

不同低温等离子体反应器降解 VOCs 的研究进展

陈雨润, 席剑飞, 李 广, 陆 洋, 顾中铸, 蔡 杰

(南京师范大学能源与机械工程学院, 江苏 南京 210023)

[摘要] 挥发性有机物(VOCs)可对人体及自然环境造成严重危害,低温等离子体技术适用范围广且能在常温常压下分解 VOCs。对不同类型的低温等离子体反应器进行分类,并关注其对降解效果的影响,结果表明:在配电参数和配气参数不变的情况下,线-筒式电晕放电反应器和电极的直径、线-板式电晕放电反应器的线线间距和线板间距对降解效率影响较大;圆筒式介质阻挡放电反应器在性能上优于平板式介电阻挡放电反应器;等离子体内催化反应器降解 VOCs 的能力优于等离子体后催化反应器,但在副产物控制方面不如等离子体后催化反应器;催化剂的选择在 VOCs 的降解中有重要影响。最后,对等离子体反应器的发展进行了展望。

[关键词] 低温等离子体,挥发性有机物,反应器,降解,催化

[中图分类号] X51 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1672-1292(2024)01-0010-08

Research Progress on Degradation of VOCs by Non-Thermal Plasma Under Different Reactors

Chen Yurun, Xi Jianfei, Li Guang, Lu Yang, Gu Zhongzhu, Cai Jie

(School of Energy and Mechanical Engineering, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China)

Abstract: Volatile organic compounds (VOCs) can do great harm to human body and natural environment. Non-thermal plasma technology has a wide scope of application and can remove VOCs under normal temperature and pressure. Different types of non-thermal plasma reactor are classified in this review and their effect on degradation is also concerning. The results show that while keeping the distribution parameters and gas distribution parameters constant, the diameter of the wire-cylinder corona discharge reactor and electrode, the distance between the wires and wires of the wire plate corona discharge reactor, and the spacing between wire boards has a significant impact on degradation efficiency. In the dielectric barrier discharge reactor, the cylindrical type is superior to the flat type in performance. In-plasma catalysis reactor is superior to post-plasma catalysis reactor in the ability of VOCs removal, but inferior to post plasma catalysis reactor in by-products control. It is very significant to choose suitable catalyst when removing VOCs. The future development is prospected according to the advantages and disadvantages of different plasma reactors in the end of this review.

Key words: non-thermal plasma, VOCs, reactors, degradation, catalysis

随着现代工业的发展,工厂在生产过程中排放出的挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs)也愈来愈多,而其作为臭氧和大气复合污染物的前体物,会同时损害人体健康和自然环境^[1]。VOCs 不仅对人的感官有刺激作用,长期接触还会侵害人的神经系统、呼吸系统及造血系统等,甚至有致癌的风险^[2-3]。如今 VOCs 的控制和处理已越来越引起人们重视,处理技术也更加成熟,但由于 VOCs 种类繁多,排放来源非常广泛,其治理情况依然严峻^[4]。

对 VOCs 的处理途径主要分为 3 类:源头治理、过程控制和末端治理。末端治理是目前的主要处理方式,大致可分为两类。图 1 给出了两类技术具体的分类,并展示了各自的优缺点^[5-6]。吸附技术的优点包括高效、成本较低、易于操作和维护,适用于多种 VOCs 类型;缺点在于过程较为复杂,吸附剂饱和后需要再生,会产生二次污染问题。冷凝技术的优点主要是流程简单、适用于高浓度的 VOCs 处理;缺点在于对设备

收稿日期:2023-09-05.

基金项目:国家自然科学基金项目(51878356)、江苏省高等学校基础科学(自然科学)研究项目(22KJB610018)。

通讯作者:席剑飞,博士,副教授,研究方向:燃烧与污染物控制、低温等离子体应用。E-mail: jianfeixi@njnu.edu.cn.

要求高、成本过高. 吸收技术的优点包括可回收的产品及可控制的操作条件;缺点在于能耗高、吸收范围有限,不适用于低浓度的 VOCs 处理. 生物技术的优点在于设备简单、成本低、降解效率高,不会造成二次污染;缺点包括设备占地面积大、运行时间较长,不适用于需要快速处理的场景. 燃烧技术的主要优点在于简单且效率高;缺点则是成本较高、会产生二次污染. 光催化降解技术的优点在于适用于各种类型的 VOCs,包括芳香族、醇类、脂类等,且操作简单;缺点在于反应时间长,对于光的利用效率较低,形成的副产物易使光催化剂失活. 低温等离子体技术能够较好地处理低浓度 VOCs,同时由于其适用范围广、工艺简单、效率高且能在常温常压下进行操作的特点,近年来受到了研究者的广泛重视,但其也存在能耗较高的缺点.

