

# 低温等离子体去除氯苯的研究

周永其, 潘华\*, 王莉

浙江树人大学, 生物与环境工程学院, 浙江 杭州

Email: \*panhua.7@163.com

收稿日期: 2020年8月11日; 录用日期: 2020年8月25日; 发布日期: 2020年9月1日

## 摘要

本文以氯苯为目标污染物, 利用低温等离子体处理氯苯, 考察了放电过程中的电学特性、不同气量对低温等离子体去除氯苯效果的影响、CO<sub>2</sub>产生以及副产物(O<sub>3</sub>和NO<sub>x</sub>)产生情况。结果表明: 放电时, 外加电压在-17,500 V~7500 V之间呈周期性波动, 放电电流峰谷值在-0.3 A~-0.2 A范围内。放电功率和氯苯去除效率均随着放电时间的延长而逐步增加直至稳定, 放电功率稳定在6.8 W左右, 氯苯去除率稳定在72%左右。反应生成的CO<sub>2</sub>浓度也随着放电时间的延长而逐步增加并趋于稳定, 达到1170 ppm。氯苯的降解效率随气量的增加而减小, 当气量从500 mL/min增加到1500 mL/min时, 在峰电压稳定在27 kV时氯苯的降解效率从74.43%降低到51.92%。

## 关键词

等离子体, 氯苯, 降解, 副产物

# Study on Chlorobenzene Removal by Low-Temperature Plasma

Yongqi Zhou, Hua Pan\*, Li Wang

College of Biology and Environmental Engineering, Zhejiang Shuren University, Hangzhou Zhejiang

Email: \*panhua.7@163.com

Received: Aug. 11<sup>th</sup>, 2020; accepted: Aug. 25<sup>th</sup>, 2020; published: Sep. 1<sup>st</sup>, 2020

## Abstract

In this paper, chlorobenzene was treated by low-temperature plasma with chlorobenzene as the target pollutant. The electrical characteristics of the discharge process, the influence of different

\*通讯作者。

gas volume on the removal of chlorobenzene by low temperature plasma, the production of CO<sub>2</sub> and the production of by-products (O<sub>3</sub> and NO<sub>x</sub>) were investigated. The results show that the applied voltage fluctuates periodically from -17,500 V to 7500 V, and the peak to valley value of discharge current is in the range of -0.3 A~-0.2 A. The discharge power and the removal efficiency of chlorobenzene increased gradually with the prolongation of discharge time until stable. The discharge power was stable at about 6.8 W, and the chlorobenzene removal rate was stable at about 72%. The concentration of CO<sub>2</sub> generated by the reaction increased with the discharge time and tended to be stable at 1170 ppm. The degradation efficiency of chlorobenzene decreased with the increase of gas volume. When the gas volume increased from 500 mL/min to 1500 mL/min, the degradation efficiency of chlorobenzene decreased from 74.43% to 51.92% when the peak voltage was stable at 27 kV.

## Keywords

Plasma, Chlorobenzene, Degradation, By-Product

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

挥发性有机物(VOCs)包括烃类、氧烃类、含卤烃类、氮烃及硫烃类化合物[1]。VOCs 是形成细颗粒物 PM<sub>2.5</sub> 的重要前体物,也是有机气溶胶的重要前体物[2]。另外,在紫外线的照射下 VOCs 和 NO<sub>x</sub> 会反应生成 O<sub>3</sub>,因此,VOCs 也是形成臭氧的重要前体物[3]。VOCs 的污染早在联合国 1991 年通过的《有关 VOC 跨国大气污染协议书》后就受到格外关注[4]。2010 年 5 月 11 日,国务院发布《关于推进大气污染联防联控工作改善区域空气质量指导意见的通知》,在国家层面将 VOCs 列为防控重点污染物,提出将开展 VOCs 等污染防治作为大气污染治理工作的重要部分。

传统的 VOCs 控制技术主要有:吸附法、吸收法、膜分离法、冷凝法、热力燃烧技术、催化燃烧技术、生物降解法等,这些方法都有一定的缺陷和不足,特别是对于低浓度的有机废气(体积分数小于 10 × 10<sup>-4</sup>)处理中存在缺陷[5]。低温等离子体对化学反应很有利,不需要加热和催化剂就能反应,且反应温和,能降低反应体系能耗。所以低温等离子体的利用前景非常广阔。

