

用于特种烟尘排放控制的三段式低温等离子体处置技术研究

李 聪¹, 郑钦臻^{2,3}, 黄逸凡^{2,4}, 刘 振², 朱文超^{1*}, 闫克平²

(1. 国民核生化灾害防护国家重点实验室, 北京 102205;

2. 浙江大学工业生态与环境研究所, 浙江 杭州 310028;

3. 双良节能系统股份有限公司, 江苏 江阴 214444;

4. 中科院深圳先进技术研究院, 广东 深圳 518055)

摘要:针对含有毒有害细颗粒物的特种烟尘排放控制,设计了一套三段式低温等离子体处置系统,该系统包括流光氧化、双极性凝并和静电收集 3 段。以粉煤灰样品作为替代物进行荷电和收集实验,结果表明,细颗粒物在经过双极性荷电发生凝并后,又经三电场静电除尘,烟尘排放出口浓度最低可达 0.076 mg/m^3 ,颗粒物收集效率达到 99%。利用 L-苯丙氨酸甲酯盐酸盐在缩比反应器中进行流光等离子体氧化实验,处理后,结果表明, $-\text{CH}_2$ 、 $-\text{C}=\text{O}$ 、芳环和 $-\text{NH}$ 等官能团大部分被破坏。该系统在化工、制药等行业具有良好的推广应用前景,可用于一些含有毒有害细颗粒物特种烟尘的排放控制。

关键词:低温等离子体;静电除尘器;特种烟尘;流光等离子体;荷电

中图分类号:X701.2

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)08-0234-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.08.046

Research on three-stage low-temperature plasma disposal technology for control of special soot emission

LI Cong¹, ZHENG Qin-zhen^{2,3}, HUANG Yi-fan^{2,4}, LIU Zhen², ZHU Wen-chao^{1*}, YAN Ke-ping²

(1. State Key Laboratory of NBC Protection for Civilian, Beijing 102205, China;

2. Institute of Industrial Ecology and Environment, Zhejiang University, Hangzhou 310028, China;

3. Shuangliang Eco-Energy Systems Co., Ltd., Jiangyin 214444, China;

4. Shenzhen Institute of Advanced Technology, Chinese Academy of Sciences, Shenzhen 518055, China)

Abstract: A three-stage low-temperature plasma treatment system is designed for the control of emission of special soot containing toxic and harmful fine particles. This system includes a streamer plasma oxidation section, a bipolar discharge coagulation section and an electrostatic collection section. The charging and collection experiments are carried out with fly ash samples as substitutes. Results show that the minimum concentration of fine particles at the outlet of dust emission can reach $0.076 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ and the collection efficiency of particles can reach 99% after the coagulation of fine particles by bipolar charging and the electrostatic precipitation by three electric fields. The streamer plasma oxidation experiment of L-phenylalanine methyl ester hydrochloride is carried out in a scale-up reactor. Treatment results show that most of the functional groups such as $-\text{CH}_2$, $-\text{C}=\text{O}$, aromatic ring and $-\text{NH}$ are destroyed after treatment. This system can be used in chemical industry, pharmaceutical industry and other industries to control the emission of some special soot containing toxic and harmful fine particles.

Key words: low temperature plasma; electrostatic precipitator; special soot; streamer plasma; charging

低温等离子体技术^[1]在环境污染物处理^[2]方面已有 100 多年的应用,最早也是最普遍的应用方向就是电除尘^[3]和臭氧发生器^[4]。低温等离子体的发生通常是由强电场或强磁场驱动,自由电子被加速后与原子(分子)产生非弹性碰撞而生成新的自由电子和离子,以及自由基等活性物质^[5]。低温等离子体发生技术根据反应器类型可分为电晕、流光、沿面、滑动弧、介质阻挡和填充床等几种形式。

不同的放电形式需要不同的电源驱动,同时也会产生不同的处理效果^[6-7]。例如,除尘器收尘采用的是电晕放电^[8],需要高压直流电源;臭氧发生器采用的是介质阻挡放电^[9],需要高压交流电源或脉冲电源。电晕放电产生自由基较少,氧化性不高;而流光放电可以产生大量自由基,具有较高的氧化性^[10]。

电除尘是烟尘颗粒物收集应用较普遍,也是非

收稿日期:2021-09-30;修回日期:2022-06-24

作者简介:李聪(1985-),男,硕士,工程师,研究方向为应用低温等离子体技术、机器视觉技术,lc625@163.com;朱文超(1981-),男,博士,副研究员,研究方向为化工过程强化、低温等离子体技术,通讯联系人,15811043200@139.com。

