

文章编号:1671-6833(2022)03-0093-05

水下脉冲放电等离子体系统及其放电特性研究

李海华,王魁英,杨小丽,王志琛,张梦梦

(华北水利水电大学 环境与市政工程学院,河南 郑州 450046)

摘要:采用 Ar/O₂ 混合气体作为放电气体,脉冲电源作为驱动电源以提高放电效率,采用微孔陶瓷电极以提高放电生成的活性物质的传质效果。通过最低激发电压分析和光谱诊断·OH、H₂O₂、O₃ 等活性物质生成情况,分析不同放电条件下的靛蓝染料降解特性,系统研究了该水下放电系统的放电特性。实验结果表明:该装置最低可实现 2.1 kV 的低电压驱动水下大面积均匀放电,氧气占比对放电激发电压的影响最大;光谱分析结果未能诊断到·OH 的特征光谱,但是显示有激发态的 H、O 等活性物质生成;增加频率和电压有利于·OH、H₂O₂、O₃ 等活性物质的生成及染料脱色效率的增加;增加气体流量有利于 H₂O₂、O₃ 的生成,但是不利于·OH 的生成,整体上对染料脱色效率的影响不大;随着氧气占比增加,O₃ 生成量增加,但是·OH、H₂O₂ 及最终的染料脱色效率先增加后降低。综合考虑各因素及成本问题,系统最佳放电条件:气体流量 Ar 为 160 mL/min、O₂ 为 40 mL/min、输出频率为 2 kHz、脉冲电源电压为 5 kV、脉宽为 1 μs,此条件下放电 10 min 后对靛蓝二磺酸钠的平均脱色率达到 97.8%。

关键词:液相等离子体放电;微孔陶瓷电极;脉冲电源;水处理;高级氧化

中图分类号: O646.9

文献标志码: A

doi: 10.13705/j.issn.1671-6833.2022.03.020

0 引言

低温等离子体能够产生大量的·OH、HO₂·、·O 等自由基,可以无选择性地降解有机污染物,具有效率高、无二次污染、无须添加化学物质等优点,因此,近年来得到了水处理领域研究者的关注。

近年来,学者们的研究重点是开发适用于水中污染物去除的新型高效的放电系统。液相放电的激发电压一般在 10 kV 以上^[1-2],如何进一步降低激发电压,实现低电压驱动的水下等离子体放电,并提高放电效率是研究开发的重点。相比于水下直接放电,水下气液混合放电具有放电激发电压低、传质效率高等优势。在各种等离子体电源中,高压脉冲电源具有前沿陡、脉宽窄的特点,通过注入较高的瞬时功率,有利于低电压下放电的激发,同时又因为脉冲较窄,总放电功率较小,是一种具有较高能量效率的等离子体电源^[3]。电极是等离子体技术的核心,它的结构直接决定了放电的特性及污染物降解的效果,由于

陶瓷较好的绝缘性以及耐磨耐腐蚀性能,通常被用作放电的介质层^[4-5]。稀有气体激发电压较低,放电后生成的长寿命亚稳态原子也有利于其他气体的电离,并且稀有气体扩散系数大,有助于防止弧光放电,保持稳定辉光,此外,稀有气体放电后生成的长寿命亚稳态原子也有利于其他气体的电离和激发,因此,放电系统引入稀有气体有利于等离子体的激发和稳定^[6]。大气压下放电普遍采用成本较低的 N₂、O₂、空气等作为放电气体,但是由于水下放电引入 N₂ 会产生 NO₃⁻、NO₂⁻ 等二次污染物^[7],因此,采用 Ar/O₂ 混合放电,可以兼顾放电的激发难易、二次污染以及放电的气体成本。

本研究采用脉冲电源作为驱动电源,以 Ar/O₂ 为放电气体,采用多孔陶瓷电极实现低电压驱动下的水下大面积均匀放电,通过等离子体诊断、活性物质生成情况分析以及模式污染物靛蓝染料的降解分析等,研究了该系统的放电特性,为新型高效水下等离子体放电系统的开发及其在水处理领域的应用提供了借鉴。