国内外研究者经二十几年的探索和研究,对等离子体去除 VOCs 做了大量实验研究,采用不同的放电方式得到等离子体,并考察了各种放电途径去除 VOCs 的效率,为等离子体技术运用到解决实际问题上奠定了基础。如周勇平等[6]使用直流电晕自由基簇射法对甲苯进行降解,实验结果表明:提高电压、降低气体温度、湿度一定的条件下可提高甲苯的去除效率,甲苯的去除效率随停留时间的延长而增加,但实验系统的能量效率随时间的延长而下降。Chang 等[7]进行了用空腔式介质阻挡放电等离子体降解甲醛的实验研究,结果表明:甲醛的去除效率随放电电压的升高而提高,随湿度的升高而降低;甲醛的去除率随着甲醛初始浓度的升高而下降,但是甲醛的去除量是增加的。该研究还表明了甲醛的降解主要是通过高能电子直接轰击甲醛分子与放电形成的活性氧自由基氧化甲醛而实现的。在反应条件(如放电电压、湿度等)不同的情况下两种降解途径起的作用可能不同。Yamamoto 等[8]首先报道了脉冲电晕放电治理有机废气的实验研究,在脉冲带电压 22 kV、停留时间 7.9 s 时,二氯甲烷的脱除率达 90%以上。Nifuku 等[9]人利用脉冲电晕放电对苯、甲苯、二甲苯等多种单环芳香烃进行了降解研究。结果表明脉冲上升时间、

峰值电压、频率和气体停留时间对 VOCs 的降解效率有很大影响。在上升时间大约 100 ns, 峰值电压 25 kV, 频率为 60 Hz, 停留时间小于 2 s 时, 降解效率便接近 100%。

在本文中, 我们通过介质阻挡放电得到等离子体降解氯苯, 通过收集降解产物来计算得到氯苯的去除效率, 在多次实验后, 在介电板表面发现有棕黄色物质生成, 会影响氯苯的去除效率, 需要定期清洗。并考察了模拟废气气量对等离子体去除氯苯效率的影响。

## 2. 实验

本文以氯苯为目标物, 实验流程如图 1 所示, 由配气系统、反应器、供电电源、测试系统组成。将空气通入装有氯苯的恒温水浴锅鼓出氯苯气体, 与空气形成浓度与流量相对稳定的混合废气进入反应器内, 分别考察了不同气量对氯苯去除效率的影响, 氯苯浓度约为 470 ppm, 气流量分别为 500 mL/min、1000 mL/min、1500 mL/min。其中一支流量计通入空气是用来做平衡气使用, 另一支流量计利用通入氮气来控制鼓入氯苯气量。反应器电极为高压电极, 介质为石英玻璃管, 外径为 10 mm, 外部铜管长度为 50 mm。供电电源为高压电源, 高压峰值为 10 kV, 频率为 50 Hz。由示波器显示并记录电压、电流及功率。等离子体降解产物由气相色谱仪用 FID 和 TCD 检测方法测定, 通过色谱峰面积代入标准曲线确定各个组分的浓度。氯苯降解率通过式(1)计算得到:

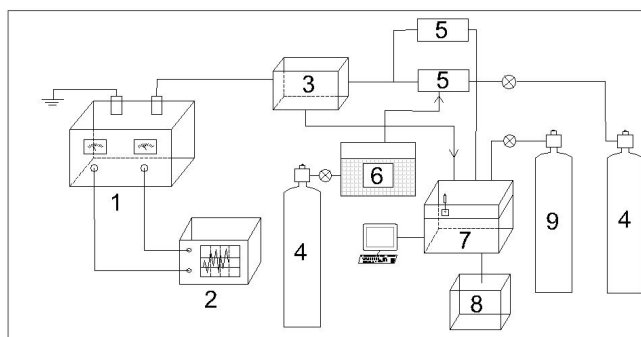
$$\eta = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中:  $\eta$ ——降解率(%);  $C_0$ ——氯苯初始浓度(ppm);  $C_1$ ——尾气中氯苯浓度(ppm)。

$\text{CO}_2$  生成率通过式(2)计算得到:

$$P = \frac{C_2 - C_3}{6C_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中:  $P$ ——生成率(%);  $C_0$ ——氯苯初始浓度(ppm);  $C_2$ ——出口  $\text{CO}_2$  浓度(ppm);  $C_3$ ——初始  $\text{CO}_2$  浓度(ppm)。



