



移动扫码阅读

付鹏睿,范淑珍,张帅,等.低温等离子体协同催化降解废气污染物的研究进展[J].能源环境保护,2020,34(2):14-18.

FU Pengrui,FAN Shuzhen,ZHANG Shuai,et al.Research on degradation of waste gas pollutants by combining non-thermal plasma with catalysis[J].Energy Environmental Protection,2020,34(2):14-18.

# 低温等离子体协同催化降解废气污染物的研究进展

付鹏睿<sup>1</sup>,范淑珍<sup>2</sup>,张帅<sup>1</sup>,戚科技<sup>1</sup>

(1.浙江大维高新技术股份有限公司,浙江金华 321031;

2.浙江爱科乐环保有限公司,浙江杭州 310030)

**摘要:**阐述了低温等离子体协同催化工艺流程与反应机理,探讨了反应温度、废气进口组分、废气中水蒸气含量、气体流速、气溶胶等因素对降解效果的影响。分析认为:一段式低温等离子体协同催化可改变低温等离子体特征及催化剂催化特性,但尚未解决尾气臭氧逃逸、副产物产生及放电稳定性等问题;两段式低温等离子体协同催化可提高污染物分子降解效率并减少尾气臭氧逃逸,但未能有效利用等离子体的能量,气体中的水蒸气、粉尘及反应过程中产生的气溶胶均能影响后置催化剂的催化性能;两段式低温等离子体协同催化已具备工程应用条件,还需配套高效预处理单元以降低废气中水蒸气、粉尘等对催化剂的影响。

**关键词:**低温等离子体;催化剂;废气;协同效应;反应机理

中图分类号:X701

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2020)02-0014-05

## Research on degradation of waste gas pollutants by combining non-thermal plasma with catalysis

FU Pengrui<sup>1</sup>,FAN Shuzhen<sup>2</sup>,ZHANG Shuai<sup>1</sup>,QI Keji<sup>1</sup>

(1.Zhejiang Doway Advanced Technology Co.,Ltd.,Jinhua 321031,China;

2.Zhejiang Aikele Environment Protection Co.,Ltd.,Hangzhou 310030,China)

**Abstract:**The process flow and mechanism of a non-thermal plasma (NTP) synergistic catalysis process was summarized.The influences of several factors on the degradation effect was discussed,such as reaction temperature,the components of input exhaust gas,moisture content,gas flow rate and aerosols.The results show that one-stage NTP synergistic catalysis can change the characteristics of NTP and catalytic agents,but cannot solve the problems of the escape of ozone,the generation of by-products,and unstable discharge.Two-stage NTP synergistic catalysis can increase the degradation efficiency of pollutants and reduce the escape of ozone,but cannot effectively utilize the energy of NTP.In addition,moisture,dust and aerosols will influence the post-catalytic agent.Two-stage NTP synergistic catalysis process has satisfied the requirements of engineering application,but still need a effective pretreatment unit to reduce the impacts of the moisture and dust.

**Key Words:**Non-thermal plasma;Catalyst;Waste gas;Synergistic effect;Reaction mechanism

## 0 引言

低温等离子体富集了大量激发态的原子、电子、高能粒子、自由基及分子等活性物质,在常温

常压下这些活性物质可与气相中的污染物分子发生非弹性碰撞,将其转化成CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O或者降解为其他小分子物质<sup>[1]</sup>,具有操作方便、反应迅速、使用范围广、反应条件温和等特点<sup>[2]</sup>。

收稿日期:2019-12-22

第一作者简介:付鹏睿(1987-),男,河南商丘人,工程师,硕士,研究方向为大气污染物控制与防治。E-mail:watermelon8789@sina.com

目前国内外学者开展了大量低温等离子体技术处理废气的理论研究,国内也有低温等离子体技术用于废气处理的工程实践,以上研究和工程实践虽然取得了显著进展,但是低温等离子体技术还存在一些不可忽视的技术难题,如能耗高、部分有机物质氧化不彻底、尾气中残留臭氧浓度过高等,制约了低温等离子体技术用于废气处理的大规模工程实践推广应用<sup>[3]</sup>。

鉴于单独使用低温等离子体处理废气工艺中存在的问题,国内外学者<sup>[4-8]</sup>相继提出了低温等离子体协同催化氧化的耦合技术。研究表明,低温等离子体协同催化氧化技术将低温等离子体反应条件温和、反应过程迅速的优点与催化反应选择性好的特点相结合,能显著提升等离子体能量利用效率,减少副产物生成,实现污染物的深度氧化。

