

低温等离子体技术脱除有害气体污染物的研究进展及应用

康颖¹ 吴祖成¹ 李啸²

(1. 浙江大学环境科学研究所, 杭州 310027; 2. 浙江省台州市环境保护局, 台州 318000)

摘要 随着大气污染问题的日益严重以及人们环保意识的不断增强, 努力寻求减少污染物排放的新技术成了当今环保工作的一个热点。作为一门多学科交叉的新技术, 低温等离子体在处理有害气体污染物方面有着低能耗、高效率、应用范围广等一系列优点, 因而日益受到人们的重视。本文就低温等离子体的概念、产生以及在有害气体污染物的脱除方面的作用机理及目前的工业应用情况进行总结, 对此项技术将来的应用前景作一展望。

关键词 低温等离子体, 电晕, 气体污染物, 自由基, 挥发性有机物

1 引言

大气污染是环境污染一个十分重要的方面。气态污染物不仅会对污染源附近的局部区域造成危害, 而且会通过扩散和漂移输送到相当远的地方, 产生大范围的污染。其中, 恶臭污染物的排放和污染已经逐渐成为影响人民生产生活的重要问题, 恶臭污染物由于其本身性质和污染的特殊性、广泛性日益受到人们的重视^[1,2]。我国对环境恶臭废气的控制已经提上日程, 并对恶臭废气的排放标准做了更为严格规定。随着大气污染问题的日益严重, 研究减少污染物的排放, 或者采用新的方法吸附、回收这些排放物, 或将其分解为无毒无害的物质已经成为环境保护工作的迫切任务。

近年来, 等离子体技术由于以下特点而日益受到人们的广泛关注:

- (1) 能产生多种高活性粒子(如高能电子、羟基自由基等), 能够同时脱除多种有害气体, 脱除效率较高。
- (2) 是一种干法处理过程, 不产生废水废渣, 不产生二次污染。
- (3) 系统简单, 操作方便, 过程易于控制; 对于不同有害气体组分和烟气量的变化有较好的适应性。

常用的等离子体技术包括电子束法(EBA)、介质阻挡放电法、表面放电法、脉冲电晕法(PPCP)、直流电晕法、直流电晕自由基簇射技术等。电子束法会产生 X 射线, 对防护要求较高; 电子束照射产生的高能电子也会造成烟气中无害组分如氮气等的分解, 能耗较

大;电子枪寿命短,设备复杂。介质阻挡放电对挥发性有机物的降解尚缺乏有效性。表面放电区域小,提供的等离子体反应空间不大,能耗也比较高。脉冲电晕法、直流电晕法、直流电晕自由基簇射技术由于各自的特点逐渐成为国内外研究的热点。

脉冲电晕等离子体法(PPCP 法)是 1986 年日本专家增田闪一在 EBA 法的基础上提出的。由于它省去昂贵的电子束加速器,避免了电子枪寿命短和 X 射线屏蔽等问题,因此该技术一经提出便引起了广泛的关注。目前日本、意大利、美国都在积极开展研究。我国许多高等院校及科研单位也纷纷加入研究行列,进行了小试研究,但规模尚需扩大。PPCP 法是靠脉冲高压电源在普通反应器中形成等离子体,产生高能电子(5-20eV),由于它只提高电子温度,而不是提高离子温度,能量效率比 EBA 法高。PPCP 法设备简单、操作简便、投资低于 EBA 法。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而产生的一种放电形式,通过选择合适的放电结构,可以得到较好的放电效果。直流电晕自由基簇射技术是将气体通过高压中空电极,可以得到稳定的流光电晕,其中含有大量的活性粒子,可以实现对有害物质的降解。这三种等离子体放电技术由于其各自的特点而逐渐成为国际上气态污染物处理的研究前沿。

2 **等离子体的作用机理**

低温等离子体作为物质的第四态,其物性及规律与固态、液态、气态的各不相同。低温等离子体又分为热等离子体或平衡等离子体、冷等离子体或非平衡等离子体。前者由稠密气体在常压或高压下电弧放电或高频放电产生,体系中各种离子温度接近相等(电子温度近似等于离子温度近似等于气体温度);后者由低压下的稀薄气体用高频、微波等激发辉光放电或常压气体电晕放电而产生等离子体(电子温度远大于气体温度)。低温等离子体包含大量的活性粒子,如电子、正负离子、自由基、各种激发态的分子和原子等^[3]。因为**废气的处理一般都在常压或接近常压的情况下进行**,此时气体放电产生的等离子体属于低温等离子体。