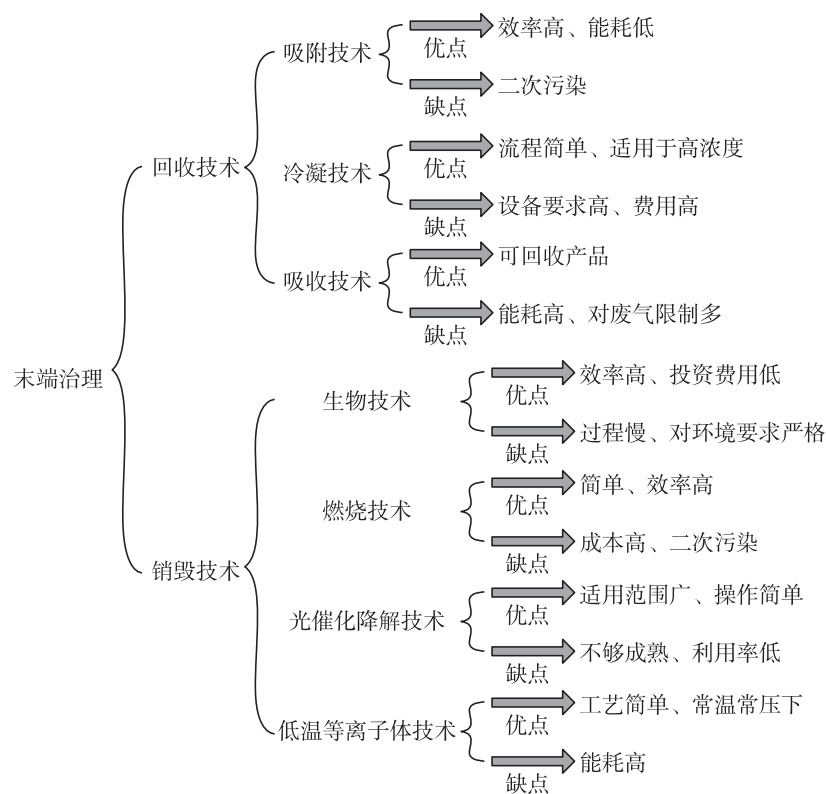


图 1 VOCs 末端治理
Fig. 1 End-of-pipe treatment of VOCs

1 低温等离子体技术

等离子体常被视为固态、液态和气态以外物质存在的第四态,其包含大量不同的粒子,如正负离子、电子、自由基等^[7]. 根据电子温度和离子温度的不同可以将等离子体分为高温等离子体和低温等离子体,当前者远大于后者时,称为低温等离子体. 低温等离子体技术操作简单且适用范围广,是一种很有潜力的 VOCs 处理技术. 在高功率输入下,等离子体能破坏绝大部分 VOCs,但同时会产生部分不需要的副产物,如臭氧、一氧化氮等. 如图 2 所示,在放电过程中向反应器中注入能量形成高能电子,这些形成的高能电子比其他粒子获得更多的能量^[8]. 高能电子与其他粒子产生的物质(如自由基和激发态分子)和气体分子发生碰撞和相互作用(如电子激发、电离和解离)产生各种活性物质,这些活性物质可以相互反应形成新的活性物质,在系统中促进化学反应的进行. 低温等离子体降解 VOCs 的关键过程是生成的活性物质与 VOCs 分子之间的反应. VOCs 可以进一步解离成小分子,随后被氧化为最终产物(如 CO₂ 和 H₂O)和一些副产物. O₃ 在 VOCs 的氧化过程中起到重要作用,既可以直接氧化 VOCs,也可以形成活性氧.

运用低温等离子体处理 VOCs 具有许多优点,例如,低温等离子体能够产生大量活性物种,如电子、离子和自由基,有助于高效降解 VOCs;同时,其适用于不同类型和浓度的 VOCs,具有较强的适应性;此外,该技术的系统尺寸相对较小,且在常温常压下即可运行,对布置场地要求不高. 其缺点主要体现在建立和维

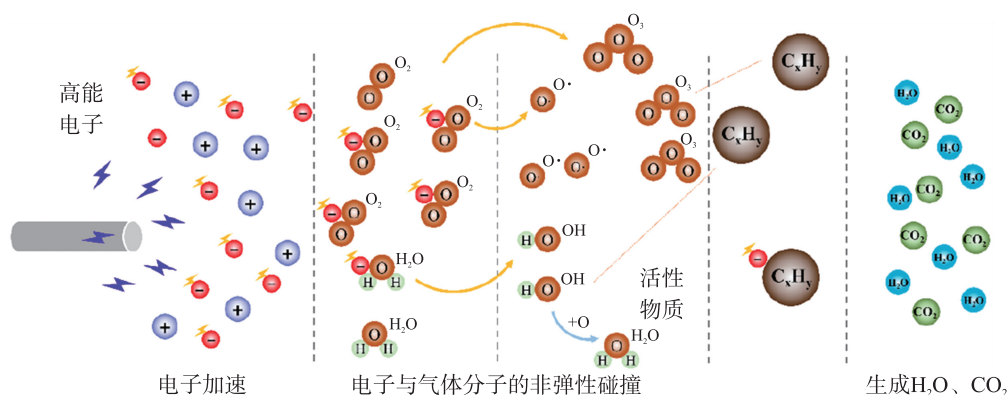


图 2 低温等离子体与 VOCs 的反应机理

Fig. 2 Reaction mechanism of non-thermal plasma and VOCs

护低温等离子体反应器的设备成本相对较高,而操作等离子体系统需要较高的能耗^[9-12].