常成熟的技术。而有些特种烟尘的处理要求不仅仅是收集,还需要对颗粒物成分进行处理,以减少对操作人员的危害,这就需要利用物理或化学的方法,预先对其进行降解或者破坏其分子结构^[11]。同时,降解过程中还会产生大量粒径更小的气溶胶^[12],因此需要开发特殊的工艺流程才能满足特种烟尘处理处置要求。

低温等离子体用于环保方面的技术研发^[13]已有数十年历史,在臭氧发生和静电除尘方面的应用也非常成熟^[14],并得到了大规模推广和商业应用,但是在一些特殊应用场合,仍需要进行针对性的设计和实验测试。比如,对主要成分为辣椒素的特种烟尘的环保处置,既需要对其中的辣椒素成分进行氧化降解,又需要对粉尘颗粒静电收集,对系统的放电形式、结构、工艺流程、处置效率都有特定的要求。低温等离子体在污染物氧化降解方面的研究也趋于成熟,但工业应用仍处于起步阶段^[15]。目前,国内外现有的工作基本是针对有机废气氧化降解或者粉尘颗粒的静电收集^[16],较少有针对颗粒物排放控制开展类似的集成技术研发。本文中针对主要成分为辣椒素的特种烟尘的排放控制问题,开展三段式低温等离子体处置技术研究,以实现颗粒物的无害化处理和高效收集。

1 低温等离子体反应系统

结合低温等离子体技术的特点,通过分段式反应流程的合理设计,实现对特种烟尘的高效无害化处理和收集,主要工艺流程如下:氧化→荷电+凝并→收集。各个流程采用的技术方法包括:氧化段采用流光放电形式,对目标颗粒物进行氧化,破坏其分子结构;荷电段采用双极性放电对细微颗粒及气溶胶进行强荷电,并增加气流的湍流度,增大细微颗粒物或气溶胶的碰撞概率,从而使其凝并生长,增大粒径;最后颗粒物由三电场除尘器进行收集。图1所示为三段式低温等离子体处置系统示意图。

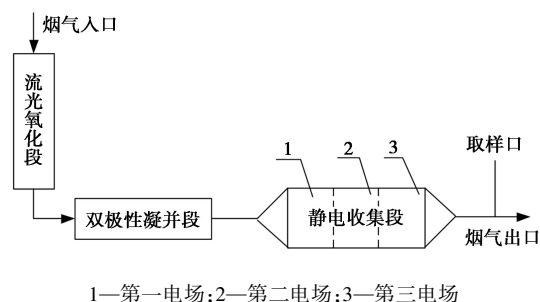


图1 三段式低温等离子体处置系统示意图

流光放电对载气和反应器结构要求很高,放电模式往往在辉光和二次流光之间相互转换,而无法产生氧化性很高的一次流光放电^[17]。本文中设计采用短脉冲高压源方案解决此问题,即利用固态半导体开关IGBT全桥斩波输出微秒脉冲,再通过变压器升压后加载到反应器。

利用流光放电处理大分子物质会产生大量的气溶胶颗粒^[18],凝结核往往是放电产生的金属离子或者达到饱和蒸汽压的气体分子,粒径通常小于 $1\ \mu\text{m}$ ^[19]。对于这个粒径范围的细颗粒,普通静电除尘器的荷电效率不高,很难进行高效收集。有效的解决技术之一是先对细颗粒进行正、负荷电,在后续的流场突变过程中利用库仑力可使其相互碰撞后结合在一起,变大至适合于电除尘器工作的粒径范围^[20]。本设计采用凝并段的2个高压电极上加载2种不同极性的毫秒脉冲高压,产生正负2种极性的电晕放电,基本电气原理与电除尘相似,但没有收尘集板,结构如图2所示。

