

A Study on DBD-Type NTP Reactor Decomposing NO/N₂ Mixture Gas by Optical Emission Spectrum

Jun Wang, Yixi Cai, Zhinan Liu, Chuanhong Sun, Wenhe Han

School of Automotive and Traffic Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang, Jiangsu 212013, China

Email: wjl63wj@tom.com

Abstract: Through establishing a test system of coaxial dielectric barrier discharge type non-thermal plasma reactor, using Q-V Lissajous figure method to measure its electrical parameters, optical emission spectra of NO/N₂ mixed gas system was analyzed, and the effects of the applied voltage peak-peak value (V_{p-p}) on the optical emission intensity of NO, N₂ excited state species were studied when NO/N₂ mixture gas passed the reactor's discharge area. The results showed that high-energy electrons produced by non-thermal plasma could be an effective role in the NO, N₂ molecules, which could produce a variety of excited states matters, such as NO($A^2\Sigma^+-X^2\Pi$), N₂($C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$); NO($A^2\Sigma^+-X^2\Pi$) optical emission spectrum strength firstly increased then decreased with the increase of V_{p-p} , N₂($C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$) optical emission spectrum strength increased with the increase of V_{p-p} ; in NO/N₂ mixture gas system, NO was removed mainly through the reduction reaction, its removal rate could reach to 98%.

Keywords: dielectric barrier discharge; non-thermal plasma; NO; N₂; optical emission spectrum

DBD型NTP反应器分解NO/N₂混合气的光谱研究

王 军, 蔡忆昔, 刘志楠, 孙传红, 韩文赫

江苏大学 汽车与交通工程学院, 江苏 镇江, 中国, 212013

Email: wjl63wj@tom.com

摘 要: 通过建立同轴式介质阻挡放电型低温等离子体反应器实验系统, 利用 Q-V Lissajous 图形法对低温等离子体反应器电学参量进行测试, 对 NO/N₂ 混合气体体系的发射光谱进行分析, 研究了该反应器处理 NO/N₂ 混合气时, 激励电压峰峰值 V_{p-p} 对 NO、N₂ 各种激发态物种发射光谱强度的影响。实验结果表明: 低温等离子体产生的高能电子可有效作用于 NO、N₂ 分子, 产生 NO($A^2\Sigma^+-X^2\Pi$)、N₂($C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$) 的多种激发态物质; NO($A^2\Sigma^+-X^2\Pi$) 激发态物质的光谱强度随 V_{p-p} 的增大呈先增后减趋势, N₂($C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$) 激发态物质的光谱强度随 V_{p-p} 的增大而增大; 在 NO/N₂ 混合气体体系中, NO 主要通过还原反应而得以去除, 去除率可达 98%。

关键词: 介质阻挡放电; 低温等离子体; NO; N₂; 发射光谱

1 引言

介质阻挡放电(Dielectric Barrier Discharge, DBD)在臭氧制备、杀菌消毒、污染物处理和等离子体化工等领域的应用日益广泛, 正逐渐成为国内外研究的热点^[1-3]。目前多利用电压-电荷李萨如图形法对 DBD 的宏观电学参量进行诊断^[4], 但该方法不能有效反应其产生的低温等离子体(Non-thermal plasma, NTP)电子温度和电子密度等微观电学参量, 对 NTP 化学反应机理也无法进行微观分析。

文中采用电压-电荷李萨如图形法与光谱诊断

(Optical emission spectrum, OES)相结合的测试方法对同轴式 DBD 型 NTP 反应器处理 NO/N₂ 混合气体体系展开研究, 分析了宏观电学参量对混合气体体系中 NO、N₂ 各激发态活性物质的关系, 有助于理解利用 NTP 技术去除 NO/N₂ 混合气体体系中 NO 的微观化学反应机理。

2 实验系统及流程

实验用同轴式 DBD 型 NTP 反应器结构参数如下: 不锈钢内电极外径 32mm, 石英介质内径 36mm, 厚 2mm, 铁网外电极包裹在石英介质外表面, 宽度为 100mm。图 1 为实验系统示意图, 工业纯氮及 NO/N₂ (2%NO) 气瓶气过减压阀减压、限流后, 经流量计读数, 组成体积