收稿日期:2021-10-19;修订日期:2022-01-22

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51708215)

作者简介:李海华(1974—),女,河南南阳人,华北水利水电大学教授,博士,主要从事水环境及土壤重金属污染监测、评价及修复治理、清洁生产审核等方面的研究,E-mail:lihaihua918@163.com。

1 材料和方法

根据作者前期研究,本文放电系统的结构如图1所示。电极由金属底座、上、下不锈钢冲孔板和中间微孔陶瓷组成,上、下不锈钢冲孔金属板直径分别为50、46 mm,厚度为2 mm,表面均匀分布有直径3 mm的圆形冲孔,孔间距为2 mm;微孔陶瓷为加工定制,直径为48 mm,厚度为1 mm,主要成分为 Al_2O_3 (Al_2O_3 质量分数>95%),孔隙率为40%,微孔孔径为20 μm 。高压脉冲电源(PGU203/R103,上海理工大学研制)能发出频率1~10 kHz的可调正极脉冲,脉宽为1 μs -T/2可调,电压为0~20 kV可调。放电气体通过气体质量流量控制器(D07-19B,北京七星华创流量计有限公司)调整流量和气体配比后进入电极,陶瓷片、不锈钢冲孔板和金属底座间通过绝缘密封胶固定。

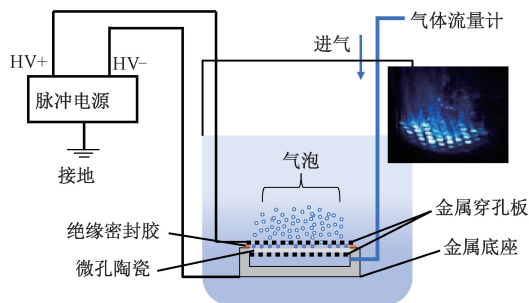


图1 实验装置示意图

Figure 1 Schematic of the experimental set-up

采用光纤光谱仪(MX2500+,海洋光学)进行等离子体光谱分析;采用草酸钛钾分光光度法测定500 mL去离子水放电10 min产生的 H_2O_2 的浓度^[8],每隔2 min取一次样测定并计算其浓度;使用臭氧测定仪(TD6000-SH,北京天地首和)测定臭氧的浓度,将传感器放在烧杯口正上方,高度与烧杯口平齐,待放电气相臭氧趋于稳定时再连续读取20 s内的浓度取平均值作为气相中臭氧浓度。以水杨酸作为 $\cdot\text{OH}$ 的捕捉剂,在500 mL的水杨酸溶液(100 mg/L)中放电10 min后取样,通过液相色谱法测定水杨酸的浓度来间接测定 $\cdot\text{OH}$ 浓度^[9]。染料降解实验是在500 mL的靛蓝二磺酸钠溶液(50 mg/L)中放电10 min,测定放电前后靛蓝二磺酸钠染料在610 nm的特征吸收,根据吸光度的变化情况计算脱色率,用脱色率来表征染料的降解情况。

本实验所用的 Ar 、 O_2 的纯度均为99.999%,甲醇为色谱纯,配制标准溶液用优级纯试剂,其余

分析测试试剂为分析纯。

2 结果与讨论

2.1 放电最低激发电压

本实验研究了不同电源参数和气体条件下的放电激发电压的影响,结果表明:①在总气体流量为200 mL/min,氧气体积分数为20%的条件下,脉冲频率为0.5、1、2、3 kHz时的最低驱动电压均为3.1 kV,说明在研究的频率范围内,频率对最低驱动电压影响较小;②在脉冲频率为2 kHz,氧气体积分数为20%的条件下,气体流量为100 mL/min时的最低驱动电压为4.2 kV,200~400 mL/min条件下放电,最低激发电压均为3.1 kV,说明气体流量需要达到一定压力,实现气体在陶瓷放电间隙的均匀布气后,即可实现低电压驱动放电;③在放电频率为2 kHz,总气体流量为200 mL/min时,氧气体积分数为0、10%、20%、30%、40%、50%时的最低激发电压分别为2.1、2.6、3.1、3.6、4.2、4.8 kV,说明最低激发电压随着氧气占比的增加而增加。