**Figure 1.** Flow chart of experimental system (1-power supply; 2-oscilloscope; 3-reactor; 4-air; 5-flowmeter; 6-thermostat water bath; 7-gas chromatograph; 8-H<sub>2</sub>; 9-N<sub>2</sub>)

**图 1.** 实验系统流程图(1-电源; 2-示波器; 3-反应器; 4-空气; 5-流量计; 6-恒温水浴锅; 7-气相色谱仪; 8-氢气; 9-氮气)

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 放电波形图

放电时的电压电流波形图如图 2 所示。由图 2 可知, 外加电压为微妙脉冲型, 同时, 外加电压在 -17,500

V 至 7500 V 之间呈周期性波动, 其周期为 0.01 s, 即放电频率为 10 kHz。放电电流介于 -0.3 A 至 0.2 A 之间, 并在放电电流的波形上呈现出较多的毛刺峰, 说明产生了丝状放电。如图 3 所示, 放电时的瞬时功率也呈现周期性的变化, 正向平均峰功率达到 1750 W 左右, 大部分瞬时功率值在 200 W 左右。此外, 我们也可以观察到, 瞬时放电功率与瞬时放电电流存在一一对应的关系, 即在最大的放电电流处呈现出最大的放电功率。李锻等[10]曾将单极性脉冲高压引入介质阻挡放电反应器, 并对氯苯进行了降解处理, 发现脉冲电源相比交流电源更有利于能量的瞬时注入和对有机污染物的去除。

实验中, 我们也观察了放电功率随放电时间的变化, 如图 4 所示。从图 4 中, 我们可以看出, 随着放电的进行, 放电功率先增加; 在放电进行到 10 分钟以后, 放电功率稳定在 6.8 W 左右, 也即放电的过程趋于稳定。

