

# 介质阻挡放电降解 SF<sub>6</sub> 的研究\*

沈 燕 黄 丽 张仁熙\*\* 侯惠奇

(复旦大学环境科学研究所, 复旦大学温室气体研究中心, 上海, 200433)

**摘 要** 采用 GC-TCD 考察介质阻挡放电技术 (DBD) 处理 SF<sub>6</sub> 的效果, 并采用红外吸收光谱进行产物分析. 结果表明, 电源电压的增加、放电时间的延长、气体介质分压的降低, 以及少量其它气体 (Ar, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, 空气) 的加入能够提高转化效果. 另外, SF<sub>6</sub> 的降解率随着空气湿度的增加而增加, 28.2 kPa 相对湿度为 5% 的空气与 2.0 kPa SF<sub>6</sub> 的混合气体放电后 SF<sub>6</sub> 降解率达 92%. 放电产物包括 SF<sub>4</sub>, SF<sub>2</sub>, SOF<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>.

**关键词** 六氟化硫, 介质阻挡放电, 降解.

由于六氟化硫 (SF<sub>6</sub>) 极为稳定, 甚至 O(<sup>1</sup>D) 和 OH 自由基都不能与之反应, 因此, 使用化学方法对 SF<sub>6</sub> 进行降解极为困难<sup>[1]</sup>. 降解 SF<sub>6</sub> 的方法主要有热解<sup>[2]</sup>, 射频等离子体<sup>[3]</sup> 等方法. 热解过程将 SF<sub>6</sub> 与 CaCO<sub>3</sub> 在 1100°C 以上进行反应从而转化为 CaF<sub>2</sub>, 但耗能显著; 而射频等离子体 (RF) 则是在负压环境中进行, 存在电极腐蚀以及能耗大的缺点. 介质阻挡放电 (DBD) 等离子体发生在两层介质之间, 放电气体不与金属电极直接接触, 因此, 具有不损伤电极且结构简单, 能耗小等优点<sup>[4]</sup>.

本文采用介质阻挡放电对 SF<sub>6</sub> 的转化过程进行实验室研究, 以期对使用等离子体方法处理 SF<sub>6</sub> 进行探索, 为长寿命温室气体 SF<sub>6</sub> 的最终处置提供思路.

## 1 实验部分

### 1.1 实验装置与仪器

DBD 等离子体反应器 (石英材质) 长 120 mm, 内管外径 8 mm, 外管内径 28 mm, 壁厚均为 1 mm, 内外电极 (不锈钢箔) 连接等离子电源 (电压范围在 0—7500V).

GC102 型气相色谱 (上海分析仪器厂), 采用热导池作为检测器, 高纯氮作为载气 (流量为 0.7 mL·min<sup>-1</sup>), 色谱柱为 3 m × 2 mm 不锈钢柱, 填充剂为 GDX-502, 气化室温度 110 °C, 柱温 90 °C.

AVATAR-360IR 型傅立叶红外光谱仪 (美国 Nicolet 公司), 其扫描范围: 400—4000 cm<sup>-1</sup>, 分辨率 1 cm<sup>-1</sup>.

### 1.2 实验方法

使用配气系统 (玻璃无油真空系统) 将反应气体充入反应器中, 连接高压电源, 放电若干时间后连接气相色谱进样系统, 进样后观察色谱的出峰情况, 以出峰的峰高表示 SF<sub>6</sub> 的分压.

$$D = (P_0 - P_t) / P_0 \times 100\%$$

式中,  $D$  为 SF<sub>6</sub> 的降解率 (%),  $P_0$  为 SF<sub>6</sub> 的初始分压 (Pa),  $P_t$  为放电后 SF<sub>6</sub> 的分压 (Pa).

反应器通过 T 型接口与红外样品池相连, 通过真空系统使产物扩散至红外反应池, 然后送入傅立叶红外光谱仪进行产物分析.

## 2 结果与讨论

### 2.1 操作条件对 SF<sub>6</sub> 降解率的影响

2006 年 9 月 16 日收稿.