在不同的物理条件下,由于占主导地位的基本物理过程不同,会产生不同形式的气体放电。根据放电伏-安特性,气体放电可分为辉光放电、电晕放电、高频和微波放电、介质阻挡放电等几种形式^[4]。低温等离子体中的化学反应主要是通过气体放电产生的高能电子激发来完成的。这些高能电子与气体分子碰撞,使气体分子激发到更高的能级。被激发到高能级的分子,由于内能的增加,既可以发生键的断裂也可以与其他物种发生化学反应,而由于碰撞失去部分能量的电子在电场的作用下仍可得到补偿。

大量的研究表明,废气中污染物的脱除与自由基化学反应有关^[5,6],因此可以忽略许多与离子相关的化学反应,使理论分析变得简单得多。废气中污染物的脱除大致可分以下三步进行:

(1) 放电阶段:在此阶段,电子轰击气体分子,使其共价键断裂,产生自由基,并且把某

些分解的原子激发到不稳定的激发态。

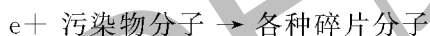
(2) 后放电阶段:在此阶段,放电阶段产生的激发态原子与气体分子碰撞,产生二次自由基;同时,自由基可能相互碰撞而淬灭,或者产生新的自由基。

(3) 自由基与污染物(如 NO_x)反应阶段。

从以上分析可以看出,低温等离子体是几乎能使所有的气体分子激发、电离和自由基化,产生大量的活性基团(如 O^{2-} 、 OH^-)和高能量的自由电子。这些活性基团可以使在通常条件下难以实现的反应在等离子体气氛中完成,使污染物在短时间内实现分解或转化,从而实现对空气中有害物质的脱除。有研究表明,等离子体对有害物质的脱除可以通过以下两条途径实现:

(1) 自由基作用于污染物分子。低温等离子体中含有大量的各种自由基,这些自由基化学性质非常活泼(如 OH^- 就是已知的活性最强的物质之一),极易与污染物分子发生反应,导致污染物分子的降解。

(2) 高能电子直接作用于污染物分子。低温等离子中除了自由基外,还含有大量的自由电子。污染物分子的激发、离解的难易一方面取决于电子的能量,另一方面取决于分子内化学键的键能,键能最薄弱的地方最容易发生断裂。由于等离子体放电产生的高能电子具有较高的能量,足以使很多常见的污染物分子的某些位置的化学键断裂,直至最后降解:



当污染物的浓度不高时,自由基对污染物的脱除起主要作用。但当污染物浓度较高时,由于高能电子与污染物分子直接碰撞的机会增多,途径(2)的作用也不可忽视。

3 低温等离子体对挥发性有机物和恶臭气体脱除方面的实验研究

挥发性有机物(VOCs)是对苯、甲苯、三氯乙烯等具有高挥发性有机物的总称。除了化工生产的大污染源外,还有日常生活中随处可见的小污染源,如室内装修所用油漆、涂料等。这些挥发性有机物严重影响着人们的身体健康和大气环境状况。而工业生产和城市污水处理厂产生的恶臭废气如硫化氢、硫醇、硫醚、氨气、吡啶等,除了对人的身体健康产生危害,更以其低阈值对环境造成了极大的危害。近年来,有大量研究表明,低温等离子体技术对浓度较低的挥发性有机物有着很好的处理效果,对浓度较高的挥发性有机物也有较强的脱除能力,尤其对恶臭废气的治理显示出效率高、处理彻底、无二次污染等突出的优势。

如前所述,低温等离子体中含有大量的活性粒子,这些活性粒子与有机气体分子碰撞,使其激发到更高的能级。激发的气体分子内能增加,可引起 $\text{C}-\text{C}$ 、 $\text{C}=\text{C}$ 等化学键断裂并与其他物质发生化学反应,最终使有机物分子氧化降解为 CO_2 、 H_2O 等无害或毒性较小的小分子化合物。等离子体法处理挥发性有机物在世界范围内获得了广泛的研究和发