国家自然科学基金资助项目(50776041), 江苏大学高级专业人才培养启动基金项目(10JD6051)。

流量为 10L/min、NO 体积分数为 320×10^{-6} 的 NO/N₂ 混合气体进入 DBD 型 NTP 反应器，利用光谱仪通过铁网实时监测发射光谱强度的变化，利用烟气分析仪从反应器下游旁通取气，测量 NO、NO₂ 浓度。实验所用仪器有：变压变频低温等离子体反应器电源(CTP-2000K 智能电子冲击机，0~25kV、8~20kHz 可调)、TDS3034B 泰克示波器、Tek P6139A 高压探头、LZB 型玻璃转子流量计、MAYA2000-pro 光谱仪（波长范围为 200nm~1100nm，分辨率为 0.3nm）、testo 350XL 烟气分析仪（体积分数测量范围：NO，0~3000×10⁻⁶；NO₂，0~500×10⁻⁶）。

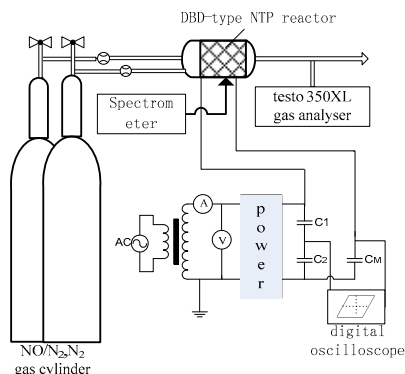


Figure 1. Testing system of DBD-type NTP reactor
图 1. DBD 型 NTP 反应器试验系统

3 实验结果及分析

3.1 DBD 型 NTP 反应器电学参量变化规律

实验过程中利用 Q-V Lissajous 图形法对同轴式 DBD 型 NTP 反应器电学参量进行测试^[5]，通过改变反应器激励电压，从而改变 DBD 型 NTP 反应器的输入能量，以观察 DBD 型 NTP 反应器在不同工作参数运行时，NO/N₂ 混合气中的 NO 浓度变化规律及光谱特性。该 DBD 型 NTP 反应器放电功率随激励电压峰值的变化关系如图 2 所示，可以看出^[5]，提高放电激励电压可有效提高介质阻挡放电的放电功率，该反应器的最大功耗小于 200W。

3.2 激励电压峰峰值对 NO 去除率的影响

NO/N₂ 混合气体中 NO 体积分数随激励电压峰峰值的变化关系如图 3 所示，可以看出，当 V_{P-P} 达到 15kV 时，电流细丝开始逐渐布满整个 NTP 反应器放电空间，NO 体积分数由初始的 320×10^{-6} 迅速下降为 45×10^{-6} ，去除率高达 86%，随着 V_{P-P} 的增大，NO 体积分数继续降低，当 V_{P-P} 达到 18.7kV 时，NO 体积分数降至 6×10^{-6} ，

去除率高达 98%，继续增大 V_{P-P}，NO 体积分数不再降低。可以推断在 NO/N₂ 混合气体流经 NTP 放电区域时，在 N₂ 环境中的 NO 主要通过还原反应进行去除，即被分解为 N₂ 和 O₂。

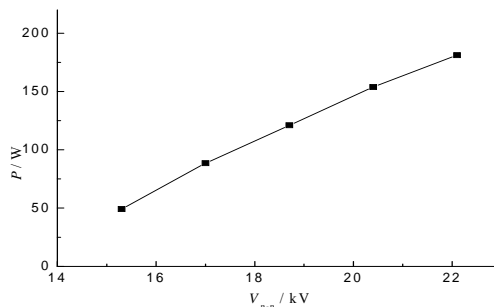


Figure 2. P as a function of V_{P-P}
图 2. NTP 反应器 P 随 V_{P-P} 的变化

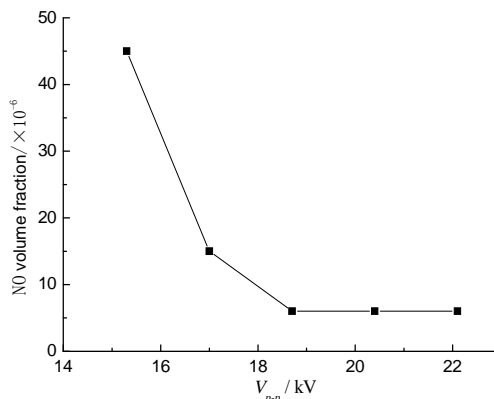


Figure 3. NO volume fraction as a function of V_{P-P}
图 3. NO 体积分数随 V_{P-P} 的变化

3.3 DBD 等离子体发射光谱诊断研究

为理解 NO/N₂ 混合气体中 NO 的分解机理，利用 MAYA2000-pro 光谱仪测得了 NO/N₂ 混合气体体系的等离子体发射光谱，如表 1 所示，在波长为 200~450nm 范围内观测到了激发态 NO(A²Σ⁺-X²Π) 和 N₂(C³Π_u-B³Π_g) 的各条振动谱线，但测得 N、N⁺ 以及 N₂⁺ 的谱线，这主要是由于该 NTP 反应器产生的电子能量很难达到电离成 N 的各种激发态所需能量而造成的^[6-8]。

