

## 知识介绍

# 放电等离子体废气治理装置净化效果的评价研究

谢志辉<sup>1,2</sup>, 叶齐政<sup>2</sup>, 陈林根<sup>3</sup>, 胡 辉<sup>2</sup>

(1. 海军工程大学动力工程系, 湖北 武汉 430033; 2. 华中科技大学电气学院, 湖北 武汉 430074;  
3. 海军工程大学研究生院, 湖北 武汉 430033)

**摘要:** 评述了目前放电等离子体去除挥发性有机物(VOC)装置净化效果的通用评价方法和指标。针对现有指标不能明确、简洁、有效地评价装置净化效果的问题, 提出了当量毒性浓度和总净化度2个指标参数, 分析了这2个参数的优点, 并给出了应用实例。

**关键词:** 放电等离子体; 挥发性有机物; 净化效果; 评价指标

中图分类号: TQ028; TQ051

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2005)07-0066-04

## Study on purification effectiveness evaluation for contaminated air treatment equipment by discharge plasma

XIE Zhi-hui<sup>1,2</sup>, YE Qi-zheng<sup>2</sup>, CHEN Lin-gen<sup>3</sup>, HU Hui<sup>2</sup>

(1. Department of Power Engineering, Naval University of Engineering, Wuhan 430033, China;  
2. College of Electric and Electronic Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China;  
3. Postgraduate School, Naval University of Engineering, Wuhan 430033, China)

**Abstract:** Current evaluation methods and indexes for purification effectiveness of equipment used to treat volatile organic compounds by discharge plasma are reviewed. Aiming at the problems that the current indexes cannot evaluate purification effectiveness of equipment accurately, briefly and effectively, two new evaluation indexes, i.e. equivalent toxic concentration and total purification degree are proposed. The advantages of the new evaluation indexes are analyzed, and a simple application example is also presented.

**Key words:** discharge plasma; volatile organic compounds; purification effectiveness; evaluation index

挥发性有机物(VOCs)对人类健康的威胁已经受到人们的关注<sup>[1-2]</sup>。放电等离子体去除VOCs的技术为解决居室空间、生产车间、密闭舱室等局部空间严重的VOCs污染问题开拓了新的途径<sup>[3-5]</sup>。为了降低能耗,提高去除率,减少二次污染,众多研究者从不同的方向对该技术进行了研究。这些研究大致可以分为2个范畴:①机理探索和技术应用范畴,如活性物质种类和各自所起的作用、化学反应过程的研究,电极材料和结构、放电参数、反应气流参数对去除效果的影响研究<sup>[6-9]</sup>,此外还开发了放电等离子体与吸附剂、催化剂、铁电性颗粒的联合处理技术<sup>[7,10-13]</sup>,并取得了新的突破。②手段与方法研究的范畴,如实验检测手段、反应器优化方法、装置净化效果的评价研究等。在对等离子体技术降解有限

空间VOCs的应用研究中,应用某项技术措施对装置净化效果的影响进行评价,对该技术的应用研究具有指导意义。因此,评价方法的研究作为具有方向性影响的应用基础研究显得尤为重要,但目前的研究尚不够深入。笔者在归纳总结目前通用评价方法的基础上,指出存在的主要问题,并给出新的评价指标和应用实例。

### 1 目前装置净化效果评价存在的问题

在目前的试验研究中,装置净化效果的评价依据主要是VOCs的氧化反应深度(S)、反应产物的组成以及初始污染物的转化率。

#### 1.1 氧化反应深度

VOCs主要成分是碳和氢,最佳降解反应结果是

收稿日期:2005-03-24;修回日期:2005-05-26

基金项目:国家自然科学基金重点项目(50237010);海军工程大学科研基金项目(E314)

