

# 电源参数和气体组分对低温等离子体转化煤层甲烷的影响

朱丽华, 张悦, 田瑶瑶, 徐锋

(黑龙江科技大学 安全工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150022)

**摘要:**低温等离子体技术是实现  $\text{CH}_4$  固碳、减排的有效手段。然而, 针对煤层  $\text{CH}_4$  的研究尚不深入。为探究低温等离子体转化煤层  $\text{CH}_4$  的影响因素及作用规律, 构建了  $\text{CH}_4\text{-N}_2\text{-O}_2\text{-H}_2\text{O}$  试验体系, 以刚玉为放电介质、螺纹状不锈钢棒为高压电极、钢丝网为低压电极, 在 1 mm 放电间隙、长度 200 mm 的放电区域条件下, 研究了输入电压、放电频率、 $\text{CH}_4$  体积分数对  $\text{CH}_4$  转化及产物生成的影响, 并基于反应过程中活性物种发射光谱原位诊断, 分析了主要产物的生成路径。结果表明, 试验主要生成物为  $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{OH}$  及  $\text{C}_2\text{H}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6$  等  $\text{C}_2$  烃, 且  $\text{CH}_4$  转化及产物分布受输入电压、放电频率和  $\text{CH}_4$  体积分数的影响, 其原因为输入电压改变了 DBD(介质阻挡放电)系统的注入能量及能量损耗, 放电频率改变了反应器内流光放电的数量,  $\text{CH}_4$  体积分数改变了反应氧化环境; 在试验研究范围内, 较适宜的电源参数为输入电压 75 V、放电频率 9.8 kHz; 以  $\text{CH}_3\text{OH}$  产率为考察指标时, 较适宜的  $\text{CH}_4$  体积分数为 35.4%; 等离子体反应过程中产生  $\text{CH}_3\cdot$ 、 $\text{CH}_2\cdot$ 、 $\text{CH}\cdot$ 、 $\text{C}\cdot$ 、 $\text{O}\cdot$ 、 $\text{OH}\cdot$ 、 $\text{H}_\gamma$ 、 $\text{H}_\beta$ 、 $\text{H}_2$  和  $\text{H}_\alpha$  等活性粒子, 这些活性粒子与稳态分子作用, 以及活性粒子之间相互作用生成产物分子。研究结果对深入研究煤层  $\text{CH}_4$  低温等离子体活化转化的工艺条件及反应机理具有重要意义。

**关键词:**煤层甲烷; 低温等离子体; 输入电压; 放电频率;  $\text{CH}_4$  转化率

中图分类号: TQ519; X936 文献标志码: A 文章编号: 1006-6772(2022)05-0081-06

## Effects of power supply parameters and gas composition on transformation of coal bed methane by low-temperature plasma

ZHU Lihua, ZHANG Yue, TIAN Yaoyao, XU Feng

(School of Safety Engineering, Heilongjiang University of Science and Technology, Harbin 150022, China)

**Abstract:** Low temperature plasma technology is an effective means to achieve carbon sequestration and emission reduction of methane. However, the research on coal bed methane has not yet been carried out in-depth. To explore the influencing factors and action rules of transformation of coal bed methane by low-temperature plasma, the  $\text{CH}_4\text{-N}_2\text{-O}_2\text{-H}_2\text{O}$  experimental system was constructed with corundum as discharge medium, threaded stainless steel rod as high pressure electrode, wire mesh as low pressure electrode. The influence of input voltage, discharge frequency, methane volume percentage on transformation of methane and product formation were investigated under the conditions of a 1 mm discharge gap and a discharge area of 200 mm in length. And based on the in situ diagnosis of the emission spectra of the active species during the reaction, the pathways of the main products were analyzed. The results show that the main products are hydrogen, carbon monoxide, carbon dioxide, methanol, ethylene, ethane and other  $\text{C}_2$  hydrocarbons. The methane transformation and product formation are affected by the input voltage, discharge frequency and  $\text{CH}_4$  volume fraction, because the input voltage changes the injection energy and energy loss of DBD system, discharge frequency changes the amount of streamer discharge in the reactor and volume percentage of methane changes the oxidation environment. In the range of experimental research, the optimal conditions are input voltage 75 V, discharge frequency 9.8 kHz; the optimal volume percentage of methane is 35.4% when the yield of methanol is used as the index. Active particles such as  $\text{CH}_3\cdot$ ,  $\text{CH}_2\cdot$ ,  $\text{CH}\cdot$ ,  $\text{C}\cdot$ ,  $\text{O}\cdot$ ,  $\text{OH}\cdot$ ,  $\text{H}_\gamma$ ,  $\text{H}_\beta$ ,  $\text{H}_2$  and  $\text{H}_\alpha$  are generated during plasma reaction. These active particles in-

收稿日期: 2022-02-23; 责任编辑: 白娅娜 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.CH22022301

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51874126)

作者简介: 朱丽华(1979—), 女, 辽宁沈阳人, 副教授, 硕士。E-mail: zhulihua79@163.com

通讯作者: 徐锋(1979—), 男, 黑龙江巴彦人, 教授, 博士。E-mail: xufeng79\_79@163.com

引用格式: 朱丽华, 张悦, 田瑶瑶, 等. 电源参数和气体组分对低温等离子体转化煤层甲烷的影响[J]. 洁净煤技术, 2022, 28(5): 81-86.

