

低温等离子体技术处理废气的研究进展

叶 楷 李茂刚 李沪萍* 罗康碧 苏 毅 李国斌 梅 毅

(昆明理工大学化学工程学院,昆明 650500)

摘 要 低温等离子体技术是一个集物理、生物、化学和环境科学于一体的交叉综合性技术,它在处理废气方面具有能耗低、效率高和无二次污染等明显优点。简要介绍了氮氧化物(NO_x)、 H_2S 和挥发性有机化合物(VOCs)这 3 种污染气体的来源和危害,及介质阻挡放电法、低温等离子体协同技术和电晕放电法处理废气的原理及其对 NO_x 、 H_2S 和 VOCs 去除效率的影响条件,并展望了低温等离子体技术在废气处理领域的应用。

关键词 低温等离子体,废气,处理

Research progress of waste gas treating by non-thermal plasma technology

Ye Kai Li Maogang Li Huping Luo Kangbi Su Yi Li Guobin Mei Yi

(College of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology,
Kunming 650500)

Abstract The non-thermal plasma technology is a comprehensive technology integrating physics, biology, chemistry and environmental science, which has the advantages of low energy consumption, high efficiency, no secondary pollution and so on in the treatment of waste gas. The source and harm of the three kinds of polluted gases were summarized: NO_x (nitrogen oxide), H_2S (hydrogen sulfide), VOCs (volatile organic compounds), and introduced the principle of treating waste gas by dielectric barrier discharge, non-thermal plasma synergistic technology and corona discharge. The influence condition of them on the removal of NO_x , H_2S and VOCs was studied, and the development direction of non-thermal plasma technology was discussed.

Key words non-thermal plasma, waste gas, treat

随着科技的发展和工业化的进程,给人类生活带来便利的同时也对环境造成了破坏。根据最新的数据统计,中国的氮氧化物(NO_x)、 H_2S 和挥发性有机化合物(VOCs)的排放量位居世界前列^[1]。因此,如何处理污染环境的废气备受人们的关注。低温等离子体技术凭借其在处理废气上的高效性、环保性和低能耗等特点,逐渐成为人们关注的热点。

低温等离子体是物质的第四态,它具有很低的电离率,离子温度高于电子温度^[2],主要是由气体的放电产生的^[3]。低温等离子体技术主要包括介质阻挡放电法、电晕放电法和低温等离子体协同法等。笔者主要对低温等离子体在处理废气方面的研究进展进行了综述。

1 低温等离子体处理 NO_x

NO_x 主要来源于煤炭燃烧和机动车尾气的排

放,它会危害人体健康及给环境造成破坏^[4]。低温等离子体技术可以高效、环保地处理 NO_x 。

1.1 介质阻挡放电法处理 NO_x

介质阻挡放电是指有固体绝缘介质插入放电空间抑制了电弧击穿,从而在气隙间形成了稳定放电^[5]。在常压下,通过介质阻挡放电产生低温等离子体,利用等离子体中大量的高能电子、激发态粒子等物质以及由于粒子之间相互碰撞产生的活性自由基和活性离子,引发一系列复杂的反应,从而实现对废气净化的目的^[6]。

NO_x 的去除效率与电压幅值的大小、放电间隙和停留时间等因素有关。杜伯学等^[7]采用介质阻挡放电法来去除柴油机尾气中的 NO_x 。研究表明,当电压幅值为 9kV,施加电压频率为 6kHz,放电间隙为 3mm 时, NO_x 的去除率达到 50% 以上;反应器

基金项目:国家自然科学基金(21666015);云南省人才培养项目(kksy201305126)

作者简介:叶楷(1992-),男,硕士,主要从事盐酸分解磷矿的研究。

联系人:李沪萍,硕士,副教授,主要从事磷矿分解的研究。

体积和高压电极直径增加, NO_x 的去除率也会增加。Zhang 等^[8]对基于介质阻挡放电的低温等离子体去除 NO_x 进行了实验研究。结果显示,微粒的存在使 NO_x 去除效率降低, NH_3 的加入会使 NO_x 去除效率升高。Talebizadeh 等^[9]的研究表明,在介质阻挡放电反应器中停留时间越长, NO_x 去除效率越高;线宽为 1mm 的螺纹电极中的停留时间比棒电极长 21%, NO_x 去除效率比棒状电极高 7.5%。