作者简介:谢志辉(1977-),男,硕士,助教,目前从事空气净化新技术的应用研究,xi.zhi-hui@263.net。

VOCs的最终产物为 $\text{CO}_2$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ 。但是由于受反应条件和化学反应自身平衡常数的限制,产物中还可能包含 $\text{CO}$ ,因此氧化反应深度成为人们研究的对象,并以 $\text{CO}_x$  ( $\text{CO} + \text{CO}_2$ )的选择性作为氧化反应深度的表征参数。常见的选择性计算方法有3种<sup>[11,14-16]</sup>:

$$S_{\text{CO}_2} = \frac{c_{\text{CO}_2}}{c_{\text{CO}_x}} \times 100\% \text{ 和 } S_{\text{CO}} = \frac{c_{\text{CO}}}{c_{\text{CO}_x}} \times 100\% \quad (1)$$

$$S_{\text{CO}_2} = \frac{c_{\text{CO}_2}}{c_{\text{CO}_x} + c_{\text{C}_{\text{org}}}} \times 100\% \text{ 和 } S_{\text{CO}} = \frac{c_{\text{CO}}}{c_{\text{CO}_x} + c_{\text{C}_{\text{org}}}} \times 100\% \quad (2)$$

$$S_{\text{CO}_2} = \frac{c_{\text{CO}_2}}{n \times (c_0 - c_1)} \times 100\% \text{ 和 } S_{\text{CO}} = \frac{c_{\text{CO}}}{n \times (c_0 - c_1)} \times 100\% \quad (3)$$

式中, $c_{\text{CO}_2}$ 和 $c_{\text{CO}}$ 表示产物中 $\text{CO}_2$ 及 $\text{CO}$ 的浓度; $c_{\text{CO}_x}$ 表示 $\text{CO}_2$ 和 $\text{CO}$ 的浓度总和; $c_{\text{C}_{\text{org}}}$ 表示反应气初始的碳浓度; $n$ 表示一个VOCs分子所含的碳原子数; $c_0$ 及 $c_1$ 表示VOCs的初始浓度及终了浓度。

三者相比可知,第一种计算方法是最简便的,但其结果仅能说明终了状态下产物 $\text{CO}_x$ 中 $\text{CO}_2$ 和 $\text{CO}$ 的比例关系,没有涉及到反应气的初始状态和变化过程;第二种计算方法则考虑了反应气初始碳浓度;第三种计算方法考虑了降解程度的影响因素,结果表示的是产物中 $\text{CO}_2$ (或者 $\text{CO}$ )占VOCs被降解部分

中碳原子总量的比例。笔者认为第三种计算方法更符合“反应选择性”的本意。然而,尽管以 $\text{CO}_x$ 的选择性作为氧化反应深度的表征参数,能够从一个侧面反映净化反应效果( $\text{CO}_2$ 的选择性越大,净化反应效果越好; $\text{CO}$ 的选择性越大,净化反应效果越差)。但是,“好”、“差”的程度以及反应气的毒性变化程度是该参数无法界定的,即它不包含反应气初、终毒性的比较信息,无法定量反映反应气初、终状态的毒性变化。因此,如果仅以此作为对装置净化效果的评价指标是不全面的。

## 1.2 反应产物的组成

色谱(GC)、质谱(MS)、远红外(FIR)技术在物质的定性、定量分析中被广泛使用。Futamura等<sup>[17]</sup>利用色谱-质谱(GC-MS)联用技术研究了放电等离子体降解三氯乙烯的产物分布情况。结果表明,二氯甲烷、三氯甲烷、五氯乙烷是主要的降解产物;还检测到了四氯化碳、1,1,2,2-四氯乙烷、1,1,1,2-四氯乙烷和四氯乙烯,并有少量的二氯乙炔、二氯乙烯和1,1,2-三氯乙烷等,已定性的有机物和无机物达17种之多。Oda等<sup>[18]</sup>利用GC-MS技术对空气中三氟三氯乙烷(CFC-113,体积分数为0.1%)在降解率高达88.4%时的产物进行了检测,检测到8种物质: $\text{CCl}_2\text{F}_2$ 、 $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_4$ 、 $\text{C}_2\text{ClF}_3$ 、 $\text{CHClF}_2$ 、 $\text{CHCl}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 和 $\text{CClFO}$ 。这些分析结果不但为反应机理研究提供了坚实基础,而且为装置净化效果评价提供了必要依据,但是如何将这些丰富的产物分布信息综合起

(上接第65页)