ZHU Lihua, ZHANG Yue, TIAN Yaoyao, et al. Effects of power supply parameters and gas composition on transformation of coal bed methane by low-temperature plasma[J]. Clean Coal Technology, 2022, 28(5): 81-86.



移动阅读

teract with steady-state molecules and interact with each other to form product molecules. The results are of great significance to further study the process conditions and reaction mechanism of low-temperature plasma activation coal bed methane.

**Key words:** coal bed methane; low temperature plasma; input voltage; discharge frequency; CH<sub>4</sub> conversion

## 0 引言

俗称“瓦斯”的煤层 CH<sub>4</sub>,在煤矿安全生产中具有致灾性<sup>[1-3]</sup>,同时也是洁净能源和温室气体<sup>[4-6]</sup>。据报道,CH<sub>4</sub>对温室效应贡献约为 26%<sup>[6-7]</sup>,而且其全球变暖潜力约为 CO<sub>2</sub>的 28 倍<sup>[7-8]</sup>。在落实碳达峰、碳中和战略背景及采用瓦斯抽采等煤矿安全生产保障技术的前提下,对煤层 CH<sub>4</sub>进行减排及利用具有深刻影响。采用低温等离子体技术可实现 CH<sub>4</sub>“非平衡”直接转化。其中,一部分 CH<sub>4</sub>被转化为 H<sub>2</sub>及 CO、CH<sub>3</sub>OH 等含氧化合物,另一部分被转化为低温室效应潜势的 CO<sub>2</sub><sup>[9]</sup>。因此,低温等离子体技术是实现煤层 CH<sub>4</sub>固碳、减排的有效手段。李凡等<sup>[10]</sup>采用介质阻挡放电(Dielectric Barrier Discharge, DBD)试验系统,进行了 CH<sub>4</sub>/水蒸气大气压下重整制氢试验研究。刘潇钰<sup>[11]</sup>对滑动弧等离子体催化 CH<sub>4</sub>水蒸气重整制氢进行了研究。李尚昆等<sup>[12]</sup>采用新型 DBD 反应器,以循环水为接地极,在低温常压条件下通过分子氧实现 CH<sub>4</sub>直接氧化制甲醇。WANG 等<sup>[13]</sup>利用微型 DBD 反应器研究了排放区长度对 CH<sub>4</sub>生产高碳烃的影响。然而,CH<sub>4</sub>等离子体转化机理尚不十分明确,且针对煤层 CH<sub>4</sub>研究不深入。

瓦斯抽采过程中常混有空气,水蒸气重整是 CH<sub>4</sub>资源化利用的主要途径之一<sup>[14]</sup>。因此,笔者采用 CH<sub>4</sub>-N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 模拟试验体系,进行等离子体转化研究。该体系在等离子体转化过程中会产生积碳,而过量的 O<sub>2</sub>引入可以起到抑制积碳的作用。在反应物总流量 198 mL/min、水蒸气流量 31 mL/min、O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>物质的量比为 0.53 的条件下,研究电源参数和气体组分对 CH<sub>4</sub>转化及产物生成的影响及作用规律。

## 1 试验

### 1.1 试验系统及方法

低温等离子体转化煤层 CH<sub>4</sub>试验流程如图 1 所示。此流程的核心单元为 DBD 放电单元,其放电介质为刚玉(外径和内径分别为 26.0、20.4 mm),高低压电极分别为螺纹状不锈钢棒、钢丝网,放电间隙 1 mm、放电区域长度 200 mm。

试验时,CH<sub>4</sub>、O<sub>2</sub>和 N<sub>2</sub>(纯度 99.99%)经质量流

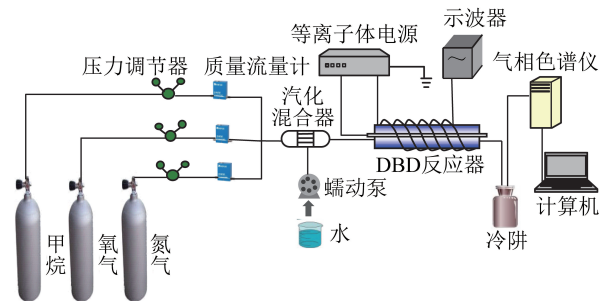


图 1 试验流程

Fig.1 Experimental process

量计(D07-19B)控制流量后进入汽化混合器,在汽化混合器中与经蠕动泵(BT100-2J)计量并汽化的蒸馏水充分混合后,进入 DBD 反应器进行等离子体转化 CH<sub>4</sub>反应。反应 15 min,经冷阱冷凝收集液态产物,不凝气经干燥管干燥后用球胆收集,于 9790 型和 9790 II 气相色谱仪分析,外标法计算。其中,液态产物分析用 GDX-102 型填充柱、FID 检测器;不凝气分析用 TDX-01 型填充柱、FID 检测器。反应中的自由基等活性物种采用光纤光谱仪(HR2000+)原位检测。因刚玉不透光,活性物种检测时,反应器的放电介质更换为同尺寸的石英管。

