance frequency can be attributed to the changes of dielectric equivalent capacitance. Moreover, the effective discharge power of DBD has quantitative rule with discharge frequency, loading voltage and reactor's geometrical parameters, i. e. $P=A \cdot L \cdot f \cdot V^n$. The energy input efficiency η_p is the largest at resonance frequency point when the loading voltage remains unchanged. If the other operating parameters remain unchanged, the longer the discharge area is, the higher the H₂S removal efficiency is. The optimal discharge gap is 5 mm.

Key words: dielectric barrier discharge; odor gas; resonance characteristics; removal efficiency; energy consumption

恶臭污染作为七大典型公害之一,严重危害着人类的身体健康和生产生活^[1-2]。其中,H₂S 恶臭气体具有来源广泛、嗅觉阈值低、毒性大等特点,成为恶臭污染控制的重要目标污染物。各国学者在恶臭污染的治理技术—吸附法^[3]、氧化法^[4]和生物法^[5]方面已经做了大量工作。低温等离子体技术(NTP)经过近 20 年的发展,已逐步走向成熟,能够有效脱除恶臭气体^[6-8]。而介质阻挡放电(DBD)是一种结构简单、放电均匀、能量密度高的低温等离子体发生方式,但能耗问题一直是阻碍其工业化发展的重要瓶颈^[9]。

由于介质阻挡放电的激励源普遍采用高压交变

电源,因此电源内部漏感会消耗一部分能量。在国内外的研究中,已有学者提出通过电源与反应器负载之间的谐振匹配,减弱反应器负载对输入功率的反射,使系统能量更多地耦合到反应器负载中,从而降低污染物脱除能耗^[10-11]。这些研究大部分都是从电气参数的角度研究 DBD 放电系统的匹配方案及功率特性,未深入考虑反应器几何参数(反应区域长度、放电间隙等)对谐振匹配特性及功率特性的影响。本文中以工业应用中最常见的同轴 DBD 放电系统为研究对象,将电气参数和反应器几何参数的变化统一归结为介质层等效电容的变化,集中考察其对谐振匹配特性和 H₂S 脱除效果的影响,同

收稿日期:2017-04-07;修回日期:2017-08-07

基金项目:国家重点研发计划项目课题(2016YFC0203701)

作者简介:赵冲(1993-),男,硕士生;高翔(1968-),男,教授,博士生导师,主要研究方向为大气污染物控制技术及其产业化,通讯联系人,0571-87951335, xgaol@zju.edu.cn。

时量化研究电气参数和反应器几何参数对 DBD 功率特性的影响,并在此基础上探讨反应器几何参数对 H_2S 脱除的影响,对反应器几何参数进行优选。

1 实验方法

1.1 实验装置

实验装置示意图如图 1 所示,由配气系统、等离子体放电系统和电气参数测量系统组成。等离子体放电系统包括调压器(0~220 V)、高压高频电源(南京苏曼 CTP-2000K,0~40 kV,3~40 kHz)和 DBD 反应器。DBD 反应器为同轴结构,介质材料为石英,石英玻璃管内径和壁厚分别为 20、1.5 mm,均保持不变;放电间隙 d 的大小通过更换不同半径 r_1 的中心电极来调节;外电极由铝箔纸包裹而成,放电区域的长度 L 通过包裹不同宽度的铝箔纸进行调节;反应器两端用聚四氟乙烯法兰与密封圈固定,并留有进出口。配气系统中包含高纯空气和 H_2S 标准气体(1%, N_2 稀释),在脱除效率的实验中保证总气体流量为 1.5 L/min, H_2S 标准气体流量为 15 mL/min, H_2S 入口摩尔分数为 100×10^{-6} 左右,采用 H_2S 检测器(鑫海瑞 HGA600,测量范围 0~200 $\times 10^{-6}$,分辨率 0.1×10^{-6})在线测量 H_2S 浓度。