1.2 低温等离子体协同技术处理 NO_x

低温等离子体协同技术^[10]处理废气,主要是通过低温等离子体中的活性离子放电时会激发半导体催化剂内的电子,使电子从价带跃迁至导带,形成具有很强活性的电子空穴对,并诱导一系列氧化还原反应的进行,以达到比单一低温等离子体更好地去除废气的效果。

低温等离子体协同 H-ZSM-5 沸石分子筛、 $\text{La}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{Cu}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_3$ /HZSM-5 催化剂等物质来去除 NO_x 时具有比较好的效果。王卉^[11]对低温等离子体协同吸附催化剂脱硝的研究表明,使用 H-ZSM-5 沸石分子筛作为吸附催化剂在 NO_x 吸附与 Ar 等离子体协同分解反应中的 NO_x 去除率最高。胡明江等^[12]通过实验发现,在输入电压 10kV, 发动机转速 3600r/min, 温度 350℃ 的条件下,用低温等离子体协同 $\text{La}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{Cu}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_3$ /HZSM-5 催化剂来去除 NO_x , NO_x 的去除率可达 80% 以上。Yoshida 等^[13]使用低温等离子体与由锰氧化物 (MnO_x) 和 CuO 组成的 NO_x 吸附剂来去除船用柴油机预处理系统排放的 NO_x , 在 NO_x 被 (MnO_x)-CuO 吸附剂吸附和解吸之后,高浓度的 NO_x 可以由低温等离子体处理,这样处理的能量效率高达 161g(NO_2)/kW·h。

1.3 电晕放电法处理 NO_x

当电场强度不均匀或是一个电极附近的电场比电极间其他部位的电场强得多时,电压升高到一定程度,电极附近的气体介质就会被局部击穿而产生放电现象,这时电晕放电现象就发生了。气体放电产生大量高能电子和活性自由基,这些高能电子和活性自由基与各种气体分子反应并使其激化、解离,实现氧化或还原反应,这样就达到去除废气的目的^[14]。

电晕放电法来去除 NO_x 的功率和能耗较低,其中,用的最多的是直流电晕和脉冲电晕法。杨新桦等^[15]对高压脉冲放电产生低温等离子体处理发动机尾气中的 NO 做了实验研究。研究发现,当脉

冲频率为 50Hz、脉冲电压为 36kV、风速为 2m/s 的条件下,NO 的净化率可达 40% 以上。谢金亮^[16]发现在脉冲电晕放电的作用下,水分子的存在以及加大脉冲电压和脉冲频率,可以提高 NO_x 的去除率。Lin 等^[17]研究发现,反应器中的烟气道越长,烟气中水汽的浓度越高, NO_x 的去除效率就越高;当烟气的湿度范围为 10%~12% 时,每单位直流电晕系统放出的能量处理 NO_x 可达最大,为 25.5g。

2 低温等离子体处理 H_2S

H_2S 是工业生产中排放出的有毒、易燃气体,它对人的眼、呼吸系统及中枢神经都会造成危害。用低温等离子体技术去除 H_2S , 具有能耗小、操作简单等优点。

2.1 介质阻挡放电法处理 H_2S

目前,在介质阻挡放电法处理 H_2S 方面,以陶瓷拉西环、陶瓷颗粒等作为介质阻挡放电反应器的填料是去除 H_2S 的主要手段。Liang 等^[18]研究表明,在有陶瓷拉西环填料的反应器中, H_2S 的去除效果最好,反应器的最高能量效率为 7.30g/kW·h。Fang 等^[19]研究发现,外加电压和施加中间频率的增加,会增加 H_2S 的去除率。另外,当特定输入能量为 283.96J/L 时,在有拉西环填料的情况下, H_2S 的去除率为 93.26%, 比没有填料的情况高出 24.06%。Reddy 等^[20-21]研究发现,用陶瓷颗粒作为介质阻挡放电反应器的填充材料比玻璃珠和未填充反应器对 H_2S 有更高的去除率。另外, H_2S 去除率随特定输入能量、停留时间和频率的增加而增加。

