

# 低温等离子体处理恶臭废气研究

马竞涛<sup>1,2</sup> 周则飞<sup>2</sup> 吴祖成<sup>3</sup> 吕功煊<sup>1</sup> 俞仁明<sup>4</sup>

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所, 甘肃 兰州 730000; 2. 中国石化镇海炼化公司技术中心, 浙江 宁波 315207;  
3. 浙江大学环境科学研究所, 浙江 杭州 310027; 4. 中国石化镇海炼化公司, 浙江 宁波 315207)

**摘要** 用低温等离子体处理恶臭气是一门新兴的技术。通过对典型的恶臭物质硫化氢、乙硫醇、苯、甲苯等恶臭物质的低温等离子体脱除试验, 结果表明: 采用电晕放电形式的低温等离子体处理恶臭废气是可行的, 停留时间越长、电压越高脱除效果越好, 当停留时间 $> 9$  s, 电压 $> 20$  kV时恶臭物质的去除率基本 $> 90\%$ , 进一步延长停留时间和升高电压, 去除效率并不会大幅度提高。低浓度的烷烃背景气体对恶臭的脱除效率基本无影响, 高浓度的烷烃背景气体使恶臭物的脱除效率下降, 较高浓度氢气的存在也会降低恶臭物的脱除效率, 而氧气浓度的提高可以显著提高硫化氢脱除率。

**关键词** 等离子体 废气处理 恶臭 硫化氢 硫醇 苯 甲苯

## 0 引言

等离子体是美国科学家在研究低气压下汞蒸汽中放电现象时发现命名的, 至今已有近百年历史, 如今世界各国研究等离子体技术方兴未艾。根据体系能量状态、温度和离子密度, 等离子体通常可分为高温等离子体和低温等离子体(包括热等离子体和冷等离子体)。等离子体用于净化处理的物理和化学过程, 已有大量的研究报道<sup>[1,2]</sup>。高温等离子体的电离度接近1, 各种粒子的温度几乎相同, 并且体系处于热力学平衡状态, 它主要应用于受控热核反应研究方面。低温等离子体则处于热力学非平衡状态, 各种粒子温度并不相同<sup>[3]</sup>。它与现代工业关系更加密切, 应用十分广泛。低温等离子体在细颗粒生产、冶金提炼、化学气相沉积、刻蚀、材料表面处理以及有机物的合成等方面已经实现了工业化生产<sup>[4]</sup>。低温等离子

体在环境保护方面的研究也不断取得新进展, 利用大功率等离子体处理危险有害废物, 使这类废物无害化、减容化和资源再生的技术在美国、日本、欧洲等国已开始走向实用化。该技术的独特处理方式表现出安全、高效、无二次污染和广泛的适用性, 提高了有机废气净化率、降低能耗, 可有效克服传统工艺技术上的一些缺点。是今后恶臭治理技术的方向。

## 1 低温等离子体的反应机理

等离子体是含有大量电子、离子、分子、中性原子、激发态原子、光子和自由基等组成, 总正负电荷数相等, 宏观上呈电中性, 但其表现出很高的化学活性<sup>[5]</sup>。等离子体具有导电和受电磁影响的性质, 许多方面与固、液、气体3种形态不同, 是物质的第四种形态。低温等离子体具有以下特点: 等离子体中的电子具有较中性粒子大得多的能量或更高的温度, 带电粒

## 参考文献

- [1] 黄盛珠, 马春元, 吴少华. 下排气旋风分离器的改进设计. 动力工程, 2004, 24(5): 738-746.
- [2] 余战英. 下排气旋风分离器流场的测定及数值模拟. 动力工程, 2002, 22(5): 1941-1944.
- [3] Ma L, Ingham D B, Wen X. Numerical modeling of the fluid and particle penetration through small sampling cyclones. J Aerosol Sci, 2000, 31(9): 1097-1119.
- [4] 李文东, 王连泽. 旋风分离器内流场的数值模拟及方法分析. 环境工程, 2004, 22(2): 37-39.
- [5] 黄兴华. 旋风分离器中气固流动特性及颗粒分离效率的数值研究. 动力工程, 2004, 24(3): 436-441.