### 1.2 数据处理

CH<sub>4</sub>转化率、碳氧化物及烃类产物(CO、CO<sub>2</sub>和 C<sub>2</sub>烃)产率、H<sub>2</sub>产率、CH<sub>3</sub>OH 产率计算公式为 CH<sub>4</sub>转化率  $x(\text{CH}_4)$ :

$$x(\text{CH}_4) = \left[ 1 - \frac{Q_{\text{out}}x_{\text{out}}(\text{CH}_4)}{Q_{\text{in}}x_{\text{in}}(\text{CH}_4)} \right] \times 100\%, \quad (1)$$

碳氧化物及烃类产物产率  $Y(\text{C}_n)$ :

$$Y(\text{C}_n) = \frac{nQ_{\text{out}}x_{\text{out}}(\text{C}_n)}{Q_{\text{in}}x_{\text{in}}(\text{CH}_4)} \times 100\%, \quad (2)$$

H<sub>2</sub>产率  $y(\text{H}_2)$ :

$$y(\text{H}_2) = \frac{Q_{\text{out}}x_{\text{out}}(\text{H}_2)}{2Q_{\text{in}}x_{\text{in}}(\text{CH}_4)} \times 100\%, \quad (3)$$

CH<sub>3</sub>OH 产率  $y(\text{CH}_3\text{OH})$ :

$$y(\text{CH}_3\text{OH}) = \frac{22.4 \times 1000 \times Vx(\text{CH}_3\text{OH})\rho}{32Q_{\text{in}}x_{\text{in}}(\text{CH}_4)t}, \quad (4)$$

式中, $Q_{\text{in}}$ 为反应前添加气体的总流量, mL/min;  $Q_{\text{out}}$ 为反应后气体总流量, mL/min;  $x_{\text{in}}(\text{CH}_4)$ 为反应前 CH<sub>4</sub>在气相中所占体积分数, %;  $x_{\text{out}}(\text{CH}_4)$ 为反应后 CH<sub>4</sub>在气相中所占体积分数, %;  $x_{\text{out}}(\text{H}_2)$ 为反应后生成物 H<sub>2</sub>的体积分数, %;  $x_{\text{out}}(\text{C}_n)$  ( $n=1, 2$ )分别为

生成物  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$  和  $\text{C}_2$  烃反应后的体积分数,%;  
 $x(\text{CH}_3\text{OH})$  为液体样品中  $\text{CH}_3\text{OH}$  的体积分数,%;  
 $V$  为甲醇吸收液(蒸馏水)的体积, mL;  $\rho$  为甲醇密度,  $\text{g}/\text{cm}^3$ ;  $t$  为反应时间, min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 输入电压影响

在保持放电频率 9.8 kHz、 $\text{CH}_4$  体积分数 35.4% 时,研究了输入电压对  $\text{CH}_4$  转化率及主要生成物产率的影响,结果如图 2 所示。

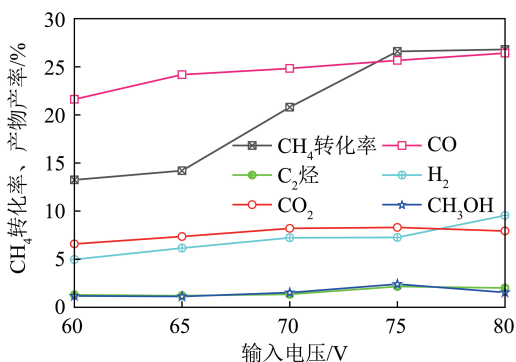


图2 输入电压对  $\text{CH}_4$  转化率和主要生成物产率的影响

Fig.2 Effect of input voltage on methane conversion rate and yield of major products

由图 2 可知,  $\text{CH}_4$ - $\text{N}_2$ - $\text{O}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  体系中等离子体转化  $\text{CH}_4$  主要生成碳氧化物 ( $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ )、 $\text{H}_2$ 、甲醇及乙烯、乙烷等  $\text{C}_2$  烃。输入电压从 60 V 增至 75 V 时,  $\text{CH}_4$  转化率由 13.25% 增加到 26.6%, 继续增加输入电压,  $\text{CH}_4$  转化率变化则不明显。输入电压增大相当于向试验体系中注入了更多能量, 使得放电区内高能电子和自由基密度增加, 在电场的影响下这些活性组分发生定向迁移, 同时加大了与  $\text{CH}_4$  分子的接触机会使其快速转化。75~80 V 调变输入电压,  $\text{CH}_4$  转化率几乎不变, 可能是由于过高的输入电压致使部分能量通过 DBD 反应器温升而损耗, 导致能量利用效率降低, 从而影响了  $\text{CH}_4$  转化率。在输入电压增大过程中,  $\text{CO}_2$ 、 $\text{C}_2$  烃和  $\text{CH}_3\text{OH}$  产率表现为先增大后减小, 最大值出现在输入电压 75 V 时;  $\text{CO}$  和  $\text{H}_2$  产率与输入电压的关系表现为正相关性。 $\text{CH}_3\text{OH}$  产率上升后下降的原因为  $\text{CH}_3\text{OH}$  反应活性较高, 反应体系中注入能量或 DBD 反应器温度过高, 使其过氧化。 $\text{CO}_2$ 、 $\text{C}_2$  烃、 $\text{CO}$  和  $\text{H}_2$  产率的变化均受到放电反应能量利用效率的影响。反应体系中的  $\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  与高能电子相互碰撞产生  $\text{O}\cdot$  和  $\text{OH}\cdot$ ,  $\text{O}\cdot$  与含氢基团碰撞生成  $\text{OH}\cdot$ ,  $\text{OH}\cdot$  自身相互作用产生高氧化活性的  $\text{H}_2\text{O}_2$ 。在能量利用效率降低

