

低温等离子体处理 VOCs 技术研究进展

许铭杨 楚英豪

(四川大学建筑与环境学院,四川成都,610065)

摘 要

近年来低温等离子处理 VOCs 成为热点废气处理技术,本文介绍了低温等离子体的机理,综述了国内外低温等离子处理 VOCs 技术的研究进展以及影响该技术处理 VOCs 的主要因素。

关键词:低温等离子 挥发性有机物 机理

近年来,随着工业的日益发展,大气污染物的排放量和种类都呈现上升趋势。不断恶化的空气质量,引起了越来越多人的关注。挥发性有机污染物作为其中最主要的污染物之一,对人体健康产生危害和部分造成二次污染,引起人们的高度重视。当前,低温等离子体处理挥发性污染物以其低能耗、高效、处理量大、寿命长等特点,已成环境治理技术研究热点之一,深受研究者关注。

1 挥发性有机物概述

根据世界卫生组织 WHO(world health organization)的定义,挥发性有机化合物 VOCs(volatile organic compounds)是指室温下饱和蒸汽压超过 133.322Pa、沸点在 50℃~260℃ 之间的易挥发性有机化合物^[1]。VOCs 排放的主要来源:固定源排放包括石油化工、橡胶、油漆、塑料的行业尾气排放,移动源排放包括汽车、船舶等尾气排放。VOCs 的种类繁多,按其化学结构可分为:烷类、芳烃类、酯类、醛类和其他等。当前已有 300 多种 VOCs 可被鉴定。最常见的有甲苯、乙苯、苯、二甲苯、对-二氯苯、苯乙烯、甲醛、丙酮、氯苯、三氯甲烷等。由于 VOCs 种类和成分都比较复杂,工业排放源涉及的行业又比较多,分布广范而分散,造成无组织排放现象比较严重,要想准确监测 VOCs 的工业排放源非常困难。

其中一些 VOCs 对人体有巨大危害。大多 VOCs 都是以中低浓度排放到空气中,但可以通过人的呼吸和皮肤而进入人体,长期暴露于含有

VOCs 的环境中,可对人体的健康造成危害,如:神经系统、呼吸系统以及视觉、肾脏等,甚至还有部分 VOCs 会严重影响人体的免疫力,具有致癌、致畸变的危害^[2]。通常将 VOCs 控制技术分为回收技术和销毁技术。回收技术主要有吸附法、冷凝法、膜分离技术、吸收法等,销毁技术主要有催化燃烧、直接燃烧、催化氧化、低温等离子体、光催化氧化等技术。

2 等离子体及分类

等离子体的概念是 1928 年由美国科学家朗缪尔和汤科斯首次提出。等离子体包含大量电子、离子、自由基、原子、分子,因为其体系中总的正、负电荷数相等,所以称为等离子体^[3]。等离子体可以按照温度分类,分为平衡态等离子(高温等离子)和非平衡态等离子(低温等离子)。等离子体中又分为电子温度(T_e)、离子温度(T_i)、中性粒子温度(T_n),当电子温度、离子温度相等时,其体系温度可达上万度,被称为热等离子体^[4],由于其热动力处于平衡态,又称为平衡等离子体^[5]。当电子温度远远大于离子温度时,电子温度可达上万度,同时离子与中性粒子只有 300—500K,由于其热动力处于非平衡状态,称为低温等离子体,亦称为非平衡等离子体。

由于热等离子体对污染物的激发没有选择性,同时大部分能量被浪费掉,所以不能在污染气体处理上得到很好地运用^[6]。而低温等离子体有着显著的应用价值,低温等离子体的表观温度很低即体系温度较低,能耗低,具有高能量的粒子等特性被广泛地运用。近年来,实验室常用的低温等离子体主要包

括电晕放电、辉光放电、火花放电、介质阻挡放电、滑动弧放电、微波等离子体及射频等离子体等。目前最常用的 2 种放电方式是电晕放电和介质阻挡放电,其特点在于操作简单,处理效率良好,被广泛用于大气污染研究与治理。