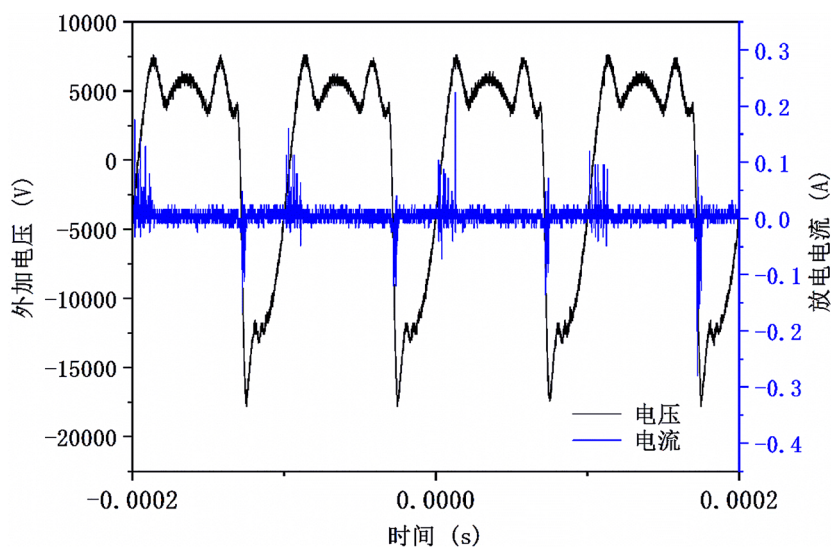


Figure 2. Waveform of voltage and current during discharge

图 2. 放电时的电压电流波形图

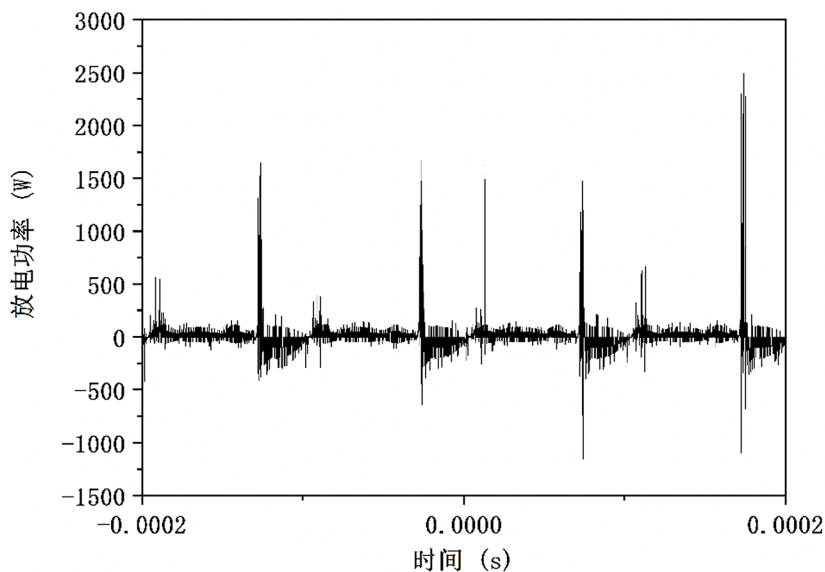


Figure 3. Waveform of discharge power during discharge

图 3. 放电时的放电功率波形图

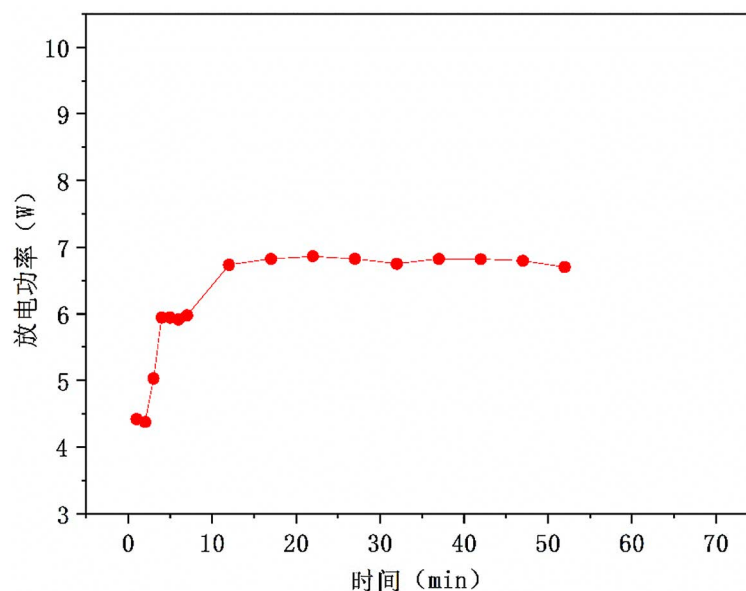


Figure 4. Variation of discharge power with discharge time  
图 4. 放电功率随放电时间的变化

### 3.2. 伏安特性曲线

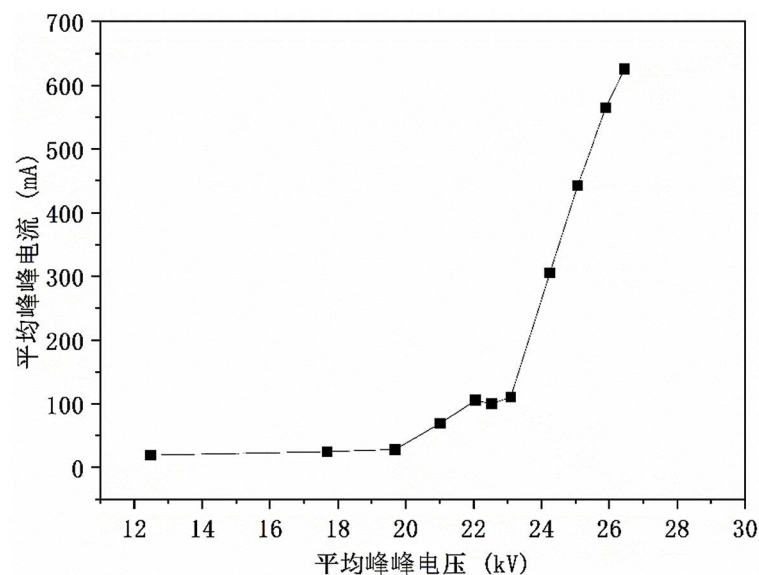
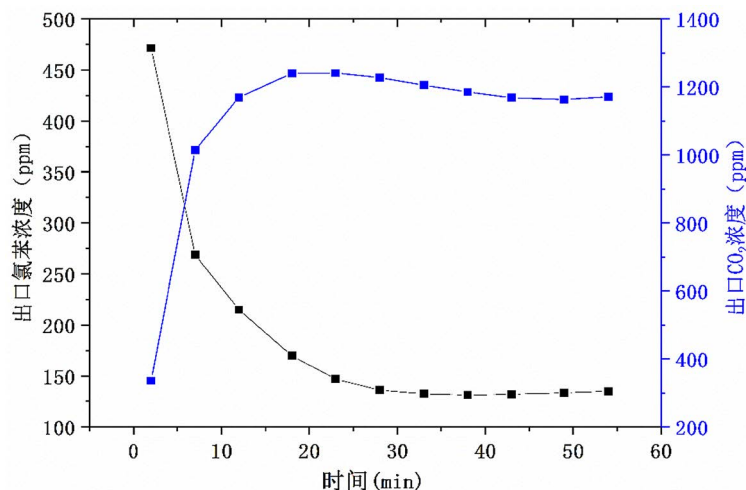