在采用低温等离子体技术处理 VOCs 时,需要综合考虑其优缺点,以确定是否是最合适的技术选择.目前,国外已经有商业化产品 Plasmacat 成功运用低温等离子体技术处理 VOCs,国内也有许多公司申请了相关的专利,应用领域涵盖废气处理和空气净化^[13].但该技术仍存在一些难题,包括如何将实验室研究成果成功转化为实际应用以及如何制造适合不同场合的反应器等.

2 反应器对降解性能的影响

设计一个与等离子体系统相匹配的反应器是运用该技术的一个重要环节.反应器的设计内容应考虑以下方面:反应器的类型、反应器的材质、放电间距、放电长度、电极形状等.反应器的设计对 VOCs 的降解过程有很大影响,需根据不同的实验条件及工业要求确定最优反应器.

2.1 电晕放电反应器

电晕放电是当曲率半径较小的放电电极保持在高电压时,由于电场极不均匀,电极尖端周围的气体分子被电离产生局部放电的现象.电晕放电反应器是一种用于产生低温等离子体环境的设备,可用于去除空气中的有害气体和颗粒物,改善空气质量,或在工业生产中对废气进行处理,实现污染物的降解和去除.常用的两种电晕放电反应器结构如图 3 所示^[14].一些新兴的技术,例如烟气中有毒化合物(如氮氧化物、硫氧化物等)的等离子体转化、工业过程中碳氢化合物的分解或生物衍生气体燃料中焦油类物质的分解等,都依赖于高效、高通量的电晕放电反应器.

那刚^[15]根据 Harada 等^[16]所提出的反应器比较方法对其自制的线筒式反应器对混合 VOCs 的降解进行优化,得出电极外径与反应器内径越小,降解效率越高的结论,但此结果须与平均功率及维持电晕放电需要的实际情况综合考虑.聂勇等^[17]认为线-板式反应器电晕线间距会对反应器的放电强度产生影响并进行了相关试验,试验表明当电晕线间距与电晕线、极板之间距离之比为 0.8 时,甲苯的去除率达到最大值. Zhao 等^[18]在不同条件下通过实验对线-板式反应器进行优化,得出如下结论:线板之间的距离在未出现火花放电的条件下要尽可能小,而线与线之间的距离应尽可能大.这是由于线线之间的距离增大时,电晕放电面积增大,相邻两个线电极间的干涉变小,每个导线电极都可得到充分利用,使得高能电子数更多.

运用电晕放电去除低浓度 VOCs 最早在 20 世纪 90 年代由 Yamamoto 报道,而今技术水平已较为成熟,其主要优势在于设备基本构造简单,易于实现和维护,但仍存在能量效率低、电极易损耗及电源与反应器难以匹配等缺点,导致工程上难以大规模应用.由于电晕放电的高成本短期内不易解决,目前对该技术的创新点还主要集中在开发新型的反应器上,使电源与反应器更加匹配以提高降解效率.

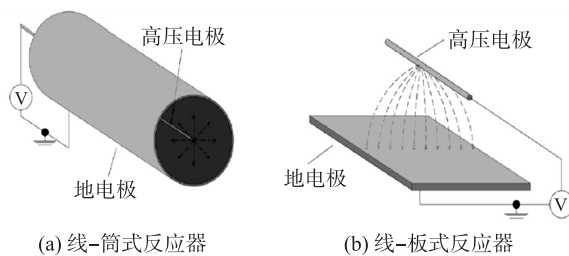


图 3 两种常见的电晕放电反应器

Fig. 3 Two common types of corona discharge reactors

2.2 介质阻挡放电反应器

介质阻挡放电(dielectric barrier discharge, DBD)是由至少一层绝缘介质将两个电极阻挡开的放电形式。介质限制了单个微放电所传输的电荷量,并将其分布在电极上,使得放电稳定。DBD 反应器可用于处理污水处理厂、垃圾填埋场等产生的臭气,也可用作工业上制备臭氧;由于其能够产生强氧化性物质,在一些场景中可用于空气和水的杀菌消毒,以有效控制微生物的繁殖。

采用 DBD 去除 VOCs 时,电压幅值、气隙间距、介质材料及极板面积均会对去除效率产生影响^[19]。随着电压幅值、极板面积变大,去除效率也将提升,而气隙间距大的反应器单位时间内产生的等离子体数量多,但同时增加了发生器的工作电压,所以需要根据实际情况选取合适的气隙间距。介质材料对净化效率的影响主要体现在其介电常数,通常使用材料的介电常数越大,反应器的等效电容越大,输入功率也越大,去除效率越高^[20]。

图 4 展示了最为常见的两种 DBD 反应器。DBD 反应器的几何参数决定了电极在电介质周围的位置,这些参数包括电极间隙、电极厚度、电极宽度及电介质厚度^[21]。赵琼^[22]研究发现,在电压相同的条件下,圆筒反应器在电极附近的电场比平板反应器的要高,也即圆筒反应器产生的电子能量更高;同时通过实验从甲苯降解效率、碳平衡、O₃ 产量等多方面综合比较了两种反应器,发现圆筒反应器在除 O₃ 产量外的所有方面均优于平板反应器,而圆筒反应器 O₃ 产量更高也是由于其更高的电子能量;还发现圆筒反应器在一定条件下,随着电介质厚度增大,所能降解的甲苯量变少,在介质厚度较大时,由于正负极间距较大,场强接近击穿场强,不能产生有效放电;而不同尺寸的电极对降解效率的影响不大。