\* 国家自然科学基金资助项目 (20507004), \*\* 通讯联系人, zxr@fudan.edu.cn

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

反应器中充入 2.0 kPa SF<sub>6</sub>, 改变外施电压放电 5 min 时的降解率如图 1(A) 所示. 外施电压在 2100—3900 V 范围内变化, 降解率随着外施电压的增大而增加, 外施电压为 3900 V 时 SF<sub>6</sub> 的降解率为 56%. 外施电压的增加对应于放电区域的电场强度 ( $E$ ) 与介质气压 ( $P$ ) 之比 ( $E/P$ ) 增加, 使得电场平均电子能量增加<sup>[5]</sup>, 因此, 可用于降解 SF<sub>6</sub> 的能量增加从而提高了降解率. 本文实验均采用 3000 V 外施电压.

反应器内充入 2.0 kPa SF<sub>6</sub>, 在外施电压为 3000 V 的条件下, SF<sub>6</sub> 的降解率随放电时间的变化如图 1(B) 所示. 在 0—10 min 内, 随着放电时间的延长, SF<sub>6</sub> 的降解率逐步增加, 经过 10 min 放电后 SF<sub>6</sub> 的降解率可达 80%.

由此可见, 在 SF<sub>6</sub> 浓度一定的情况下, 放电时间对其处理效果影响较大. 由于以上反应时间是静态条件下 SF<sub>6</sub> 的反应停留时间, 若应用到流动态 SF<sub>6</sub> 废气处理时, 可通过延长 SF<sub>6</sub> 放电时间来提高降解效果.

改变反应器中 SF<sub>6</sub> 的初始分压, 在外施电压为 3000 V 的条件下, 放电 5 min 降解率变化如图 1(C) 所示. 在相同的放电条件下, 随着反应器内 SF<sub>6</sub> 初始分压的增加, 其降解率逐渐变小, 初始浓度为 1.3 kPa 的 SF<sub>6</sub> 在放电 5 min 后可降解 62%, 而初始浓度为 2.6 kPa 的 SF<sub>6</sub> 降解率却减少到 29%. 气体分压的增加会导致反应的大部分能量用于加热气体, 而非用于等离子反应<sup>[5]</sup>; 同时, 对于一定的外施电压, 实验中  $E/P$  的减小导致平均电子能量  $\varepsilon$  的减小<sup>[6]</sup>, 从而使 SF<sub>6</sub> 降解率下降.

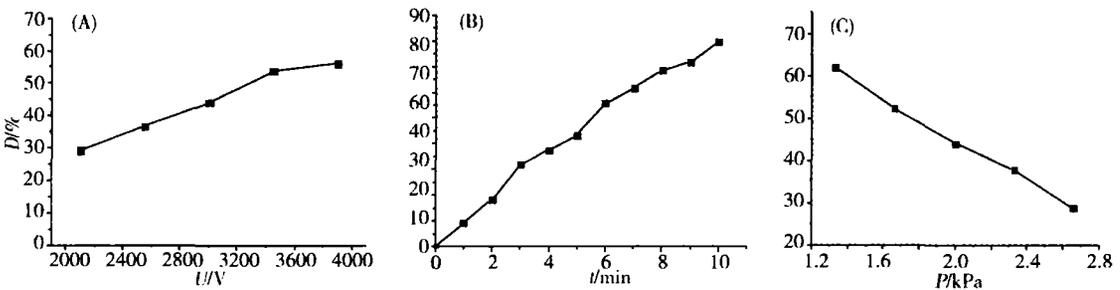


图 1 放电电压、放电时间和 SF<sub>6</sub> 初始分压变化与降解率的关系

Fig 1 Effect of discharge voltage, discharge time and initial pressure of SF<sub>6</sub> on the decomposition rate of SF<sub>6</sub>

## 2.2 反应器中外加气体的影响

由于实际处理中不可能在完全干燥的环境下进行, 因此, 有必要考虑水气对放电效果的影响. 从图 2(A) 可以看出, 水气的加入使降解率明显提高, 当其与 SF<sub>6</sub> 的初始分压比为 1:1 时, 放电 5 min 可使降解率接近 90%. 在 0.5—2.0 kPa 范围内, 水气可使 SF<sub>6</sub> 的降解率维持在 80% 以上. 在充入水气 2.0 kPa 时, 混合气体放电 5 min 后已不能检出 SF<sub>6</sub>.

