

DIWEN DENGLIZITI DAQI WURAN
KONGZHI JISHU JI YINGYONG

低温等离子体大气污染 控制技术及应用

梁文俊 李晶欣 竹涛 等编著

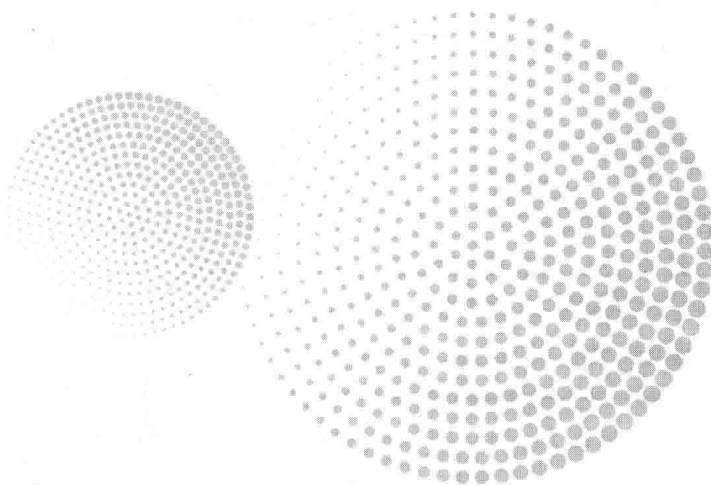


化学工业出版社

DIWEN DENGLIZITI DAQI WURAN
KONGZHI JISHU JI YINGYONG

低温等离子体大气污染 控制技术及应用

梁文俊 李晶欣 竹涛 等编著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书是一部论述低温等离子体技术及其在大气污染治理中应用的著作,介绍了低温等离子体的产生过程、机理,给出了脉冲电晕放电、直流电晕放电、交流电晕放电、介质阻挡放电等多种放电的基本原理、理论以及该技术结合吸附、催化等技术的协同效应。书中结合作者多年来的研究成果,展示了该项技术用于大气污染物的治理研究,主要论述了该技术对挥发性有机污染物、室内空气、油烟废气、恶臭废气以及 SO_2 和 NO_x 烟气的研究成果。

本书可供从事等离子体技术、污染控制技术等学科领域的科研人员、工程技术人员参考,也可供高等学校环境工程、能源工程及相关专业的研究生和高年级本科生参阅。

图书在版编目 (CIP) 数据

低温等离子体大气污染控制技术及应用/梁文俊等
编著. —北京:化学工业出版社, 2016. 8
ISBN 978-7-122-27358-1

I. ①低… II. ①梁… III. ①等离子体应用-空
气污染控制-研究 IV. ①X510.6

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 133794 号

责任编辑:刘兴春 左晨燕

责任校对:宋 玮

文字编辑:向 东

装帧设计:韩 飞

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100041)

印 刷:北京永鑫印刷有限责任公司

装 订:三河市宇新装订厂

787mm×10

前言

大气污染问题越来越引起公众的重视，环境污染治理的重要性不言而喻，一些传统环境污染治理技术和新技术均具有自身的特点和不足。污染物末端治理是解决环境污染问题的重要环节，而污染物控制技术是末端治理的解决途径。

低温等离子体工业废气处理技术作为一种新型的污染物的治理技术是集物理、化学和环境工程于一体的综合性交叉技术，与目前常用气体治理方法（吸附、吸收、燃烧法等）相比较，该技术具有如下优点：高效、低耗节能、适应性强、维护操作简便等。由于具有能很容易使污染物分子高效分解且处理能耗低等特点，是目前国内外大气污染治理中行之有效的技术方法之一，其使用和推广前景广阔，为工业领域气态污染物的治理开辟了一条新的思路。

本书系统介绍了低温等离子体的产生过程、机理，给出了脉冲电晕放电、直流电晕放电、交流电晕放电、介质阻挡放电等多种放电的基本原理、理论以及该技术结合吸附、催化等技术的协同效应。书中结合作者多年来的研究成果，展示了该项技术用于大气污染物的治理研究，主要论述了该技术对挥发性有机污染物、室内空气、油烟废气、恶臭废气以及 SO_2 和 NO_x 烟气的研究成果。本书可供从事等离子体技术、污染控制技术等领域内的科研人员、工程技术人员参考，也可供高等学校环境、能源、化工及相关专业师生参阅。