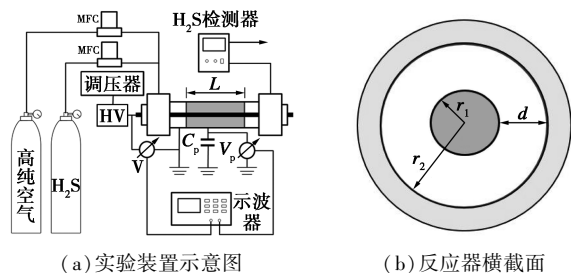


图 1 实验系统

CTP-2000K 电源可以产生稳定的高频正弦电压,电压幅值可由调压器直接调节。DBD 反应器上的负载电压 V 采用日本 FINECHEM 公司生产的 P-150G 型(3 000:1)高压探头测量;在反应器外电极和接地端之间串联有测量电容 C_p (0.47 μF),通过测量电容两端的电压可以计算放电电极间的迁移电荷 Q 。2 组电压数据 V 和 V_p 分别接入示波器(Tektronix DPO2014B)的 2 个信号通道,形成 $Q-V$ 李萨如图形(Lissajous)图形,如图 2 所示。实验装置的相关参数值如表 1 所示。

表 1 实验装置的相关参数

参数	L/cm	r_2/mm	d/mm	调压器/V	高压电源	C_p/nF
值	5, 10, 15	10	3, 5, 7	0~220	0~40 kV, 3~40 kHz	470

1.2 测量方法

$Q-V$ 李萨如图形法是 DBD 放电特性诊断的常用方法^[12]。本文中利用测得的 Lissajous 图形,计算得到放电功率、反应器等效电容等参数,继而研究电源参数和反应器负载参数间的阻抗匹配规律。

等离子体反应器放电过程中消耗的实际功率 P 正比于 $Q-V$ 李萨如图形的面积,可以如下计算:

$$P = fC_p A_1 \quad (1)$$

式中, C_p 为 0.47 μF 测量电容; f 是激励电压频率; A_1 为李萨如图形面积。

DBD 放电系统的功率因数 η_p 定义为有功功率 P 与视在功率 P_{input} 之比,视在功率由总电路有效电压与有效电流相乘得到,功率因数的大小代表了 DBD 放电系统的能量输入效率的高低。

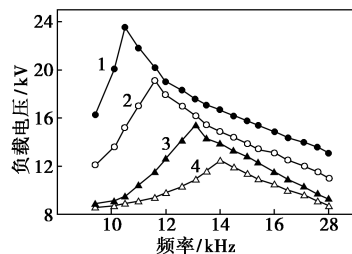
$$\eta_p = P/P_{\text{input}} \quad (2)$$

DBD 放电装置中的介质层起到储能电容的作用,放电过程中反应器负载呈容性。实验测得的 Lissajous 图形为近似的平行四边形,其 2 组对边的斜率分别对应介质层等效电容 C_b 与总等效电容 C_0 , C_0 为介质层等效电容与气隙等效电容 C_g 的串联总电容。

2 结果与讨论

2.1 谐振特性对 H_2S 脱除的影响

在反应区域长度 $L=10$ cm、反应气隙 $d=5$ mm 时,分别固定调压器电压(即电源输入电压)在 40、50、60、70 V,得到等离子体放电的幅频特性曲线,如图 2 所示。在不同的电源输入电压下,随着放电频率的升高,负载电压均表现出先升高后降低的趋势,即典型的串联谐振特性。串联谐振特性是 DBD 发生器的重要特征之一,在谐振频率点,负载电压最大,整个电路中的电流最大,因此输入功率最大,脱除效率最高。可以看出,电源输入电压从 40 V 变化到 70 V 时,最大负载电压分别为 12.5、15.4、19.1、23.6 kV,逐渐增大;谐振频率分别为 14.0、13.1、11.6、10.5 kHz,逐渐减小。