Figure 5. Variation of peak to peak current with peak to peak voltage  
图 5. 峰峰电流随峰峰电压的变化

实验中,我们也测试了等离子体反应器的伏安特性曲线,如图 5 所示。从图 5 中,我们可以观察到,当峰峰电压介于 12~20 kV 时,峰峰电流基本保持不变,在 19.25~28.32 mA 范围内波动。这是因为此时的放电还没有正式开始,因为在此期间,我们并没有观察到蓝紫色的光。而当继续增加峰峰电压到大于 24 kV 后,其峰峰电流随着峰峰电压的增加而显著增加;此时产生了丝状放电,并在实验中观察到了显著的蓝紫色光。

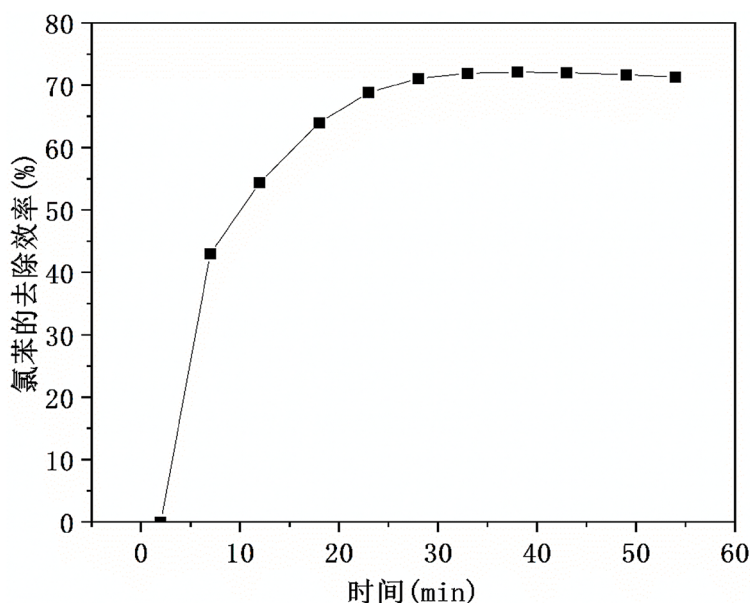
### 3.3. 氯苯去除效果及 CO<sub>2</sub> 的产生情况



**Figure 6.** Variation of chlorobenzene concentration and CO<sub>2</sub> concentration with discharge time

**图 6.** 出口氯苯浓度和 CO<sub>2</sub> 浓度随放电时间的变化

实验中, 出口氯苯浓度和 CO<sub>2</sub> 浓度随放电时间的变化如图 6 所示。从图 6 中, 在初始氯苯浓度为 471.352 ppm 时, 随着放电时间的进行, 出口氯苯的浓度先逐渐下降, 30 min 后趋于稳定, 在 132 ppm 左右波动。这是因为放电功率随放电时间变化所导致的, 放电功率越大, 注入到等离子体反应器中能量也就越高, 也即更多的氯苯可以被降解掉。从图 6 中, 我们还可以观察到, 出口 CO<sub>2</sub> 的浓度随放电时间进行逐步增加并在 40 min 后趋于稳定, 约为 1170 ppm。另外, 我们通过粗略计算, 发现产生的 CO<sub>2</sub> 中碳原子数约为降解掉的氯苯中碳原子数的三分之一。而氯苯被完全降解为 H<sub>2</sub>O 和 CO<sub>2</sub>, 产生的 CO<sub>2</sub> 中的碳原子数应等于降解掉的氯苯中的碳原子数, 所以在低温等离子体降解氯苯的过程中, 碳原子可能以 CO 或其他有机物的形式存在。