本实验在纯氩气条件下最低激发电压为2.1 kV,远低于常规水下直接放电的激发电压,可能是由于本研究设计的特殊电极结构在1 mm的电极间距内实现了气体的均匀分布,电极的多孔结构和 Ar 的引入,有助于局部微放电的激发及后续大面积均匀放电。

2.2 光谱分析

在气体流量为200 mL/min、频率为2 kHz、电压为5 kV、脉宽为1 μs 的条件下,分别对纯氩气和 Ar/O_2 混合放电(O_2 体积比20%)条件下的放电进行光谱诊断,结果如图2所示。由图2可知,2种放电条件下,在656.7 nm处的 H_α 、486.1 nm处的 H_β 、434.1 nm的 H_γ 以及在777.4 nm和844.4 nm处的O原子发射光谱说明放电过程中生成了激发态的H和O原子^[10];300~450 nm出现微弱的 N_2 的第2正带系光谱是由于少量的空气进入系统后产生的。

但是实验中未诊断到 $\cdot\text{OH}$ 自由基的发射光谱,可能是由于脉冲放电产生的电子频繁碰撞,直接将 H_2O 分子分解成H原子和O原子,H原子的发射光谱 H_α (656.3 nm)、 H_β (486.1 nm), H_γ (434.1 nm),以及O(777.2 nm)的谱线可以作为间接证据;另一个原因可能是产生的 $\cdot\text{OH}$ 大部分在水中快速自猝灭形成 H_2O_2 ;此外, $\cdot\text{OH}$ 自由基的发射光谱在310 nm附近,经过液体吸收层后大