参加本书编著的人员有：北京工业大学梁文俊、华北电力大学（保定）李晶欣、中国矿业大学（北京）竹涛。全书最后由北京工业大学李坚教授统稿、审阅。还要感谢在本书编著过程中付出辛勤劳动的边文景、马琳、王爱华、郭书清、武红梅、马名烽、李祥、赵文娟、白子鹤、夏瑜、陈静艳等同学。

本书获得北京市市委组织部优秀人才项目和北京市教委青年拔尖人才项目的出版资助，在编著过程中得到了化学工业出版社的支持和帮助，在此表示衷心的感谢！在本书的编著过程中，编著者参考并引用了大量文献资料，在此向所有被引用的参考文献的作者们致以诚挚的谢意！可能由于作者的疏漏，书中所列出的参考文献未必全面，在此特向书中未能列出的被引用的作者们致以深深的歉意。

1.1 等离子体的定义	1
1.2 等离子体的分类	2
1.3 等离子体的基本参量及等离子体判据	5
1.3.1 粒子密度和电离度	5
1.3.2 电子温度和粒子温度	6
1.3.3 德拜长度	6
1.3.4 等离子体鞘层	6
1.3.5 等离子体频率	7
1.3.6 沙哈方程	8
1.3.7 等离子体的时空特征限量	9
1.3.8 等离子体判据	9
1.4 辉光放电	9
1.4.1 阴极区	10
1.4.2 负辉区	10
1.4.3 法拉第暗区	11
1.4.4 正柱区	11
1.4.5 阳极区	12
1.5 电弧放电	12
1.5.1 电弧放电的基本性质和特征	13
1.5.2 电弧的分类	13
1.5.3 电弧的启动	13
1.6 火花放电	14
1.6.1 火花放电	

2.1 概述	31
2.2 等离子体产生原理	32
2.2.1 汤森放电	33
2.2.2 帕邢定律	34
2.2.3 气体原子的激发转移和消电离	34
2.3 低温等离子体化学反应过程	35
2.3.1 碰撞参数	35
2.3.2 等离子体中的基本粒子	36
2.3.3 等离子体产生的电离机制	37
2.3.4 化学反应链	40
2.3.5 电离过程分析——电子雪崩现象	40
2.4 电源和反应器系统及优化	41
2.4.1 电源和反应器	41
2.4.2 脉冲电参数测量	41
2.4.3 高压窄脉冲电源及优化	44
2.4.4 电源和反应器系统优化	44
参考文献	47

3.1 多针对板电晕放电伏安特性	51
3.1.1 伏安特性分析	51
3.1.2 正电晕放电形式	54
3.1.3 负电晕放电电极间距确定	58
3.2 多电极管线电晕放电伏安特性	61
3.2.1 实验装置的建立	62
3.2.2 实验结果与讨论	65
3.3 管线极电晕放电	

4.1.7	光催化氧化法	83
4.2	低温等离子体技术去除 VOCs 研究现状	83
4.2.1	低温等离子体技术去除 VOCs 的原理	83
4.2.2	低温等离子体技术用于 VOCs 的处理研究进展	84
4.3	低温等离子体协同其他技术去除 VOCs 研究	84
4.3.1	低温等离子体协同催化技术降解 VOCs	84
4.3.2	低温等离子体协同吸附(吸收)技术	87
4.3.3	低温等离子体协同生物法降解 VOCs 的研究	88
4.4	低温等离子体催化协同技术用于 VOCs 去除的研究	88
4.4.1	低温等离子体联合 TiO_2 降解甲苯的研究	88
4.4.2	过渡金属元素掺杂 TiO_2 对甲苯降解的影响	92
4.4.3	过渡金属元素与稀土金属元素共掺杂 TiO_2 对甲苯降解的影响	94
4.4.4	阴离子修饰 TiO_2 对甲苯降解的影响	96
4.4.5	低温等离子体协同锰银催化剂降解甲苯的研究	99
4.4.6	低温等离子体协同钒钛催化剂降解甲苯的研究	101
4.4.7	低温等离子体协同铁电催化材料降解甲苯的研究	104
4.5	VOCs 产物研究及机理分析	107
4.5.1	产物分析	107
4.5.2	低温等离子体协同催化降解 VOCs 机理分析	112
4.5.3	化学反应动力学分析	