Table 1. Excited-state species in NO/N₂ DBD plasma
表 1. NO/N₂ 介质阻挡放电等离子体中激发态物种

| NO(A ² Σ ⁺ -X ² Π) | | N ₂ (C ³ Π _u -B ³ Π _g) | |
|---|-------|--|-------|
| (v',v'') | λ | (v',v'') | λ |
| (0,1) | 237 | (0,0) | 337 |
| (0,2) | 247.5 | (0,1) | 357.5 |
| (0,3) | 259 | (0,2) | 380.5 |
| (0,4) | 271.5 | (0,3) | 406 |
| (0,5) | 285 | (0,4) | 434.5 |
| (0,6) | 296.5 | — | — |

图 4 为 $\text{NO}(A^2\Sigma^+-X^2\Pi)$ 的振动谱线对激励电压峰峰值的变化关系, 图 5 为 $\text{NO}(A^2\Sigma^+-X^2\Pi)$ 的 236.3nm、247.1nm、258.8nm、271.5nm、285nm 五条主要谱线的光谱强度随激励电压峰峰值的变化关系。综合图 4、图 5 可以看出, $\text{NO}(A^2\Sigma^+-X^2\Pi)$ 的各激发态物种光谱强度随 V_{P-P} 的增大呈先增后减趋势, 其中, $\text{NO}(A^2\Sigma^+-X^2\Pi)$ 激发态物种中波长为 247.5nm 的 (0, 2) 振动轨道的光谱强度最大(由于 MAYA2000-pro 光谱仪光谱强度最大测试范围为 64000, 造成 236.3nm、247.1nm 光谱强度部分重叠); 当 V_{P-P} 达到 18.7kV 时, 各波长谱线强度达到最大值, 图 3 中 NO 去除率也在 V_{P-P} 达到 18.7kV 时达到最大值, 说明光谱诊断与宏观测量结果是一致的。

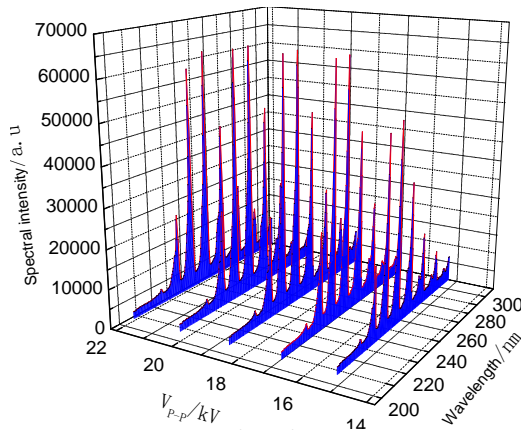


Figure 4. OES of $\text{NO}(A^2\Sigma^+-X^2\Pi)$ at the different of V_{P-P} .
图 4. 不同 V_{P-P} 时 $\text{NO}(A^2\Sigma^+-X^2\Pi)$ 的发射光谱。

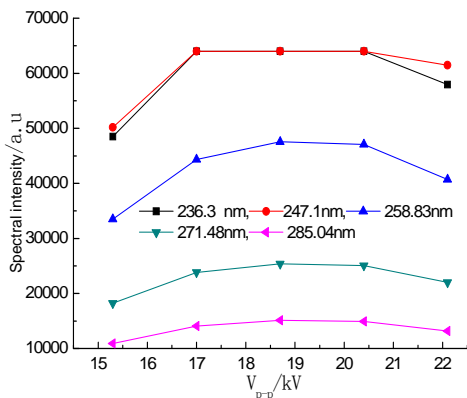


Figure 5. spectrum intensity of $\text{NO}(A^2\Sigma^+-X^2\Pi)$ as a function of V_{P-P} .
图 5. $\text{NO}(A^2\Sigma^+-X^2\Pi)$ 各谱线强度随 V_{P-P} 的变化。