的情况下, 产生的  $\text{O}\cdot$ 、 $\text{OH}\cdot$  及  $\text{H}_2\text{O}_2$  的量减少, 反应体系的氧化环境减弱, 因此  $\text{C}_2$  烃和  $\text{CO}_2$  产率有所下降, 而  $\text{CO}$  和  $\text{H}_2$  产率有所提高。

### 2.2 放电频率影响

在保持输入电压 75 V、 $\text{CH}_4$  体积分数 35.4% 时, 通过调节放电频率, 观察  $\text{CH}_4$  转化率和主要生成物产率的变化, 结果如图 3 所示。可知放电频率升高过程中  $\text{CH}_4$  转化率及  $\text{C}_2$  烃、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{OH}$  产率先升高后降低, 转化率及产率最大值出现在放电频率 9.8 kHz 时, 这是由于激励电压相同时, DBD 系统谐振频率比应用频率高, 反应器中流光放电的数量随频率的提高而增加, 气体的电离程度增加, 而应用频率高于 DBD 系统谐振频率时, 结果相反<sup>[15]</sup>。本研究 DBD 系统谐振频率为 10 kHz, 即  $\text{CH}_4$  转化率及  $\text{CH}_3\text{OH}$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{C}_2$  烃产率在谐振频率附近的 9.8 kHz 时, 达到最大值, 而后逐渐降低。对于  $\text{H}_2$  产率, 9.3 kHz 时试验结果优于 9.8 kHz 的反常现象, 有待进一步深入研究。

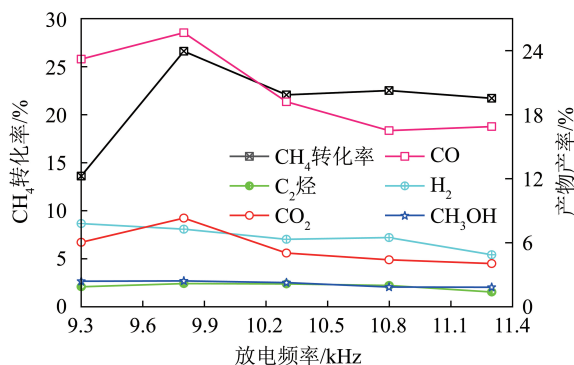


图3 放电频率对  $\text{CH}_4$  转化率和主要生成物产率的影响

Fig.3 Effect of discharge frequency on methane conversion rate and yield of major products

### 2.3 $\text{CH}_4$ 体积分数影响

在保持输入电压 75 V、放电频率 9.8 kHz 时, 根据反应前气体流量计计量的  $\text{CH}_4$  流量  $Q(\text{CH}_4)$  与  $\text{CH}_4$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2$  流量之和  $Q_{\text{in}}$  之比调变  $\text{CH}_4$  体积分数, 观察  $\text{CH}_4$  转化率和主要生成物产率的变化, 结果如图 4 所示。井下抽采的低浓度瓦斯中  $\text{CH}_4$  体积分数为 5%~40%<sup>[16]</sup>。通常情况下,  $\text{CH}_4$  在空气中的爆炸极限为 5%~16%, 但在等离子体活化条件下, 体系中会生成大量自由基等活性物种, 致使  $\text{CH}_4$  爆炸极限范围变宽。因而, 基于安全考虑, 在远离爆炸极限的 27.7%~37.8% 调变  $\text{CH}_4$  体积分数。

图 4 中,  $\text{C}_2$  烃产率有所增加但幅度较小;  $\text{CH}_4$  转化率及  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$  产率逐渐下降;  $\text{CH}_3\text{OH}$  产率变化不同于  $\text{C}_2$  烃, 先轻微升高而后下降, 最大值在  $\text{CH}_4$  体



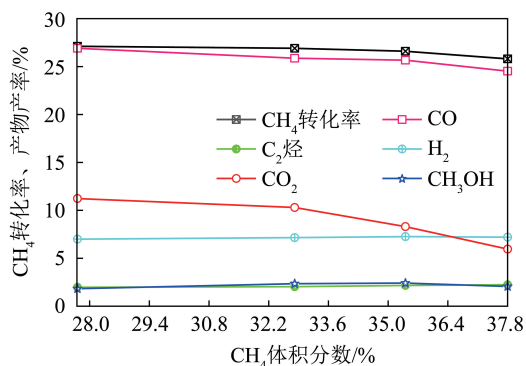
图4 CH<sub>4</sub> 体积分数对 CH<sub>4</sub> 转化率及产物产率的影响

Fig.4 Effect of methane volume percentage on methane conversion and product yield