输入电压:1—40 V;2—50 V;3—60 V;4—70 V

图 2 不同输入电压下的幅频特性

可见,电源输入电压恒定时,放电频率直接影响负载电压,从而影响硫化氢脱除效率。图 3 给出了电源输入电压恒定为 50 V 时,放电频率对不同几何参数(放电区域长度、放电气隙)的反应器脱除效率的影响。 H_2S 脱除效率表现出了与幅频特性一致的变化规律,并且放电区域长度 L 的增大明显使谐振频率减小,而放电气隙 d 的大小对谐振频率影响较小。

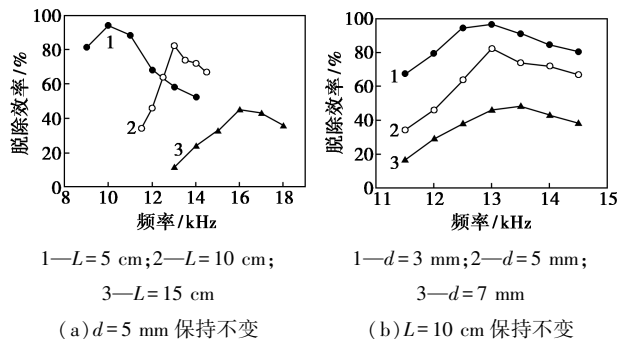


图 3 脱除效率随放电频率的变化规律

由以上分析可知,负载电压的大小以及反应器几何参数都会影响 DBD 放电的谐振频率。图 4 直观给出了谐振频率与负载电压、放电区域长度、放电气隙之间的关系。可以看出,在相同的反应器几何参数下,DBD 电路的谐振频率随负载电压的升高而降低;放电区域长度 L 对谐振频率有明显影响, L 越大,谐振频率越小;放电气隙 d 对谐振频率的影响较小, d 变大时谐振频率稍微增大。

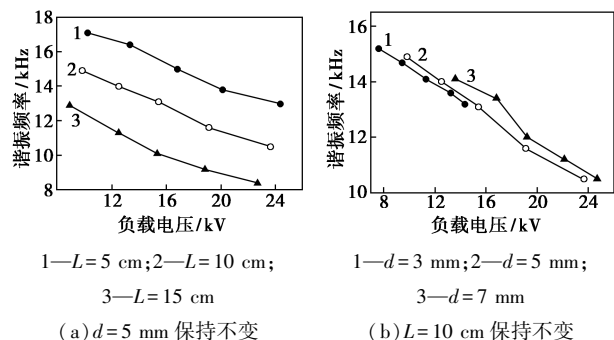


图 4 谐振频率随负载电压的变化规律

在 DBD 电路的放电阶段,高压电源的漏感 L_0 和介质层等效电容 C_b 组成串联电路,其谐振频率 f_0 可以用下式表示:

$$f_0 = 1/2\pi\sqrt{L_0C_b} \tag{3}$$

而根据电容的定义式:

$$C_b = \epsilon S/4\pi k\sigma \tag{4}$$

式中, ϵ 为介质材料的介电常数; S 为电容的有效正对面积; k 为静电力常量; σ 为介质层厚度。

介质层等效电容的有效正对面积 S 的值与放电强弱密切相关。在固定的反应器几何参数下,负载电压的升高使得反应器内的等离子体放电强度增大,放电细丝增多,增大了介质层等效电容的有效正对面积 S ,导致 C_b 增大,如图 5 所示,因此随着负载电压升高,谐振频率减小。放电区域长度 L 的增大相当于直接增大了有效正对面积 S ,因此谐振频率减小。同样地,放电气隙 d 变大导致放电强度减弱,放电细丝减少,有效正对面积 S 减小,从而导致谐振频率增大;但与改变放电区域长度相比,放电气隙变化导致的谐振频率变化较小。