不同 V_{P-P} 对 $\text{N}_2(C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g)$ 发射光谱强度的影响如图 6、图 7 所示。综合图 4、图 5 可以看出, $\text{N}_2(C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g)$ 各谱线的发射强度随 V_{P-P} 的增加而增强, 其中, $\text{N}_2(C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g)$ 激发态物种中 (0, 0) 振动轨道的光

谱强度最大。这是由于 N_2 分子从 $C^3\Pi_u$ 态到 $B^3\Pi_g$ 的跃迁所需激发能为 13.06eV^[9], 随着 V_{P-P} 的增大, 放电空间内平均电场强度随之增强, 可产生更多的电子能量为 13.06eV 的高能电子, 因此随着 V_{P-P} 的增加, 处于 $\text{N}_2(C^3\Pi_u)$ 态的 N_2 分子数增加, $\text{N}_2(C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g)$ 的发射强度随之增强。

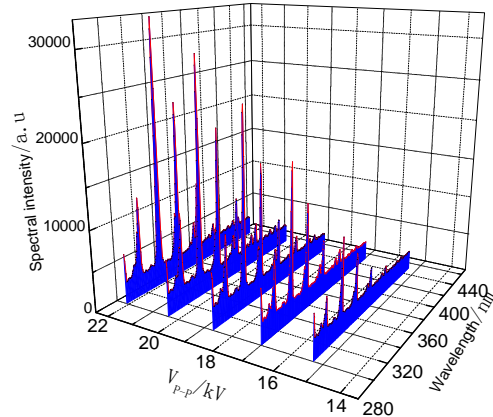


Figure 6. OES of $\text{N}_2(C^3\Pi_u-B^3\Pi_g)$ at the different of V_{P-P} .
图 6. 不同 V_{P-P} 时 $\text{N}_2(C^3\Pi_u-B^3\Pi_g)$ 的发射光谱。

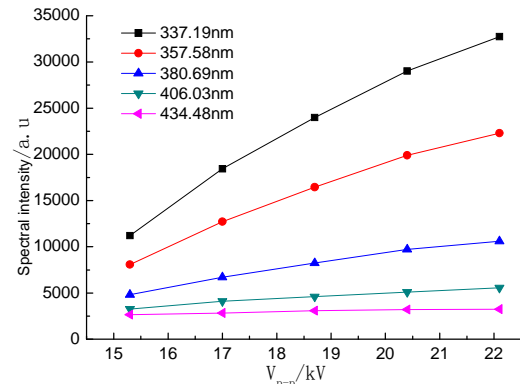
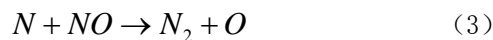
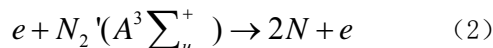
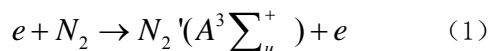


Figure 7. spectrum intensity of $\text{N}_2(C^3\Pi_u-B^3\Pi_g)$ as a function of V_{P-P} .
图 7. $\text{N}_2(C^3\Pi_u-B^3\Pi_g)$ 各谱线强度随 V_{P-P} 的变化。

3 NO/N₂ 体系介质阻挡放电等离子体脱除 NO 机理探讨

由于 NO/N₂ 混合气体中 NO 体积分数较小, 通常认为其与 NTP 反应器产生的高能电子碰撞几率很小, 而 NO/N₂ 混合气体中 N₂ 分子大量存在, 高能电子主要与 N₂ 分子发生碰撞, 使之发生激发或解离, 产生的 N₂ 分子激发态将 NO 分子进行还原分解^[10]。N₂ 激发态物种中 (0, 0) 振动轨道的波长为 337.1nm, 对应的电子能量为 3.68eV, 与自洽场轨道从头计算法得到的 N₂ 激发态分子轨道中 3.46eV 能级差接近, 其对应的激发过程为 $e + \text{N}_2(A^3\Sigma_u^+) \rightarrow 2\text{N} + e$ 。由此可知, NO/N₂ 混合

气体中 NO 的去除机理应为^[11]:



高能电子首先通过式(1)碰撞 N_2 分子形成活性物质 $N_2'(A^3 \sum_u^+)$, 继而通过式(2)形成活性 N 原子, NO/ N_2 混合气体体系中的 NO 通过式(3)与活性 N 原子进行快速反应而得以还原。

4. 结论

(1) 在 NO/ N_2 混合气体体系流经 DBD 型 NTP 反应器放电区域时, NO 体积分数随激励电压峰峰值的增大而降低, NO 最大去除率可达 98%。