2.2 低温等离子体协同技术处理 H_2S

用低温等离子体协同锰氧化物及协同 $\text{Zn}_{0.6}\text{Cd}_{0.4}\text{S}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 固溶体去除 H_2S 也有不错的效果。Dang 等^[22]将低温等离子体和锰氧化物复合来去除 H_2S , 发现 H_2S 的去除率最高,还可以抑制 O_3 的形成;在施加相同电压的情况下, O_3 的分解量越大, H_2S 的去除效率越高。Wang 等^[23]研究发现,在每摩尔 H_2 消耗的能量为 6.12eV, 催化剂分别为 $\text{Zn}_{0.6}\text{Cd}_{0.4}\text{S}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Zn}_{0.4}\text{Cd}_{0.6}\text{S}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Zn}_{0.2}\text{Cd}_{0.8}\text{S}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CdS}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Zn}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{S}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{ZnS}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 时, H_2S 的去除率分别为 100%、97.9%、92.8%、90.9%、84.9% 和 82.9%。由此可见,用低温等离子体协同 $\text{Zn}_{0.6}\text{Cd}_{0.4}\text{S}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 固溶体催化剂去除 H_2S 的效率最高。

2.3 电晕放电法处理 H_2S

尹协东等^[24]用直流电晕放电方法处理 H_2S 。

实验表明,输入功率 80W,停留时间 5s、气体湿度 50%, H_2S 的初始浓度在 $100\text{mg}/\text{m}^3$ 的条件下, H_2S 的去除效率可达到 80% 以上。王晓鹏等^[25]对脉冲电晕放电法去除 H_2S 做了研究。发现当气体停留时间为 17s、电压峰值为 48kV、 H_2S 的初始浓度为 $130\text{mg}/\text{m}^3$ 时,限流电阻为 10MV 时, H_2S 的去除效率达到最高,为 95%。

3 低温等离子体处理 VOCs

VOCs 为一大类基于碳的物质,在常温下易挥发,是造成空气污染的主要因素^[26]。其主要来源为石油炼油厂和燃料燃烧等^[27]。最常见的 VOCs 有卤代化合物和醛类等。这些高浓度的 VOCs 能引起身体不适^[28]。采用低温等离子体技术处理 VOCs 效果良好。

3.1 介质阻挡放电法处理 VOCs

目前,用介质阻挡放电法处理 VOCs 比较普遍,相关的报道也有很多。Ramaraju 等^[29]对 VOCs 在介质阻挡放电等离子体反应器中的分解做了研究。在目前介质阻挡放电反应器中,VOCs 的分解主要由电子碰撞解离,然后通过 O_3 与在等离子体中产生的氧自由基实现的。VOCs 去除效率的大小顺序为:正丙醇>对二甲苯>1,4-二氧六环,这可能是由于化学键强度和 VOCs 的稳定性差异导致的。陆彬^[30]用介质阻挡放电 O_3 氧化的方法来去除乙醛。结果显示,在其他条件相同的情况下,反应器的能量密度越高,乙醛的初始浓度越大,乙醛的去除率越高。Assadi 等^[31]研究了用低温等离子体在连续的表面放电反应器去除异戊酸和三甲胺。随着能量密度和流速的提升,异戊酸和三甲胺的去除率上升。

3.2 低温等离子体协同技术处理 VOCs

低温等离子体可以协同 CuO/活性炭(AC)催化剂、 $\text{TiO}_2 + \text{BaTiO}_3$ 来去除 VOCs。Xu 等^[32]研究发现用 CuO/AC 做催化剂可以明显提高苯的去除率。随着 CuO 量的增加,苯的去除效率也会在一定程度上增加,过多的 CuO 会降低催化剂活性,从而降低脱苯效率。梁文俊等^[33]用 Al_2O_3 颗粒作为催化剂载体,将低温等离子体与 $\text{TiO}_2 + \text{BaTiO}_3$ 联合使用,这样去除苯的效率最高,其中 TiO_2 和 BaTiO_3 的最佳质量比为 2.375:1。马琳^[34]研究发现, $\text{BaTiO}_3\text{-TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂对甲苯的去除效果最好,甲苯去除率达 69%,其中 BaTiO_3 和 TiO_2 的最佳质量比为 2.39:1。