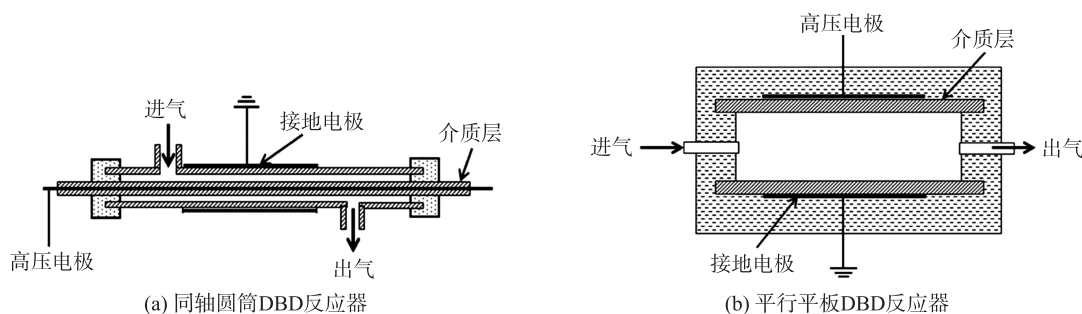


图 4 两种常见的 DBD 反应器

Fig. 4 Two common types of DBD reactors

在 DBD 反应器中,通常是一个电极被电介质覆盖,但也有两个电极均被覆盖的情况。马天鹏^[23]分别使用单、双两种介质阻挡放电反应器对甲苯进行降解,发现在放电电压相同的条件下,双介质的 DBD 反应器平均电子能量、平均场强及降解效率等均高于单介质的 DBD 反应器。Singh^[24]制造了一种多管介质阻挡放电反应器并通过将管的数量从 2 个增加至 8 个,使得反应器体积变为原来的 4 倍,以此来评估反应器体积对甲苯去除效率的影响。结果发现,对于 2 管和 8 管两种配置,去除效率随着能量密度的增加而增加,体积较小的反应器在实现整体高去除效率方面更有效。Niu 等^[25]提出了一种多电极圆筒 DBD 反应器,将单个外电极划分为几个宽度相同、间距相同的电极。在这种反应器中,由于边缘效应增大,电极边缘形成较强电场的电晕放电,而电极中部仍为丝状放电,实验发现多电极反应器的放电电流和能量消耗都有一定程度的降低,其中能耗降低了 29.51%。

DBD 作为一种发现较早的放电形式,对其研究已较为全面,目前对于 DBD 降解 VOCs 的研究大多针对反应器的设计和完善。同轴圆筒反应器比平行平板反应器具有更多的优势,而平行平板反应器的优点在于可以建造更大的反应器,将多个 DBD 反应器并联起来。与电晕放电相比,DBD 放电技术更为成熟、稳定,成本较低,产生活性物质的效率更高,污染物降解更为彻底,同时由于介质的存在将电极与等离子体隔开,避免了产物对电极的腐蚀。但 DBD 反应器设计较为复杂,对电极和介质材料的要求较高,且能量利用效率较低,故大流量废气更适合用电晕放电处理。

3 含有催化剂的等离子体反应器

将低温等离子体与催化剂结合已引起广泛关注且被证明可以减少不必要副产物的形成,提高降解过

程的效率. 等离子体与催化剂的相互作用能同时发挥低温等离子体的优点和催化剂的高选择性, 其作用机制是目前研究的热点^[26-27]. 对于不同的反应器, 催化剂位置的不同对于降解性能的影响很大. 目前含有催化剂的等离子体放电反应器主要分为等离子体内催化(in plasma catalysis, IPC)反应器和等离子体后催化(post plasma catalysis, PPC)反应器.

3.1 等离子体内催化反应器

IPC 反应器在同一个反应器中集成了低温等离子体和催化剂, 低温等离子体和催化剂同时产生作用并相互协作, 是提高能量效率和 CO_2 选择性的有效方式. 图 5 展示了 IPC 系统的结构图^[28]. 通常催化剂由载体和活性物质两部分组成, 以提高 IPC 系统的催化活性. 载体一般为分子筛、氧化物、活性炭等, 而活性物质主要是纯金属或金属氧化物等. 等离子体放电后产生很多活性组分, 进一步增强了催化剂的稳定性和碳氧化物的选择性. Kim 等^[29]证实了金属纳米颗粒加载在分子筛孔隙中会产生微放电, 进一步用装载银金属纳米颗粒的沸石球填充放电空间^[30], 装载银金属的纳米颗粒充当催化剂表面上的浮动电极, 大大增强了等离子体在催化剂表面的传递. Huang 等^[31]研究了 IPC 系统过程中的微放电, 进一步揭示了孔隙中等离子体的特征. Zhang 等^[32]构建了一个二维流体模型, 研究了氦介质阻挡放电时催化剂表面孔隙内的微放电行为. 上述结果表明, 催化剂的孔隙内能够形成等离子体, 这些等离子体作用于催化剂表面, 并影响整个催化过程.