展。T. Oda 等^[7,8]利用射频等离子体处理 CH_3Cl , 采用线-筒式反应器, 反应器直径为 4.14cm, 长 15cm, CH_3Cl 脱除率达到 90% 以上, 主要反应产物为 H_2O , CO_2 , CO , HCl 等小分子产物。S. Masuda 等^[9]利用脉冲等离子体对三氯乙烯的降解进行了研究, 发现三氯乙烯在较短的停留时间内 (1~1.5s) 即可达到完全降解, 但对电源有较高的要求。Young-Hoon Song 等^[10]将低温等离子体与吸附工艺相结合, 在线-筒式反应器中分别填充玻璃、微孔 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒和混有 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒的分子筛, 利用它们的吸附作用来改善低温等离子体对甲苯和丙烷的处理效果。研究表明, 吸附作用提高了挥发性有机物的脱除效果, 虽然随着温度的上升吸附能力有所下降, 但脱除效果还是有所提高。

单一的等离子体对挥发性有机物的处理在能量利用等方面存在一定的局限性, 为了更好地提高能量利用率和处理效果, 有研究人员将等离子体技术与催化剂相结合, 取得了很好的效果。浙江大学^[11,12]通过脉冲等离子体与催化剂相结合, 在下面的放电参数下: 脉冲电压峰值 V_p : 0~55kV、脉冲上升时间 300ns 脉冲重复频率 75pps (脉冲次数/s), 利用内径为 20mm, 放电极均为直径 0.5mm 的 Ni-Cr 合金丝, 反应器有效长度 500mm 的线-筒式陶瓷管反应器和长度 120mm 宽度 85mm, 放电极均为直径 0.5mm 的 Ni-Cr 合金丝的线-板式陶瓷板反应器, 对苯、甲苯、三氯乙烯、二氯乙烷等的脱除进行了研究。结果表明, 脉冲放电作用下催化剂对挥发性有机物的脱除有明显的促进作用, 而且催化剂在陶瓷管中效果较好, 其中, Mn、Fe 等的金属氧化物有较高的催化活性: 在实验条件下可以使苯、甲苯、乙醇、二氯乙烷的去除率从 59%、41%、56%、25% 分别提高至 86%、65%、79%、34%, 除二氯乙烷外, 其余几种有机物的去除率提高量均可达 20% 以上。

浙江大学^[13]应用直流电晕自由基簇射技术对恶臭气体中代表性污染物 硫化氢 在等离子体反应器内进行脱除。采用自制高压直流电源, 在氧化氛围中进行了动态和静态脱臭实验, 在含氢还原氛围中进行了静态脱臭实验。试验考察了峰值电压、放电功率、停留时间、氧化氛围及含氢还原氛围等因素对去除率的影响。结果表明: 影响硫化氢脱除的最主要因素是氧元素的质量分数; 在由氮气和氢气组成的还原氛围中, 硫化氢的脱除率仅为 40.9%; 在上述还原氛围中增加体积分数为 10% 的氧气可使硫化氢脱除率达到 80%; 在含氢气和氮气及氧气体积分数为 10%~20% 的氧化氛围中, 随反应时间的延长, 硫化氢的最终脱除率达到 100%。增加氧自由基源有利于提高降解效率。

4 低温等离子体反应器的工程设计和应用

4.1 低温等离子体处理 VOCs 及含硫恶臭废气的工业应用研究初探

低温等离子体技术对挥发性有机物 (VOCs) 及含硫恶臭气体物质的处理大都处于实验研究阶段, 目前还未见较大规模应用的报道。浙江大学环境科学研究所设计了处理量为 $500 \sim 2500 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 的中试规模的低温等离子体等离子体反应器, 对挥发性有机物