3.3 电晕放电法处理 VOCs

电晕放电法对于去除 VOCs 中的苯系污染物具有良好的效果。翁棣等^[35]将脉冲电压从 60kV 增加到 120kV,苯的去除率由 18.26% 增加到 71.78%;相同载气和空气流量的条件下,混合电晕苯的去除率最高。Zhang 等^[36]通过实验发现,在电晕放电相同的能量密度下,正直流电晕放电对苯乙烯的去除效率是负电晕直流放电的 2—6 倍;当相对湿度从 40% 增加到 71% 时,正直流电晕放电去除苯乙烯的效率下降很快,而负直流电晕放电去除苯乙烯的影响较小。刘笑寒等^[37]研究发现,筒形针板式电晕放电反应器的输出功率越大,放电半径越小,甲苯的去除率就越高;在相同停留时间下,甲苯去除率随甲苯初始浓度的降低而升高;在相同输出功率下,甲苯的去除率随停留时间的增加而增加。

4 结语

NO_x 、 H_2S 和 VOCs 是污染环境的主要废气。用介质阻挡放电产生低温等离子体处理这些废气,废气的去除效率主要与反应器内有无填料、气体的初始浓度、放电间隙等因素有关;用低温等离子体协同技术处理这些废气,废气的去除率主要与催化剂和吸附剂的种类、催化剂的用量等因素有关;用电晕放电法产生低温等离子体去除这些废气,废气去除率主要与电压、脉冲频率、气体的初始浓度等因素有关。

除前面所述的低温等离子体技术处理废气的方法外,目前还涌现了微波放电法、射频放电法、低温等离子体-生物法、低温等离子体氧化法等低温等离子体处理废气的技术。虽然这些低温等离子体处理废气的技术还不是很成熟,但低温等离子体技术的独有优势,使其蕴含着巨大的发展空间,相信在不久的将来,该项技术在环境污染治理领域会发挥更可观的作用。

参考文献

- [1] 刘明远,庞家馨.从雾霾现象分析我国大气污染现状及法律对策[J].法制与社会,2016(3):174-175.
- [2] 赵炎鑫,饶东升.低温等离子体的研究进展[J].电子技术与软件工程,2015(12):125-125.
- [3] 张传来,杜海燕.低温等离子体及其在废气处理中的应用[J].城市建设理论研究:电子版,2015,5(22):3571-3572.
- [4] 周浪.我国大气氮氧化物污染控制对策[J].环境与生活,2014(18):142.