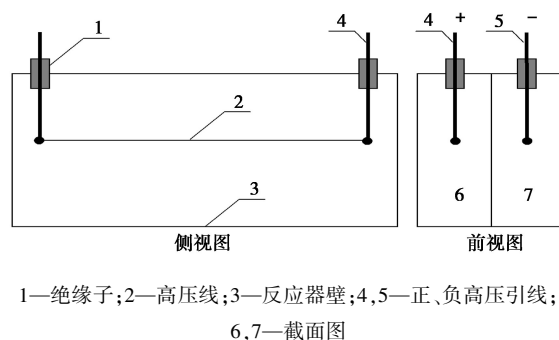


图2 双极性凝并反应器结构

静电收集的基本过程是在放电电极上加载直流高压,并产生电晕等离子体区域,在该区域内自由电子加速至足够能量碰撞其他原子或分子,由此产生新的自由电子和离子^[21]。这些带电粒子吸附到颗粒物上并使得颗粒物带电,带电颗粒物在电场的作用下向收尘极板运动,从而实现颗粒物收集^[22]。电除尘本体通常分几个电场,目的是提高收集效率。第一电场对粒径较大颗粒的捕集效率较高;细微颗粒的荷电效率低、流场特性等原因导致其在第一电场的捕集效率偏低,因此需要在第二电场或第三电场中进行收集。本设计采用三电场静电除尘器(如图1所示)。

对于静电除尘器而言,内部流场对于收集效率有很大影响,一般采用导流板和均布板进行流场优化^[23]。本文中采用了导流板和均布板设计方案。

2 测试试验和结果

测试试验主要包括空载电压-电流(V-I)曲线,以及细颗粒物凝并和收集试验。前者的测试通过电源自带的电压电流表进行读数,主要检验系统是否达到绝缘要求;后者的测试所用细颗粒物以粉煤灰作为替代物,利用电子低压电称撞击器(芬兰 DEKATI 公司,ELPI)进行颗粒物浓度和粒径分布的测试,并计算收集效率。受限于实验室防护条件,尚无法在此系统上进行氧化降解和粉尘收集的在线测试,本文中首先利用缩比反应器,对一种模拟剂(L-苯丙氨酸甲酯盐酸盐)进行实验室测试,利用固体红外对处理前后模拟剂的官能团变化进行定性分析;其次,利用粉煤灰作为辣椒素粉尘模拟剂,开展收集效率测试。

缩比反应器是一套小型的循环反应装置,主要包括电源、风机和流光放电筒式反应器。其中,流光放电筒式反应器是与原始装置按照 1:6 的比例加工制作,主要用于测试流光放电氧化方法对于有毒有害特种烟尘的氧化降解是否有效。

2.1 细颗粒物凝并和收集测试结果

辣椒素的粒径范围为 0.1~10 μm,对粉煤灰(又称燃煤飞灰)粒径分布进行测试,粉煤灰的粉尘颗粒数及粒径分布如图 3 所示。颗粒粒径范围主要分布在 2.5 μm 处,与辣椒素相似。因此,选择粉煤灰作为替代物开展细颗粒物的凝并和收集测试试验。

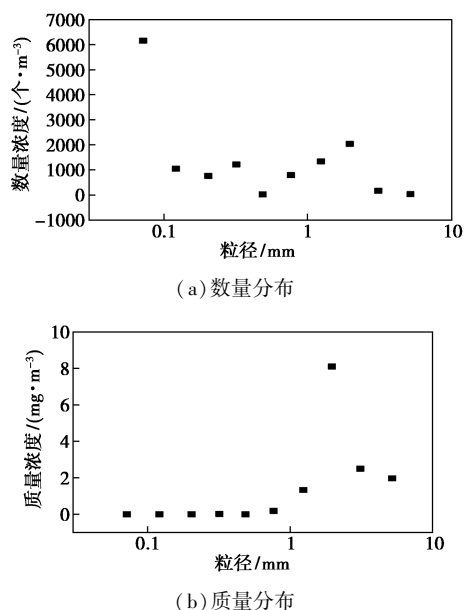


图 3 粉煤灰颗粒物的粒径分布测试结果

考虑到试验的安全性和可操作性,颗粒物荷电和收集在密闭循环的条件下进行,具体过程如下:先在设备管道内加入适量的粉煤灰,然后开启风机,等粉煤灰达到一定浓度后开启电气设备,进行颗粒物的荷电和收集试验测试。其中荷电试验只开启荷电凝并段的电源,静电除尘器的电源关闭,在收集段后管道用 ELPI 检测粉煤灰的浓度(包括质量浓度和数量浓度),计算颗粒物荷电量等参数;收集试验只开启静电除尘器电源,荷电凝并段电源关闭,同样在收集段后管道用 ELPI 检测粉煤灰的浓度。