## 1 低温等离子体协同催化氧化工艺流程

根据低温等离子体区与催化剂区的位置关系,低温等离子体协同催化氧化技术可分为两种,即一段式低温等离子体协同催化(in-plasma configuration, IPC)和两段式低温等离子体协同催化(front/post-plasma configuration, FPC/PPC)<sup>[9]</sup>,具体布置型式详见图1。一段式低温等离子体协同催化是指催化剂放置于低温等离子体区内,催化剂3种常见的布置型式,具体布置型式详见图2。

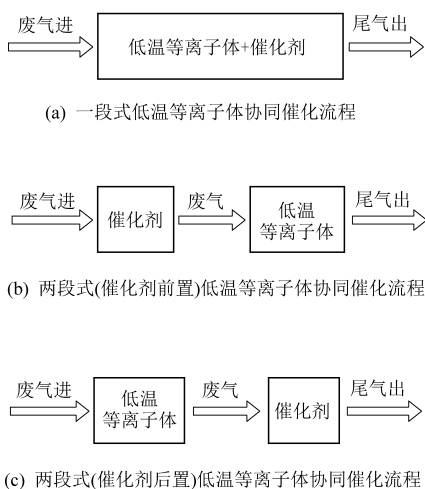


图1 低温等离子体协同催化流程

两段式低温等离子体协同催化是指催化剂串联在低温等离子体区的前面或后面,现有研究表明<sup>[10]</sup>,催化剂串联在低温等离子体区后,协同催化氧化效果更优。因此,本文中“二段式低温等离子体协同催化”如无特别说明均指催化剂后置的

协同催化反应体系(PPC)。

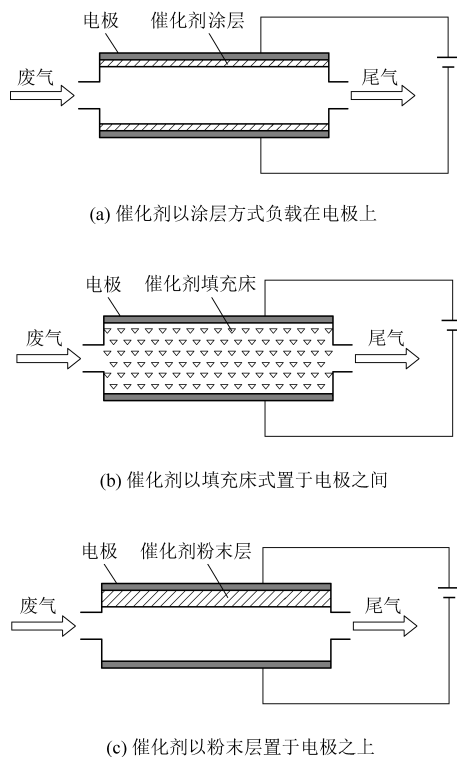


图2 一段式低温等离子体协同催化型式

## 2 低温等离子体协同催化反应机理

一段式和两段式低温等离子体协同催化,催化剂和等离子体区布置方式不同,其协同催化机理也不尽相同。对于一段式低温等离子体协同催化系统,低温等离子体区内布置催化剂,其催化氧化机理是二者之间双重协同作用;而两段式低温等离子体协同催化系统,绝大多数催化剂置于低温等离子体区后,其催化机理着重于催化剂对经低温等离子体区预处理后的污染物分子的催化氧化。虽然现有协同催化机理研究成果仅是在特定反应条件下得到的,反应机理相对分散且尚未达成共识,但是这些机理的提出仍然对后续研究具有重要的意义<sup>[3]</sup>。

### 2.1 一段式低温等离子体协同催化反应机理

一段式低温等离子体催化氧化的反应机理分为两个方面,一是催化剂的引入改变了原放电区的间隙及介电常数从而影响放电特性,进而改变等离子体特征<sup>[11-12]</sup>;二是低温等离子体可改变催化剂的物理化学结构,从而改变催化性能<sup>[13-14]</sup>。