6.1.2	恶臭的危害及影响	138
6.1.3	恶臭气体的排放及污染控制标准	141
6.2	恶臭处理技术现状	142
6.2.1	掩蔽法	142
6.2.2	稀释扩散法	142
6.2.3	吸附法	143
6.2.4	吸收法	146
6.2.5	化学氧化法	149
6.2.6	燃烧法	149
6.2.7	光催化氧化法	154
6.2.8	生物法	156
6.2.9	联合法	159
6.3	低温等离子体去除恶臭	161
6.3.1	电子束照射法	162
6.3.2	介质阻挡放电技术	163
6.3.3	表面放电技术	164
6.3.4	填充式反应器治理技术	164
6.3.5	脉冲电晕放电技术	165
6.3.6	直流电晕放电技术	166
6.3.7	等离子体组合技术	168
	参考文献	170

第7章 低温等离子体烟气脱硫脱硝

17

8.1 概述	208
8.1.1 餐饮油烟的形成及危害	208
8.1.2 餐饮油烟控制的相关政策法规与标准	210
8.1.3 常见餐饮油烟净化技术	212
8.2 低温等离子体技术净化餐饮油烟	216
8.2.1 低温等离子体技术作用原理	216
8.2.2 雾化电晕法净化油烟	216
8.2.3 高压静电法净化油烟	219
8.2.4 低温等离子体油烟净化器结构优化	221
8.2.5 低温等离子体复合技术净化油烟	223
8.3 低温等离子体净化餐饮油烟工程应用	225
8.3.1 低温等离子体净化设备的技术要求	225
8.3.2 EP-OW 型高效油雾电过滤器	228
8.3.3 JD-II 系列高压静电式油雾净化器	230
8.3.4 PYJ 系列复合式等离子油烟净化机组	232
参考文献	232

9.1 柴油机尾气概述	237
9.1.1 柴油机尾气排放特征	237
9.1.2 柴油机尾气中主要污染物的形成及危害	237
9.1.3 柴油机尾气净化技术的现状与不足	240
9.1.4 传统柴油机	

≡ 第 1 章 ≡

等离子体技术简介

等离子体作为物质存在的一种基本形态,自从 18 世纪中期被发现以来,对它的认识和利用在不断深化。早期等离子体主要是作为发光现象、导电流体或高能量密度的热源来加以研究和应用的。利用其光能的如霓虹灯、荧光灯、水银灯等,利用其热能的如等离子体焊接和等离子体切割等,利用其机械能的如磁流体发电等。到 20 世纪 60 年代,等离子体化学能的研究和利用逐渐受到人们的重视,随着对等离子体中各种粒子化学活性和化学行为认识的不断深入,形成了一门新兴的交叉学科——等离子体化学。由于等离子体化学是使物质吸收电能进行反应的技术,必须将电能有效地转化为化学能,因此等离子体化学的发展与真空技术、等离子体诊断技术和放电技术的发展是息息相关的。近几十年来等离子体技术得到了突飞猛进的发展,其研究重心也从热等离子体及等离子体物理应用扩展到低温等离子体及其化学方面的应用。

1.1 等离子体的定义

在 19 世纪初,物理学家就已经开始探索和研究是否存在物质的第四态。1835 年,法拉第(Faraday)利用低压放电管观察到低压气体的辉光放电现象;1879 年,克鲁克斯(Crookes)研究了真空放电管中电离气体的性质,首次提出了物质第四态的存在;1927 年,朗缪尔(Langmuir)在研究水银蒸气的离子化状态时第一次引入“Plasma”这个术语,并首次把电离气体称作“等离子体”。

等离子体是由带电的正粒子、负粒子(其中包括正离子、负离子、电子、自由基和各种活性基团等)组成的集合体,其中正电荷和负电荷电量相等故称等离子体。它们在宏观上是呈电中性的电离态气体(也有液态、固态)。一般来说,等离子体(Plasma)是气体电离产生大量带电粒子(电子、离子)、中性粒子(原子、分子)所组成的体系,又被称为气、液、固三态之外的第四态物质,如图 1-1 所示。等离子体具有以下基本特点。