部分被吸收,在光谱仪灵敏度的限制下,未能诊断出其谱线。因此,溶液中是否有 $\cdot\text{OH}$,还需要用灵敏度更高的水杨酸捕获法进一步验证。

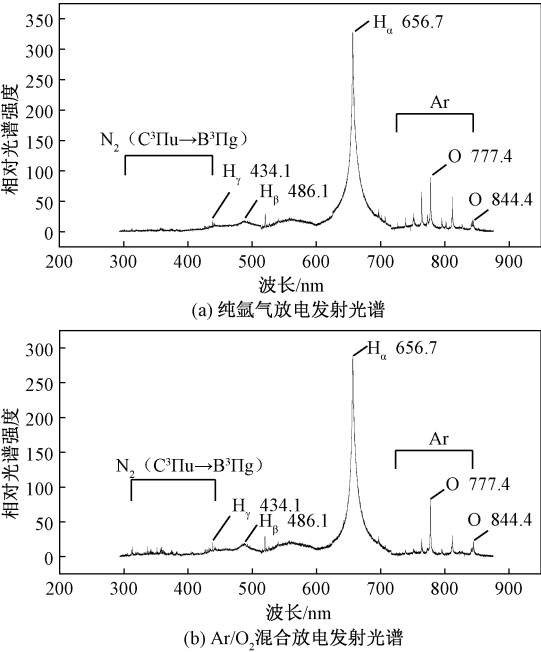


图 2 不同气体环境发射光谱分析结果
Figure 2 Emission spectra with different gases

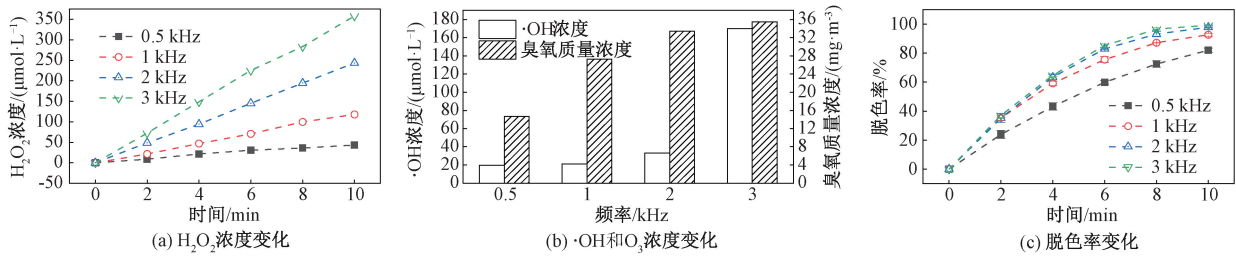


图 3 不同频率下活性物质生成及靛蓝染料脱色情况
Figure 3 Production of active substances and decolorization of indigo dye at different frequencies

2.4 脉冲电源电压对放电的影响

脉冲电源电压是影响输出功率的一个重要因素,在气体流量为 Ar 160 mL/min、O₂ 40 mL/min,频率为 2 kHz,脉宽为 1 μs 条件下,分别研究不同电压条件下的放电特性,结果如图 4 所示。水中 H₂O₂ 浓度和 $\cdot\text{OH}$ 浓度及气相中臭氧浓度随放电电压的增加而增大,电压增大为 6 kV 时,处理 10 min 后水中 H₂O₂ 和 $\cdot\text{OH}$ 的最大浓度达到了 338 μmol/L 和 78 μmol/L,气相中臭氧质量浓度为 43.1 mg/m³。如图 4(c) 所示,染料的脱色实验中,随着电压的增加,脱色效率增加,在 6 kV 时,放电 10 min 时的最大脱色率达到了 99.7%。这是由于随着输出电压的升高,放电功率增加,电极表面的放电均匀度和稳定性也变得更好,因此

2.3 电源脉冲频率对放电的影响

电源脉冲频率会影响电极间的能量传输过程,从而影响放电的激发过程。在气体流量为 Ar 160 mL/min、O₂ 40 mL/min,电源电压 5 kV,脉宽 1 μs 的条件下,研究该放电系统在不同电源频率下的放电特性。如图 3 所示,放电生成的 H₂O₂ 和 $\cdot\text{OH}$ 浓度以及气相中的臭氧浓度随频率的增加而增大,在频率为 3 kHz 时,放电 10 min 后水中 H₂O₂ 和 $\cdot\text{OH}$ 的最大浓度达到了 358 μmol/L 和 169.9 μmol/L,臭氧质量浓度达到了 35.6 mg/m³。如图 3(c) 所示的脱色实验中,染料脱色效率随着频率的增加逐步增加,在 3 kHz 放电 10 min 后,最大脱色率达到了 99.3%。这是由于随着放电频率的增加,放电的间隔缩短,放电产生的激发态粒子衰减相对较慢,残留电荷和激发的亚稳态粒子的累积效应有利于下个脉冲周期放电的激发,使放电更容易发生^[11],同时高频率下生成的活性粒子的浓度也更高^[12]。因此,增加频率可以提高活性物质的生成量,提高污染物的降解效率。2 kHz 和 3 kHz 条件下的脱色效果相差不大,考虑电能的利用效率,本实验条件下最佳放电频率为 2 kHz。

产生了更多的活性物质,从而取得了更好的污染物降解效果^[13]。频率和电压的提升可以增加气体的激发效率及染料脱色效率,但是染料的脱色率并不会随着输出功率的增加而无限提升。频率由 2 kHz 增加到 3 kHz,电压由 5 kV 增加到 6 kV 时,脱色效率的增加并不大,说明在给定的气体条件下,气体激发效率有一个阈值,不能一味地靠提高电压和输入功率来提高污染物的降解效率。