**Figure 7.** Change of removal efficiency of chlorobenzene with discharge time

**图 7.** 氯苯的去除效率随放电时间的变化

图7展示了氯苯的去除效率随放电时间的变化情况。如图7所示,在0~7 min内,氯苯的去除效率从0%迅速增长到43.0%,之后的去除效率缓慢上升,在12 min时的去除效率约为54.4%,在18 min时,去除效率约为64.0%,在38 min时,去除效率达到最高值约为72.1%。通过与图4对比,我们发现,在去除效率缓慢上升的过程中,放电功率增大,对应的去除效率也增大。如图8所示,当放电功率在4.4 W左右时,氯苯的去除率和CO<sub>2</sub>的生成率为0,此时反应还未开始;当放电功率随时间增大到5.975 W时,氯苯的去除率开始上升至43%,CO<sub>2</sub>的生成率开始上升至24%;当放电功率增加到6.865 W时,氯苯去除率达到68.8%,CO<sub>2</sub>的生成率达到32%。这是由于功率增加,注入到反应器中的能量增加,对应的产生的高能电子的数量和电子的能量也随之增加,那么氯苯与高能电子的碰撞率也随之增加,从而促进氯苯的降解[11][12][13][14]。Yamamoto [15]和Ogata [16]等通过对VOCs气体的降解研究发现,有机物被降解的能力取决于有机物的分子结构和活性粒子能量,分子结构越稳定,化学键能越大,越难降解。

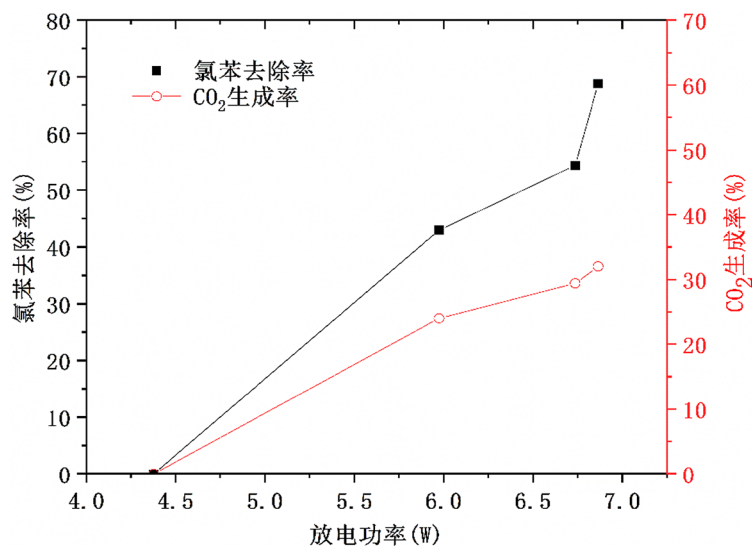


Figure 8. Change of chlorobenzene removal rate and CO<sub>2</sub> generation rate with discharge power