① 导电性 由于自由电子和带正、

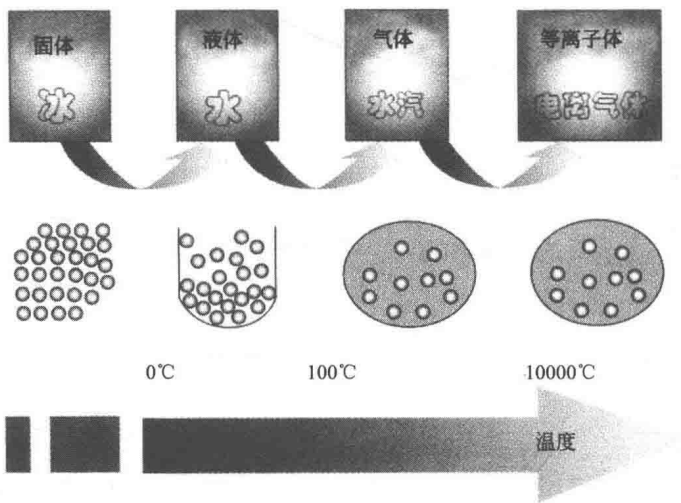


图 1-1 等离子体——物质的第四态

来控制它的位置、形状和运动轨迹，例如电弧的旋转、电弧的稳定以及电弧熄灭等现象，与此同时带电粒子的集体运动又可以产生电磁场。

④ 气氛可控 改变等离子体的工作气体可以形成氧化性、中性或还原性气氛以满足工业和技术上的不同需要。

1.2 等离子体的分类

等离子体包括等离子体物理、等离子体化学以及等离子体科学或等离子体工程等，是一门交叉学科，在其发展的不同阶段和从不同的研究角度，它的分类方法也不同，如表 1-1 所列。

表 1-1 等离子体的分类方法

分类方法	种 类	原 理
按存在分类	天然等离子体	由自然界自发产生及宇宙中存在的等离子体。宇宙中 99% 的物质是以等离子体状态存在的，如太阳、恒星星系、星云等，自发产生的如闪电、极光等
	人工等离子体	由人工通过外加能量激发电离物质形成的等离子体。如日光灯、霓虹灯中的放电

续表

分类方法	种 类	原 理
按温度分类	高温等离子体	粒子温度为 $10^6 \sim 10^8 \text{ K}$, 如太阳、核聚变和激光聚变均属于高温等离子体
	低温等离子体	粒子温度为从室温到 $1 \times 10^5 \text{ K}$ 左右。其中, 按重粒子温度水平还可分为: (1) 热等离子体 (或热平衡等离子体), 重粒子温度 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^5 \text{ K}$, 基本上达到热力学平衡, 所以具有统一的热力学温度, 例如热电弧等离子体、高频等离子体等 (2) 冷等离子体 (非热等离子体, 或非平衡等离子体), 重粒子温度只有室温左右, 而电子温度可达上万度, 所以远离热力学平衡状态, 如辉光放电、介质阻挡放电、电晕放电和滑动电弧放电就属于冷等离子体

注: $1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$ 。

表 1-2 对上述低温等离子体发生方法的装置原理和结构进行了比较。

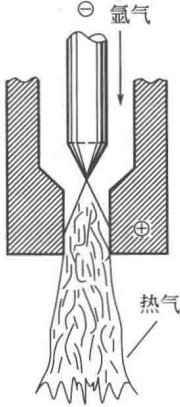
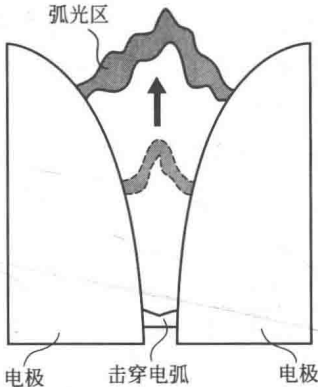
表 1-2 典型低温等离子体发生装置原理和结构

发生方式	工 艺 原 理	典型装置结构
电子束辐射(electron beam)	电子束发生装置由发生电子束的直流高压电源、电子加速器及靶窗冷却装置组成。电子在高真空的加速管里通过高电压加速, 加速后的电子通过保持高真空的扫描, 并透过过窗箔照射烟气	

续表

发生方式	工艺原理	典型装置结构
介质阻挡放电 (dielectric barrier discharge)	介质阻挡放电是用绝缘介质插入放电空间的一种气体放电。介质可以覆盖在电极上或悬挂在放电空间里,也可以作为颗粒填充在电极之间。这样,当在放电电极上施加足够高的交流电压时,电极间的气体即使在很高气压下也会被击穿,从而形成介质阻挡放电	
射频放电 (radio frequency discharge)	射频低温等离子体是利用高频高压使电极周围的空气电离,继而产生的低温等离子体。由于射频低温等离子体的放电能量高而且放电的范围大,现在已经被应用于材料的表面处理和有毒废物清除和裂解中。射频等离子除了可以产生线形放电,还可以产生喷射形放电	
微波放电 (microwave discharge)	频率在几百兆赫至几百吉赫的高频放电,属于微波气体放电	