由于 ELPI 的颗粒物测试原理是测量不同粒径颗粒物的带电量来推算颗粒物浓度,因此可以计算单个颗粒物的实际所带电荷。颗粒物在荷电凝并段的荷电量计算结果如图 4(a) 所示。其中荷电段的变压器可以同时输出正负高压直流电,图中 25、21、20 kV 代表荷电凝并段的 2 个通道分别接正负极,-25 kV 和+25 kV 表示荷电凝并段的 2 个通道都接负极或都接正极。结果显示颗粒物越大,荷电量越多。荷电段凝并前后颗粒数和粒径分布如图 4(b) 所示。由图可知,粉尘数量浓度(特别是细颗粒物)经过荷电段后减小,减小的颗粒物有 2 种情况:一是自然沉降;二是颗粒物荷电凝并成为较大粒径颗粒物,而后发生自然沉降。此外,经过双极性荷电段的较小细颗粒物带电量接近于零,这也可以在一定程

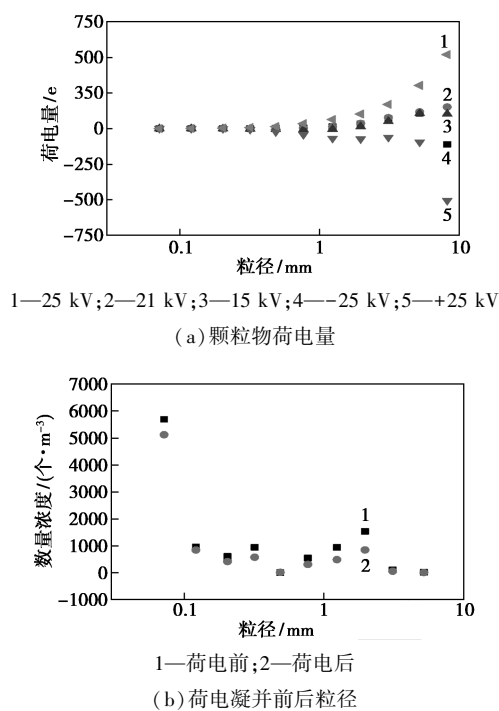


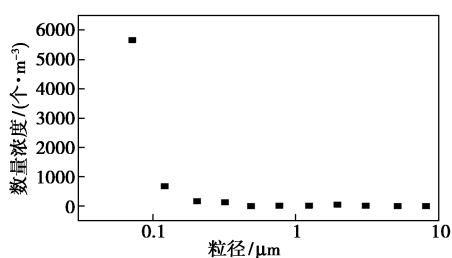
图 4 颗粒物荷电量测试结果和荷电凝并前后粒径分布对比

度上证实细颗粒物发生了凝并。

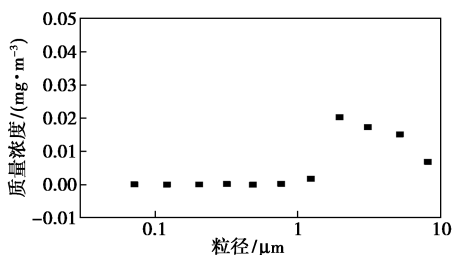
表1是三电场除尘器不同电压等级情况下的细颗粒物收集实验测试,一共进行了10次测试,加载电压从41 kV升至70 kV,其中3次测试关闭了第三电场,进口浓度分布范围6.72~13.13 mg/m³,出口浓度最低达到0.076 mg/m³,收集效率达到99%。图5给出的是第10次测试时静电除尘器出口粉煤灰颗粒物的粒径分布情况。结果显示出口颗粒物中细颗粒物,尤其是粒径在0.1 μm的超细颗粒物在数量上占多数。与图3相比,粒径在1 μm以上的

表1 三电场静电除尘器细颗粒物收集测试结果

次数	一电场 电压/ kV	二电场 电压/ kV	三电场 电压/ kV	电场 风速/ (m· s ⁻¹)	进口 浓度/ (mg· m ⁻³)	出口 浓度/ (mg· m ⁻³)	收集 效率/ %
1	41	41	41	1.0	7.22	0.24	97
2	51	51	51	1.0	8.86	0.18	98
3	60	60	60	1.0	7.18	0.17	98
4	69	69	69	1.0	10.76	0.19	98
5	70	70	—	1.0	13.13	0.21	98
6	70	60	—	1.0	10.49	0.21	98
7	70	50	—	1.0	10.46	0.20	98
8	70	70	70	1.0	11.55	0.14	99
9	70	70	60	1.0	10.67	0.11	99
10	70	70	50	1.0	6.72	0.076	99