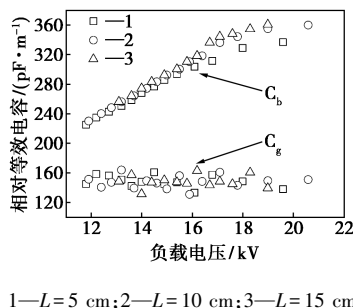


图 5 等效电容随负载电压的变化规律

此外,不同放电区域长度下相对等效电容值基本相等,表明 DBD 反应器的负载特性参数值与放电区域长度呈正比,这对于 DBD 反应器的放大有重要意义。

2.2 功率特性对 H_2S 脱除的影响

2.2.1 DBD 放电有效功率

实验中通过调节调压器保持负载电压为 16 kV 不变,放电气隙 $d=5$ mm 保持不变,分别测量 $L=5$ 、10、15 cm 时有功功率 P 随放电频率 f 的变化曲线,如图 6 所示。

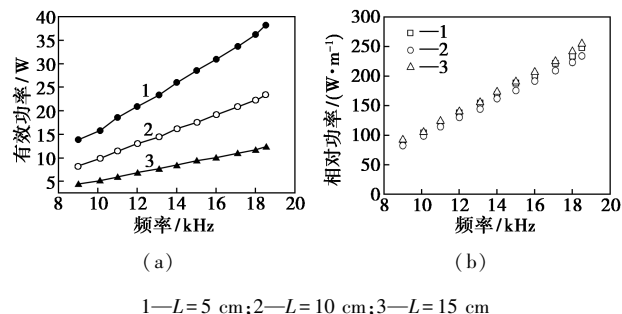


图 6 不同放电区域长度下的 $P-f$ 曲线

可以看出,有功功率 P 与放电频率 f 呈线性关系;而不同放电区域长度下,相对功率的一致性表明有效功率 P 与放电区域长度 L 呈正比关系,即 $P \propto f$ 且 $P \propto L$ 。

实验中保持放电频率 $f = 14$ kHz、放电气隙 $d = 5$ mm 不变,通过调节调压器改变负载电压,分别测量 $L = 5、10、15$ cm 时放电功率 P 随负载电压 V 的变化曲线,如图 7 所示。

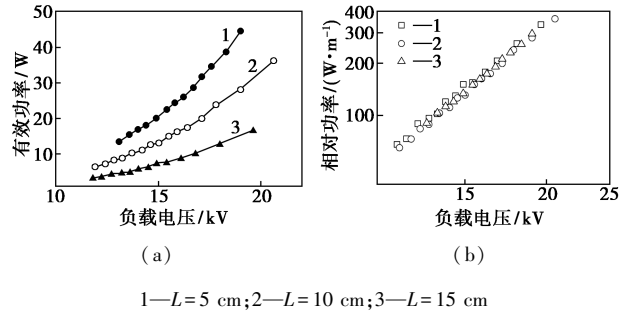


图 7 不同放电区域长度下的 $P-V$ 曲线

由相对有功功率与负载电压的对数坐标图可以看出,有功功率 P 与负载电压 V 之间存在幂次关系,Enloe 等^[13]的研究同样证明了这一点,即 $P \propto V^n$ 。则:

$$P = AV^n \quad (5)$$

其中 A 和 n 均为常量。

根据图 6 中各频率点的有效功率值和视在功率值,由式(2)得到了如图 8 所示的功率因数随放电频率的变化曲线。

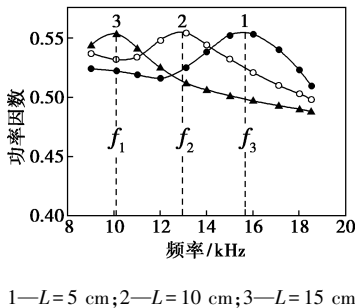


图 8 不同放电区域长度下的 η_p-f 曲线

f_1, f_2, f_3 分别是 16 kV 下 $L = 15、10、5$ cm ($d = 5$ mm) 时的谐振频率。在谐振频率时,功率因数最大,可见谐振频率下反应器负载对电源的反射功率最小,系统能量能够最多地耦合到反应器负载中。

2.2.2 反应器几何参数对 H_2S 脱除效率的影响

图 9(a) 为放电区域长度与 H_2S 脱除效率的关系(放电频率 $f = 14$ kHz、放电气隙 $d = 5$ mm 保持不变)。放电区域长度越大, H_2S 脱除效率越高。一方面,当气体流量一定时,放电区域长度增大,相当于增大了反应停留时间,使等离子体化学反应能够更充分地进行。另一方面,由上一节分析可知,放电区域长度增大使得放电功率增大,等离子体放电强度