(VOCs)及含硫恶臭物质的脱除进行了初步的探索,有望进一步放大并应用于工业生产。反应器内部结构和处理工艺流程如图 1 所示。

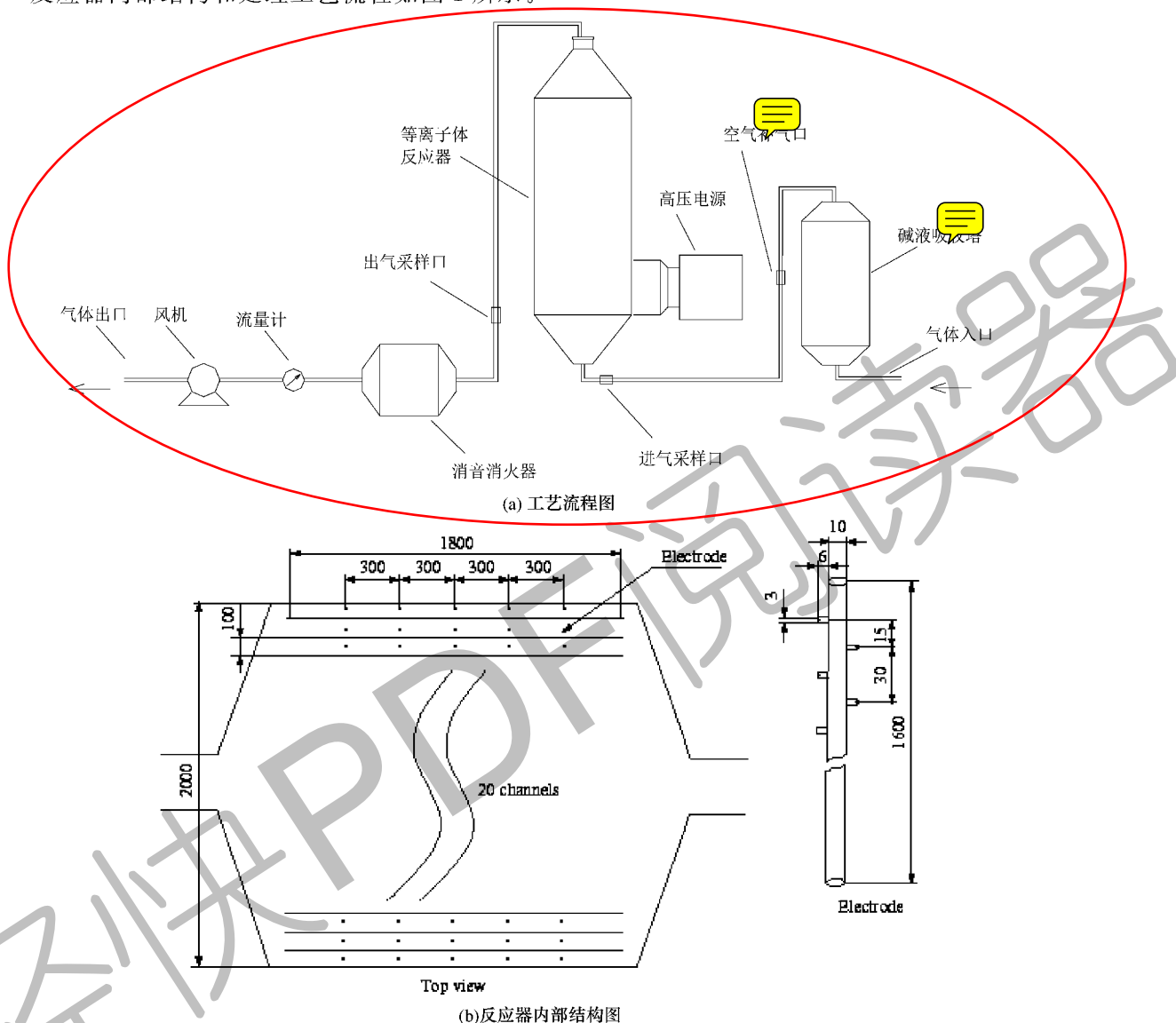


图 1 低温等离子体处理 VOCs 及含硫恶臭废气的

利用该装置对浓度范围在 10~3000ppm 的炼油厂含硫化氢废气进行了处理。废气流量为 50~5000Nm³/h,反应温度为 20℃~30℃,气体停留时间为 0~100s。电源输出电压范围为 25~30kV,输出电流范围为 80~100mA 下,气体停留时间大于 50s,初始浓度为 100~500ppm 的含硫化氢废气的降解效率高于 90%,当停留时间增加到 100s 时,降解效率无明显变化,因此,试验中控制气体停留时间为 50s 较为适宜;污染物的降解效率随停留时间的减少而降低;相同条件下,高浓度硫化氢去除率略低于低浓度,对于浓度低于 20ppm 的硫化氢废气,出口硫化氢均未检出,对于浓度高于 1000ppm 的硫化氢废气,处理