2.5 气体流量对放电的影响

气体流量除了影响放电过程的激发,还影响活性物质的传输效率,在气体流量比为 Ar 80%、O₂ 20%,频率为 2 kHz,电压为 5 kV,脉宽为 1 μs 的条件下,不同气体流量的放电特性如图 5 所示。由图 5(a) 可知,气体流量小于 100 mL/min 时,气

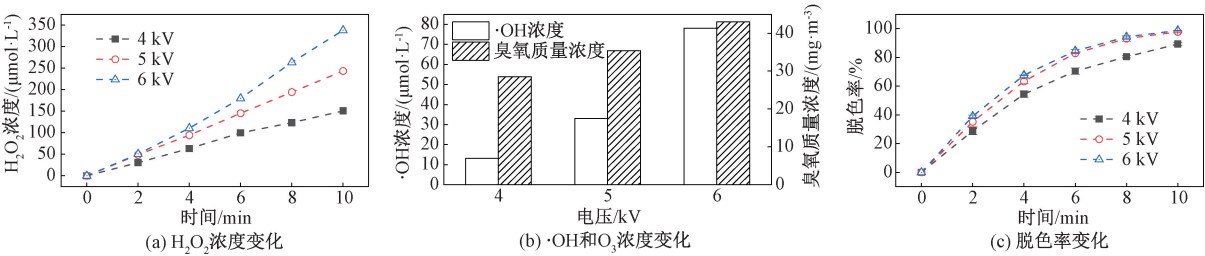


图 4 不同电压下活性物质生成及靛蓝染料脱色情况

Figure 4 Production of active substances and decolorization of indigo dye at different voltages

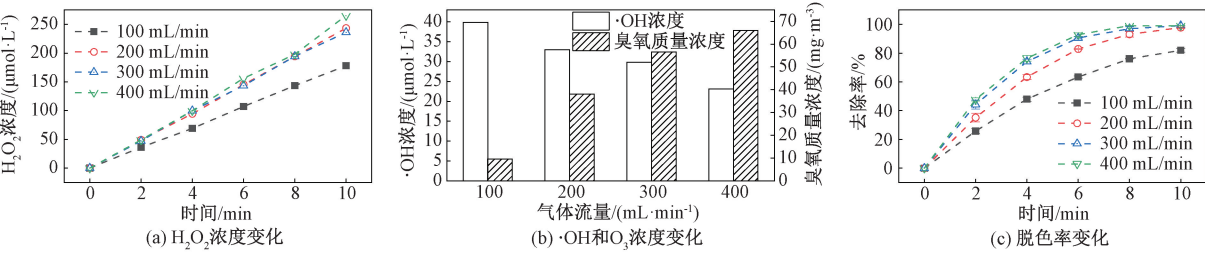


图 5 不同气体流量下活性物质生成及靛蓝脱色情况

Figure 5 Production of active substances and decolorization of indigo at different gas flow rate

体在电极中分布不均导致放电不均匀,生成的 H_2O_2 浓度较低;流量增加到 200 mL/min, H_2O_2 的浓度大幅增加,但是进一步增加流量, H_2O_2 的生成量变化不大,这是由于气体流量增加带来的氧气和等离子体能量分散相抵消的结果^[14]。由图 5(b)可知,随气体流量增加, $\cdot OH$ 浓度降低,而臭氧浓度增加。这是由于在较高气体流量下,物质在电离区域滞留时间缩短^[15],降低了气体的激发效率,同时又增加了 $\cdot OH$ 的复合效率,而气体流量增加可以增加氧气供给,有利于臭氧生成。由图 5(c)可知,靛蓝染料的脱色率变化趋势与 H_2O_2 的趋势类似,流量由 200 mL/min 增加到 400 mL/min,脱色效率的增幅不明显。增加气体流量可以提高传质效果,提高臭氧生成率,但对 H_2O_2 的增加效果不明显, $\cdot OH$ 浓度甚至出现下降,因此,造成了最终的脱色率改变不大,在靛蓝染料的脱色中,可能臭氧占主导作用,虽然 $\cdot OH$ 的氧化性更强,但是大部分的 $\cdot OH$ 被转化为了