续表

发生方式	工艺原理	典型装置结构
热电弧放电 (thermal arc discharge)	热电弧放电的原理与闪电相似,不过产生的等离子体却是连续的。在圆锥形的阴极电极和圆筒形的阳极电极间打出电弧(电流约几十至几百安培),由阴极后方导入的气体(通常是惰性气体氩气),立即被电弧的高温激发,变成等离子体,从圆筒形的阳极电极的远阴极的洞口喷出,形成等离子体火焰的射流	
非热电弧放电 (non thermal arc discharge)	典型的非热电弧放电方式是采用2个刀形电极,当电极间最窄处的空气电场强度达到3kV/mm时,电极夹缝中气流就会产生电弧。电源在两电极上施加高压,引起电极间流动的气体在电极最窄部分电击穿。一旦击穿,发生电源就以中等电压提供足以产生强力电弧的大电流。电弧在电极的刀形表面上膨胀,不断伸长直到不能维持为止。电弧熄灭后重新起弧,周而复始	

1.3 等离子体的基本参量及等离子体判据

1.3.2 电子温度和粒子温度

在热力学平衡态下，粒子能量服从麦克斯韦分布。单个粒子平均动能 KE 与热平衡温度的关系为：

$$KE = mv^2/2 = 3kT/2 \quad (1-2)$$

式中 m ——粒子质量；
 v ——粒子的根均方速度；
 T ——粒子的温度；
 k ——玻尔兹曼常量。

等离子体中不只有一种粒子。虽然当带电粒子的库仑相互作用位能远小于热运动动能时，便可以认为各种粒子在热平衡态也服从麦克斯韦分布。但是，不一定有合适的形成条件和足够的持续时间来使各种粒子都达到统一的热平衡态。因此也就不可能用一个统一的温度来描述。在这种情况下，按弹性碰撞理论，离子-粒子、电子-电子等同类粒子间的碰撞频率远大于粒子-电子间的碰撞频率。同类粒子的质量相同，碰撞时的能量交换最有效。因而，将会是每一种粒子各自先行达到自身的热平衡态，且最先到达热平衡态的应是最轻的带电粒子，即电子。这样，就必须用不同的粒子温度来描述了。

依据等离子体的粒子温度，可以把等离子体分为两大类，即热平衡等离子体和非热平衡等离子体。

1.3.3 德拜长度

德拜 (Debye) 长度是等离子体的另一个重要参数。等离子体中存在带电粒子，如果在等离子体中施加电场，带电粒子将起到降低电场影响的作用。这种降低局域电场影响的响应，即等离子体对内部电场产生的空间屏蔽效应，称为德拜屏蔽。德拜屏蔽

薄的正电荷区，不满足电中性的条件，这个区域称为等离子体鞘层，如图 1-2 所示。

鞘层的形成过程如下：考虑一个宽度为 l 、初始密度为 $n_i = n_e$ 的等离子体，被 2 个 ($\phi = 0$) 接地的极板包围，这两个极板都具有吸收带电粒子的功能，由于净电荷密度 $\rho = e(n_i - n_e)$ 为零，在各处的电势 ϕ 和电场 E_x 都为零，如图 1-3(a) 所示。

