

文章编号: 1004 - 7204(2005)01 - 0021 - 04

低温等离子体技术在环境工程中的研究进展

林和健¹, 林云琴²

(1. 广州市中绿环保有限公司, 广州 510655;

2. 华南农业大学资环学院环境科学与工程系, 广州 510642)

摘要: 低温等离子体技术是一种用来处理环境污染问题的高新技术。介绍了低温等离子体的概念和去除污染物的机理, 阐述了该技术在国内外环境工程中的应用现状, 分析其存在的问题, 并指出今后的发展方向。

关键词: 低温等离子体; 机理; 环境工程; 应用

中图分类号: X 703.1

文献标识码: A

Study on Cold Plasma and Its Application in Environment Engineering

LIN He - jian¹, LIN Yun - qin²

(1. Sino environment engineering Co. Ltd, Guangzhou, 510655, China; 2. Department of Paper - making and Environmental Engineering, South China University of Agriculture, Guangzhou, 510642 China)

Abstract: Cold plasma was an up to date technology to treat environment contaminants. The study described its concept and the theory of pollutants treatment with cold plasma. It also showed the situation in abroad and domestic of study on cold plasma, and analyse what limited the development of cold plasma in industry. It put forward the developing direction of plasma technology in the future.

Keywords: cold plasma; theory; environment engineering; application

随着全球经济的发展, 环境污染问题日益突出, 各种类型的环境污染层出不穷, 严重危及了人类的健康与生存。为了人类自身的安危, 治理环境问题迫在眉睫。近年, 全球涌现出许多治理环境问题的新技术, 如超声波、光催化氧化、等离子体、反渗透等, 其中等离子体作为一种高效、低能耗、处理量大、操作简单的环保新技术来处理有毒及难降解物质, 是近来研究的热点。

低温等离子体已经被用于超细颗粒生产、废气处理、冶金提炼、刻蚀和材料表面处理、臭氧生产等, 它们当中许多已实现了工业化^[1], 其中以低温等离子体处理废气和废水中的有机污染物的研究居多, 但目前这方面的技术尚未形成成熟的工业化应用规模。

1 低温等离子体的定义及特点

等离子体是指电离度大于 0.1%, 且其正负电

荷相等的电离气体。它是由大量的电子、离子、中性原子、激发态原子、光子和自由基等组成, 电子和正离子的电荷数相等, 整体表现出电中性, 它不同于物质的三态(固态、液态和气态), 是物质存在的第四种形态。其主要特征是: (1) 带电粒子之间不存在净库仑力; (2) 它是一种优良导电流体, 利用这一特征已实现磁流体发电; (3) 带电粒子间无净磁力; (4) 电离气体具有一定的热效应。

根据体系能量状态、温度和离子密度, 等离子体通常可以分为高温等离子体和低温等离子体。前者的电离度接近 1, 各种粒子温度几乎相同, 体系处于热力学平衡状态, 温度一般在 5×10^4 K 以上, 主要应用于受控热核反应研究方面; 而后者各种粒子温度并不相同, 电子的温度远远大于离子的温度, 系统处于热力学非平衡状态, 体系在宏观上温度较低, 一般气体放电产生的等离子体都属于这一类型, 其与现代工业的生产关系更为密切^[2]。

收稿日期: 2004 - 12 - 09

作者简介: 林和建, 中绿环保公司, 工程师, 主要从事大气污染控制工程。

林云琴, 华南农业大学环境科学与工程系, 教师, 主要研究方向: 环境工程。

2 低温等离子体降去除污染物的机理

2.1 等离子体化学反应过程中能量的传递

等离子体化学反应过程中能量的传递大致^[3]如下:

(1) 电场 + 电子 → 高能电子

(2) 高能电子 + 分子(或原子) → (受激原子、受激基团、游离基团) 活性基团

(3) 活性基团 + 分子(原子) → 生成物 + 热

(4) 活性基团 + 活性基团 → 生成物 + 热

从以上过程可以看出,电子首先从电场获得能量,通过激发或电离将能量转移到分子或原子中去,获得能量的分子或原子被激发,同时有部分分子被电离,从而成为活性基团;之后这些活性基团与分子或原子、活性基团与活性基团之间相互碰撞后生成稳定产物和热。另外,高能电子也能被卤素和氧气等电子亲和力较强的物质俘获,成为负离子。这类负离子具有很好的化学活性,在化学反应中起着重要的作用。