术。Metabolix公司凭借在这方面的成就,与Archer Daniels Midland Company公司联手推进生物塑料聚羟基脂肪酸酯(PHAs)的商业化生产,并在2004年11月分宣布在美国中西部建设年产5万t的PHAs生产厂。

这些新型的天然PHAs塑料通用性非常好,具有的一系列物理性质足可以用它取代现有的石化合成塑料,因此具有广泛的应用前景。从刚性的到高弹性的,PHAs具有非常优良的阻隔性能,还能抵御热水和油脂的侵蚀。Metabolix公司已经设计出能在现有设备上运行的PHAs生产方案,并且根据不同用途,利用喷射成型、热塑成型、吹气成型以及挤压成型等方法制备出不同场合下使用的产品。

Metabolix公司的PHAs天然塑料将会给保护环境带来一系列益处,如减小对石油的依赖程度,降低温室气体排放等。现在,PHAs的生产是以可再生的

糖、植物油等为原料,将来有可能以植物为直接原料。另外,使用PHAs将会大大减少“白色垃圾”的数量,减轻市政垃圾处理的负担,保护水和湿地生态系统。因为,PHAs可在各种好氧和厌氧环境中被降解为无害物质,包括在土壤、河流、海水、化粪池系统、厌氧生物、堆肥中。

Metabolix公司的PHAs生产技术是第一个基于可再生资源商业化的塑料生产技术,它利用“活的”生物催化剂,在细菌发酵过程中将可再生资源最终转化成共聚物产品。PHAs也是第一个将广泛的用途与能在各种环境中可生物降解的性能结合在一起的塑料家族。利用PHAs代替传统的石化合成塑料也有明显的经济效益。生产2500万t PHAs天然塑料就可以代替目前美国使用的将近一半的石化合成塑料,这样,每年将减少进口石油2亿~2.3亿桶,如果假定每桶石油价格为30~40美元,可节约60亿~90亿美元。■

来,给出具有工程应用价值的装置净化效果的评价,仍然需要进一步研究。

### 1.3 降解率

目前普遍使用的降解率表达式为<sup>[14-19]</sup>:

$$\text{降解率} = \frac{c_0 - c_1}{c_0} \times 100\% \quad (4)$$

显然,此处的降解率表示污染物浓度在数量上的变化。但是,利用放电等离子体去除 VOCs 的根本目的是净化受污染的空气,减少其对人类健康的危害。因此,评价最终的净化效果不但需要从量变角度考虑,更需要从质变角度考虑。Demidiouk 等<sup>[11]</sup>实验发现,用单一的线-筒式脉冲放电等离子体反应器处理初始体积分数为 0.028% 的甲苯气流,输入能量较高时,可以获得 97% 的降解率。但在最佳情况下得到的气体中 CO<sub>2</sub> 体积分数仅为 0.04%,CO 体积分数为 0.05%,因此只有 20% 的甲苯被转化成 CO<sub>2</sub>。即在该实验条件下,用单一放电等离子体处理甲苯气流,反而增加了反应气的整体毒性。因此,反应气中 VOCs 的高降解率并不代表高净化效率,仅仅考虑装置入口和出口处 VOCs 的浓度在数量上的变化是不全面的。况且,对于多组分 VOCs 同时降解的情况,每种 VOCs 都有一个对应的降解率,这就难以从整体上综合反映反应气毒性的变化,给评价工作造成不便。

## 2 新的评价指标

在放电等离子体的作用下,VOCs 降解产生新的有机或无机物质,这些物质的毒性与原有 VOCs 具有质的区别。也就是说,空气净化过程本身不仅仅包含了 VOCs 在数量上发生降解变化的信息,更重要的是包含了全部反应气在毒性方面的质变信息。从某种意义上讲,反应气毒性的质变才是空气净化所关注的根本问题。然而,上述通用的评价指标不能明确、简洁、有效地评价装置的净化效果,尚没有一个同时考虑反应气质变和量变的装置净化效果评价指标。为此,笔者提出当量毒性浓度和总净化度 2 个新的参数,以期用于装置净化效果的综合评价。