An 等^[33]使用不同的金属成分 (Ag、Au、Pd 和 Pt) 负载在 Al_2O_3 上并加入 DBD 反应器中形成 IPC 系统, 发现 Au 负载在 Al_2O_3 上时降解甲苯的效果最好. 刘鑫^[34]的研究显示, 在常压 DBD 反应器中加入催化剂可以提高传统低温等离子体系统的能量效率. 上述结果表明, 等离子体催化系统能很好地与 DBD 反应器结合, 同时将两者的优势发挥出来. Wang 等^[35]认为吸附-放电等离子体系统作为一种新型系统, 大大提高了催化剂对污染物分子的吸附能力, 延长污染物的停留时间, 增加放电区的污染物浓度, 在提高降解效率的同时显著改善了碳平衡.

IPC 系统是本文所提系统中应用最为广泛的系统, 因其拥有更高的碳选择性且能与不同的放电形式相结合, 降解 VOCs 的效果也最好, 具有一定的潜在优势. IPC 系统可以充分利用等离子体产生的高能粒子与催化剂接触, 加快催化反应速率, 促使催化反应迅速进行, 实现高效降解 VOCs. 催化剂的存在可以提高选择性, 有助于将 VOCs 分解为 CO_2 和水. IPC 系统可应用于多种 VOCs 处理, 因为不同的催化剂可以针对不同的 VOCs 进行定制, 因而具有广泛的适用性. IPC 系统具有较好的可控性, 可通过调整等离子体和催化剂的配比、温度、气压等参数来控制反应的进行, 以达到最优的降解效果. IPC 系统的缺点在于系统复杂的设计和较高的成本, 且产物选择性也较低. 催化剂的选择是使用该系统时最重要的环节, 对应不同的 VOCs, 能够最大增强其降解效率的催化剂也不同.

3.2 等离子体后催化反应器

PPC 系统是在等离子体处理后的气体中引入催化剂来进一步促进化学反应, 以实现气体污染物的高效降解和转化, 图 6 展示了 PPC 系统的结构图^[28]. 许多研究已证明, PPC 系统所获得的效果高于单独低温等离子体和单独催化剂的总和^[36]. 此外, 催化剂表面的 O_3 分解对 PPC 系统中 VOCs 分解性能的提高起着重要作用^[37]. PPC 系统中上游等离子体的主要作用是将 VOCs 预先转化为易于处理的催化氧化过程中间体, 改变气流的气体组成. 而下游催化剂则有 3 个重要作用: (1) 将 O_3 分解为原子氧, 使其吸附在催化剂表面; (2) 进一步氧化 VOCs 和中间体; (3) 消除有害的副产物. 张硕等^[38]发现 PPC 可以在促进甲苯降解的同时有效降低 O_3 的产生, 且不同催化剂对甲苯的去除效果主要取决于催化剂催化分解

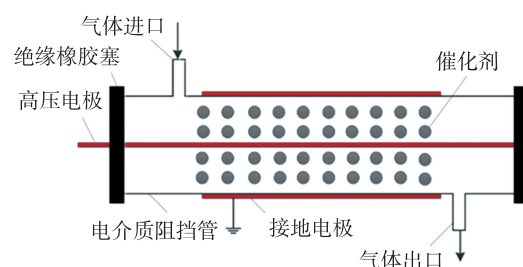


图 5 IPC 系统结构图

Fig. 5 Structural diagram of IPC system

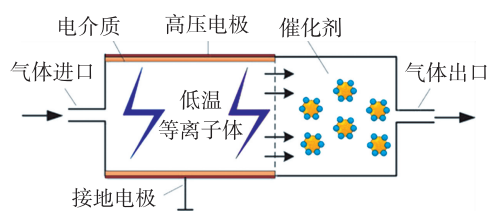


图 6 PPC 系统结构图

Fig. 6 Structural diagram of PPC system

O₃ 的能力^[39]. Chang 等^[40]综述了不同类型含锰催化剂在 PPC 系统中降解 VOCs 的现状,对比不同锰基催化剂在去除 VOCs 和减少 O₃ 产生方面的表现,发现 Ce、Cu、Co、Fe 与锰氧化物相互作用,是促进 VOCs 氧化的有效添加剂,此外 MnO₂ 也是 CO 氧化成 CO₂ 的首选催化剂. 由于 Al₂O₃、TiO₂ 和 HZSM-5 的比表面积更大,因而是锰基催化剂中最常用的增强吸附 VOCs 能力的载体.

PPC 系统的潜在优势在于上游等离子体能够将 VOCs 预转化为易处理的中间体,而下游催化剂则能进一步将这些中间体氧化为无害的产物,实现多级降解. 在 PPC 系统中,催化剂有助于分解 O₃,降低 O₃ 的生成,从而避免了臭氧对环境的不利影响. 此外,PPC 系统对不同类型的 VOCs 有较好的适应性,能够处理多种 VOCs 污染物. 为实现和维护成本的降低,PPC 系统适合选择过渡金属氧化物作为催化剂.