效率为 50% 左右。另外,该装置对较低浓度($<20\text{ppm}$)的硫醇、硫醚、二甲基二硫醚等恶臭气体处理效率均达到 90% 以上。

应用等离子体设备分别对宁波某污水处理厂和台州某医化企业内部污水处理厂厌氧、兼氧池的挥发恶臭废气,处理效果显著。由于挥发废气成分较复杂,实验采用分级处理,废气在进入等离子体反应器之前经过电化学板式吸收塔预处理,实验装置如图 2 所示。

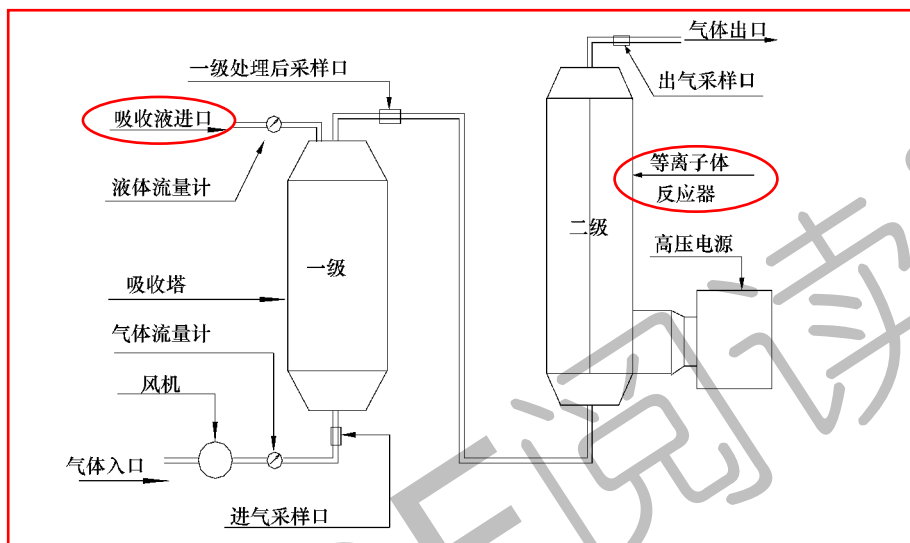


图 2 带预处理设备的低温等离子体脱除 VOCs 和恶臭气体工艺流程图

分别对装置的进气口和出气口进行监测。进口 VOCs 的浓度为 70-100ppm, H_2S 的浓度为 7~10ppm, VOCs 的去除率达到 60% 以上, H_2S 的去除率达到 100%, 反应器出口的气味几乎完全消除。对装置连续运行时的处理效果进行监测, 结果显示, 装置运行稳定, 出口恶臭废气达标。同时对含甲苯、吡啶的废水挥发气的同时脱除进行了试验, 废气进口 VOCs 浓度为 80~150ppm, 出口平均脱除效率达到 90%~93%。

总之, 低温等离子体反应器对典型的恶臭废气和有机废气具有较高的脱除效率, 已进入中试规模和工业放大阶段的试验规模。

5 低温等离子体技术处理废气应用中存在的主要问题

大量的研究表明, 影响低温等离子体技术对有害气体污染物脱除的因素主要有以下几个方面:

(1) 有特殊要求的电源的研制。低温等离子体技术对电源有着较高的要求, 特别是采用脉冲等离子体技术对废气进行处理时, 脉冲电压峰值高, 上升时间短, 则放电特性较好, 产生的活性粒子多, 处理效果好。这就要求对电源本身提出了较高的要求, 因此高性能电源的出现有利于推动低温等离子体技术在废气处理方面的应用。