3 低温等离子体处理 VOCs 机理及进展

3.1 低温等离子机理

低温等离子体去除污染物的机理一般认为是粒子非弹性碰撞的结果,将能量转化成为基态分子或原子的内能,从而使其发生激发、离解和电离,气体处于活化状态^[7]。

3.2 低温等离子处理 VOCs 进展

近年来,研究者以电晕放电和介质阻挡放电二种常用的放电方式为基础,进行相关研究和探索,设计出一系列高效的反应装置。介质阻挡放电(Dielectric Barrier Discharge, DBD)就是在放电空间里插入绝缘介质的气体放电,也是一种较为理想的常

温非平衡等离子体产生方法。一般常见的 DBD 结构有三种基本类型:①立体 DBD、②沿面 DBD、③共板 DBD。一般电晕放电又可以分为直流电晕放电、交流电晕放电和脉冲电晕放电。直流电晕放电是在直流高压作用下,利用电极间电场分布不均匀性而产生电晕的一种放电形式。

3.2.1 低温等离子体系统处理 VOCs

低温等离子体系统处理 VOCs 中, W. Mista 等人^[8]利用直流反电晕放电处理甲苯,在特定输出能为 400J/L 时,初始浓度 5ppm 的转换率为 98%,而 200ppm 初始浓度的甲苯要达到转换率在 90% 以上,其输出能要大于 3000J/L,实验结果表明,该系统适合处理浓度小于 100ppm 的污染物。Shuran Li 等人^[9]运用 AC/DC 流光电晕等离子体系统,研究气溶胶的形成机理以及粒子浓度和粒子分布,实验结果表明低温等离子不仅可以除去苯乙烯,而且还有利于副产物气溶胶的搜集。在低温等离子过程中,带电粒子和苯乙烯分子碰撞发生聚合反应,产生具有高分子质量的脱氢产物和低气压。

表 1 最近 5 年低温等离子协同催化剂处理甲苯

等离子体类型	流速(ml/min)	浓度范围(ppm)	催化剂	去除速率(%)	特定输出能(J/L)
电晕放电(IPC) ^[10]	500	0—500	AgMnO _x /Al ₂ O ₃	90	123
介质阻挡放电(PPC) ^[17]	498	0—100	CoMnO _x /ZSM-5	93.7	37
介质阻挡放电 ^[11]	200	0—50	Ag/Al ₂ O ₃	88	350
介质阻挡放电(PPC) ^[12]	500	0—107	Co-Mn/Al ₂ O ₃	100	80

3.2.2 低温等离子协同催化剂处理 VOCs

表 1 为最近 5 年的部分低温等离子催化系统处理甲苯,低温等离子协同催化系统能很好地提高能量效率和优化副产物的分配^[13],同时可分为两大类:一是将催化剂置于放电区域(IPC,一段式),二是将催化剂置于等离子体反应器之后(PPC,两段式)等离子体化学反应和诱导催化反应分段进行^[14]。Fada Feng^[10]等人采用一段式的反电晕放电搭载催化剂去除甲苯,甲苯的初始浓度 409mg/m³,使用 AgMnO_x/Al₂O₃ 催化剂,在特定输出能 123J/L 转换率为 90%。催化剂的再生是反电晕放电时,低温等离子直接发生在催化剂上以及放电产生的短暂的活性物质被使用在催化剂上。同时,相较于单

独使用低温等离子体处理 VOCs,产生 O₃ 的含量降低。还对水汽的影响进行研究,化学能随水汽的增加而降低,甲苯的转换率也随水汽的增加而降低。Fada Feng 等人^[15],对 MnO_x/ZSM-5, CoMnO_x/ZSM-5,和 CeMnO_x/ZSM-5 三种催化剂的甲苯转换率进行研究,结果表明 CoMnO_x/ZSM-5 对甲苯有较高的去除率 93.7%。还研究经过催化剂前与催化剂后的粒子数量浓度、粒子质量浓度与电压的关系。经过催化剂后粒子数量与质量浓度比经过催化剂前低。这些研究都表明低温等离子体协同催化剂对污染物的去除具有高效,转换高的特点。

近年来,为了减少副产物的生成,避免二次污染,Fada Feng 等人^[16],采用 3 阶段式处理 VOCs,先经过介质阻挡放电,然后反电晕放电,最后经过自

制的蜂巢状催化剂。反电晕放电可以分解介质阻挡放电产生的副产物和在催化剂表面进行收集然后分解成 H_2O 、 CO_2 。在 35J/L, 甲苯初始浓度 100ppm 时分别经过介质阻挡放电、介质阻挡放电和反电晕放电、介质阻挡放电和催化剂、介质阻挡放电加反电晕放电和催化剂, 甲苯的去除率分别为: 37%、72%、68%、95%。Aouadi 等人^[17], 采用低温等离子与光催化耦合搭载催化剂系统去除 VOCs。具有高效的转换率和较低的臭氧残余浓度。紫外光催产生 (e^-/h^+) 与等离子体产生的 (O_3 、 OH 、 O) 活性物质相互作用, 提高了去除效率, 减少副产物的生成。