根据 Ravishankara 的实验结果<sup>[1]</sup>, OH 自由基和 H 原子与 SF<sub>6</sub> 不能直接反应, 但可与等离子体中 SF<sub>6</sub> 分解产生的 SF<sub>5</sub> 和 SF<sub>4</sub> 等发生反应<sup>[7, 8]</sup>. 有效防止了 SF<sub>5</sub> 与 F 的复合反应, 使得 H<sub>2</sub>O(g)-SF<sub>6</sub> 体系中 SF<sub>6</sub> 的降解明显.

分别向含 2.0 kPa SF<sub>6</sub> 的反应器中充入一定量的 N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> 或 Ar, 混合均匀后分别在外施电压为 3000 V 的条件下放电 5 min, 观察外加气体量及种类对降解率的影响, 结果如图 2(B) 所示. 少量气体的加入 (外加气体的分压小于 SF<sub>6</sub> 的初始分压) 均可使降解率不同程度的提高. 但过量 N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> 或 Ar 的加入则使得大部分电子的能量用于加热气体, 而非为降解 SF<sub>6</sub> 提供能量<sup>[5]</sup>, 从而表现为 SF<sub>6</sub> 降解率下降.

Ar 在等离子体中会被激发<sup>[6]</sup>:



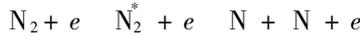
被激发的 Ar 原子与 SF<sub>6</sub> 碰撞发生反应:



因此, 在加入少量 Ar 的情况下, SF<sub>6</sub> 拥有了更多与带有能量的粒子碰撞的机会, 从而略微提高了其降

解率.

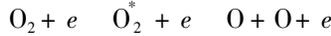
N<sub>2</sub>虽然也可以发生类似的激发过程:



但由于同时存在 N<sub>2</sub>的断键也会消耗电场中部分电子的能量<sup>[9]</sup>, 因此在 SF<sub>6</sub>-N<sub>2</sub>体系中, SF<sub>6</sub>的降解效果劣于 SF<sub>6</sub>-Ar体系.

由图 2(B)还可以看出, O<sub>2</sub>对 SF<sub>6</sub>的降解效果优于 N<sub>2</sub>和 Ar, 当加入 2.0 kPa O<sub>2</sub>时, 即与 SF<sub>6</sub>的初始分压比为 1:1时, SF<sub>6</sub>的降解率可达 80%.

而 O<sub>2</sub>在等离子体中的初步反应与 N<sub>2</sub>类似<sup>[4]</sup>,



虽然 O 不能与 SF<sub>6</sub>发生反应<sup>[2]</sup>, 但其可与 SF<sub>6</sub>的分解产物 SF<sub>5</sub>, SF<sub>4</sub>和 SF<sub>2</sub>等进行反应<sup>[8, 10, 11]</sup>, 使得 SF<sub>6</sub>-O<sub>2</sub>体系中 SF<sub>6</sub>的降解率明显提高.