(a) 数量分布



(b) 质量分布

图5 静电除尘器出口粉煤灰颗粒物的粒径分布测试结果

颗粒物绝大多数都被收集。在质量分布方面,粒径大于2.5 μm的颗粒物仍然占多数。

2.2 模拟剂氧化实验结果

由于实验条件限制,尚未开展实际处理目标物在流光氧化段的在线测试,因此本文中利用缩比反应器,对一种化学模拟剂(*L*-苯丙氨酸甲酯盐酸盐)的颗粒物进行了实验室测试,利用 Nicolet 6700 傅里叶红外光谱仪对处理前后模拟剂的官能团变化进行定性分析。缩比反应器长度为1.2 m,实验条件控制在流速10 m/s,模拟剂颗粒物质量浓度15 mg/m³,上述参数基本符合三段式低温等离子体系统中的流光氧化段参数。利用反应器末端的 PTFE 滤膜进行尾气过滤和采样。颗粒物外观在处理前后发生了明显的变化,从白色颗粒物变为了棕色颗粒物;图6显示的是颗粒物在处理前后的红外谱图变化,其中处理后的样品进行了3次分析,结果显示,未处理前—CH₂、—C=O、芳环和—NH等官能团的出峰非常明显;处理后上述官能团的峰明显减弱,说明这些官能团大部分被破坏。同时谱图上出现了OH自由基、—N=N等官能团,说明在空气中流光放电产生的等离子体中包含了很多OH自由基和N自由基。这些自由基嫁接到目标物上,改变了分子结构。在等离子体中,各个分子在放电产生的高能电子撞击下被激活、分解、电离,空气中的氮气和氧气直接化合生成NO、NO₂、N₂O₃等氮氧化物,*L*-苯丙氨酸甲酯盐酸盐分子中的氨基的活性增强,N₂O₃等作为亲电试剂可迅速进攻氨基发生重氮化反应,生成偶氮键—N=N。同时3次红外谱图分析结果一致,说明颗粒物处理得比较均匀。

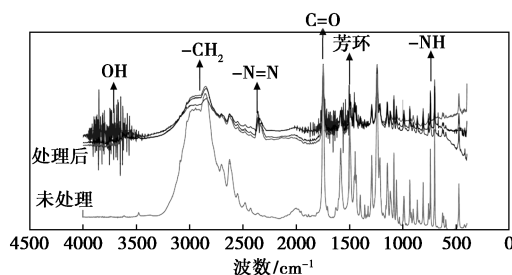


图6 模拟剂颗粒物处理结果红外谱图

3 结论与展望

针对特种烟尘排放控制进行了三段式低温等离子体处置技术研究,并设计研发了试验装置开展验证试验。三段式低温等离子体处置系统包括流光氧化段、荷电凝并段和静电收集段。粉煤灰收集试验

表明,系统实现了 99% 的收集效率,且出口排放浓度最低达到 0.076 mg/m^3 ; L-苯丙氨酸甲酯盐酸盐颗粒物的氧化实验表明,流光等离子体可以有效地破坏官能团结构,使性状发生改变,达到了预期效果。同时,本文中的工作还存在一定的不足,主要是受到实验条件限制,无法在线实时检测目标颗粒物经过系统后的氧化和收集效果,只能通过循环实验、采用替代物和缩比实验的方式进行相关验证。模拟环境与工厂环境始终是存在差异的,工厂实际使用过程中,可能还会受到特种烟尘种类、风道流速、处置时间等因素的影响,处置效率可能会发生不同变化。辣椒素在本处置系统中的降解过程和产物情况也可能与化学模拟剂不同,这些需要建立具有安全防护条件的试验场所开展更进一步的实验研究。从上述试验验证的结果看,本文中研究的针对以辣椒素为主要成分特种烟尘排放控制的三段式低温等离子体处置技术,能够有效处置细颗粒物特种烟尘,可以在化工、制药等行业进行技术推广,用于一些有毒有害不易燃易爆的细颗粒物等特种烟尘的排放控制。