绝大多数研究人员认为,与 PPC 相比,IPC 具有更好的 VOCs 去除效率^[41]. Pan 等^[42]将钙钛矿催化剂分别用于两种系统中,结果表明 IPC 比 PPC 具有更好的降解性能. Jia 等^[43]分别采用红外傅里叶变换光谱和吸附轨道对两种系统下甲苯在 CeO₂ 上的吸附进行分析,发现 IPC 能更有效地去除甲苯. 这是由于在 PPC 中,大部分短寿命的活性物质(如 O·、OH·)在到达催化剂之前就会消失,只留下一部分长寿命的活性物质(如 O₃)参与催化过程,导致 IPC 与 PPC 中间产物的形成和演化不同. Yu 等^[44]则发现在不同电压下,IPC 系统具有更高的甲苯降解率,但 PPC 在减少 O₃ 产量方面优于 IPC,这是由于 PPC 系统中处于下游的催化剂有助于 O₃ 的分解,选择合适的系统取决于实际需求以及 VOCs 的种类和浓度.

催化剂中活性组分有的由贵金属组成,如 Ag、Au、Pd、Pt 等,但其成本过高,不适合大规模应用^[45]. 过渡金属氧化物(如 Ti、Al、Mn、Fe 等)由于其低成本和环保特性引起了人们的关注^[46-48]. 表 1 所示为以部分过渡金属氧化物为催化剂降解不同 VOCs 的性能.

表 1 低温等离子体协同催化剂降解不同 VOCs 的性能对比

Table 1 Performance comparison of NTP synergistic catalyst for degradation of different VOCs

放电形式	VOCs 种类	催化剂	等离子体与催化剂协同方式	能量密度/(J/L)	VOCs 降解效率/%	CO ₂ 选择性/%	文献
DBD	甲苯	Mn ₂ O ₃ /γ-Al ₂ O ₃	IPC	700	93.3	52	[34]
电晕放电	三氯乙烯	MnO ₂	PPC	240	90.5	22	[49]
DBD	氯苯	Co-Mn/TiO ₂	IPC	614.8	96.3	68	[50]
电晕放电	氯苯	MnO ₂ /γ-Al ₂ O ₃	IPC	—	71	63	[51]
DBD	乙醛	MnO ₂ /Al ₂ O ₃	PPC	9.9	91.3	36	[52]
DBD	苯	CeO ₂	IPC	1800	83	42.7	[53]

4 结论

低温等离子体法是一种很有潜力的 VOCs 处理技术. 本文总结了不同等离子体反应器类型,重点描述了与催化剂协同作用的反应器类型,通过对比各种反应器在不同条件下降解 VOCs 的性能,得出以下结论:

(1) 脉冲电晕放电的价格过于昂贵,能效不高,今后的研究应着重于如何降低成本及提高反应器与电源的匹配性.

(2) 等离子体协同催化系统的复杂性源于非均相催化,涵盖了催化剂表面的化学吸附和气相中等离子体诱导的反应物质. 各种技术已被应用于揭示等离子体与催化剂的相互作用原理,包括 X 射线衍射分析(XRD)、X 射线光电子能谱分析(XPS)、透射电子显微镜分析(TEM)、傅里叶变换红外光谱仪/漫反射傅立叶变换红外光谱(FT-IR/DRIFT)以及先进的建模方法等. 然而,这些技术各自存在局限性. 在已发表的文献中,大多数机制讨论基于单一技术. 因此,需综合运用上述技术和方法,以全面深入地了解在低温等离子体条件下 VOCs 的降解催化机理,以有助于理解降解途径、催化剂中毒原因,并减少不良副产物的生成.

(3) 目前的研究主要侧重于等离子体催化体系对甲苯、苯、丙酮等单一 VOCs 的分解. 在实际情况中,排放的废气成分涵盖了各种挥发性有机化合物和其他化合物,导致催化剂更易失活. 因此,应进一步研究等离子体催化系统中多种 VOCs 与其他化合物混合物的降解,为该技术的实际应用提供理论指导.

(4) 为了开发高效的等离子体催化系统,需重视催化剂的设计. 通过调整催化剂的性质,可以实现具

有高活性和稳定性的高效催化剂. 在催化剂设计阶段,应考虑低温等离子体与催化剂的协同作用,以经济环保的方式实现混合系统的高性能.

(5)对于一定的去除效率,所需的能量密度(SIE)会随着初始 VOCs 的浓度增加而增加. 一般情况下,室内空气净化的 SIE 比工业应用低,而氮氧化物的生成和 SIE 成正比,因此在室内空气净化中需要更多关注碳氧化物和 O_3 ,而工业应用中更重视能源效率,故 IPC 和 PPC 分别适用于工业和室内空气应用.