H_2O_2 ,只有小部分的 $\cdot OH$ 参与了靛蓝脱色^[14, 16]。综合考虑染料脱色效果及气体成本,最佳气体流量为 200 mL/min。

2.6 氧气体积分数对放电的影响

在气体流量为 200 mL/min,频率为 2 kHz,电压为 5 kV,脉宽为 1 μs 的条件下,不同氧气占比条件下的放电效率如图 6 所示。由图 6 可知,随着氧气占比的升高,水中 H_2O_2 和 $\cdot OH$ 浓度先升高后降低,在较高氧气占比条件下,水中生成的 H_2O_2 浓度和 $\cdot OH$ 浓度都有所下降,这是由于较高的氧气占比提高了二次放电的击穿电压,电子的浓度也显著减少^[17],使放电变得微弱。而气相中臭氧质量浓度随氧气占比的增加一直升高。由图 6(c)可知,靛蓝染料的脱色效率随着 O_2 占比的增加先增加后降低, O_2 体积分数为 40% 时效率最高,但是放电 8~10 min 后, O_2 体积分数为 20%~50% 的最终脱色效果差别不大,综合考虑成本和效率,宜选择 20% 的 O_2 体积分数。

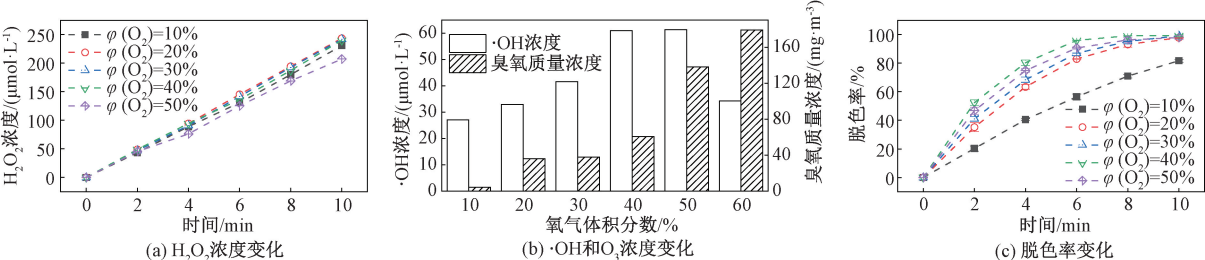


图 6 不同氧气占比下活性物质生成及靛蓝脱色情况

Figure 6 Production of active substances and decolorization of indigo with different oxygen ratio

3 结论

本文通过放电最低激发电压分析、等离子体光谱诊断、活性物质测定、脱色实验等,系统探究了一种脉冲电源驱动下的水下多孔陶瓷电极等离子体放电系统的性能。结果表明,氧气占比对该放电系统的最低激发电压影响较大,其次是气体流量,但是在气体流量大于 200 mL/min 后,则对最低激发电压无明显影响,在测试的研究条件下,本放电系统实现大面积均匀放电的最低激发电压为 2.1 kV,远低于一般的气液混合放电的激发电压。较高的输出频率和电压有利于放电进行,同时高气体流量使放电更均匀,臭氧生成量更高,但不利于·OH 的生成。适当提高氧气占比有利于活性物质的生成,但过高的氧气占比不利于放电,从而影响 H₂O₂ 和·OH 的生成;提高电源输出频率、提高输出电压、增加气体流量和氧气占比有利于靛蓝染料脱色,但是在实际应用过程中要兼顾效率和成本,合理选择。综合以上分析,在当前研究条件下,本系统的最适工作条件为气体流量 Ar 160 mL/min,O₂ 40 mL/min,输出频率 2 kHz,脉冲电源电压 5 kV,脉宽 1 μs。但是本放电系统还存在臭氧大量逸出水面造成浪费、放电效率仍有待提高等问题,拟在下一步的研究中通过在多孔电极表面负载催化剂,提高臭氧的原位转化利用效率、增加其他活性物质的生成,以提高本系统的水下放电效率,为等离子技术在水处理中的进一步应用提供理论基础。