- [6] 黄盛珠, 朱琳, 马春元. 新型下排气旋风分离器的流场和性能数值模拟. 热能动力工程 2006, 21(1): 70-74.
- [7] FLUENT INC. User's guide V6.0. Lebanon, FLUENT Inc, 1998.
- [8] 范卫东. 百叶窗浓缩器性能及流动特性的研究: [博士学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨大学, 1999.
- [9] 董勇. 烟气脱硫循环流化床内物料分离循环的研究: [博士学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨大学, 2004.

作者通讯处 马春元 250061 山东省济南市经十路73号 山东大学能源与动力工程学院

2007-04-30 收稿

子的密度数远远小于中性粒子总的密度数(即电离度较小),等离子体为准中性,即正电荷载流子密度总体上等于负电荷载流子密度。

在气相化学过程中,恶臭气体分子在电场中携能电子的作用下,吸收了电子的能量被激发并部分分解,生成各种碎片自由基,在体系中氧存在的条件下,碎片自由基可以与各种污染物如CO、HC、NO<sub>x</sub>、SO<sub>x</sub>、H<sub>2</sub>S、RSH等发生作用,不同的条件下能转化生成CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、N<sub>2</sub>、S、SO<sub>2</sub>等各种形态物质,在这些等离子体化学反应中,电子仅在反应开始起到激发作用,放电增强了物种的活性引发了化学反应,甚至一些在常温常压下没有催化剂很难或根本不能发生的化学反应。等离子体中能量的传递过程见图1。

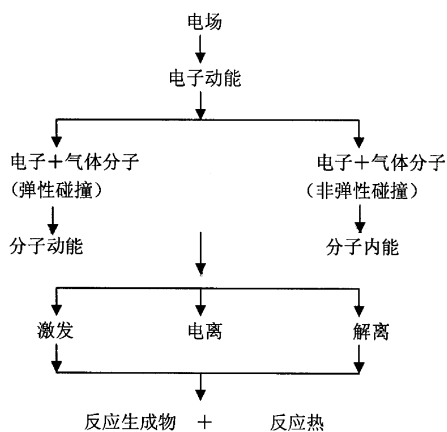


图1 等离子体中能量传递简图

## 2 等离子体的产生

根据放电机制、(气体)压强范围和电极结构的不同,产生低温等离子体通常有以下方法<sup>[6]</sup>:辉光放电;介电位垒放电;电晕放电;沿面放电;射频放电;微波放电等。其中辉光放电虽能产生典型的大体积强激发低温等离子体,但工作气压太低。射频放电和微波放电等离子体反应器件复杂、需要功率和成本高,故这几种放电方式实际应用困难。只有介电位垒放电、电晕放电、沿面放电等方式可工作于常压环境,反应器设计方便、电极与电源成本相对较为低廉,适合工业应用<sup>[7]</sup>。

本试验采用电晕放电形式处理废气,电晕放电就是在均匀电场中,一旦其中的某处气体开始电离后,放电电离通道会迅速地延伸于整个电极间隙;而对于非均匀电场,虽在高场强区的气体已经出现许多局部

的电离,但在场强较弱处却仍保持其基态,电极间并未击穿,这一现象称之为电晕放电<sup>[8]</sup>。电晕放电可在大气压或接近大气压的情况下发生,电极的几何形状对电晕放电起重要作用,不对称电极导致电场的不均匀分布,使电离过程局限于曲率半径较小的电极附近,并伴有发光现象,该区称作电晕区。在这个区域之外,由于电场较弱,不易发生电离现象,电流的传导依靠离子的迁移运动,这个区域称非电晕区。流注放电是电晕放电的基本形式,其形貌表现为曲折分叉的断续性丝状光束。其通常发生强电场中曲率半径较小的电极周围:如电晕线、针或者有尖锐棱角的电极上。因为电晕放电较易产生,所以应用广泛。

## 3 等离子体的构造及实验室试验流程图

反应器(如图2所示)采用同轴式放电结构,反应器壳体为圆柱状,采用绝缘防腐材料,圆柱轴心安装电晕极,绝缘壳体内壁安装接地极,电晕极与接地极均采用特殊防腐合金材料,能够适应多种腐蚀性废气的处理,电晕极接高压电源正极,接地极接地。