3.3 低温等离子处理 VOCs 影响因素

影响处理 VOCs 的主要因素有: 催化剂的特性及种类、放电方式、脉冲次数、反应器结构、反应背景气氛、电压与电流、VOCs 初始浓度、反应温度、VOCs 废气含有的水量等。

Ye 等人^[18]采用线-板式和平行板式反应器在平行条件下降解甲苯废气, 实验结果表明线板式反应器对甲苯的去除率和副产物 O_3 的产量都优于平行板式反应器。Xuming Zhang 等人^[10]研究在相对湿度 29%、64%、89%, 苯乙烯转换率分别为 95%、48%、19%。水分的增加, 会使反应中的活化物种湮灭, 降低去除率。在热活性催化剂上, Lingling Ye 等人^[12], 对催化剂的反应温度从 320K 升到 475K, 甲苯的分解速率提高了 50%。实验结果表明, 提高催化剂的温度有助于提高 VOCs 的去除。Xuming Zhang 等人^[10]研究不同的脉冲频率, 脉冲频率从 120 到 30pps 时, 苯乙烯的去除率从 83% 提高到 93%。Guo 等人^[19]在研究甲苯的去除中, 设置不同比例的 Ar 加入 N_2 实验结果表明, 甲苯的去除率随 Ar 的含量的增加而增加。当背景气体为 Ar 时, 甲苯的去除率达到 98.1%。在背景气体 N_2 中加入 Ar 可以提高反应器中气体的能量密度。因为 Ar 的起始电压比 N_2 低, 而且很容易电离生成 Ar 等离子体。Ar 等离子体不同于 N_2 , 其化学性质非常活泼, 它能参加所有的化学反应, 从而提高能量效率。

4 结语

国内外广大研究者研究显示, 低温等离子处理 VOCs 技术具有速度快、效率高、操作简单、成本低

等特性, 被认为是一种具有潜力的大气污染治理方法。目前该技术还处于试验研发阶段, 需要进一步完善该技术的机理, 建立一个完整的反应机理, 实现低温等离子处理 VOCs 技术的工业化。目前该技术的研究将向高效率催化剂的探索、反应器的设计、反应动力学等方面提高 VOCs 的去除率的方向发展, 探寻适合处理当前污染种类复杂的等离子反应器。

参考文献

- [1] Organization WH. Indoor air quality: Organic pollutants[J]. Environmental Technology, 1989, 10(9): 855-858.
- [2] Zhou G, Lan H, Yang X, et al. Effects of the structure of ceria catalysts on the catalytic combustion of toluene in air[J]. Ceramics International, 2013, 39(4): 3677-3683.
- [3] Choi D, Bostock RM, Avdiushko S, et al. Proceedings of the national academy of sciences of the united states of america[M]. The Academy, 1915.
- [4] Hlina J, Sonsky J. Recurrent properties of coherent structures in a thermal plasma jet[J]. 2008; 1-1.
- [5] Z D. Non-thermal plasma technique and its application in the field of environmental protection[J]. Advances in Environmental Protection, 2014, 04(4): 136-145.
- [6] Urashima K, Chang JS. Removal of volatile organic compounds from air streams and industrial flue gases by non-thermal plasma technology[J]. IEEE Transactions on Dielectrics & Electrical Insulation, 2000, 7(5): 602-614.
- [7] 宋华, 王伟伟, 许根慧. 低温等离子体处理挥发性有机物的研究进展[J]. 化学工业与工程, 2007, 24(4): 356-361.
- [8] Mista W, Kacprzyk R. Decomposition of toluene using non-thermal plasma reactor at room temperature[J]. Catalysis Today, 2008, 137(2-4): 345-349.
- [9] Zhang X, Feng F, Li S, et al. Aerosol formation from styrene removal with an ac/dc streamer corona plasma system in air[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 232(10): 527-533.
- [10] Zhang X, Zhu J, Li X, et al. Characteristics of styrene removal with an ac/dc streamer corona plasma system[J]. IEEE Transactions on Plasma Science, 2011, 39(6): 1482-1488.
- [11] Magureanu M, Piroi D, Mandache NB, et al. In situ study of ozone and hybrid plasma-activated catalysts for the oxidation of toluene: Evidence of the nature of the active sites[J]. Applied Catalysis B Environmental, 2011, 104(1): 84-90.
- [12] Ye L, Feng F, Liu J, et al. Toluene decomposition by a two-stage hybrid plasma catalyst system in dry air[J]. IEEE Transactions on Plasma Science, 2014, 42(11): 3529-3538.
- [13] Hammer T, Kappes T, Baldauf M. Plasma catalytic hybrid