图8. 氯苯去除率与CO<sub>2</sub>生成率随放电功率的变化

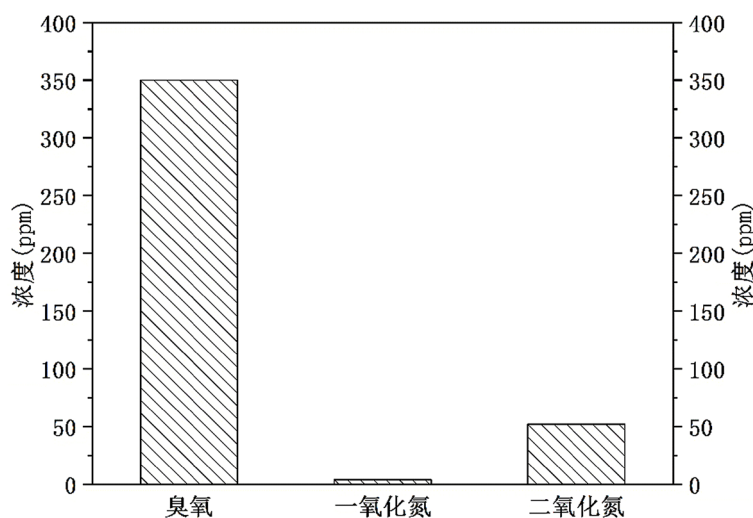


Figure 9. Concentration of by-products in tail gas

图9. 尾气中副产物的浓度

在实验中,由于背景气体是空气,所以在等离子体处理氯苯过程中,会产生  $O_3$  和  $NO_x$  等无机副产物。本实验中,测得的尾气中的副产物如图 9 所示。当电功率为 6.8 W,气量为 500 mL/min 时,出口尾气中  $O_3$  浓度为 350 ppm,NO 浓度为 4 ppm,  $NO_2$  浓度为 52 ppm。实验中,我们测得 NO 的浓度很低,主要原因在于臭氧具有很强的氧化性,会将一部分 NO 转化为  $NO_2$ 。所以在测量结果中,NO 的浓度非常少。

### 3.4. 模拟废气气量对氯苯去除效率的影响

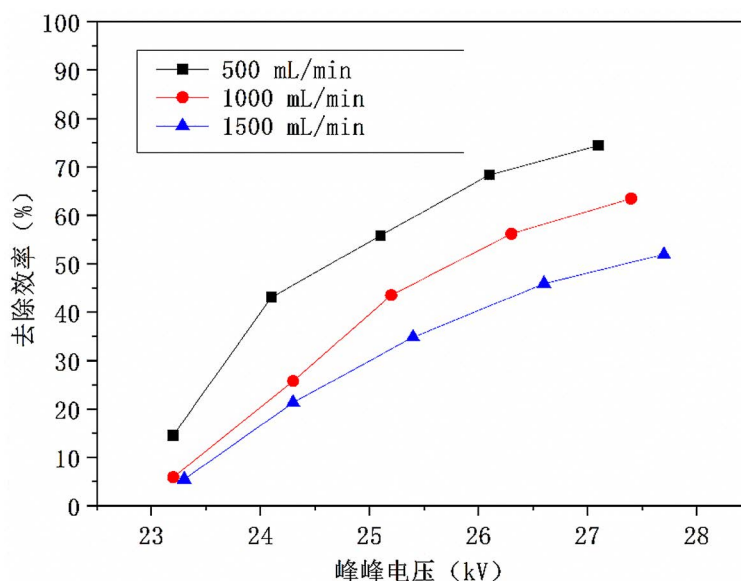


Figure 10. Effect of gas volume on chlorobenzene removal efficiency  
图 10. 气量对氯苯去除效率的影响

图 10 为模拟废气气量对氯苯去除效率的影响。由图 10 可知,在相同的电压下,气量越小,氯苯的降解效率越大。这是因为气体流量越小,气体流速就越慢,气体停留时间就越长,因而产生的高能电子、自由基、 $O_3$  等活性粒子与氯苯分子碰撞的概率就越大,从而去除效率得到提高。在峰峰电压为 27 kV 时,气量为 500 mL/min、1000 mL/min、1500 mL/min 对应的去除效率分别为 74%、62%、46%。在峰峰电压约为 23~24 kV 时,气量 1000 mL/min 和 1500 mL/min 的去除效率相差不大。在峰峰电压到达 25 kV 之后,这两种气量对去除效率的影响才较为明显。当气量为 500 mL/min 时,氯苯的去除效率一直较其他两种气量高,最高去除效率与气量为 1500 mL/min 时相差近 30%。但是在实际应用中,气量越小,气体流速也就越小,那么会导致处理负荷降低,实际应用时就需要增大反应器体积。因此,考虑到去除效率及处理负荷,在实际运行过程中,应选择最佳气量。

## 4. 结论

低温等离子体去除氯苯过程包括建立电场、放电电离含氯苯的废气和高能电子/自由基/臭氧降解氯苯。在放电时,外加电压在 -17,500 V 至 7500 V 之间周期性波动,放电电流在 -0.3 A 至 0.2 A 之间。放电功率在 10 min 后可稳定在 6.8 W 左右,氯苯去除效率可稳定在 72.1% 左右。氯苯的去除效率随放电电压的升高而增大,随气量的增大而减小。当气量分别 1500 mL/min、1000 mL/min、500 mL/min 时,氯苯的最大去除效率分别为 51.92%、63.47%、74.43%。反应结束后的产物主要为  $CO_2$  和  $H_2O$ ,副产物包括  $O_3$ 、NO 和  $NO_2$ ,  $O_3$  含量为 350 ppm,  $NO_2$  含量为 52 ppm,由于  $O_3$  强氧化剂的存在使 NO 的含量