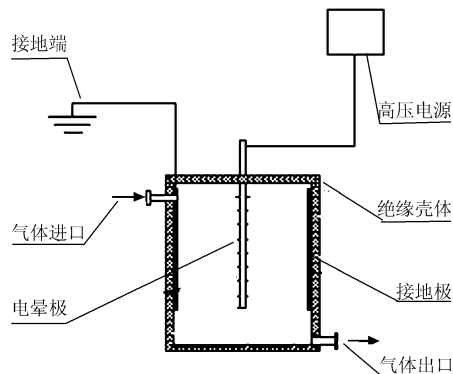


图2 等离子体实验反应器结构示意图

实验室试验流程如图3所示:通过调节空气泵流量控制待处理气体在反应器内的停留时间,通过检测反应器入口及出口处气体的浓度计算去除率。反应在常温常压下进行。采用φ90 mm×100 mm筒式等离子体反应器,2 mA×30 kV高压电源供电,对恶臭废气进行脱除试验。放电形式:电晕放电,放电电压:0~30 kV,放电电流0~1.0 mA。

## 4 试验结果及讨论

### 4.1 极间电压和停留时间对硫化氢去除率的影响

动态体系下硫化氢在不同停留时间的去除效率做了试验研究,结果见表1、表2。

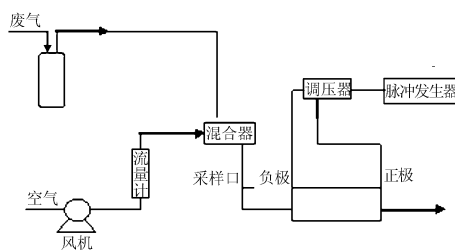


图3 实验室试验流程图

表1 实验室装置对动态硫化氢废气的去除率  
(停留时间为3 s)

电压/kV	出口浓度/ $\times 10^{-6}$	硫化氢去除率/%
0	11.37	0
5	11.14	2.03
7.5	10.67	6.11
10	10.44	8.15
12.5	10.05	11.64
15	9.38	17.46
17.5	6.27	44.82
20	2.92	74.29
25	1.78	84.3

注: 起始浓度  $11.37 \times 10^{-6}$ 。表2 实验室装置对动态硫化氢废气的去除率  
(停留时间为9 s)

电压/kV	出口浓度/ $\times 10^{-6}$	硫化氢去除率/%
0	11.91	0
5	11.88	21.39
7.5	11.68	26.44
10	10.34	30.30
12.5	8.91	34.17
15	6.51	45.76
17.5	3.21	73.17
20	1.03	91.36
25	0.05	99.6

注: 起始浓度  $11.91 \times 10^{-6}$ 。

以上两表可得如下结论: 在动态体系中, 硫化氢的去除率随极间电压  $V_p$  的升高而升高, 随停留时间的延长而升高直到完全去除。停留时间 3 s 时, 硫化氢去除效果不是很理想, 延长停留时间至 9 s 以上, 在电压高于 20 kV 条件下, 可得满意的去除效果。

#### 4.2 极间电压对乙硫醇去除效率的影响

随着电压的升高乙硫醇的去除率则先迅速增加然后稳定在 80% 左右, 试验中乙硫醇最大去除率可达 90% 以上(见图 4)。

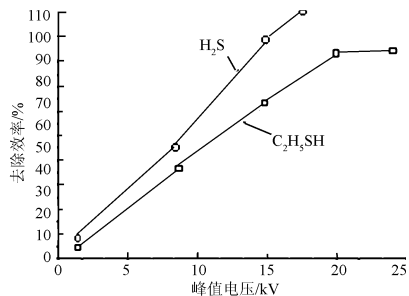


图4 峰值电压对乙硫醇去除率影响

#### 4.3 极间电压对苯系物去除效率的影响

如图 5 所示, 实验室对苯系物: 苯和甲苯的脱除效果较好, 其中, 停留时间 30 s, 苯的初始浓度为  $300 \text{ mg/m}^3$ , 最高脱除效率可达 78%, 相同条件下甲苯的最高脱除效率可达 92%, 甲苯的处理效率略高于苯, 这是由污染物本身的分子结构所决定的。