2.2 低温等离子体去除污染物的原理

低温等离子体技术处理污染物的原理为^[3]:在外加电场的作用下,介质放电产生的大量携能电子轰击污染物分子,使其电离、解离和激发,然后便引发了一系列复杂的物理、化学反应,使复杂大分子污染物转变为简单小分子安全物质,或使有毒有害物质转变成无毒无害或低毒低害的物质,从而使污染物得以降解去除。因其电离后产生的电子平均能量在 1~10eV,适当控制反应条件可以实现一般情况下难以实现或速度很慢的化学反应变得十分快速。作为环境污染处理领域中的一项具有极强潜在优势的高新技术,等离子体受到了国内外相关学科界的高度关注。

3 低温等离子体技术在环境工程中的应用

3.1 低温等离子体技术在废气处理中的应用

随着工业经济的发展,石油、油漆、印刷和涂料等行业产生的挥发性有机废气也日渐增多,这些废气不仅会在大气中停留较长的时间,还会扩散和漂移到较远的地方,给环境带来严重的污染,这些废气吸入人体,直接对人体的健康产生极大的危害;另外工业烟气的无控制排放使全球性的大气环境日益恶化,酸雨(主要来源于工业排放的硫氧化物和氮氧化

物)的危害引起了各国的重视。由于大气受污染而酸化,导致了生态环境的破坏,重大灾难频繁发生,给人类造成了巨大损失。因此选择一种经济、可行性强的处理方法势在必行。

3.1.1 降解挥发性有机污染物(VOCs)传统的处理VOCs的方法如吸收、吸附、冷凝和燃烧等对于低浓度的VOCs很难实现,而光催化降解VOCs又存在催化剂容易失活的问题,利用低温等离子体处理VOCs可以不受上述条件的限制,具有潜在的优势。但由于等离子体是一门包含放电物理学、放电化学、化学反应工程学及真空技术等基础学科之上的交叉学科。因此,目前该技术主要还是处于研究阶段,到目前仍未开发出商业化产品,例如:复旦大学的于勇等人^[4]用介质屏蔽降解CF₃Br,降解率达到55%(1.3kPa);浙江大学的郑雷等人^[3]利用正脉冲电晕放电处理含二氯甲烷浓度为42.8μmol的空气,在反应器中加入BaTiO₃为催化剂,在试验气体流速为28mL/min条件下。二氯甲烷的降解率达到90%以上。浙江大学黄立维等人^[5]利用脉冲电晕处理低浓度甲苯废气,在线一管式反应器中,甲苯的降解率达到81%,能量利用率为8.4g/(kW·h)。

北京工业大学的谢成屏^[6]通过测定臭氧的浓度来反应等离子体处理VOCs的机理,试验结果表明,在放电反应产生的活性粒子(如高能电子、臭氧、自由基等)的作用下,高能电子经过与目标分子发生非弹性碰撞,将能量全部或部分传递给分子,使其裂解、激化等;接着,被高能电子裂解、激化的分子在臭氧和氧等离子体的作用下,被氧化成CO₂、CO和H₂O。

3.1.2 烟道气的脱硫、脱氮和除尘

传统的脱硫、脱氮和除尘工艺虽然已经实用化,但这些技术存在的共同点就是:工艺复杂、投资和运行费用高,产生的副产物本身的处理亦成问题,即处理过程造成的环境二次污染问题严重。而用低温等离子体进行脱硫、脱氮和除尘,可以避免上述问题,具有潜在的优势。鞍山技术研究设计院的白希光等人^[7]利用脉冲电晕放电打开SO₂、NO_x气体分子的化学键,在定向作用下,使其分解为O₂、N₂和单质固体微粒S,分解率分别为86.7%和94.1%。华中理工大学的李廉等人^[8]的研究表明,利用正脉冲可将SO₂、NO_x有效氧化成相应的酸,在添加氨的情况下,生产硫酸和硝酸,其能量利用率分别为64.3g/

(kw h)和 9.9g/(kw h)。大连理工大学的王宁会等人^[9]进行的脉冲放电烟气除尘与脱除 SO₂、NO_x 的研究表明,在注入能量为 4w h/m³ 和烟气在反应器中的停留时间小于 3s 的条件下,飞灰与水蒸气的协同作用可使 SO₂、NO_x 的脱除率分别达到 23% 和 33%,烟尘的去除率达到 97%。

3.2 低温等离子体技术在废水处理中的应用

当前,水资源污染是世界各国普遍面临的急需解决的问题之一。水中的污染物,尤其是有机污染物,不仅在水中的存在时间长、范围大、危害大,而且有些很难降解。对于水中难降解有机污染物的研究一直是环保领域的一个重要课题。