- [5] Kunhardt E E. Generation of large-volume, atmospheric-pressure, nonequilibrium plasmas[J]. IEEE Transactions on Plasma Science, 2000, 28(1): 189-200.
- [6] Chae J O. Non-thermal plasma for diesel exhaust treatment[J]. Journal of Electrostatics, 2003, 57(3-4): 251-262.
- [7] 杜伯学, 刘弘景, 王克峰, 等. 介质阻挡放电产生低温等离子体除去 NO_x 的实验研究[J]. 高电压技术, 2009, 35(9): 2186-2192.
- [8] Zhang J, Ren J, Lv S, et al. Experimental study on the effect of particulate and NH_3 on NO_x removal efficiency by non-thermal plasma technology[J]. International Journal of Energy and Power, 2015, 10(1): 4.
- [9] Talebizadeh P, Rahimzadeh H, Babaie M, et al. Evaluation of residence time on nitrogen oxides removal in non-thermal plasma reactor[J]. Plos One, 2015, 10(9): 1-16.
- [10] Durme J V, Dewulf J, Leys C, et al. Combining non-thermal plasma with heterogeneous catalysis in waste gas treatment: a review[J]. Applied Catalysis B Environmental, 2008, 78(3-4): 324-333.
- [11] 王卉. 低温等离子体协同吸附催化剂的烟气脱硝工艺研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2014.
- [12] 胡明江, 赵丽霞. 低温等离子体协同催化技术降低柴油机 NO_x 和碳烟[J]. 中国农机化学报, 2014, 35(4): 157-160.
- [13] Kuwahara T, Yoshida K, Kuroki T, et al. Pilot-scale after-treatment using nonthermal plasma reduction of adsorbed NO_x , in marine diesel-engine exhaust gas[J]. Plasma Chemistry & Plasma Processing, 2014, 34(1): 65-81.
- [14] 洪波. 溶液吸收结合脉冲电晕处理有机废气研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2011.
- [15] 杨新桦, 李晓红, 卢义玉, 等. 高压脉冲电晕处理发动机尾气中的 NO 的实验研究[J]. 环境工程学报, 2002, 3(3): 56-59.
- [16] 谢金亮. 脉冲电晕放电等离子体技术净化柴油机尾气的初步研究[D]. 南昌: 江西理工大学, 2008.
- [17] Lin H, Gao X, Luo Z, et al. Removal of NO_x from wet flue gas by corona discharge[J]. Fuel, 2004, 83(9): 1251-1255.
- [18] Liang W J, Fang H P, Li J, et al. Performance of non-thermal DBD plasma reactor during the removal of hydrogen sulfide[J]. Journal of Electrostatics, 2011, 69(3): 206-213.
- [19] Fang H, Li J, Liang W, et al. Study of hydrogen sulfide removal using dielectric barrier discharge[C]. Guilin: 2009 International Conference on Energy and Environment Technology, IEEE Computer Society, 2009.
- [20] Reddy E L, Biju V M, Subrahmanyam C. Hydrogen production from hydrogen sulfide in a packed-bed DBD reactor[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(10): 8217-8222.
- [21] Reddy E L, Biju V M, Subrahmanyam C. Production of hydrogen from hydrogen sulfide assisted by dielectric barrier discharge[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(3): 2204-2209.
- [22] Dang X, Huang J, Kang L, et al. Research on decomposition of hydrogen sulfide using nonthermal plasma with metal oxide catalysis[J]. Energy Procedia, 2012, 16: 856-862.
- [23] Wang Y, Zhao L, Sun Z, et al. Decomposition of hydrogen sulfide in non-thermal plasma aided by supported $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ solid solutions[J]. International Journal of Plasma Environmental Science & Technology, 2014, 8(2): 136-142.
- [24] 尹协东, 胡志军, 王志良, 等. 低温等离子体处理化工恶臭污染物硫化氢的研究[J]. 广州化学, 2014, 39(3): 11-16.
- [25] 王晓鹏, 晏乃强, 贾金平, 等. 脉冲电晕放电处理低浓度硫化氢气体[J]. 化工进展, 2005, 24(3): 278-282.
- [26] Lakshmanan P, Delannoy L, Richard V, et al. Total oxidation of propene over $\text{Au}/\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts: influence of the CeO_2 loading and the activation treatment[J]. Applied Catalysis B Environmental, 2010, 96(1-2): 117-125.
- [27] Drobek M, Figoli A, Santoro S, et al. PVDF-MFI mixed matrix membranes as VOCs adsorbers[J]. Microporous & Mesoporous Materials, 2015, 207: 126-133.
- [28] Kamal M S, Razzak S A, Hossain M M. Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs)-a review[J]. Atmospheric Environment, 2016, 140: 117-134.
- [29] Ramaraju B, Karuppiiah J, Reddy E L, et al. Removal of mixture of VOCs by nonthermal plasma[J]. Composite Interfaces, 2012, 19(3-4): 271-277.
- [30] 陆彬. 介质阻挡等离子放电臭氧氧化乙醛废水[J]. 环境工程学报, 2015, 9(11): 5381-5386.
- [31] Assadi A A, Bouzaza A, Lemasle M, et al. Removal of trimethylamine and isovaleric acid from gas streams in a continuous flow surface discharge plasma reactor[J]. Chemical Engineering Research & Design, 2015, 93: 640-651.
- [32] Xu N, Fu W, He C, et al. Benzene removal using non-thermal plasma with CuO/AC catalyst: reaction condition optimization and decomposition mechanism[J]. Plasma Chemistry & Plasma Processing, 2014, 34(6): 1387-1402.
- [33] 梁文俊, 马琳, 李坚, 等. 低温等离子体-催化联合技术去除甲苯的实验研究[J]. 北京工业大学学报, 2014, 40(2): 315-320.
- [34] 马琳. 低温等离子体协同光催化技术处理甲苯和硫化氢的实验研究[D]. 北京: 北京工业大学, 2013.
- [35] 翁棣, 张艳, 楼婷婷, 等. 脉冲电晕法处理含苯废气实验研究[J]. 实验技术与管理, 2011, 28(5): 32-36.
- [36] Zhang X, Feng W, Yu Z, et al. Comparison of styrene removal in air by positive and negative DC corona discharges[J]. International Journal of Environmental Science & Technology, 2013, 10(6): 1377-1382.
- [37] 刘寒寒, 姚晓红, 贾李娟, 等. 筒形针板式电晕放电低温等离子体降解甲苯气体的特性研究[C]. 南京: 中国环境科学学会学术年会, 2015.