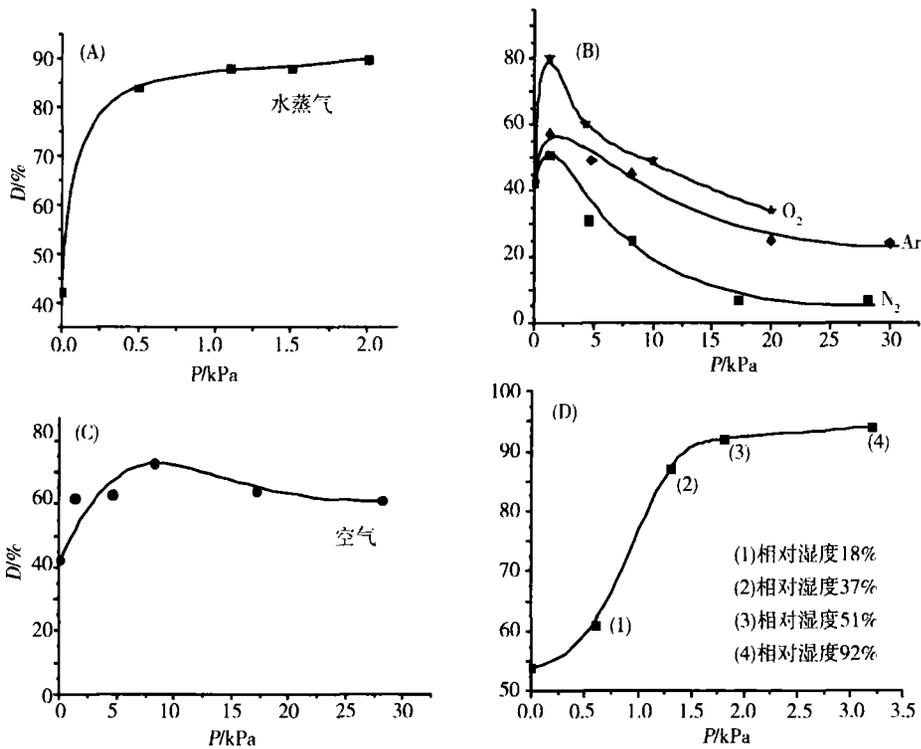


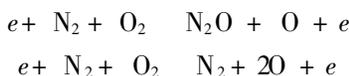
图 2 不同外加气体对 SF<sub>6</sub> 降解率的影响

Fig. 2 Effect of different additive gas on the decomposition rate of SF<sub>6</sub>

采用空气作为外加气体与 SF<sub>6</sub>进行放电, 如图 2(C)所示, 初始分压在 1.3—28.2 kPa范围内, 空气(采用钢瓶中的压缩空气, 相对湿度 17%)的加入均可使降解率维持在 60%以上. 与图 2(B)比较可以看出, 加入初始分压为 5.0—28.2 kPa范围内的空气, 降解效果要好于单纯加入 N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>或 Ar.

进一步分析可知, 8.2 kPa空气的加入使得 SF<sub>6</sub>-Air体系中的 SF<sub>6</sub>降解率最大可达 73%, 而占空气 20.5%的 O<sub>2</sub>此时分压为 1.7 kPa, 与 SF<sub>6</sub>-O<sub>2</sub>体系(图 2(B))中的降解率最大时 O<sub>2</sub>的分压值十分接近. 由此可见, O<sub>2</sub>是空气中对 SF<sub>6</sub>降解起主要作用的组分.

对于 SF<sub>6</sub>-Air体系, 考虑空气中的主要成分包括 78% N<sub>2</sub>, 20.5% O<sub>2</sub>, 0.934% Ar. 在 SF<sub>6</sub>-Air等离子体中, N<sub>2</sub>与 O<sub>2</sub>还会发生以下反应<sup>[4]</sup>,



从而增加了放电气氛中 O 的含量<sup>[12]</sup>, 使得 O 与 SF<sub>5</sub>和 SF<sub>4</sub>反应的几率增大, 从而提高了 SF<sub>6</sub>的降解率.

因此, 外加空气在 5.0—28.2 kPa 范围内,  $\text{SF}_6$  的降解率好于外加  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  或  $\text{Ar}$  与其它体系类似, 在气压逐步增大之后降解率也存在略为下降的现象. 实验结果表明, 采用空气作为外加气体对  $\text{SF}_6$  进行 DBD 降解, 可以在比较大的气压范围内达到比较高的降解率.

图 2(A) 的实验结果表明, 水气对于  $\text{SF}_6$  降解有明显贡献, 因此, 提高其在空气中的含量即空气湿度的增加考察  $\text{SF}_6$ -Air 体系对  $\text{SF}_6$  降解率的影响. 采用 28.2 kPa 具有不同水气分压的空气与 2.0 kPa  $\text{SF}_6$  在外施电压 3000 V 的条件下放电 5 min, 结果如图 2(D) 所示. 随着空气中水气分压的升高,  $\text{SF}_6$  降解率明显增加. 在 27℃ 时, 水气分压为 1.3 kPa 的空气 (相对湿度 37%) 可使  $\text{SF}_6$  的降解率达 87%, 水气分压为 1.8 kPa 的空气 (相对湿度 51%) 使  $\text{SF}_6$  的降解率达 92%, 此后降解逐渐趋于饱和, 降解率变化不大. 由此可见, 使用一定湿度的空气即可使  $\text{SF}_6$  达到较好的 DBD 降解效果.

### 2.3 放电产物分析

在外施电压 3000 V 的条件下, 反应器内充入 2.0 kPa  $\text{SF}_6$  放电 5 min, 采用红外光谱仪进行分析.  $\text{SF}_6$  的放电产物在 500—1600  $\text{cm}^{-1}$  区段的吸收光谱如图 3 所示.  $\text{SF}_6$ -Air 体系与  $\text{SF}_6$  体系放电产物的红外吸收光谱相似, 只是  $\text{SF}_4$  和  $\text{SF}_4$  峰面积有所增加, 表现出  $\text{SF}_6$  在空气气氛中降解更加明显.