(2) 在 NO/ N_2 混合气体体系流经 DBD 型 NTP 反应器放电区域时, 主要产生 $NO(A^2 \Sigma^+ - X^2 \Pi)$ 和 $N_2(C^3 \Pi_u - B^3 \Pi_g)$ 激发态物种, 其中 247.1nm 对应的 $NO(A^2 \Sigma^+ - X^2 \Pi)$ 激发态物种中 (0, 2) 振动轨道的光谱强度最大, 337.1nm 对应的 $N_2(C^3 \Pi_u \rightarrow B^3 \Pi_g)$ 激发态物种中 (0, 0) 振动轨道的光谱强度最大。

(3) 通过高能电子与 N_2 分子的碰撞作用, 产生的 $N_2'(A^3 \sum_u^+)$ 可进一步生成活性 N 原子, 从而对 NO 进行还原。

References (参考文献)

- [1] Xue-ji Xu, Ding-chang Chu. Gas discharge in physics [M]. Shanghai: Press of FuDan University, 1996
徐学基, 诸定昌. 气体放电物理[M]. 上海: 复旦大学出版社, 1996
- [2] A.G.Bubnov, E.Yu.Burova, V.I.Grinevich, et al. Plasma-Catalytic Decomposition of Phenols in Atmospheric Pressure Dielectric Barrier Discharge[J]. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2006, 21(1): 19-30.
- [3] Chirokov, A. Gutsol, A. Fridman. Atmospheric pressure plasma of dielectric barrier discharges[J]. Pure Appl.

- Chem, 2005, 77(2): 487-495.
- [4] Xu Xu, Qiong-rong Ou, Xing-sheng Shu, et. Three modes of the electrical characteristics of dielectric barrier discharge at atmospheric pressure[J]. High voltage technology, 2006, 32(1): 63-64.
徐旭, 欧琼荣, 舒兴胜, 等. 大气压介质阻挡放电三种模式的电学特征[J]. 高电压技术, 2006, 32(1): 63-64.
- [5] Jun Wang, Yi-xi Cai, Feng-zhi Zhuang, et. DBD power measurement and the changing of its main discharge parameters. Journal of Jiangsu University: Natural Science Edition, 2008, 29(5): 398-401.
王 军, 蔡忆昔, 庄凤芝, 等. 介质阻挡放电功率测量及各参量变化规律[J]. 江苏大学学报: 自然科学版, 2008, 29(5): 398-401.
- [6] Hua-qiao Zhao. Plasma chemistry and technics[M]. Hefei: Press of Science And Technology University of China, 1993.
赵化侨. 等离子体化学与工艺[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1993.
- [7] Shu-kai Tang. N_2 , N_2 and + O_2 plasma molecular beam mass spectrometry diagnosis analysis of high-pressure pulse corona discharge[D]. Dalian: Science of Technology University of Dalin, 2000.
唐书凯. 高压脉冲电晕放电 N_2 、 N_2+O_2 等离子体的分子束质谱诊断研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2000.
- [8] Chong-fa Xiao, Yong Xu, Wen-chun Wang, et. The N_2 emission spectrum diagnosis of dielectric barrier discharge at atmosphere pressure[J]. Press of Dalian technology and science university, 2004, 44(5): 625-629.
肖重发, 徐勇, 王文春, 等. 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.
- [9] Herzberg.G. Molecular spectroscopy and molecular structure. The first volume: Diatomic molecules spectrum (first published) [M]. Ding-chang Wang translation, Beijing: Science press, 1983.
赫茨伯格.G. 分子光谱与分子结构-第一卷: 双原子分子光谱 (第一版)[M]. 王鼎昌译, 北京: 科学出版社, 1983.
- [10] Jing Liu, Jin-hai Niu, Yong Xu, et. The emission spectroscopy analysis of removing nitrogen by Dielectric barrier discharge plasma. Journal of physical and chemistry, 2005, 21(12): 1352-1356.
刘晶, 牛金海, 徐勇, 等. 介质阻挡放电等离子体脱除氮氧化物的发射光谱研究. 物理化学学报, 2005, 21(12): 1352-1356.
- [11] Gang Yu, Zheng Yan, Dan Ye, et. The analysis of plasma reaction reduction mechanism in NO/ N_2 gas system. Journal of Engineering and Thermophysics, 2003, 24(2): 354-356.
余刚, 颜峥, 叶丹, 等. 气体 NO/ N_2 系统等离子体反应还原机理研究. 工程热物理学报, 2003, 24(2): 354-356.