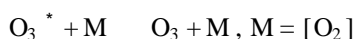
基于低温等离子体对挥发性有机物的处理取得的良好效果,从理论上分析,将低温等离子体技术用于降解水中的难降解有机污染物也是可行的,等离子体中有大量的高能电子,它可以将水中的难降解有机污染物大分子破坏成小分子,进而氧化成无污染物。目前,该技术在废水处理中的应用还仅处于实验研究阶段。Sharma A K 等人^[3]用脉冲电晕放电降解水中的酚,试验结果表明:在有 FeSO₄ 存在的条件下,1~2.4mg 的苯酚溶液 15min 后全部降解。我国在这方面也做了一些研究,华中理工大学的李胜利等人通过脉冲电晕放电对印染废水的脱色进行研究,试验结论为:在脉冲峰值电压为 38kV 时,脱色率不受 pH 的影响,处理 40s 后,脱色率达到 95%。上述的这些研究都为等离子体降解水环境中的难降解污染物质提供了一条新思路。

3.3 低温等离子体技术在臭氧生产方面的应用

臭氧作为一种理想的强氧化剂,广泛地应用于:饮用水处理;电厂及化工厂冷却水处理;工业有毒废水的处理;工业有机合成;空气消毒、除臭;水果及蔬菜保鲜;医院里细菌处理等。通过低温等离子体反应器可以产生大量的臭氧,臭氧的合成反应主要是原子反应^[6]:



研究表明^[10],低原子浓度下,形成 O₃ 的上述反应起始于一个振动激发态 O₃^{*},在等离子体反应过程中,O₃^{*} 大部分被 O、O₂ 碰撞激发后才转变为 O₃。



臭氧的形成时间较长,达 10us,O₃^{*} 的存在增加

了臭氧的形成时间^[11]。

产生的臭氧作为一种强氧化剂,除了在食品、医用等方面有重要作用,还可以广泛应用于多种环境污染物的治理上,因此该技术备受关注。但由于低温等离子体臭氧发生器的费用较高,因此它的广泛工业化应用也受到一定程度的限制。

3.4 低温等离子体技术在环境工程中的工业化应用

等离子体技术处理环境污染问题是一种高新技术,是目前国内外研究的热点问题。在 20 世纪 60 年代,西方发达国家就开始研究等离子体化学,到 80 年代,开始利用等离子体技术处理环境污染物的问题。但是,大多数发达国家对该项技术也还只是处于理论研究或者是中试阶段,真正进入商业化的非常少。到目前为止,国内还没有工业化等离子体水处理设备,只有瑞士国家实现了利用低温等离子体技术处理 VOCs 的商业化应用,生产出的商业化产品——Plasmacat^[12]并申请了世界专利,并已经应用于一些国家环境污染的治理,其应用领域包括:(1)臭气的消除,如食品工业、污水处理厂、堆肥厂、污泥处理、烟草工业、塑料工业等地方产生的臭气;(2)空气净化,如空调或其他场合的应用;(3)废气中低浓度溶剂(含卤化剂)的去除,如油漆、印刷等工业;(4)净化有毒物质。经过 Plasmacat 处理的空气纯度不能达到人居室内空气纯度的要求,但可以达到工厂周围的空气质量要求,例如注入气体:80000OU(每单位臭气),排出气体:100OU(每单位臭气),降解率达到 99.9%。该设备处理效果好,而且能耗低(0.5~2.5Wh/m³ 废气),投资少(主要用于电子激发阶段),因此该产品具有良好的市场前景。

目前国内对低温等离子体技术处理环境污染问题的许多研究还是停留在高校的理论研究或是实验室的小型试验上,虽然有些已经发展成中试试验,但是能够直接应用于工业的商业化产品目前在国内仍然是空白。以低温等离子体技术处理有机废气为例,这些试验研究处理的气体一般都是气流量较小、气流较稳定,而工业上产生并需要治理的废气气流量大、气流不稳定。因此,必须进一步加大研究力度,开发出适用于工业有机废气、废水处理的商业化技术产品,这样才能达到真正治理环境污染问题的目的,这有待于我国科研人员的进一步努力。

4 展望

危险废物的安全处理、大量废溶剂、农药废液、医药及生物制药污染物的处理等都为等离子体技术的发展提供了广阔的市场前景,等离子体处理技术以其高科技、高效率的处理功能,在未来的环境治理中将具有很好的发展前景。