积分数 35.4% 时; H<sub>2</sub> 产率基本保持水平。保持气体总流量不变, 增加 CH<sub>4</sub> 引入量, O<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 相应减少, 反应体系中 O· 自由基密度减小。而 O· 是生成 CO 中氧的来源, CO 与 OH· 作用进而生成 CO<sub>2</sub>, 故 CO 和 CO<sub>2</sub> 产率随 CH<sub>4</sub> 体积分数的增加而减小。又因为体系中 O· 自由基减少, 反应氧化环境减弱, CH<sub>4</sub> 被氧化和中间产物过氧化程度减弱, 导致 CO、CO<sub>2</sub> 产率及 CH<sub>4</sub> 转化率下降, 同时 C<sub>2</sub> 烃产率略升高。CH<sub>3</sub>OH 具有相对较强的化学活性, 易被过氧化为 CO、CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> 体积分数从 27.7% 增至 35.4% 时, 因体系氧化环境减弱, 生成的 CH<sub>3</sub>OH 过氧化程度减弱, 产率增加; 因 CH<sub>3</sub>OH 选择性不高, 继续增加反应气 CH<sub>4</sub> 体积分数时, 通入体系中 CH<sub>4</sub> 增长量比 CH<sub>3</sub>OH 增长量大, 因此 CH<sub>3</sub>OH 产率下降。生成 H<sub>2</sub> 的 H· 一方面来自 CH<sub>4</sub>, 另一方面源于水蒸气。因体系中水蒸气量未变, 因此 H<sub>2</sub> 产率主要受 CH<sub>4</sub> 影响。随 CH<sub>4</sub> 体积分数增加, 体系氧化环境减弱, 利于生成 H<sub>2</sub>; CH<sub>4</sub> 转化率随 CH<sub>4</sub> 体积分数的增加而降低, CH<sub>4</sub> 解离程度减小时, 生成的 H· 减少, 二者综合作用导致 H<sub>2</sub> 产率变化不大。

## 2.4 反应过程中活性物种分析

为分析等离子体转化自由基等活性物种, 在输入电压 75 V、放电频率 9.8 kHz 时, 对 CH<sub>4</sub>-N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O、CH<sub>4</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O、CH<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O、CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O 及 CH<sub>4</sub> 体系等离子体转化过程进行发射光谱原位分析, 试验结果如图 5 所示。

由图 5 可知, 各试验体系在 247.80、309.11、314.70、337.04、357.46、380.61、391.70、422.58、434.07、486.26、614.34 和 656.41 nm 处均观测到特征谱线, 其中 CH<sub>4</sub>-N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O、CH<sub>4</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O、CH<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 及 CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O 体系在 777.01 nm 处还观测到特征谱线。与文献[17-22] 比对得知, 247.8 nm 处

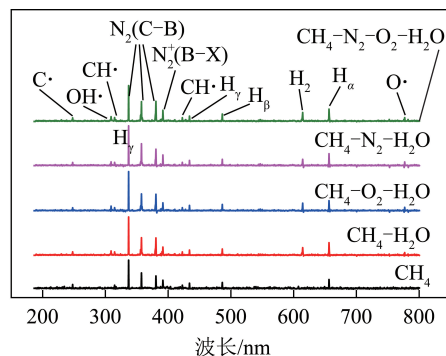


图5 不同反应体系发射光谱谱图

Fig.5 Emission spectrum of different reaction systems

为 C· 自由基的特征谱线, 309.11 nm 处为 OH· 自由基的特征谱线, 314.7 和 422.58 nm 处为 CH· 的特征谱线, 337.04、357.46、380.61 nm 处为 N<sub>2</sub> 分子的第二正系跃迁 N<sub>2</sub>(C<sup>3</sup>Π<sub>u</sub>→B<sup>3</sup>Π<sub>g</sub>) 的特征谱线, 而 391.7 nm 处为 N<sub>2</sub> 分子离子第一负带系 N<sub>2</sub><sup>+</sup>(B<sup>2</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>→X<sup>2</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>) 的特征谱线, 434.07、486.26、614.34 和 656.41 nm 处分别为 H<sub>γ</sub>、H<sub>β</sub>、H<sub>2</sub> 和 H<sub>α</sub> 的特征谱线, 777.01 nm 处为 O· 的特征谱线。CH<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O、CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O 及 CH<sub>4</sub> 体系反应物中没有 N<sub>2</sub>, 而用发射光谱却检测到了 N<sub>2</sub> 分子和 N<sub>2</sub> 离子的特征谱线, 这是受大气压下放电空气中 N<sub>2</sub> 干扰所致。根据文献[23] 可知, CH<sub>4</sub> 等离子体放电还会产生 CH<sub>2</sub>·、CH<sub>3</sub>· 等自由基。然而, CH<sub>2</sub>·、CH<sub>3</sub>· 激发态的波长在红外区, 不在本研究光谱仪检测范围内, 故未检测到。