只有 4 ppm。

## 基金项目

浙江省自然科学基金(LY19E080023); 浙江树人大学科研启动基金(KXJ0517102)。

## 参考文献

- [1] 李国文, 樊青娟, 刘强, 苏媚, 马广大. 挥发性有机废气(VOCs)的污染控制技术[J]. 西安建筑科技大学学报(自然科学版), 1998(4): 95-98.
- [2] 谢绍东, 于淼, 姜明. 有机气溶胶的来源与形成研究现状[J]. 环境科学学报, 2006(12): 1933-1939.
- [3] 方宁杰. VOCs 控制技术研究进展和发展趋势[J]. 四川化工, 2016, 19(6): 47-50.
- [4] 成通宝. 国内外 VOC 研究现状[C]//中国建筑学会暖通空调专业委员会、中国制冷学会第五专业委员会. 全国暖通空调制冷 2000 年学术年会论文集. 北京: 中国建筑工业出版社, 2000: 4.
- [5] 王爱华. 等离子体协同催化技术处理挥发性有机物的研究[D]: [硕士学位论文]. 北京: 北京工业大学, 2015.
- [6] 周勇平, 高翔, 吴祖良, 骆仲洪, 魏恩宗, 倪明江, 岑可法. 直流电晕自由基簇射治理甲苯的试验研究[J]. 环境科学, 2003(4): 136-139.
- [7] Chang, M.B. and Lee, C.C. (1995) Destruction of Formaldehyde with Dielectric Barrier Discharge Plasmas. *Environmental Science & Technology*, **29**, 181-186. <https://doi.org/10.1021/es00001a023>
- [8] Yamamoto, T., Ramanathan, K. and Lawless, P.A. (1992) Control of Volatile Organic Compounds by an AC Energized Ferroelectrics Pellet Reactor and a Pulsed Corona Peactor. *IEEE Transactions on Industry Applications*, **28**, 528-534. <https://doi.org/10.1109/28.137430>
- [9] Nifuku, M., Horvath, M., Bodnar, J., et al. (1997) A Study on the Decomposition of Volatile Organic Compounds by Pulse Corona. *Journal of Electrostatics*, **40**, 687-692. [https://doi.org/10.1016/S0304-3886\(97\)00116-2](https://doi.org/10.1016/S0304-3886(97)00116-2)
- [10] 李骞, 刘明辉, 吴彦, 等. 单极性脉冲电源结合介质阻挡放电降解 VOCs[J]. 北京理工大学学报, 2005, 25(S1): 201-204.
- [11] 李坚, 马广大. 电晕法处理 VOCs 的机理分析与实验[J]. 西安建筑科技大学学报(自然科学版), 2000, 32(1): 24-27.
- [12] 李胜利, 汪晓熙, 吴健婷, 等. 放电等离子体方法处理二甲苯废气的实验研究[J]. 环境科学与技术, 2006, 29(2): 1-2.
- [13] 李坚, 马广大. 电晕法处理易挥发性有机物(VOCs)的实验研究[J]. 环境工程, 1999, 17(3): 30-32.
- [14] Masuda, S., Hosokawa, S., Tu, X., et al. (1995) Novel Plasma Chemical Technologies PPCP and SPCP for Control of Gaseous Pollutants and Air Toxics. *Journal of Electrostatics*, **34**, 415-438. [https://doi.org/10.1016/0304-3886\(94\)00027-1](https://doi.org/10.1016/0304-3886(94)00027-1)
- [15] Yamamoto, T. (1997) VOC Decomposition by Nonthermal Plasma Processing—A New Approach. *Journal of Electrostatics*, **42**, 227-238. [https://doi.org/10.1016/S0304-3886\(97\)00144-7](https://doi.org/10.1016/S0304-3886(97)00144-7)
- [16] Ogata, A., Ito, D., Mizuno, K., et al. (2002) Effect of Coexisting Components on Aromatic Decomposition in a Packed-Bed Plasma Reactor. *Applied Catalysis A: General*, **236**, 9-15. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(02\)00280-6](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(02)00280-6)