催化剂对低温等离子体的影响。具体反应机理及影响详见表1。

表1 催化剂对低温等离子体特征的影响

序号	影响效果	主要机理	催化剂类型	催化剂放置形式
1	填充床效应提高电子能量 <sup>[15]</sup>	具有不同介电常数的催化剂填充至等离子体区内时发生“填充床效应”,导致催化剂颗粒间局部放电电场大于无催化剂反应器内电场,提高电子能量	BaTiO <sub>3</sub> 等介电常数5 000-15 000等铁电介质	催化剂填充在放电电极之间
2	放电类型的改变 <sup>[16]</sup>	催化剂的加入将原空间放电改为表面放电,促进催化剂表面气体电离,利于污染物分解	硅胶、 $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、分子筛及Ag/Zr/Cu等金属离子的催化剂	硅胶置于放电电极之间; $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、分子筛负载在放电电极上
3	增加活性物质的种类数量 <sup>[17]</sup>	催化剂表面有活性物质的生成,不同类型的催化剂产生的活性物质不同	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、TiO <sub>2</sub> 、MnO <sub>2</sub>	——
4	增加污染物分子的停留时间 <sup>[18]</sup>	分子筛和多孔金属氧化物催化剂,催化剂可选择性吸附有机污染物,增加其在等离子体区停留时间,提升高能电子与污染物分子碰撞几率	分子筛和多孔金属氧化物催化剂	——

低温等离子体可改变催化剂的表面元素价态、组成、官能团以及催化剂活性组分的大小和分

布,进而诱发催化反应<sup>[5]</sup>。具体反应机理及影响详见表2。

表2 低温等离子体对催化剂的特征影响

序号	影响效果	主要机理
1	改变催化剂表面形貌 <sup>[5]</sup>	等离子体即可改变催化剂活性组分的晶型结构,又能改变催化剂的比表面积
2	诱导表面催化反应 <sup>[3]</sup>	等离子体中大量高能粒子可促进催化剂中活性组分在常温条件下参与发生催化反应
3	形成局部热区 引发热催化反应 <sup>[3]</sup>	等离子体区内的催化剂颗粒间接触点可发生表面放电或局部微放电,生成巨量微小热区进而引发热催化反应
4	引发光催化反应 <sup>[19]</sup>	等离子体区引入光催化剂时,利用放电过程中产生的紫外光激发光催化剂,可在催化剂表面产生具有活性的电子(e <sup>-</sup> )—空穴(h <sup>+</sup> )促进污染物降解

## 2.2 两段式低温等离子体协同催化反应机理

目前常用的两段式低温等离子体协同催化系统绝大多数是将催化剂置于低温等离子体区后,由于两者之间通常存在一定距离,低温等离子体内绝大多数短寿命活性物质一般在到达催化剂区时就早已湮灭。因此学者认为<sup>[2]</sup>,低温等离子体在两段式协同催化系统中起到气体预处理的效果,旨在改变进入催化剂区气体组成,选择合适的

催化剂,促进污染物降解。

一般认为,空气或氧气氛围中高压放电会产生大量臭氧,虽然臭氧对污染物分子具有一定的降解作用,但其降解效果远不如臭氧分解后产生的活性氧原子对污染物分子的降解<sup>[20]</sup>。因此,当前两段式低温等离子体协同催化研究多聚焦在臭氧的催化氧化作用之上。其具体催化氧化机理详见表3。

表3 臭氧催化氧化机理

序号	机理名称	主要催化机理	催化剂类型
1	氧空位理论 <sup>[21]</sup>	具有较高储氧和释氧能力的催化剂,通过元素价态的不断变换,形成氧空位,进而促进臭氧分解及活性氧原子降解污染物	磁性多孔尖晶石结构 MeFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (Me = Mn, Co, Ni, Cu, Mg)
2	氧基自由基(*O)理论 <sup>[22]</sup>	臭氧吸附在特定催化剂表面时会分解出*O,其氧化能力介于O <sub>3</sub> 和·OH之间,可降解污染物	n型氧化物、活性炭
3	络合物理论 <sup>[23]</sup>	有机污染物可与金属氧化物表面络合,络合态的有机分子更易被O <sub>3</sub> 氧化	金属氧化物、活性炭