但是作为一种新技术,其技术成果尚未得到社会的认可,企业不愿意为此而投资开发,另一方面,一种新技术的发明,需要经过多次试验才能实现,因而资金缺乏往往是研究开发矛盾的重点;等离子体技术牵涉到电子器材、等离子体化学、耐高压材料等多方面问题,因此需要多领域多方协作才能实现;进入工业化应用的处理设备要大型,因此投入设备的成本也就相应提高了。

因此,只要国家政策支持以及多方的通力合作,就能充分发挥低温等离子体技术的潜在优势,实现这一技术在环境工程中应用的规模化和工业化。

参考文献:

- [1] 吴承康. 物理(Physics), 1999, 28(7): 388 - 393
 [2] 于开录, 刘昌俊, 夏清, 等. 低温等离子体技术在催化剂领域的应用[J]. 化学进展, 2002, 11(14): 6

- [3] 张仁熙, 候健, 候惠奇. 等离子体技术在环境保护中的应用(上)[J]. 上海化工, 2000, 20: 4 - 5
 [4] 黄立维, 谭天恩. 脉冲电晕法治理甲苯废气实验室研究[J]. 中国环境科学, 1997, 17(5): 449 - 452
 [5] Roth, J. Reece, Industrial Plasma Engineering[J]. Institute of Physics Publishing, Philadelphia, 1995, 1: 538
 [6] 谢成屏. 等离子体法处理挥发性有机物(VOCs)的应用研究[D]. 北京工业大学硕士学位论文, 2001, 7
 [7] 白希尧, 依成武, 张芝涛, 等. 低温等离子体分解有害气体 SO₂ 和 NO_x[J]. 环境科学, 1993, 14(1): 37 - 40
 [8] 李谦, 宁成, 李胜利, 等. 脉冲电晕非平衡等离子体对烟气 SO₂、NO 的氧化脱除[J]. 环境污染与防治, 1994, 16(5): 1 - 3, 43
 [9] 王宁会, 越志斌, 崔岳峰. 脉冲放电烟气脱除尘与除 NO₂ 和 NO_x 的研究[J]. 中国环境科学, 1997, 17(3): 212 - 215
 [10] Eliasson B, Hirth M, Kogelschatz U. Ozone synthesis from oxygen in dielectric barrier discharges[J]. J. Phys. D. Appl. Phys. 1987, 20: 1421 - 1437
 [11] Eliasson B, Kogelschatz. Electron impact dissociation in oxygen[J]. J. Phys. B: Mol. Phys, 1986, 19: 1241 - 1247
 [12] Dr. E. Rohrer. Plasmacat Waste Gas Treatment - Additional Information [J]. Up - to - Date Umwelttechnik AG, Linthlstr. 9, CH - 88868 Oberurnen. August, 1994

(上接第 14 页)

监测时室内处于基本封闭状态,所以室内原存的空气很快采集殆尽,后面采集到的空气很有可能包含大量已经被采样器过滤的空气,这样无疑会影响到监测结果。第二,在室内长时间采样会影响到房屋使用者的正常生活和工作,带来各种不便,同时也增加样品采样的难度和负担。因此,在可能的情况下,应尽可能缩短监测的时间。

(2) 在《室内空气质量标准》中,大多是传统的化学法,对于室内环境质量的监测,应该推进仪器分析方法标准的建立,推荐一些比较成熟的仪器方法,作为化学分析方法的等效方法,有利于今后监测工作的开展。

4.4 监测中的问题研究

(1) 门、窗关闭时间对甲醛监测结果影响的研究表明:门、窗关闭时间越长,甲醛浓度越高,根据不同

关闭时间(0~12h)的实验监测结果,通过统计计算的方法,得出关闭时间与甲醛浓度的比例关系:甲醛浓度(关闭 12h) = 1.67 × 12h ÷ 关闭时间 × 监测甲醛浓度。客户应该按《室内空气质量标准》中要求门、窗关闭时间为 12h,一旦小于 12h 时可对分析结果进行修正。

(2) 实验证明,气温增加 5 ~ 6 , 甲醛浓度可增加一倍。根据本地的监测数据统计,冬季因没有取暖设施,监测甲醛的超标率为 10%,而在夏季,监测甲醛的超标率为 90%。冬季监测的结果对客户可能产生一定的误导作用,我们建议当室内温度达不到 20 时,在门窗关闭和监测期间,开空调制热,尽量保持室内温度 20 以上,使用户掌握室内污染最严重的状况。