

进展评述

应用热等离子体技术处理污染物的研究进展

王小如 陈登云 孙大海 杨原 Frank S C Lee

(厦门大学化学系 教育部分析科学开放研究实验室 361005) (香港浸会大学化学系)

摘要 介绍了应用于处理环境污染物的各种热等离子体技术及其特点, 突出介绍了新兴的电感耦合等离子体技术的发展。评述了近期用于污染物处理的等离子体研究领域的几个重要方向, 并简略介绍了作者实验室的一些实验结果。

关键词 污染物处理 等离子体 电感耦合等离子体

Abstract The destruction of refractory waste materials with different thermal plasma technologies were reviewed. The newly developed inductively coupled plasma (ICP) technology was introduced in detail, including the recent results obtained in the authors' lab.

Key words Waste Management, Plasma Technology, Inductively Coupled Plasma

随着工业生产的快速发展, 环境污染变得日益严重。人工合成的各类化学物质品种正以惊人的速度增长, 其中不少是有害或是有毒的。例如, 曾用作高压变压器油的多氯联苯(PCB), 剧毒农药六六六, DDT 等具有高毒性与高残留性, 能通过地下水和食物链在人体及动物体内富集, 从而导致癌症及基因变异; 用作致冷剂的氟里昂类化合物及用作溶剂等的卤化物是臭氧层空洞的罪魁祸首; 含有生物技术、农药生产、医院等的高毒性高传染性的废物, 则严重危害人体健康。如何处理这些环境污染物的问题已成为国际上共同关心的重要课题。传统的填埋法及化学处理法由于二次污染、迁移效应及低效率已受到严重挑战。新的污染物处理技术已得到发展与应用, 包括热处理技术和生物技术等。其中热处理技术因其应用对象广泛、快速、高效、二次污染小而在污染物处理领域占有了最大的市场。随着各种热处理技术在环境污染物处理上的日益广泛应用和许多难处理或特殊的污染物对处理效率的更高的要求, 常规的热处理技术已逐渐显现出其不足之处。例如安装费用高、粉尘大、热效率不高、体积庞大、不能经常开关等, 尤其是对于多氯联苯类(PCB), 氟里昂类等难消解含卤化合物及生物技术产业、农药、医院等的特殊废弃物处理, 常规的燃料热源技术的处理效率常不能达到国际规定的标准(PCB的消解效率必须大于99.9999%), 并且更高毒性的多氯二苯并二(PCDDs)与多氯二苯并呋喃(PCDFs)的二次污染问题日益引起人们的重视。等离子体技术因其高温高导热特性对污染物有很高的处理效率, 尤其是对难处理污染物及特殊要求污染物, 其先进性与优越性进一步显现出来, 成为环境污染物处理领域中最有发展前途, 最引人关注的一项高科技技术^[1]。

王小如 女, 48岁, 教授、博导。主要从事原子光谱、质谱、联用技术及环境化学等领域的基础及应用研究。

国家自然科学基金优秀中青年人才专项基金及国家教委博士点基金资助项目, 1998-01-14 收稿, 1998-11-10 修回

1 热等离子体技术在环境污染物处理上的应用

等离子体是物质存在的第四种状态,是由电子、离子、原子、分子或自由基等粒子组成的集合体,具有宏观尺度内的电中性与高导电性。等离子体中的离子、电子、激发态原子、分子及自由基都是极活泼的反应性物种,使通常条件下难以进行或速度很慢的反应变得十分快速,尤其有利于难降解污染物的处理。

等离子体可分为两大类,热平衡等离子体(或热等离子体)与非热平衡等离子体(或冷等离子体)。冷等离子体包括辉光放电、低压射频放电、电晕放电等,日常用的荧光灯、半导体工业中所用到的刻蚀技术等都属于此类。冷等离子体的特征是它的能量密度较低,重粒子温度接近室温而电子温度却很高,电子与离子有很高的反应活性。相对的,热等离子体的能量密度很高,重粒子温度与电子温度相近,通常为 10000K 至 20000K 的数量级,各种粒子的反应活性都很高。热等离子体的产生方法包括大气压下电极间的交流(AC)与直流(DC)放电、常压电感耦合等离子体、常压微波放电等。冷等离子体技术在工业生产与日常生活中已得到极为广泛的应用,如霓虹灯、半导体刻蚀、真空镀膜、纺织品表面改性、非晶新材料的生产等。而热等离子体技术的应用更为广泛,磁流体发电,核聚变技术,等离子体切割、焊接,耐热耐磨表面喷涂,特种冶金,新材料合成,颗粒球化,超细粉末生产等都应用了热等离子体技术。随着等离子体技术的日益广泛的应用,其技术也日益成熟,应用的领域也越来越多。近年来等离子体技术在环境污染物处理方面的应用研究引起了人们的极大关注,其中许多技术已经商业化应用,取得了很好的经济效益与环境效益,被认为是环境污染物处理领域中最有广适性、最有发展前途的技术之一。