## 3 影响低温等离子体协同催化效果的主要因素

低温等离子体协同催化效果的主要因素包括:反应温度、废气进口组分及浓度、废气中水蒸气含量、气体流速、以及气溶胶等。其详细影响机理详见表4。

目前大量的实验与工程实践表明<sup>[24-28]</sup>,影响

表4 影响低温等离子体协同催化效果的因素

序号	工艺参数	主要影响
1	温度 <sup>[24]</sup>	提高反应温度既利于自由基碰撞等吸热反应进行,又利于催化剂上臭氧的分解。此外,还可以提高大多数催化剂的催化效率
2	水蒸气含量 <sup>[25]</sup>	1、一定范围内水蒸气含量与等离子气氛中·OH的含量成正比,但随着水蒸气含量的增加,·OH逐渐饱和或降低;2、水分子会湮灭高能电子,阻碍反应进行;3、催化剂表面上可吸附大量水分子,影响催化效率
3	废气组分及浓度 <sup>[26]</sup>	1、组分不同,分子物化性质存在差异,与高能粒子和催化剂的反应不同,所需的催化剂类型也不相同;2、浓度越大,当反应器能量密度和催化剂量不变时,降解率下降
4	流速或停留时间 <sup>[26]</sup>	废气在等离子体区停留时间随流速增加而降低,导致污染物分子来不及反应就离开等离子体区,降低降解效率
5	粉尘 <sup>[5]</sup>	粉尘的存在一方面可与污染物分子之间产生吸收高能粒子的竞争关系;另一方面粉尘中的碱土金属和痕量重金属均能影响催化剂活性组分;此外,大量粉尘可堵塞型体催化剂的气体通道
6	气溶胶 <sup>[27-28]</sup>	有机污染物在等离子体区可形成纳米气溶胶,气溶胶可覆盖在催化剂活性位,引起催化剂失活

吴祖良等<sup>[24]</sup>考察了反应温度对低温等离子体协同贵金属催化剂降解正葵烷的影响,结果表明反应温度由30℃升至200℃时,正葵烷的降解率从15.1%升至90.9%。

Assadi等<sup>[25]</sup>研究了光催化剂协同低温等离子体降解异戊醛的特性,异戊醛的降解率受反应体系相对湿度(RH)的影响显著。当RH约为5%时,异戊醛的去除率为85%;RH为60%时,异戊醛的去除率升至95%,而当RH继续增大为90%时,异戊醛的去除率降至78%。

王鑫等<sup>[26]</sup>利用低温等离子体—活性碳纤维协同反应器降解H<sub>2</sub>S,当H<sub>2</sub>S初始浓度为160 mg/m<sup>3</sup>,反应时间为5 min时,H<sub>2</sub>S的去除率为68%,而当H<sub>2</sub>S初始浓度为100 mg/m<sup>3</sup>,反应时间为5 min时,H<sub>2</sub>S的去除率为91%。另外,当H<sub>2</sub>S在反应器的停留时间由6.9 s增至11 s时,相同反应时间内,H<sub>2</sub>S的去除率由65%增至98%。

冯发达<sup>[5]</sup>在反电晕等离子体协同催化剂降解甲苯的研究中,发现催化剂上有可见颗粒物沉积,推测颗粒物为粉尘与气溶胶的结合物,且甲苯的去除率从初始的90%降至65%。

赵业红<sup>[28]</sup>采用直流电晕放电协同催化反应器,考察了催化剂的耐受性。当甲苯初始浓度为100 mg/L时,甲苯降解率随反应时间基本不发生变化;而当甲苯初始浓度为500 mg/L时,反应10个小时后,甲苯降解率下降了50%。分析因为高浓度下甲苯过量,导致降解不充分而生成气溶胶,进而覆盖催化剂活性位,导致催化剂失活。

## 4 结论及展望

(1)一段式低温等离子体协同催化,低温等离

子体和催化剂之间存在相互协同效应,可改变低温等离子体特征及催化剂催化特性,从而显著影响污染物分子的降解效果,是目前低温等离子体协同催化的研究热点。但是这种协同方式尚未解决尾气臭氧逃逸、副产物产生及放电稳定性等问题,目前仅停留在实验室研究阶段,尚不具备实际工程应用条件。

(2)两段式低温等离子体协同催化,利用臭氧催化氧化作用既可提高污染物分子降解效率又可减少尾气臭氧逃逸。但是由于等离子体区和催化剂区是分离的,两者相互协同作用较弱,未能有效利用等离子体的能量。此外气体中的水蒸气、粉尘及反应过程中产生的气溶胶均能影响后置催化剂的催化性能。

(3)一段式低温等离子体协同催化反应机理均是在特定实验条件下得到的局部研究结论,尚未形成统一结论,有待进一步研究。

(4)两段式低温等离子体协同催化反应机理目前仅聚焦在臭氧的催化氧化方面,缺少对等离子体内其他长寿命粒子催化作用的研究。

(5)现阶段从工程实践角度出发,两段式低温等离子体协同催化业已具备工程应用条件,但是工艺设计中要配套高效预处理单元,降低废气中水蒸气、粉尘等对催化剂的影响。

## 参考文献

- [1] 杨茜, 易红宏, 唐晓龙, 等. 低温等离子体处理工业废气中甲苯的研究进展 [J]. 安全与环境工程, 2017, 24 (1): 77-83.
- [2] 吴军良. Mn/Ni/Cr 基催化剂活性对低温等离子体催化氧化甲苯性能的影响 [D]. 广州: 华南理工大学, 2014: 8-9.