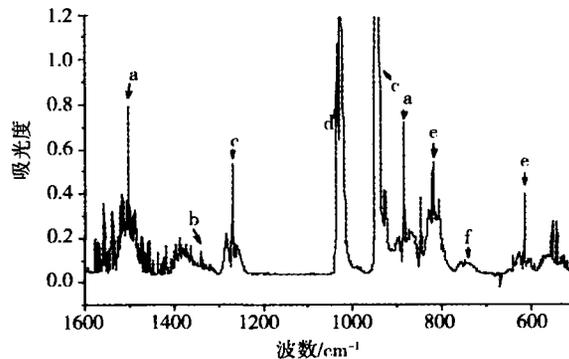


图 3  $\text{SF}_6$  放电产物的红外吸收光谱

a  $\text{SO}_2\text{F}_2$ , b  $\text{SOF}_2$ , c  $\text{SF}_6$ , d  $\text{SF}_4$ , e  $\text{SOF}_4$ , f  $\text{SF}_4$

Fig 3 FT-IR spectrum of discharge product of  $\text{SF}_6$

按照所得的吸收光谱, 通过相应物种的特征吸收峰<sup>[12]</sup>可以辨识出放电产物包括:  $\text{SF}_4$  (1285  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\text{SF}_4$  (734  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\text{SOF}_2$  (1291—1352  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\text{SOF}_4$  (780—830  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\text{SO}_2\text{F}_2$  (1470—1530  $\text{cm}^{-1}$ ), 这与 Kurte 和 Huang 等人<sup>[9, 11, 13, 14]</sup>通过火花放电降解  $\text{SF}_6$  所得产物类似. 与 Huang<sup>[9]</sup>的结果不同的是, 放电产物中检测到了  $\text{SF}_4$  的存在, 尤其是与空气一起放电的产物吸收光谱中  $\text{SF}_4$  (734  $\text{cm}^{-1}$ ) 更加明显, 这与 Kurte 的结果一致.

## 3 结论

介质阻挡放电处理  $\text{SF}_6$  的结果表明, 在没有其它气体存在的条件下, 水气与  $\text{SF}_6$  的初始分压比例接近 1:1 时, 可使降解率接近 90%, 而添加 28.2 kPa 水气、分压为 1.8 kPa 的空气可使  $\text{SF}_6$  降解 92%. 因此, 将  $\text{SF}_6$  与一定的空气混合进行 DBD 降解效果明显, 对空气加湿即可提高  $\text{SF}_6$  降解率. 纯  $\text{SF}_6$  体系与  $\text{SF}_6$ -Air 体系的放电均会产生  $\text{SF}_4$ ,  $\text{SF}_4$ ,  $\text{SOF}_2$ ,  $\text{SOF}_4$  和  $\text{SO}_2\text{F}_2$  等产物.

### 参 考 文 献

- [1] Ravishankara A R, Sokmon S, Tunipseed A A et al., Atmospheric Lifetimes of Long-Lived Halogenated Species [J]. *Science* 1993, 259(5092): 194—199
- [2] Dervos Constantine T, Vassiliou Panayota. Sulfur hexafluoride ( $\text{SF}_6$ ): Global Environmental Effect and Toxic Byproduct Formation [J]. *Journal of Air and Waste Management Association*, 2000, 50: 137—141