### 2.1 当量毒性浓度和总净化度的建立

由于 CO 是 CO<sub>2</sub> 的不完全氧化形式,容易成为 VOCs 降解反应的二次污染物,具有一定的普遍性,因此选择 CO 作为参照基准物,任意一定浓度的单一污染物的毒性折算浓度称之为该污染物的当量毒性浓度( $\bar{c}$ ),定义为:

$$\bar{c} = \frac{c_{\text{CO}}}{c_x} C_x \quad (5)$$

式中, $c_x$  表示《室内空气质量卫生规范》中物质  $x$  的浓度限制值; $c_{\text{CO}}$  表示《室内空气质量卫生规范》中 CO 的浓度限制值; $C_x$  表示物质  $x$  的实际浓度。

多组分污染物的当量毒性浓度( $\bar{c}_n$ )表示为:

$$\bar{c}_n = \sum_{j=1}^n \frac{c_{\text{CO}}}{c_j} c_j \quad (6)$$

式(6)是等权加和的,忽略了各组分之间的毒性协同作用。式中, $n$  表示成分种类数(一般主要考虑 VOCs、CO、CO<sub>2</sub> 和 O<sub>3</sub>); $c_j$  表示组分  $j$  的实际浓度。

总净化度( $\epsilon$ )定义为:

$$\epsilon = \frac{\bar{c}_{n,0} - \bar{c}_{n,1}}{\bar{c}_{n,0}} \quad (7)$$

显然,当  $\epsilon < -1$  时,反应气毒性严重恶化;当  $-1 < \epsilon < 0$  时,反应气毒性恶化;当  $\epsilon = 0$  时,反应气毒性没有变化;当  $0 < \epsilon < 1$  时,反应气品质得到改善;当  $\epsilon = 1$  时,反应气完全净化,出口气流无毒性。从而,反应气毒性的变化就有了量的度量, $\epsilon$  的大小可以直观地反映空气净化的实质性效果。

### 2.2 优点分析

总净化度的主要优点在于:①相对前述转化率而言,它通过对反应气初、终态当量毒性浓度的计算,包含了不同 VOCs 之间毒性的本质区别信息,而不仅仅是考察 VOCs 降解前后浓度上的量变;②综合了 VOCs 全部组分的降解信息,并以单一参数形式简洁地反映出来,数值大小可以直接说明废气的净化程度;③相对 CO<sub>x</sub> 的选择性和其他产物的单一分布信息而言,它不仅将各物质的分布信息集总为一个可计算的参数,而且体现了受污染气体在反应前后整体毒性的变化。

### 2.3 应用实例

Einaga<sup>[14]</sup>等采用无声放电反应器和后置的催化剂部件相结合的方法,研究了 Mn 的不同氧化状态对催化活性和臭氧产量、苯降解率的影响。实验条件下,干燥空气中苯的初始体积分数为 0.01%,催化剂均为 0.5 g,排气产物主要考虑未降解的苯、CO、CO<sub>2</sub> 和 O<sub>3</sub>。应用公式(6)和(7)计算评价实验中装置的净化效果,如表 1 所示(值得说明的是,文献作者的实验目的不在于考察装置净化效果,所以此处的毒性评价只是指标参数的应用示例,并非针对实验本身的评价)。可见,通过应用新的评价指标,得出了新的结论,即对催化剂净化性能的量化评价可指导净化催化剂的种类选择或催化剂的改性研究。计算结果表明,Mn 的不同氧化状态对装置净化效果有显著的影响。其中,Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 降低了反应气的毒性,净

化了空气;MnO<sub>2</sub>虽然在降解苯的能力上与Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>相当,但对O<sub>3</sub>副产物的分解能力差一些,反应气的品质在总体上呈现恶化;MnO和Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>则在苯的降解和臭氧的分解上均显不足,致使反应气品质严重恶化。

表1 装置净化效果的评价

催化剂	各组分体积分数/10 <sup>-6</sup>				净化度	评价
	苯	二氧化碳	一氧化碳	臭氧		
MnO	97.5	15	0	1269.0	-6.986	严重恶化
MnO <sub>2</sub>	63.5	160	59	175.5	-0.608	恶化
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	76.2	107	36	715.5	-3.717	严重恶化
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	64.7	160	52	54.0	0.051	品质改善