## 2.5 主要产物生成路径分析

反应之初, 体系中活性粒子源于式(5)~(10) 的反应物与电子的碰撞。其中, 反应物中的 N<sub>2</sub> 分子与电子碰撞通过式(6) 生成亚稳态 N<sub>2</sub> 分子 N<sub>2</sub>(A<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>), 而 N<sub>2</sub>(A<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>) 按照式(7) 和式(8) 与电子继续作用形成激发态 N<sub>2</sub>(C<sup>3</sup>Π<sub>u</sub>) 分子及 N<sub>2</sub><sup>+</sup>(B<sup>2</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>) 离子。N<sub>2</sub>(C<sup>3</sup>Π<sub>u</sub>) 和 N<sub>2</sub><sup>+</sup>(B<sup>2</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>) 发生式(11)、(12) 的跃迁反应, 并释放能量 hν (h 为普朗克常数, ν 为频率), 故在图 5 中 337.04、357.46、380.61 nm 处表现为 N<sub>2</sub> 分子的第二正系跃迁 N<sub>2</sub>(C<sub>3</sub>Π<sub>u</sub>→B<sub>3</sub>Π<sub>g</sub>) 的特征谱线, 而 391.7 nm 处表现为 N<sub>2</sub> 分子离子第一负带系 N<sub>2</sub><sup>+</sup>(B<sup>2</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>→X<sup>2</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>) 的特征谱线。初始生成的活性粒子与稳态分子作用, 以及活性粒子之间相互作用生成产物分子或更多的活性粒子。活性粒子和活性自由基的反应历程如图 6 所示。H· 主要按照图 6 中路径①、②、③、④、⑤、⑧、⑨、⑩生成, 进而通过式(13) 转变为 H<sub>2</sub>。C· 主要按照图 6 中路径④生成, O· 主要按照图 6 中路径⑦、⑪生成, C·、O· 通过式(14) 转变为 CO。



OH· 主要按照图 6 中路径⑤、⑩生成,CO 和 OH· 通过式(15)转变为 CO<sub>2</sub>。CH<sub>3</sub>O· 主要按照图 6 中路径⑧生成,CH<sub>x</sub>(x=1,2,3)主要按照路径①、②、③生成,而 CH<sub>3</sub>OH 通过 CH<sub>3</sub>O· 与 H· 的作用(式(16))、CH<sub>3</sub>O· 与 CH<sub>4</sub>的作用(式(17))、CH<sub>3</sub>· 和 OH· 的作用(式(18))生成。C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>通过式(19)、(20)生成,C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>通过式(21)生成。

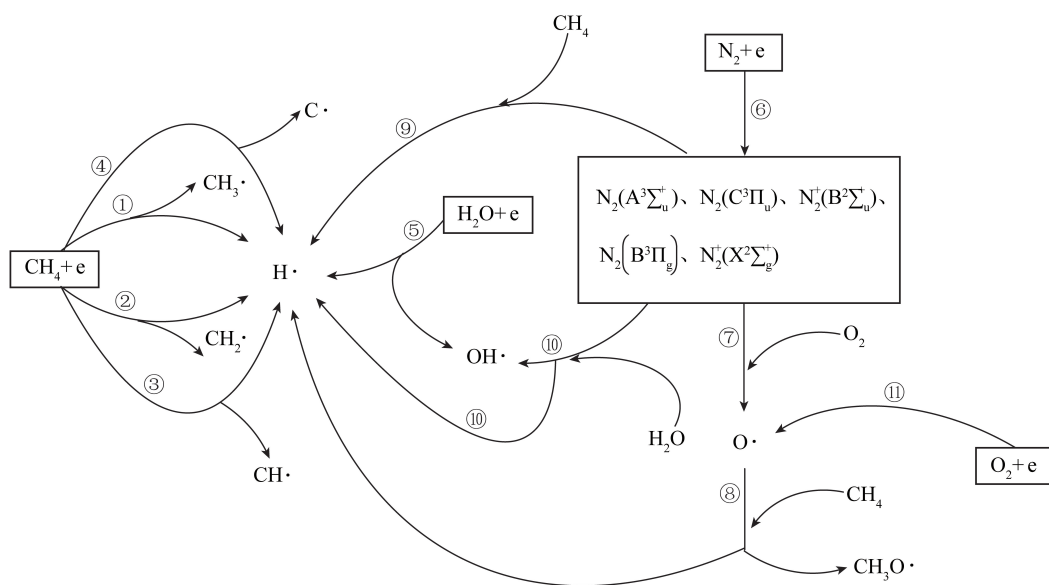
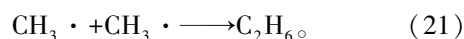
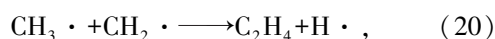
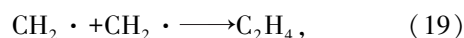
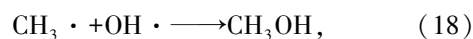
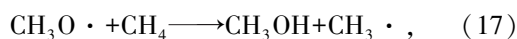
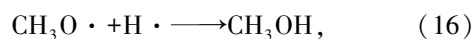
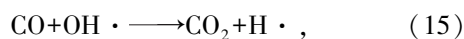
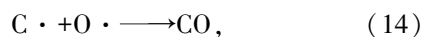
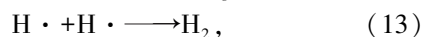
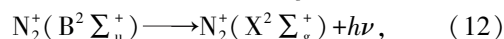
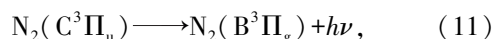
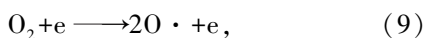
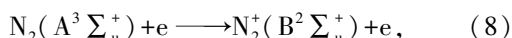
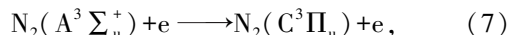
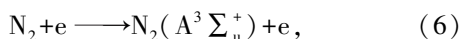
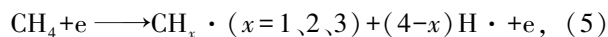