参考文献:

[1] CHEN Y D, LI Y, ZHANG X M, et al. Degradation of aqueous rhodamine B with gaseous streamer corona plasma [J]. IEEE transactions on plasma science, 2015, 43(3): 828-835.

[2] 商克峰,王肖静,鲁娜,等. 介质阻挡放电脱色酸性橙Ⅱ废水的动力学及脱色物化效应[J]. 高电压技术, 2018, 44(9): 3009-3015.

[3] SHAO T, WANG R X, ZHANG C, et al. Atmospheric-pressure pulsed discharges and plasmas: mechanism, characteristics and applications[J]. High voltage, 2018, 3(1): 14-20.

[4] YEHA S A, ZARIF M E, BITA B I, et al. Development and optimization of single filament plasma jets for wastewater decontamination[J]. Plasma chemistry and plasma processing, 2020, 40(6): 1485-1505.

[5] LI S P, CHEN H, WANG X P, et al. Catalytic degradation of clothianidin with graphene/TiO₂ using a dielectric barrier discharge (DBD) plasma system [J]. Environmental science and pollution research, 2020, 27(23): 29599-29611.

[6] NAVANEETHA PANDIYARAJ K, VASU D, PADMANABHAN P A, et al. Evaluation of influence of cold atmospheric pressure argon plasma operating parameters on degradation of aqueous solution of Reactive Blue 198 (RB-198) [J]. Plasma science and technology, 2020, 22(5): 116-127.

[7] 刘亚魁,周子凯,王森,等. 大气压空气针-水结构脉冲气-液放电特性研究[J]. 强激光与粒子束, 2021, 33(6): 74-81.

[8] 孙楚,李绍峰, WILLIAMS C, 等. 钛盐光度法测定 O₃/H₂O₂ 高级氧化系统中的过氧化氢[J]. 化学工程师, 2011, 25(6): 27-31, 37.

[9] 吴建林,袁莉,毛学锋,等. 用水杨酸为捕获剂测定辉光放电等离子体中产生的羟基自由基[J]. 西北师范大学学报(自然科学版), 2007, 43(3): 53-56.

[10] 宋飞龙,金迪,贾敏,等. 大气压氩气环境下体积介质阻挡放电光谱特性[J]. 光谱学与光谱分析, 2018, 38(6): 1675-1679.

[11] 齐海成,张每英. 脉冲重复频率对纳秒脉冲介质阻挡放电的影响[J]. 渤海大学学报(自然科学版), 2020, 41(4): 346-350.

[12] 李勇,沈怀荣. 放电频率对放电气体活性粒子浓度演化的影响[J]. 装备学院学报, 2013, 24(5): 83-86.

[13] 姜慧,邵涛,车学科,等. 纳秒脉冲表面放电等离子体影响因素的实验研究[J]. 高电压技术, 2012, 38(7): 1704-1710.

[14] 叶齐政,万辉,李劲,等. 流量对气液混合两相体电流体放电的影响[J]. 高电压技术, 2002, 28(9): 42-43.

[15] 高磊,唐飞,王晓浩,等. 气流量对介质阻挡放电离子源电离效率的影响[J]. 传感器与微系统, 2007, 26(12): 44-46.

[16] ITO M, TAKAHASHI T, TAKITOU S, et al. Enhancement of liquid treatment efficiency by microwave plasma under flow-induced reduced pressure[J]. Japanese journal of applied physics, 2017, 56(2): 026201.