增大, H_2S 脱除效率也随之增大。因此,两方面的因素最终导致脱除效率随放电区域长度的增大而增大。但是,放电区域长度并非越大越好,过长的放电区域长度可能导致过低的负载电压或较高的能耗,比如 $L = 15$ cm 时,14.4 kV 的负载电压下, H_2S 脱除效率已经达到了 94.5%,继续升高负载电压导致了能量的浪费。

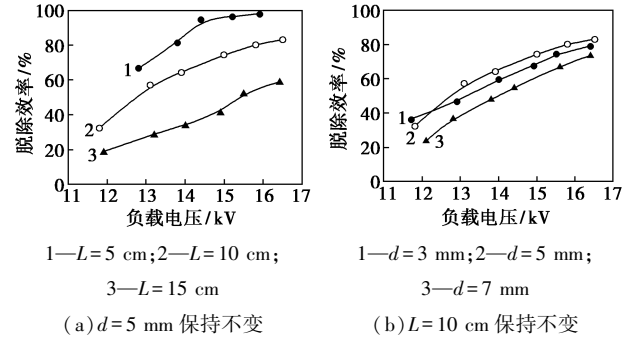


图 9 不同反应器几何参数下的 $\eta-V$ 曲线

图 9(b) 为放电气隙与 H_2S 脱除效率的关系(放电频率 $f = 14$ kHz、放电区域长度 $L = 10$ cm 保持不变)。放电气隙为 5 mm 时, H_2S 脱除效率最高,负载电压为 16.5 kV 时, H_2S 脱除效率达 83.1%。分析结果表明,在一定的负载电压下,当放电气隙增大时,放电功率变小。但另一方面,放电气隙的增大使反应停留时间变长,有利于 H_2S 脱除。以上两方面的因素决定了存在最佳的放电气隙,在本实验中最佳放电气隙为 5 mm。另外,放电气隙过大时会导致放电不稳定^[14],因此,实际应用中放电气隙应酌情选择。

3 结论

以同轴 DBD 反应系统为对象,围绕介质层等效电容,解释了电路谐振特性对 H_2S 脱除效率的影响。分析实验结果,量化了放电有效功率与电气参数、反应器几何参数之间的关系。在此基础上,考察了反应区域长度、反应气隙对 H_2S 脱除效率的影响。相关结论可为介质阻挡放电等离子体的模块化设计和工业放大提供参考。

参考文献

[1] Gostelow P, Parsons S A, Stuetz R M. Odour measurements for sewage treatment works[J]. Water Research, 2001, 35(3): 579-597.
 [2] Schlegelmilch M, Streese J, Stegmann R. Odour management and treatment technologies: An overview[J]. Waste Management, 2005, 25(9): 928-939.

离子含量大幅度降低,收率得到了一定程度的提高,进一步降低了生产成本,经济效益显著。

1 生产工艺中存在的问题

洛阳申雨钼业有限责任公司现有二硫化钼年产300 t生产装置1套,采用以洛钼集团的钼精矿为原料,经多段酸浸化学除杂工艺生产固体润滑材料高纯二硫化钼粉体。改进前工艺流程示意图如图1所示。

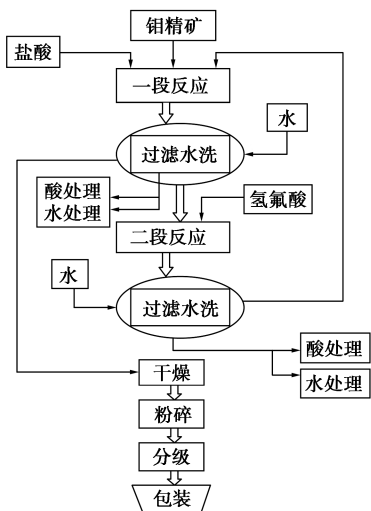


图1 改进前的工艺流程示意图

该生产工艺的具体过程为:将按比例调浆的钼精矿浆液输送到一段反应器内,加入一定浓度的盐酸,搅拌下将反应液升温到60~80℃,反应2 h,将反应混合液经压滤器过滤,滤液经处理后返回下一次