参考文献

- [1] Shou T, Li Y, Bernards M T, *et al.* Degradation of gas-phase oxylene via combined non-thermal plasma and Fe doped LaMnO_3 catalysts: Byproduct control [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 387: 121750.
- [2] 李茜, 李茹, 张宇, 等. 低温等离子体协同催化处理甲苯废气的研究进展[J]. *当代化工*, 2021, 50(3): 707-711.
- [3] 闫克平, 李树然, 郑钦臻, 等. 电除尘技术发展与应用[J]. *高电压技术*, 2017, 43(2): 476-486.
- [4] Kogelschatz U. Dielectric-barrier discharges: Their history, discharge physics, and industrial applications [J]. *Plasma Chemistry & Plasma Processing*, 2003, 23(1): 1-46.
- [5] Li S, Huang Y, Wang F, *et al.* Fundamentals and environmental applications of non-thermal plasmas: Multi-pollutants emission control from coal-fired flue gas [J]. *Plasma Chemistry & Plasma Processing*, 2014, 34(3): 579-603.
- [6] 邵涛, 章程, 王瑞雪, 等. 大气压脉冲气体放电与等离子体应用[J]. *高电压技术*, 2016, 42(3): 685-705.
- [7] 梅丹华, 方志, 邵涛. 大气压低温等离子体特性与应用研究现状[J]. *中国电机工程学报*, 2020, 40(4): 1339-1359.
- [8] Huang Y, Li S, Zheng Q, *et al.* Recent progress of dry electrostatic precipitation for PM_{2.5} emission control from coal-fired boilers [J]. *International Journal of Plasma Environmental Science & Technology*, 2015, 9(2): 69-95.
- [9] 王新新. 介质阻挡放电及其应用[J]. *高电压技术*, 2009, 35(1): 1-11.
- [10] Zhang X, Zhu J, Li X, *et al.* Characteristics of styrene removal with an AC/DC streamer corona plasma system [J]. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 2011, 39(6): 1482-1488.
- [11] Li K, Ji J, Huang H, *et al.* Efficient activation of Pd/CeO₂ catalyst by non-thermal plasma for complete oxidation of indoor formaldehyde at room temperature [J]. *Chemosphere*, 2019, 246: 125762.
- [12] Song H, Peng Y, Liu S, *et al.* The roles of various plasma active species in toluene degradation by non-thermal plasma and plasma catalysis [J]. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2019, 39(6): 1469-1482.
- [13] Chang T, Shen Z, Huang Y, *et al.* Post-plasma-catalytic removal of toluene using MnO₂-Co₃O₄ catalysts and their synergistic mechanism [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 348: 15-25.
- [14] Feng X X, Liu H X, He C, *et al.* Synergistic effect and mechanism of non-thermal plasma catalysis system in volatile organic compounds removal: A review [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2018, 8(4): 936-954.
- [15] 于维鑫, 朱文超, 程晓, 等. 纳秒脉冲等离子体合成射流激励器的流场特性分析[J]. *气体物理*, 2021, 6(2): 38-45.
- [16] Vandenbroucke A M, Rino M, De Geyter Nathalie, *et al.* Non-thermal plasmas for non-catalytic and catalytic VOC abatement [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 195: 30-54.
- [17] Yan K, Kanazawa S, Ohkubo T, *et al.* Oxidation and reduction processes during NO_x removal with corona-induced nonthermal plasma [J]. *Plasma Chem & Plasma Proc*, 1999, 19(3): 421-443.
- [18] Yan K, Heesch E J M V, Pemen A J M, *et al.* From chemical kinetics to streamer corona reactor and voltage pulse generator [J]. *Plasma Chemistry & Plasma Processing*, 2001, 21(1): 107-137.
- [19] Zhang X, Feng F, Li S, *et al.* Aerosol formation from styrene removal with an AC/DC streamer corona plasma system in air [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 232(10): 527-533.
- [20] Zhu J, Zhang X, Chen W, *et al.* Electrostatic precipitation of fine particles with a bipolar pre-charger [J]. *Journal of Electrostatics*, 2010, 68(2): 174-178.
- [21] 张雨晨, 邓官垒, 齐学礼, 等. 高温 DBD 系统的研制及其放电特性研究[J]. *现代化工*, 2020, 40(1): 198-201.
- [22] Zhu J, Zhao Q, Yao Y, *et al.* Effects of high-voltage power sources on fine particle collection efficiency with an industrial electrostatic precipitator [J]. *Journal of Electrostatics*, 2012, 70(3): 285-291.
- [23] 沈欣军, 郑钦臻, 宁致远, 等. 燃煤电厂电除尘 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 的排放控制 IV: 采用二维 PIV 除尘 [J]. *科技导报*, 2014, 32(33): 43-50. ■