(2) 性能优良的**催化剂**的研制。从当前的研究状况可以看出,催化剂在低温等离子体对废气的处理中已经得到了广泛的应用,起到了非常重要的作用。但同时还存在一些不足,比如催化剂对工作条件的要求还比较苛刻,容易失活,再生比较困难等,因此有必要研究性能更加优良的催化剂或对当前常用的催化剂进行某些改进。

(3) **污染物降解机理的研究**。很多研究人员对低温等离子体处理有机废气的作用机理进行了探讨,并得出了很多有意义的结论。但很多研究只是建立在**理论推测**的基础上,或是通过反应产物对反应机理进行预测。同时低温等离子体在处理废气中起作用的活性粒子如 OH 自由基由于寿命短、不容易被捕捉到等特点,导致这方面的直接证据还很缺乏。但这又是一个不容回避的问题,因为只有搞清楚了作用机理问题,才能更好地优化低温等离子体处理废气时的各种参数,达到更好的处理效果。

(4) 废气的**预处理**。预处理包括除尘、降温、降低入口浓度等,因为如果烟气温度过高,不适宜直接引入等离子体反应器进行处理;含尘量过大将影响等离子体反应器的放电性能,同时灰尘沉降在反应器内将造成清洗过于频繁,增加成本;等离子体技术适用于处理低浓度、大流量的废气,因此,对于高浓度的废气,需进行一定程度的预处理将等离子体反应器进口浓度降低,方能取得最佳的处理效果。

综上所述,低温等离子体技术在低浓度、大流量废气处理的过程中是一项极有前途的废气处理技术。它具有较高的污染物脱除效率,工艺简单、设备操作容易、运行成本低廉、无二次污染等优势,作为一项新兴废气处理技术,在它不断的完善的过程中,其工业应用条件已经趋于成熟。

致谢:国家高技术研究计划(863)资助项目,本文工程试验研究及测试得到李红枫、牟义军的帮助。

参考文献

- [1] Rabl A, Eyre N. An estimate of regional and global O₃ damage from precursor NO_x and VOC emissions. Environmental International[J]. 1998, 24(8): 835-850.
- [2] Cape J N, Leith I D, Binnie J, et al. Effects of VOCs on herbaceous plants in an open-top chamber experiment[J]. Environmental Pollution. 2003 (124): 341-353.
- [3] 王保伟, 许根慧, 刘昌俊. 等离子体技术在天然气化工中的应用[J]. 化工学报. 2001, 52(8): 659-665.
- [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] Masuda S, Nakao H. Control of NO_x by positive and negative pulsed corona discharges[J]. IEEE Transactions on Industry Applications, 1990, 26(2): 374-383.
- [6] Fujii T, Aoki Y, Yoshioka N, et al. Removal of NO_x by DC Corona Reactor with Water[J]. Journal of Electrostatics, 2001; 51-52, 8-14.
- [7] Oda T. Non-thermal plasma processing for environmental protection: decomposition of dilute VOCs in air [J]. Journal of Electrostatics, 2003 (57): 293-311.
- [8] Toshiaki T. VOC Decomposition by Nonthermal Plasma Processing-A New Approach[J]. Journal of Electrostatics, 1997 (42): 227-238.

- [9] Masuda S, Hosokawa S, Tu X, et al. Novel plasma chemical technologies - PPCP and SPCP for control of gaseous pollutants and air toxics[J]. Journal of Electrostatics, 1995(34): 415-438.
- [10] Song Y H, Kim S J, Choi K, et al. Effects of adsorption and temperature on a nonthermal plasma process for removing VOCs[J]. Journal of Electrostatics, 2002, (55) 189-201.
- [11] 晏乃强, 吴祖成, 施耀, 等. 催化剂强化脉冲放电治理有机废气[J]. 中国环境科学, 2000, 20 (2): 136-140.
- [12] 晏乃强, 吴祖成, 施耀, 等. 电晕-催化技术治理甲苯废气的实验研究[J]. 环境科学, 1999, 20 (1): 11-14.
- [13] 王晓曦, 康颖, 吴祖成. 氧化还原氛围下直流电晕等离子体脱除硫化氢[J]. 浙江大学学报(工学版), 2014.