[17] PAN J, TAN Z Y, LIU Y D, et al. Effects of oxygen concentration on atmospheric-pressure pulsed dielectric barrier discharges in argon/oxygen mixture[J]. Physics of plasmas, 2015, 22(9): 093515.

A Safe Distance Model and Algorithm for Active Collision Avoidance Based on Weighted Prediction of Trajectory

ZHANG Sanchuan, MA Xiao

(School of Mechanical and Power Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 45001, China)

Abstract: In order to effectively solve the vehicle-to-vehicle collision problem in the lane change of adjacent vehicles, which could improve the active safety of intelligent vehicles, a lane change trajectory prediction model satisfying both short-term prediction and long-term prediction was constructed by using the weighted fusion of CTRA motion model and quintic polynomial model. Based on this, the lane change safety distance model was established, and an appropriate active collision avoidance algorithm was designed. The results of PreScan/Simulink co-simulation showed that the prediction accuracy of the trajectory weighted fusion model was significantly higher than that of the two basic models, and the absolute deviation of the short-time and long-time model was 0.09 m and 0.18 m in the established lane change simulation condition. The design of safety distance showed that when $D \leq D_{wmin}$ or $D \geq D_{wmax}$, the vehicle had no collision risk, and when $D_{wmin} < D < D_{wmax}$, there was a danger of rear-end collision if the adjacent vehicles in front change lane. When there was a collision danger, the active collision avoidance algorithm would start and intervene the speed control of the vehicle in time, which could make the vehicle slow down to realize collision avoidance, and finally maintain a safe distance of 5 m, which verified the correctness of the safety distance model and the collision avoidance algorithm with the prediction of weighted fusion lane change trajectory, and would have important theoretical significance for the active safety design of intelligent vehicle.

Keywords: intelligent vehicle; active collision avoidance algorithm; safety distance model; track prediction; active safety

(上接第 97 页)

Research on Pulsed Discharge Plasma System Underwater and Its Discharge Characteristics

LI Haihua, WANG Kuiying, YANG Xiaoli, WANG Zhichen, ZHANG Mengmeng

(School of Environmental and Municipal Engineering, North China University of Water Resources and Electric Power, Zhengzhou 450046, China)

Abstract: In this study, the discharge efficiency and mass transfer effect were improved with the Ar/O₂ mixed gas as discharge gas, a pulse power supply as driving power, and a specially designed microporous ceramic electrode. Discharge characteristics underwater were systematically studied by the analysis of the lowest excitation voltage, emission spectrum, active substance generation (such as $\cdot\text{OH}$, H₂O₂, O₃), and Indigo Carmine degradation characteristics. Experimental results showed that this system could achieve a large-area uniform discharge underwater with driving voltage as low as 2.1 kV, the O₂ proportion had the greatest effect on the excitation voltage of the discharge. Although the attempt to find the characteristic spectrum of $\cdot\text{OH}$ failed, active substances such as H and O in excited state were detected in the spectral analysis results. The increase of frequency and voltage was conducive to the generation of active substances, such as OH, H₂O₂, O₃, and the dye decolorization efficiency. The increase of gas flow was in favor of the H₂O₂ and O₃ generation, but adverse to the $\cdot\text{OH}$ generation, and had little effect on the dye decolorization efficiency. As the O₂ proportion increased, the generation amount of O₃ increased gradually, but the $\cdot\text{OH}$, H₂O₂ generation, as well as the decolorization efficiency increased firstly and then decreased. Discharge conditions and cost problems were comprehensively considered, the optimum condition of this discharge system was as follow: gas flow 200 scem (Ar 80%, O₂ 20%), frequency 2 kHz, voltage 5 kV, pulse width 1 μs . The average decolorization rate of Indigo Carmine reached 97.8% in 10 minutes in this ideal discharge condition.

Keywords: plasma discharge in liquid; microporous ceramic electrode; pulse power supply; water treatment; advanced oxidation