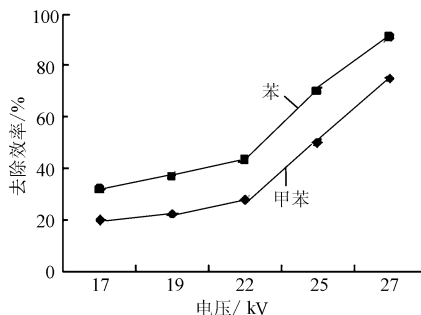


图5 苯系物的脱除效率随电压的变化关系

#### 4.4 干扰物的存在对脱臭效率的影响

##### 4.4.1 烷烃的存在对乙硫醇去除效率的影响

考察了以正己烷为背景气体情况下恶臭气体的去除情况, 以乙硫醇为例。从图 6 可以看出, 背景气体正己烷浓度在  $3500 \text{ mg/m}^3$  时乙硫醇的去除率低于正己烷浓度在  $150 \text{ mg/m}^3$  的去除率, 当正己烷浓度在  $3500 \text{ mg/m}^3$  时乙硫醇的去除率有所下降, 而正己烷浓度在  $150 \text{ mg/m}^3$  时去除率基本无影响, 表明能选择性地去除乙硫醇。对反应后的尾气检测表明硫化氢和乙硫醇中元素硫大部分转化为二氧化硫, 也有少量转化为硫, 由于恶臭气体本身浓度较低, 转化后含二氧化硫的废气几乎没有异味, 尾气中仅有臭氧的气味, 但很快就消失。

在背景气体含较高浓度的烷烃情况下, 硫化物的去除率有明显降低。这是由物质分子的结构所致, 以正己烷为例, 其分子中最薄弱的 C-C 键的键解离能为  $3.6 \text{ eV}$ , 而  $\text{H}_2\text{S}$  分子中 HS-H 键的键解离能为  $3.9 \text{ eV}$ ,

在相同能量的供给下,显然烷烃分子中的C-C键较H<sub>2</sub>S分子中HS-H键更容易断裂,因此在背景气体中含有较高浓度的烷烃时,其中的硫化物的去除效率会降低。

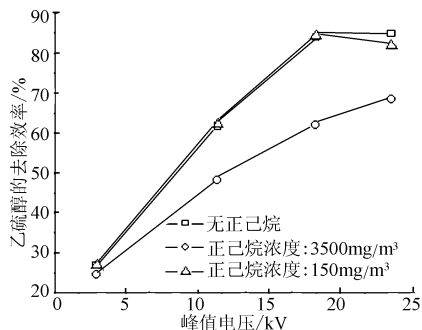


图6 正己烷背景气体对乙硫醇的去除率影响

#### 4.4.2 氮气和氢气的存在对硫化氢处理效率的影响

在静态等离子体反应体系中考察氮气和氢气的存在对硫化氢处理效率的影响,试验结果见表3。

表3 静态条件下氮气和氢气的存在对硫化氢处理效率影响(电压20 kV,停留时间60 s)

反应条件	进口浓度/ $\times 10^{-6}$	出口浓度/ $\times 10^{-6}$	硫化氢去除率/%
N <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> S	302.91	81.03	73.2
H <sub>2</sub> +2%H <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> S	492.64	291.32	40.8
N <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> S+2%H <sub>2</sub> +5%O <sub>2</sub>	257.33	119.57	53.5
N <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> S+2%H <sub>2</sub> +10%O <sub>2</sub>	236.72	49.71	79
N <sub>2</sub> +10%O <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> S	487.37	10.31	98
空气+1%H <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> S	169.68	2.11	98.7
空气+2%H <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> S	184.81	1.65	99.2
空气+H <sub>2</sub> S	293.10	1.21	99.5

由以上试验数据可知,恶臭气体源的组成对污染物的去除效率有一定影响,在无氧环境中,即在纯N<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>S环境中,H<sub>2</sub>S的去除效率为73.25%,其去除率要高于N<sub>2</sub>+2%H<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>S环境中40.8%的去除率,说明在惰性氛围中较高还原性气体的存在影响了硫化氢的去除率。而在同样的N<sub>2</sub>+2%H<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>S的条件随着氧气浓度的提高可以显著提高硫化氢脱除率,在一定氧气浓度下氢气存在对硫化氢的去除率产生了较大的影响。当背景气体基本为空气时,H<sub>2</sub>S的去除效率可达98%以上。因此,在应用过程中,应尽量提高废气中的氧气含量,降低氢气含量,以提高硫化物