使用,滤饼用无离子水反复洗涤至中性后进入二段反应器,在氢氟酸存在下进行除硅,反应液再一次进入压滤器过滤和水洗,所得的滤饼返回一段反应器,加入少量助剂重复一段反应和过滤水洗过程,经过充分洗涤的滤饼去干燥、粉碎、分级和包装得到产品。

该工艺存在的问题有如下几点。

(1)工艺流程较长,要经过三段反应-过滤-洗涤的工艺过程,从投料到出成品1个生产周期需要24 h。

(2)能耗高,废水量大,生产工艺中需要经过三段酸浸过程,而且每一次都要过滤水洗、加热冷却等工序,要消耗大量的能耗。每一个过滤洗涤中都需要大量的去离子水进行洗涤,产生大量的酸性废水,造成水处理成本增加。

(3)经过三段酸浸除杂的过程,产品中铁的质量分数只能达到0.25%左右,仍然达不到高端领域对铁质量分数 $\leq 0.2\%$ 的要求,同时产品的价格也因此受到了一定影响。

因此,如何解决生产中出现的各种问题,使生产工艺过程更合理,生产效率更高,产品质量更好,能耗和环保处理成本更低,也是公司生产中需要解决的难题。

2 生产工艺的改进措施

针对生产中存在的诸多问题,公司与河南省化工研究所有限责任公司合作,在实验室研究的基础

(上接第155页)

- [3] Anfruns A, Martin M J, Montes-Morán M A. Removal of odorous VOCs using sludge-based adsorbents [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 166(3): 1022-1031.
- [4] Portela R, Tessinari R F, Suarez S, et al. Photocatalysis for continuous air purification in wastewater treatment plants: From lab to reality [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(9): 5040-5048.
- [5] Wan S, Li G, An T, et al. Co-treatment of single, binary and ternary mixture gas of ethanethiol, dimethyl disulfide and thioanisole in a biotrickling filter seeded with *lysini bacillus sphaericus* RG-1 [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 186(2): 1050-1057.
- [6] Yan X, Sun Y, Zhu T, et al. Conversion of carbon disulfide in air by non-thermal plasma [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 261: 669-674.
- [7] Reddy E L, Karuppiyah J, Subrahmanyam C. Kinetics of hydrogen sulfide decomposition in a DBD plasma reactor operated at high temperature [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2013, 22(3): 382-386.

- [8] Zhu C, Lu J, Wang X, et al. Removal of carbon disulfide from gas streams using dielectric barrier discharge plasma coupled with MnO_2 catalysis system [J]. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2013, 33(3): 569-579.
- [9] Kogelschatz U. Dielectric-barrier discharges: Their history, discharge physics, and industrial applications [J]. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2003, 23(1): 1-46.
- [10] 竹涛, 李坚, 梁文俊, 等. 高频介质阻挡放电电解甲苯的实验研究 [J]. *高电压技术*, 2009, (2): 359-363.
- [11] Roth J R, Dai X. Optimization of the aerodynamic plasma actuator as an electrohydrodynamic (EHD) electrical device [C]. 44th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit, 2006: 1203.
- [12] Wagner H E, Brandenburg R, Kozlov K V, et al. The barrier discharge: Basic properties and applications to surface treatment [J]. *Vacuum*, 2003, 71(3): 417-436.
- [13] Enloe C L, McLaughlin T E, Van Dyken R D, et al. Mechanisms and responses of a single dielectric barrier plasma actuator: Plasma morphology [J]. *AIAA Journal*, 2004, 42(3): 589-594.
- [14] 王新新. 介质阻挡放电及其应用 [J]. *高电压技术*, 2009, (1): 1-11. ■