图 6 活性粒子和活性自由基的反应历程

Fig.6 Reaction process of active particles and radicals

### 3 结 论

1) CH<sub>4</sub>-N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 体系中等离子体转化 CH<sub>4</sub> 的生成物中主要有 H<sub>2</sub>、CO、CO<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>OH 及 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 等 C<sub>2</sub> 烃,且其分布受电源参数(输入电压、放电频率)和气体组分(CH<sub>4</sub> 体积分数)的影响。

2) 增加输入电压,CH<sub>4</sub> 转化率呈先增大后趋于稳定的变化规律,C<sub>2</sub> 烃、CH<sub>3</sub>OH 及 CO<sub>2</sub> 产率先增大后减小;CO、H<sub>2</sub> 产率均与输入电压呈正相关性。

3) 升高放电频率,CH<sub>4</sub> 转化率及 C<sub>2</sub> 烃、CH<sub>3</sub>OH、CO、CO<sub>2</sub> 产率达到高峰后下降,放电频率为 9.8 kHz 时,取得最大值。

4) 在试验研究范围内,随反应物中 CH<sub>4</sub> 体积分数增加,CH<sub>4</sub> 转化率及 CO、CO<sub>2</sub> 产率逐渐下降,C<sub>2</sub> 烃产率升高但增幅不大,CH<sub>3</sub>OH 产率细微升高后降低,CH<sub>4</sub> 体积分数 35.4% 时最大;H<sub>2</sub> 产率基本不变。

5) 等离子体反应过程中产生 CH<sub>3</sub>·、CH<sub>2</sub>·、CH·、C·、O·、OH·、H<sub>γ</sub>、H<sub>β</sub>、H<sub>2</sub> 和 H<sub>α</sub> 等活性粒子,这些活性粒子与稳态分子作用,以及活性粒子之间相互作用生成产物分子。

### 参考文献 (References):

- [1] 朱丽华,谢志刚,徐海梅,等.冷等离子体活化煤层甲烷的实验研究[J].应用化工,2016,45(12):2276-2279,2283.  
ZHU Lihua, XIE Zhigang, XU Haimei, et al. Experimental study on activation of coal bed methane using cold plasma [J]. Applied Chemical Industry, 2016, 45(12): 2276-2279, 2283.
- [2] 苏现波,宋金星,郭红玉,等.煤矿瓦斯抽采增产机制及关键技术[J].煤炭科学技术,2020,48(12):1-30.  
SU Xianbo, SONG Jinxing, GUO Hongyu, et al. Increasing production mechanism and key technology of gas extraction in coal mines [J]. Coal Science and Technology, 2020, 48(12): 1-30.
- [3] 谢和平,周宏伟,薛东杰,等.我国煤与瓦斯共采:理论、技术与工程[J].煤炭学报,2014,39(8):1391-1397.