### 3 结语

放电等离子体去除VOCs的空气净化技术是一项具有生命力的新兴技术,能确切地评价空气净化装置的净化效果,将会受到更多的关注。目前通用的评价指标尚不能明确、简洁、有效地评价装置的净化效果。笔者借鉴已有的环境评价知识,提出了当量毒性浓度和总净化度评价指标,考虑了不同种类气体之间的毒性区别,综合了VOCs降解过程量变和质变的双重信息。应用实例表明,当量毒性浓度和总净化度2个参数可用于评价空气净化装置的净化效果,并具有向类似的环境治理技术领域(如光催化空气净化技术)推广的价值。

#### 参考文献

[1] 朱天乐,郝占明,周中平,等.[J].环境污染治理技术与设备,

2002,3(10):14-18.

[2] 曹勤,刘砚华,魏复盛.[J].中国环境监测,2003,19(5):67-72.

[3] Yamamoto T, Ramanathank K, Lawless P A. [J]. IEEE Transaction on Industry Application, 1992, 28(3): 528-534.

[4] Urashima K, Chang J S. [J]. IEEE Transaction on Dielectrics and Electrical Insulation, 2000, 7(5): 602-614.

[5] Roland U, Holzer F, Kopinke F D. [J]. Catalysis Today, 2002, 73(3-4): 315-323.

[6] 金心宇,张昱,姜玄珍,等.[J].中国环境科学,1998,18(3): 213-217.

[7] Li D, Yakushiji D, Kanazawa S, et al. [J]. Journal of Electrostatics, 2002, 55(3-4): 311-319.

[8] 李坚,马广太.[J].环境工程,1999,17(3):30-33.

[9] 吴玉萍,赵之骏,张建良,等.[J].中国环境科学,2003,23(6): 653-656.

[10] Song Y H, Kim S J, Choi K I, et al. [J]. Journal of Electrostatics, 2002, 55(2): 189-201.

[11] Demidiouk V, Moon S I, Chae J O. [J]. Catalysis Communications, 2003, 4(2): 51-56.

[12] Yamamoto T, Mizuno K, Tamori I, et al. [J]. IEEE Transactions on Industry Applications, 1996, 32(1): 100-105.

[13] 谢志辉,叶齐政,陈林根,等.[J].高压电器,2004,40(6):449-452.

[14] Einaga H, Ibusuki T, Futamura S. [J]. IEEE Transactions on Industry Applications, 2001, 37(5): 1476-1482.

[15] Holzer F, Roland U, Kopinke F D. [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2002, 38(3): 163-181.

[16] Kim H H, Lee Y H, Ogata A, et al. [J]. Catalysis Communications, 2003, 4(7): 347-351.

[17] Futamura S, Yamamoto T. [J]. IEEE Transactions on Industry Applications, 1997, 33(2): 447-453.

[18] Oda T. [J]. IEEE Transactions on Industry Applications, 1996, 32(5): 1044-1050.

[19] Oda T. [J]. Journal of Electrostatics, 2003, 57(3-4): 293-311. ■

## 德固赛建立合资公司生产高性能聚合物聚醚醚酮

2005年6月3日德国德固赛股份公司(degussa)和中国吉林大学的代表在杜塞尔多夫签署了建立合资企业的合同。这一正式合同的签署意味着双方2004年12月签订的预约合同得到了顺利的执行。根据合同,德固赛将持有合资公司80%的股份,吉林大学将持有20%的股份。吉林大学为该合资公司提供相应的技术,并在未来继续作为研发伙伴。从而,双方建立了在高温聚合物领域的资本优势与技术优势互补双赢的战略伙伴关系。新公司将以“吉大德固赛高性能聚合物(长

春)有限公司(吉大德固赛)”的名义开展业务,目前正在等待有关批复和申请所需的中方许可。新合资公司将开发和生产聚醚醚酮和聚醚砜。

通过满足在机械、热学和化学等方面的特殊需求,吉大德固赛将使德固赛高性能聚合物业务部门的产品范围得到扩大。因此,该业务部门将特别关注于汽车工程、电子终端市场以及航空工业。

高性能聚合物业务部门是特种聚合物企业部门的一部分,2004财年销售额约14亿欧元。(石伟)