的去除效果。

#### 4.5 产物分析

从反应机理以及检测结果可知,峰值电压高时,被去除的硫化氢和乙硫醇中元素硫大部分转化为二氧化硫,峰值电压降低,未转化成二氧化硫的部分随之增大。检查发现电晕极上有少量单质硫生成,认为:有部分硫化氢转化为单质硫,尤其在低峰值电压低时。在峰值电压高的条件下苯、甲苯等有机物反应后的产物则基本为二氧化碳和水。

#### 5 结论

(1)采用电晕放电形式的低温等离子体处理含硫化氢、硫醇、苯系物等的恶臭废气是可行的,关键是要控制好停留时间、气体浓度、反应电压。

(2)一般情况下停留时间越长、电压越高脱除效果越好,当停留时间 $>9$  s,电压 $>20$  kV时就可以取得比较满意的试验结果。进一步延长停留时间和升高电压,去除效率并不会大幅度提高。

(3)低浓度的烷烃背景气体对恶臭的脱除效率基本无影响,高浓度的烷烃背景气体使恶臭物的脱除效率下降,较高浓度氢气的存在也会降低恶臭物的脱除效率,而氧气浓度的提高可以显著提高硫化氢脱除率。

#### 参考文献

- [1] Hoarsley J W, Follmer W C. Electrical characterization of a dielectric barrier discharge plasma device. SAE paper SP1483, 1999, 01(3635): 23-36.
- [2] Hill J J, I Rahm in and R G Rinker. Experimental study of the production of NO<sub>x</sub>, N<sub>2</sub>O and O<sub>3</sub> in a simulated atmospheric corona. Ind Eng. Chem. Res. 1988 27: 1264-1269.
- [3] 于开录. 低温离子体技术在催化剂领域的应用. 化学进展, 2002 14(6): 456-460.
- [4] 吴承康(Wu C K). 物理(Physics), 1999 28(7): 388-393.
- [5] 梁荣庆. 等离子体处理有害废物系统. 科技开发动态, 2003(1): 17-19.
- [6] 龚大国. 等离子体汽车尾气治理技术. 重庆环境科学, 2003, 25(2): 28-32.
- [7] Eliason B, Kongelschatz U. Nonequilibrium volume plasma chemical processing. IEEE Trans Plasma Sci., 1991, 19: 1063-1076.
- [8] Chang J S, et al. Corona Discharge Processes. IEEE Transaction on Plasma Science, 1991, 19(6): 1152-1165.

作者通讯处 马竞涛 315803 宁波百仑蒋家村腾龙不锈钢公司转宁波科园塑胶有限公司

2007-02-15 收稿

**INLET** ..... *Zhang Liqiang Ma Chunyuan Song Zhanlong et al (43)*

**Abstract** The gas and solid flows have been studied by using the CFD methods. The RNG(renormalization group)  $k-\epsilon$  turbulent model is employed for the single-phase, and the Lagrangian DPM model for the solid phase. The emphasis is focused on the flow field, the separating efficiency and the resistance pressure of the cyclone. The results show that the flow field in the cyclone changed obviously after adopting the lower concentrator inlet. The tangential velocity of gas and solid of the new type cyclone is larger than the common cyclone, which has the advantage of separating the large solids. The separating efficiency and the resistance of this cyclone with different types of lower concentrators are also studied. Which provides a basis for the engineering design.

**Keywords** cyclone, lower concentrator inlet, flow field and numerical simulation

**RESEARCH ON THE REMOVAL OF ODOR SUBSTANCES BY LOW TEMPERATURE PLASMA**

..... *Ma Jingtao Zhou Zhefei Wu Zucheng et al (46)*

**Abstract** Using low temperature plasma to treat odor gas is a newly emerging technology. It was studied the removal of some typical odor substances(i. e. hydrogen sulfide, ethyl mercaptan, benzene, and toluene) by low temperature plasma treatment. The results show: using corona discharge plasma to treat odor gas is practicable; the longer the residence time and the higher the voltage, the better the removal effect; when the residence time is longer than 9 s and the voltage is higher than 20 kV, the odor removal efficiency is basically above 90%; further increasing the residence time and the voltage won't dramatically increase the removal efficiency; basically, the alkane background gas with a low concentration has no effect on the odor removal efficiency, while the alkane background gas with a high concentration will decrease the odor removal efficiency; besides, the presence of hydrogen with a higher concentration will also decrease the odor removal efficiency, while increasing the concentration of oxygen will remarkably increase the removal efficiency of hydrogen sulfide.