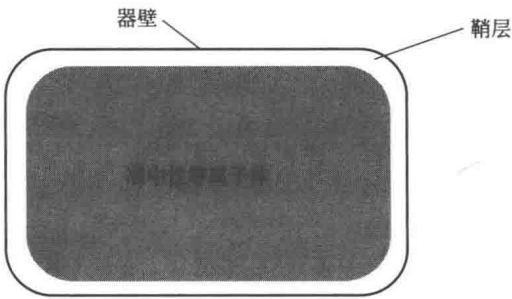
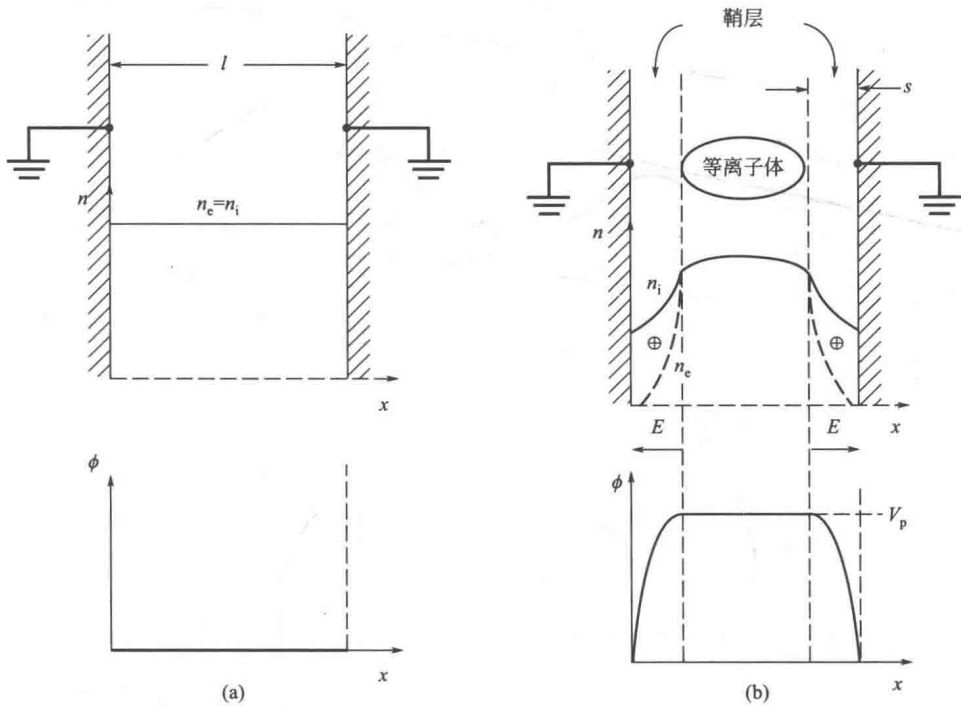


图 1-2 等离子体鞘层

由于电子的热运动速度 $(eT_e/m_e)^{1/2}$ 是离子热运动速度 $(eT_i/m_i)^{1/2}$ 的 100 倍以上，等离子体中的电子可以迅速到达极板而消失。经过很短的时间后，器壁附近的电子损失掉，形成一个很薄的正离子鞘层，如图 1-3(b) 所示。在鞘层和等离子体之间存在一个准中性区域称为预鞘层。跨越等离子体鞘层的电位称为鞘电位 V_s ，如图 1-4 所示。只有具有足够高热能的电子可以穿过鞘层而到达表面（器壁、被处理材料等），使表面相对于等离子体为负电位，从而排斥电子。鞘电位的值随之不断调节，最终使到达表面的离子通量与电子通量相等。



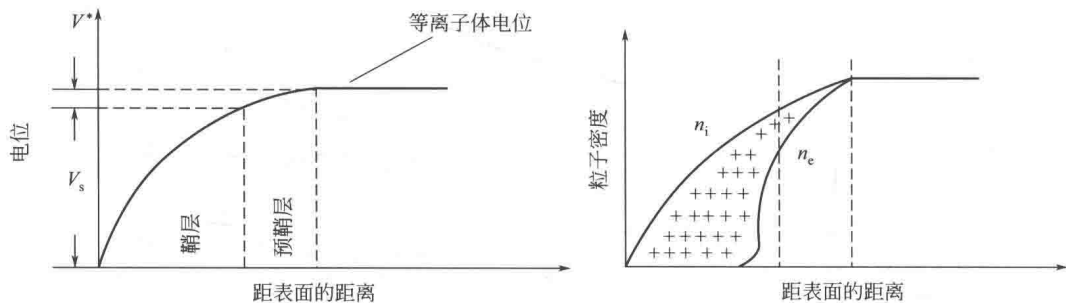


图 1-4 鞘电位与粒子密度

电子质量小，电子对这种扰动产生的电场力的响应比离子快，会立即响应，向着使空间电荷中和的方向移动。由于惯性作用，会越过平衡位置，进而再次向平衡方向返回。这是一种振荡过程，称为等离子体振荡，如图 1-5 所示。电子的振荡频率称为等离子体频率或朗缪尔频率 ω_p ，由下式给出：

$$\omega_p = \left(\frac{n_e e^2}{m_e \epsilon_0} \right)^{\frac{1}{2}} = 18000 \pi n_e^{\frac{1}{2}} \text{ (Hz)} \quad (1-4)$$

式中 n_e —— 电子密度；

e —— 电子电荷；

m_e —— 电子质量；

ϵ_0 —— 真空中的电介质常数。

等离子体频率反映了等离子体对其内部发生电场而产生屏蔽作用的时间