[参考文献](References)

- [1] MU Y B, WILLIAMS P T. Recent advances in the abatement of volatile organic compounds(VOCs) and chlorinated-VOCs by non-thermal plasma technology: A review[J]. *Chemosphere*, 2022, 308: 136481.
- [2] SANTOS C A, PHUONG N H, PARK M J, et al. Decomposition of indoor VOC pollutants using non-thermal plasma with gas recycling[J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2020, 37: 120–129.
- [3] SCHMIDT M, KETTLITZ M, KOLB J F. How activated carbon improves the performance of non-thermal plasma removing methyl ethyl ketone from a gas stream[J]. *Cleaner Engineering and Technology*, 2021, 4: 100234.
- [4] DAHIRU U H, SALEEM F, AL-SUDANI F T, et al. Decomposition of benzene vapour using non-thermal plasmas: The effect of moisture content on eliminating solid residue[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(3): 107767.
- [5] 尚超, 韦献革, 白敏冬, 等. 低温等离子体催化降解烟气中甲苯的研究[J]. *中国环境科学*, 2020, 40(9): 3714–3720.
- [6] SHI X J, LIANG W J, YIN G B, et al. Effect of the factors on the mixture of toluene and chlorobenzene degradation by non-thermal plasma[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(6): 108927.
- [7] 吴文杰. 低温等离子体-催化剂系统协同降解有机污染物的应用和机理研究[D]. 上海: 华东师范大学, 2022.
- [8] 张硕. 低温等离子体协同 Mn 基催化降解涂装废气的研究[D]. 沈阳: 沈阳工业大学, 2019.
- [9] 朱希峰. 介质阻挡放电低温等离子体脱除挥发性有机物的研究[D]. 北京: 华北电力大学, 2021.
- [10] 韩丰磊, 季纯洁, 张子琦, 等. 低温等离子体协同催化技术处理 VOCs 研究综述[J]. *洁净煤技术*, 2022, 28(2): 23–31.
- [11] ZHANG H, MA D Y, QIU R L, et al. Non-thermal plasma technology for organic contaminated soil remediation: A review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 313: 157–170.
- [12] XIAO G, XU W P, WU R B, et al. Non-thermal plasmas for VOCs abatement[J]. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2014, 34(5): 1033–1065.
- [13] 林云琴, 林和健, 王德汉. 低温等离子体技术及其在 VOCs 处理中的应用[J]. *城市环境与城市生态*, 2005, 18(5): 26–29.
- [14] SCHIAVON M, TORRETTA V, CASAZZA A, et al. Non-thermal plasma as an innovative option for the abatement of volatile organic compounds: A review[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2017, 228(10): 388.
- [15] 那刚. 线筒式脉冲电晕放电对混合 VOCs 降解的研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2010.
- [16] HARADA N, MATSUYAMA T, YAMAMOTO H. Decomposition of volatile organic compounds by a novel electrode system integrating ceramic filter and SPCP method[J]. *Journal of Electrostatics*, 2007, 65(1): 43–53.
- [17] 聂勇, 李伟, 施耀, 等. 等离子体反应器的改进及其与脉冲电源间的匹配[J]. *电工电能新技术*, 2004, 23(2): 64–68.
- [18] ZHAO L, LUO Z Y, XUAN J Y, et al. Study of geometry structure on a wire-plate pulsed corona discharge reactor[J]. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 2012, 40(3): 802–810.
- [19] MA Y C, TIAN Y X, ZENG Y X, et al. Plasma synthesis of ammonia in a tangled wire dielectric barrier discharge reactor: Effect of electrode materials[J]. *Journal of the Energy Institute*, 2021, 99: 137–144.
- [20] LI S J, DAND X Q, YU X, et al. The application of dielectric barrier discharge non-thermal plasma in VOCs abatement: A review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 388: 124275.
- [21] YU H, HU W, HE J, et al. Decomposition efficiency and aerosol by products of toluene, ethyl acetate and acetone using dielectric barrier discharge technique[J]. *Chemosphere*, 2019, 237: 124439.
- [22] 赵琼. 低温等离子体降解 VOCs 的 DBD 反应器优化探索和产物分析[D]. 上海: 东华大学, 2017.
- [23] 马天鹏. 低温等离子体高效降解 VOCs 技术的探索研究[D]. 上海: 东华大学, 2019.
- [24] SINGH N. Scale-up of a dielectric-barrier-discharge plasma reactor and toluene removal efficiency[D]. Oklahoma, USA: Oklahoma State University, 2007.
- [25] NIU G H, GUO G M, TANG J, et al. Design and electrical analysis of multi-electrode cylindrical dielectric barrier discharge plasma reactor[J]. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 2019, 47(1): 419–426.
- [26] LIU Z Y, WANG Y F, ZHANG G, et al. Preparation of graphene-based catalysts and combined DBD reactor for VOC degradation[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2022, 29: 51717–51731.
- [27] 石秀娟, 梁文俊, 尹国彬, 等. 低温等离子体协同 Mn 基催化剂降解氯苯研究[J]. *化工学报*, 2022, 73(10): 4472–4483.