**Keywords** plasma, waste gas treatment, odor, hydrogen sulfide, mercaptan, benzene and toluene

**ANALYSIS OF FACTORS INFLUENCING DESULPHURATION EFFICIENCY OF FUME BY WASTEWATER FROM CONVERTER** ..... *Lu Gang Xing Yi Song Cunyi (50)*

**Abstract** A series of single factor experiments were carried out on desulfurization of fume by waste water from converter. Factors as pH and concentration of  $Fe^{2+}$  etc are studied to find out their impacts on desulfurization, hence some comparisons were carried out. The result comes that those factors have significant impacts and special rule on the desulfurization.

**Keywords** waste water from converter, fume and desulfurization

**MEMBRANE-BASED GAS ABSORPTION COUPLING FOR CO<sub>2</sub> CAPTURE** .....

..... *Lu Jianguang Wang Lianjun Zheng Youfei et al (53)*

**Abstract** During the last two decades there has been significant progress in the development of coupling technology of membrane-based gas absorption (MGA) for CO<sub>2</sub> capture. This review focuses on technical process and characteristics of MGA. Mass transfer, kinetics and chemical enhancements with chemical reactions in MGA are emphatically analyzed. Recent advances of MGA for CO<sub>2</sub> capture are comprehensively summarized.

**Keywords** membrane-based gas absorption, carbon dioxide, mass transfer kinetics and chemical enhancement factor

**STUDY ON REMOVAL EFFICIENCY OF PURIFYING HYDROGEN SULFIDE IN BIOTRICKLING FILTER** ..... *Zhang Lisun Yu Min Sha Haolei et al (60)*

**Abstract** A biotrickling filter is used to do a test of purifying H<sub>2</sub>S emissions from pharmaceutical factory. The outfit uses highly concentrated mix fungus which is separated and purified in the laboratory and raise to extend in field-pilot, rapidly completes the startup in 8 days. The air flow of biotrickling filter (BTF) is 11.3 m<sup>3</sup>/h, the average density is 385.6 mg/m<sup>3</sup>, the average empty-bed residence time (EBRT) is 13.5 s, the H<sub>2</sub>S removal efficiency (RE) reached 96%, and the RE is steady. With pollutant reducing the EBRT in BTF, RE is reduced gradually; the  $EC_{max}$  of BTF is 209.6 g/(m<sup>3</sup>·h), and about 80% is undertaken by the lower floor of packing. To increase liquid quantity is helpful to improve removal effect, but the thickness of fluid film has negative influence to the RE. When the  $SO_4^{2-}$  density of BTF accumulate more than 28 g/L, RE is less than 90%. The results show that the BTF system runs steadily and adapts well, which is feasible to purify industrial waste gases.

**Keywords** biotrickling filter, hydrogen sulfide, biological treatment and air pollution control

**APPLICATION OF DUAL-EDDY CURRENT METHOD IN REMOVAL OF DUST AND SULFUR OF FLUE GAS FROM COAL-FIRED POWER PLANT** ..... *Zhu Li Sun Limi Wang Fucheng (64)*

**Abstract** It is given a brief introduction to the feature and working principle on dual-eddy current method in removal of dust and sulfur of flue gas from coal-fired power plant. The efficient of removal of dust and sulfur of flue gas has been analyzed through a practical project. The results show that the technology is quite effective in collecting and removing both submicron particulate matter and sulfur dioxide with flue gas desulfurization efficient of 77.2% and dust removal efficient of 94.8%.

**Keywords** dual-eddy current technology for purifying boiler gas, coal-fired power plant, removal of dust & sulfur and application

**MICROBIAL RECYCLE OF WASTE NATURAL RUBBER WITH SACCHAROMYCES CEREVISIAE EXTRACT** ..... *Yu Xiumei Wang Yaqin Zhao Suhe et al (67)*