- [ 3 ] A molli Susan T, Viggiano A A. Turbulent Ion Flow Tube Study of the Cluster-Mediated Reactions of SF<sub>6</sub> with H<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>OH, and C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH from 50 to 500 Torr [ J ]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2001, **105**: 3527—3531
- [ 4 ] 徐学基, 诸定昌, 气体放电物理 [ M ]. 上海: 复旦大学出版社, 1996
- [ 5 ] Zhao Guibing, Janardhan Garikipati S V B, Hu Xudong et al., The Effect of Gas Pressure on NO Conversion Energy Efficiency in Non-thermal Nitrogen Plasma [ J ]. *Chemical Engineering Science*, 2005, **60**: 1927—1937
- [ 6 ] Shi Mingliang, Lee Wen-Jhy, Chen Chuh-Yung. Decomposition of SF<sub>6</sub> and H<sub>2</sub>S Mixture in Radio Frequency Plasma Environment [ J ]. *Ind Eng Chem Res*, 2003, **42**: 2906—2912
- [ 7 ] Stankiewicz M, Riisiri J, Alvarez Ruiz J et al. Relaxation Dynamics of SF<sub>6</sub> Studied by Energy-Resolved Electron-Ion Coincidence Technique [ J ]. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2004, **137—140**: 369—375
- [ 8 ] Van Brunt R J, Hemon J T. Fundamental Processes of SF<sub>6</sub> Decomposition and Oxidation in Glow and Corona Discharges [ J ]. *Transactions on Electrical Insulation*, 1990, **25**: 75—94
- [ 9 ] Huang Li, Zhu Lili, Pan Xunxi et al., One Potential Source of the Potent Greenhouse Gas as SF<sub>5</sub>CF<sub>3</sub>: The Reaction of SF<sub>6</sub> with Fluorocarbon under Discharge [ J ]. *Atmospheric Environment*, 2005, **39**: 1641—1653
- [ 10 ] Lee H M, Chang M B, Wu K Y. Abatement of Sulfur Hexafluoride Emissions from the Semiconductor Manufacturing Process by Atmospheric Pressure Plasmas [ J ]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2004, **54**: 960—970
- [ 11 ] Pradayrol C, Casanovas A M, Aventin C et al., Production of SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, SOF<sub>4</sub> (SOF<sub>2</sub> + SF<sub>4</sub>), S<sub>2</sub>F<sub>10</sub>, S<sub>2</sub>O<sub>2</sub>F<sub>10</sub>, and S<sub>2</sub>O<sub>2</sub>F<sub>10</sub> in SF<sub>6</sub> and (50—50) SF<sub>6</sub>-CF<sub>4</sub> Mixtures Exposed to Negative Coronas [ J ]. *Journal of Physics Applied Physics*, 1997, **30**: 1356—1369
- [ 12 ] Pepi Federica, Ricci Andreina, Di Stefano Marco et al., Sulfur Hexafluoride Corona Discharge Decomposition: Gas-phase Ion Chemistry of SOF<sub>x</sub><sup>+</sup> (x = 1—3) Ions [ J ]. *Chemical Physics Letters*, 2003, **381**: 168—176
- [ 13 ] Kurte R, Heise H M, Klockow D. Analysis of Spark Decomposition Product of SF<sub>6</sub> Using Multivariate Mid-Infrared Spectrum Evaluation [ J ]. *Journal of Molecular Structure*, 1999, **480—481**: 211—217
- [ 14 ] Kurte R, Heise H M, Klockow D. Quantitative Infrared Spectroscopic Analysis of SF<sub>6</sub> Decomposition Products Obtained by Electrical Partial Discharges and Sparks Using PLS-Calibration [ J ]. *Journal of Molecular Structure*, 2001, **565—566**: 505—513

## DECOMPOSITION OF SF<sub>6</sub> BY DIELECTRIC BARRIERS DISCHARGE

SHEN Yan HUANGLi ZHANG Ren-xi HOU Hui-qi

(Institute of Environmental Science, Greenhouse Gas Research Center, Fudan University, Shanghai 200433, China)

### ABSTRACT

The optimal parameters of the decomposition of SF<sub>6</sub> were investigated by changing the reaction conditions of dielectric barriers discharge (DBD) such as the applied voltage, discharge time, initial pressure of SF<sub>6</sub>, and pressure of different additive gases (Ar, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, air). GC-TCD was used to quantitative determination of SF<sub>6</sub>. The results indicated that decomposition of SF<sub>6</sub> can be improved by increasing applied voltage, prolonging discharge time, reducing the pressure of medium gas or mixing trifle amount of additive gases. Further study on discharging with air in different humidity demonstrated that the addition of 28.2 kPa air with a relative humidity of 51% can make the decomposition rate of 2.0 kPa SF<sub>6</sub> up to 92%. SF<sub>4</sub>, SOF<sub>2</sub>, SOF<sub>4</sub>, SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> were detected by FT-IR as discharge by products.

**Keywords** SF<sub>6</sub>, dielectric barriers discharge (DBD), decomposition.