- [3] Vandenbroucke A M, Morent R, De Geyter N, et al. Non-thermal plasmas for non-catalytic and catalytic VOC abatement [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 195: 30-54.
- [4] Chung W C, Mei D H, Tu X, et al. Removal of VOCs from gas streams via plasma and catalysis [J]. *Catalysis Reviews*, 2018, 61 (2): 270-331.
- [5] 冯发达. 反电晕等离子体发生方法及协同催化处理挥发性有机物的研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2014: 27-38.
- [6] Nozaki T, Okazari K. Non-thermal plasma catalysis of methane: Principles, energy efficiency, and applications [J]. *Catalysis Today*, 2013, 211: 29-38.
- [7] 刘璐. 离子体强化催化氧化的机理研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2016: 97-112.
- [8] 李一焯. 低温等离子体耦合催化去除挥发性有机物的研究 [D]. 上海: 上海交通大学, 2014: 51-72.
- [9] Van Durme J, 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.
- [10] 谭睿. 纳米纤维催化剂结合低温等离子体降解 VOCs 的研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2015: 12-13.
- [11] Chen H L, Lee H M, Chen S H, et al. Review of packed-bed plasma reactor for ozone generation and air pollution control [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008, 47 (7): 2122-2130.
- [12] Yamamoto T, Mizuno K, Tamori I, et al. Catalysis-assisted plasma technology for carbon tetrachloride destruction [J]. *IEEE Transaction on Industry Applications*, 1996, 32 (1): 100-105.
- [13] Demidyuk V, Whitehead J C. Influence of temperature on gas-phase toluene decomposition in plasma-catalytic system [J]. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2007, 27 (1): 85-94.
- [14] Guo Y F, Ye D Q, Chen K F, et al. Toluene decomposition using a wire-plate dielectric barrier discharge reactor with manganese oxide catalyst in situ [J]. *Journal of Molecular Catalysis. A, Chemical*, 2006, 245 (1-2): 93-100.
- [15] 李国平, 徐立红, 黄桂凤, 等. 脉冲电晕结合催化剂降解二氯甲烷研究 [J]. *浙江工业大学学报*, 2014, 42 (5): 528-532.
- [16] Malik M A, Minamitani Y, Schoenbach K H. Comparison of catalytic activity of aluminum oxide and silica gel for decomposition of volatile organic compounds (VOCs) in a plasma catalytic reactor [J]. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 2005, 33 (1): 50-56.
- [17] Chavadej S, Kiattubolpaiboon W, Rangsunvigit P, et al. A combined multistage corona discharge and catalytic system for gaseous benzene removal [J]. *Journal of Molecular Catalysis. A, Chemical*, 2006, 263 (1-2): 128-136.
- [18] 陈杰. 吸附催化协同低温等离子体降解有机废气 [D]. 杭州: 浙江大学, 2011: 24-27.
- [19] Ye H L, Liu Y Q, Chen S, et al. Synergetic effect between non-thermal plasma and photocatalytic oxidation on the degradation of gas-phase toluene: Role of ozone [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2019, 40 (5): 681-690.
- [20] Magureanu M, Mandache N B, Eloy P, et al. Plasma-assisted catalysis for volatile organic compounds abatement [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2005, 61 (1-2): 12-20.
- [21] Mathew D S, Juang R S. An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2007, 129 (1-3): 51-65.
- [22] Rodríguez J L, Poznyak T, Valenzuela M A, et al. Surface interactions and mechanistic studies of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid degradation by catalytic ozonation in presence of Ni/TiO<sub>2</sub> [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 222: 426-434.
- [23] Faria P C C, Orfao J J M, Pereira M F R. Activated carbon catalytic ozonation of oxamic and oxalic acids [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, 79 (3): 237-243.
- [24] 吴祖良, 朱周彬, 章旭明, 等. 等离子体强化贵金属催化净化正癸烷的研究 [J]. *高校化学工程学报*, 2017, 31 (6): 1452-1458.
- [25] Assadi A A, Bouzaza A, Vallet C, et al. Use of DBD plasma, photocatalysis, and combined DBD plasma/photocatalysis in a continuous annular reactor for isovaleraldehyde elimination - synergetic effect and byproducts identification [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 254: 124-132.
- [26] 王鑫. 活性炭纤维协同等离子体治理恶臭废气技术研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2006: 36-37.
- [27] 章旭明. 低温等离子体净化处理挥发性有机气体技术研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2011: 80-103.
- [28] 赵业红. 直流电晕低温等离子体协同催化降解低浓度挥发性有机废气的研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2016: 35-37.