- [28] CHANG Z, WANG C, ZHANG G. Progress in degradation of volatile organic compounds based on low-temperature plasma technology[J]. *Plasma Processes and Polymers*, 2020, 17(4): e1900131.
- [29] KIM H H, KIM J H, OGATA A. Microscopic observation of discharge plasma on the surface of zeolites supported metal nanoparticles[J]. *Journals of Physics D Applied Physics: A Europhysics Journal*, 2009, 42(13): 135210.
- [30] KIM H H, OGATA A. Interaction of nonthermal plasma with catalyst for the air pollution control[J]. *International Journal of Plasma Environment Science & Technology*, 2012, 6(1): 43–48.
- [31] HUANG R, LU M J, WANG P T, et al. Enhancement of the non-thermal plasma-catalytic system with different zeolites for toluene removal[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(88): 72113–72120.
- [32] ZHANG Y R, VAN LAER K, NEYTS E C, et al. Can plasma be formed in catalyst pores? A modeling investigation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 185: 56–67.
- [33] AN H T Q, HUU T P, VAN T L, et al. Application of atmospheric non thermal plasma-catalysis hybrid system for air pollution control: Toluene removal[J]. *Catalysis Today*, 2011, 176(1): 474–477.
- [34] 刘鑫. 低温等离子体催化协同降解混合 VOCs(甲苯、丙酮及乙酸乙酯)的研究[D]. 上海: 东华大学, 2022.
- [35] WANG B F, XU X X, XU W C, et al. The mechanism of non-thermal plasma catalysis on volatile organic compounds removal[J]. *Catalysis Surveys from Asia*, 2018, 22(2): 73–94.
- [36] SULTANA S, VANDENBROUCKE A M, MORA M, et al. Post plasma-catalysis for trichloroethylene decomposition over CeO_2 catalyst: Synergistic effect and stability test[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 253: 49–59.
- [37] 胡志军, 王志良. 脉冲电晕低温等离子体协同负载型催化剂降解乙硫醇[J]. *化工环保*, 2023, 43(1): 79–86.
- [38] 张硕, 梁吉艳, 沈欣军, 等. DDBD 协同 MnO_x 催化氧化降解低浓度甲苯[J]. *环境工程*, 2019, 37(10): 148–152.
- [39] LEE J E, OK Y S, TSANG D C W, et al. Recent advances in volatile organic compounds abatement by catalysis and catalytic hybrid processes: A critical review[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 719: 137405.
- [40] CHANG T, MA C L, SHEN Z X, et al. Mn-based catalysts for post non-thermal plasma catalytic abatement of VOCs: A review on experiments, simulations and modeling[J]. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2021, 41(5): 1239–1278.
- [41] QU M M, CHENG Z W, SUN Z R, et al. Non-thermal plasma coupled with catalysis for VOCs abatement: A review[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2021, 153: 139–158.
- [42] PAN K L, CHANG M B. Plasma catalytic oxidation of toluene over double perovskite-type oxide via packed-bed DBD[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26(13): 12948–12962.
- [43] JIA Z X, WANG X J, Thevenet F, et al. Dynamic probing of plasma-catalytic surface processes: Oxidation of toluene on CeO_2 [J]. *Plasma Processes and Polymers*, 2017, 14(6): e1600114.
- [44] YU X, DANG X Q, LI S J, et al. A comparison of in- and post-plasma catalysis for toluene abatement through continuous and sequential processes in dielectric barrier discharge reactors[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 276(6): 124251.
- [45] MUSTAFA M F, ABBAS Y, AJMAL M, et al. Application of non-thermal plasma (NTP) for volatile compounds (VCs) removal at sewage sludge composting facility[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 379: 134504.
- [46] NIE Y N, TANG X J, CAI W J, et al. Non-thermal plasma-enhanced catalytic activation of $\text{Mn-Zr-La/Al}_2\text{O}_3$ catalyst for meta-xylene degradation: Synergetic effects and degradation mechanism[J]. *Chemosphere*, 2022, 303: 135184.
- [47] LI S J, YU X, DANG X Q, et al. Non-thermal plasma coupled with $\text{MO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (M: Fe, Co, Mn, Ce) for chlorobenzene degradation: Analysis of byproducts and the reaction mechanism[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(6): 106562.
- [48] CHANG T, SHEN Z X, HUANG Y, et al. Post-plasma-catalytic removal of toluene using $\text{MnO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$ catalysts and their synergistic mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 348: 15–25.
- [49] VANDENBROUCKE A M, MORA M, JIMENEZ-SANCHIDRIAN C, et al. TCE abatement with a plasma-catalytic combined system using MnO_2 as catalyst[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 156/157: 94–100.
- [50] JIANG L Y, WANG P J, ZHANG Y F, et al. Plasma-catalytic oxidation of chlorobenzene over Co-Mn/TiO_2 catalyst in a dielectric barrier discharge reactor with the segmented electrodes[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(4): 108021.
- [51] 齐蕴博. 低温等离子体协同催化降解氯苯的研究[D]. 沈阳: 沈阳工业大学, 2020.
- [52] LI Y Z, FAN Z Y, SHI J W, et al. Post plasma-catalysis for VOCs degradation over different phase structure MnO_2 catalysts[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 241: 251–258.
- [53] HAMADA S, HOJO H, EINAGA H. Effect of catalyst composition and reactor configuration on benzene oxidation with a nonthermal plasma-catalyst combined reactor[J]. *Catalysis Today*, 2019, 332: 144–152.