- XIE Heping, ZHOU Hongwei, XUE Dongjie, et al. Theory, technology and engineering of simultaneous exploitation of coal and gas in China [J]. Journal of China Coal Society, 2014, 39 (8): 1391-1397.
- [4] 刘东, 刘文. 水力冲孔压裂卸压增透抽采瓦斯技术研究[J]. 煤炭科学技术, 2019, 47(3): 136-141.
- LIU Dong, LIU Wen. Research on gas extraction technology: Hydraulic stamping and hydrofracture to pressure relief and permeability improvement [J]. Coal Science and Technology, 2019, 47 (3): 136-141.
- [5] 陶云奇, 张超林, 许江, 等. 水力冲孔卸压增透物理模拟试验及效果评价[J]. 重庆大学学报, 2018, 41(10): 73-81.
- TAO Yunqi, ZHANG Chaolin, XU Jiang, et al. Effect evaluation on pressure relief and permeability improvement of hydraulic flushing physical experiment [J]. Journal of Chongqing University, 2018, 41 (10): 73-81.
- [6] 郑思伟, 唐伟, 谷雨, 等. 城市生活垃圾填埋处理甲烷排放估算及控制途径研究[J]. 环境科学与管理, 2013, 38(7): 45-49.
- ZHANG Siwei, TANG Wei, GU Yu, et al. Estimation and control of methane emissions in landfills [J]. Environmental Science and Management, 2013, 38(7): 45-49.
- [7] 孙文静, 孔溢, 陈学萍, 等. 垃圾填埋场覆盖层甲烷生物减排技术综述[J]. 高校地质学报, 2021, 27(6): 775-783.
- SUN Wenjing, KONG Yi, CHEN Xueping, et al. Research progress of methane bio-mitigation technology in landfill cover [J]. Geological Journal of China Universities, 2021, 27(6): 775-783.
- [8] IPCC. Climate change 2014: Synthesis report. Contribution of working groups I, II and III to the fifth assessment report of the intergovernmental panel on climate change [R]. Cambridge: Cambridge University Press, 2014.
- [9] 杨益彪, 詹良通, 陈学敏, 等. 垃圾填埋场覆盖黄土的甲烷氧化能力及其影响因素研究[J]. 中国环境科学, 2015, 35(2): 484-492.
- YANG Yibiao, ZHAN Liangtong, CHEN Yunmin, et al. Methane oxidation capacity of landfill cover loess and its impact factors [J]. China Environmental Science, 2015, 35(2): 484-492.
- [10] 李凡, 朱丽华, 徐锋. 介质阻挡放电等离子体甲烷/水蒸气重整制氢[J]. 燃料化学学报, 2019, 47(5): 566-573.
- LI Fan, ZHU Lihua, XU Feng. Hydrogen production from methane /steam by dielectric barrier discharge plasma reforming [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2019, 47 (5): 566-573.
- [11] 刘满钰. 滑动弧等离子体催化甲烷水蒸汽重整制氢研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2020.
- [12] 李尚昆, RIZWAN Ahmed, 郝英姿, 等.  $\text{CH}_4/\text{O}_2$  等离子体反应直接合成甲醇的研究[J]. 现代化工, 2020, 40(10): 160-164.
- LI Shangkun, RIZWAN Ahmed, HAO Yingzi, et al.  $\text{CH}_4/\text{O}_2$  plasma reaction for direct synthesis of methanol [J]. Modern Chemical Industry, 2020, 40(10): 160-164.
- [13] WANG Baowei, YAN Wenjuan, GE Wenjie, et al. Kinetic model of the methane conversion into higher hydrocarbons with a dielectric barrier discharge microplasma reactor [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 234: 354-360.
- [14] 徐锋, 袁欣雨, 李凡, 等. 等离子体促进  $\text{CH}_4-\text{O}_2-\text{N}_2-\text{H}_2\text{O}$  体系转化试验研究[J]. 中国安全科学学报, 2020, 30(9): 121-127.
- XU Feng, NIE Xainyu, LI Fan, et al. Experimental study on  $\text{CH}_4-\text{O}_2-\text{N}_2-\text{H}_2\text{O}$  system conversion promoted by plasma [J]. China Safety Science Journal, 2020, 30(9): 121-127.
- [15] 张芝涛, 赵艳辉, 董克兵, 等. 介质阻挡放电系统中谐振问题的研究[J]. 高电压技术, 2004, 30(4): 42-45.
- ZHANG Zhitao, ZHAO Yanhui, DONG Keping, et al. Study on resonance problem of DBD device [J]. High Voltage Engineering, 2004, 30(4): 42-45.
- [16] 杨娟, 郝静怡, 戴俊, 等. 介孔  $\text{WO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  光催化氧化低浓度瓦斯制甲醇性能与机理[J]. 煤炭学报, 2019, 44(10): 3107-3116.
- YANG Juan, HAO Jingyi, DAI Jun, et al. Performance and mechanism of photocatalytic oxidation of low concentration coal-mine gas into methanol in mesoporous  $\text{WO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  system [J]. Journal of China Coal Society, 2019, 44(10): 3107-3116.
- [17] 张浩, 朱凤森, 李晓东, 等. 旋转滑动弧氩等离子体裂解甲烷制氢[J]. 燃料化学学报, 2016, 44(2): 192-200.
- ZHANG Hao, ZHU Fengsen, LI Xiaodong, et al. Rotating gliding arc plasma assisted hydrogen production from methane decomposition in argon [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2016, 44(2): 192-200.
- [18] 徐锋, 朱丽华, 李创. 等低温等离子体活化转化煤层甲烷机理的光谱诊断[J]. 发光学报, 2017, 38(3): 372-379.
- XU Feng, ZHU Lihua, LI Chuang. Mechanism of activation and conversion of coalbed methane under cold plasma by optical emission spectroscopy [J]. Chinese Journal of Luminescence, 2017, 38(3): 372-379.
- [19] 申丽华, 王红妮, 陈培静, 等. 室温下基于微等离子体放电发射光谱法检测甲烷[J]. 光谱学与光谱分析, 2017, 37(3): 889-895.
- SHEN Lihua, WANG Hongni, CHEN Peijing, et al. Emission spectrometry for the detection of methane based on gas ionization discharge microplasma at room temperature [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2017, 37(3): 889-895.
- [20] 曹慧蓉. 射频大气压放电中 OH 自由基发射光谱测量气体温度的研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2017.
- [21] 贾莉, 彭许文, 杨德正, 等. 大面积氮气均匀介质阻挡放电发射光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2013, 33(1): 40-43.
- JIA Li, PENG Xunwen, YANG Dezheng, et al. Optical diagnosis of large area homogenous dielectric barrier discharge in nitrogen at atmospheric pressure [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2013, 33(1): 40-43.
- [22] 彭许文. 常压氮气均匀介质阻挡放电的电学特性和发射光谱研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2008.
- [23] WANG Yafen, TSAI C H, CHANG W Y, et al. Methane steam reforming for producing hydrogen in an atmospheric-pressure microwave plasma reactor [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(1): 135-140.