processes: Gas discharge initiation and plasma activation of catalytic processes[J]. Catalysis Today, 2004,89(1-2):5-14.

[14] Chen HL, Lee HM, Chen SH, et al. Removal of volatile organic compounds by single-stage and two-stage plasma catalysis systems: A review of the performance enhancement mechanisms, current status, and suitable applications[J]. Environmental Science & Technology, 2009,43(7):2216-2227.

[15] Huang Y, Dai S, Feng F, et al. A comparison study of toluene removal by two-stage dbd-catalyst systems loading with MnO_x , CeO_x , and CoO_x [M]. Springer Berlin Heidelberg, 2015.

[16] Feng F, Zheng Y, Shen X, et al. Characteristics of back corona discharge in a honeycomb catalyst and its application for treat-

ment of volatile organic compounds[J]. Environmental Science & Technology, 2015,49(11):6831-6837.

[17] Aouadi I, Tatibouët JM, Bergaoui L. $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ catalysts for VOCs abatement by coupling non-thermal plasma and photocatalysis[J]. Plasma Chemistry & Plasma Processing, 2016:1-15.

[18] Ye DQ, Huang HB, Chen WL, et al. Catalytic decomposition of toluene using various dielectric barrier discharge reactors[J]. Plasma Science and Technology, 2008,10(1):89-93.

[19] Guo YF, Ye DQ, Chen KF, et al. Toluene removal by a dbd-type plasma combined with metal oxides catalysts supported by nickel foam[J]. Catalysis Today, 2007,126(3):328-337.

Research Progress of Non-Thermal Plasmas VOCs Abatement

Xu Mingyang, Chu Yinghao

(College of Architecture and Environment, Sichuan University, Chengdu 610065, Sichuan, China)

Abstract: In recent years, Non-Thermal plasma treatment of VOCs as a hot spot gas treatment technology, this work describes the mechanism of low temperature plasma, reviewed at domestic and abroad low temperature plasma treatment VOCs technology research and the impact of the technology to deal with VOCs main factors.

Key words: non-thermal plasma; VOCs; mechanism

黑龙江北大荒浩良河化肥建设装置节能降耗技术改造项目

黑龙江北大荒浩良河化肥有限公司化肥装置节能降耗技术改造项目位于黑龙江省伊春市南岔区浩良河镇,总投资 67638.24 万元,建设周期 2017 年至 2018 年。本项目利用兰炭为原料,原料经气化后,粗煤气经变换、净化后,采用低压合成技术生产合成

氨,用于生产尿素,年产大颗粒尿素 17 万吨。项目可研工作由中国天辰工程有限公司负责,目前可研工作已完成。承担项目评价工作的单位是南京国环科技股份有限公司,2017 年 9 月 8 日进行了项目环境影响评价第一次公示。(汪家铭)

大同市国腾生物建设 20 万吨/年生物有机肥项目

山西省大同市国腾生物有机肥有限公司 20 万吨/年生物有机肥项目 2017 年 9 月 1 日在大同市阳高县龙泉工业园区开工。该项目是阳高县重点引资项目,前期投资 1.2 亿元,占地 200 亩。项目建成投产后,主要以动植物残体、畜禽粪便、农作物秸秆等为原料,并与经无公害处理、腐熟的有机物复合生产

生物有机肥,不仅为绿色农业,有机农业的发展创造条件,保护环境,变废为宝,还具有较高的经济效益、生态效益和社会效益,为农业可持续发展提供保障,成为阳高县调整优化农业产业结构,实现经济可持续发展的一项重大成果。

(汪家铭)