冷等离子体技术一般应用于气态污染物的处理,最热门的研究领域是各种温室气体的处理,一般还处于实验室研究阶段,相信在不久的将来,其中的一些技术将可实现产业化。

热等离子体技术由于其高温与高热传导效率已在合成、冶金等领域得到广泛应用,炼钢粉尘及其他工业粉尘的处理首先使之走向污染物处理领域。随着对固体污染物处理的要求,多种等离子体处理技术发展起来了,其中最具有代表性的有等离子体电弧炉(Plasma Arc Furnace)^[2]与等离子体离心式反应器(Plasma Centrifugal Furnace)^[3]。针对难处理的液体污染物(如废溶剂、PCB、农药废液等)及气体污染物(如氟里昂类,化学毒气、生物战剂等)的完善处理,新型的等离子体技术得到发展,较有代表性的技术是澳大利亚 CSIRO 公司与 SRL Plasma 公司联合发展的 PLASCONTM 技术^[4];各国的大公司与著名的等离子体研究所纷纷加入发展用于污染物处理的等离子体技术研究行列,许多设备建立起来并进入商业化,较著名的有:法国的电感耦合等离子体流化床反应器(Plasma Fluidized-bed Reactor)^[5],加拿大的电感耦合等离子体污染物处理系统^[6],俄国的三相等离子体处理装置^[7],波兰的联合等离子体 PCB 处理装置^[8],还有已进入商业运行的等离子体技术如瑞士 MGC Plasma 公司的 PLASMARC 和 PLASMOX 系统,INERTAM 系统,EUROPLASMA 系统,INCIDIS 系统等。

2 电感耦合等离子体(ICP)技术用于污染物处理的研究进展

电感耦合等离子体(ICP)以其高温和稳定性而在原子光谱及质谱分析仪器中广泛用作激发光源及离子源。随着 ICP 的功率不断提高(已可达几百千瓦),它在生产领域的应用也日益广泛,如单晶生长,表面喷涂,超细粉的生产,金刚石薄层形成等,应用氧气、空气作为支持气体的技术也已成熟,用 ICP 替代普通直流或交流等离子体作为废物处理热源已成为可能。与其他等离子体源相比,ICP 具有多方面的优越性:1)由于高频电流的趋肤效应,载气能在 ICP 炬焰中心形成一个通道,废

物随载气进入中心通道,在 10000 以上环状高温等离子体作用下迅速热解并在尾焰部分与冷却气混合,如果采用氧气为冷却气,高温氧原子与热解产物迅速反应,可达到很高的废物的破坏效率。采用 ICP 技术,结构更简单,可实现移动式系统设计。同时,采用 O_2 作冷却气及反应气,相当于一个墙热反应器(Wall-Heat Reactor),并减少了耐火材料的消耗;系统没有运动部件,也使操作复杂性大大降低,并容易实现可移动式的处理系统设计。其他等离子炬所存在的耐火材料消耗问题,电极消耗问题,水冷壁的无用功热消耗问题等在 ICP 技术中均可避免。2) 其他等离子炬必须采用惰性气体为工作气体以防烧蚀电极及反应器壁,而高功率 ICP 可在空气或氧气条件下工作,大大节约了运行成本。3) 其他等离子炬为中心热边缘冷的结构,由于高温等离子体的粘滞性,待处理污染物难以进入高温区而常在低温区生成一些稳定副产物,并且当氧气、水及污染物进入等离子体时对放电特性产生很大的影响,使等离子体温度急剧下降,可能产生反应不完全现象;而发生在中心通道的污染物分解行为对主要发生在外围的 ICP 放电影响较小,且这一影响立即在设备参数如阳流、栅流(或反射功率)上体现出来,从而在污染物组成变化时很容易实现自动调节,同时 ICP 中的气体流速比其他热等离子体中的气体流速小得多,污染物在高温区有较长的停留与反应时间,避免了反应不完全现象与二次污染的危害。4) ICP 炬有很长的高温尾焰,可以替代不同设备上应用的其他外部加热式的等离子炬,有很好的适应性。5) 对 ICP 系统的计算机模拟方法以及光谱诊断技术已相当成熟,可以利用小设备的实验结果推测实用化系统的可行性,大大减低了开发研究成本。

近年来,厦门大学与香港浸会大学合作进行这一技术的研究,建立了一套实验室研究用低功率(1~2kW) ICP 工作系统,包括射频功率发生器、阻抗匹配控制系统、炬管室、样品引入系统和气体控制系统。同时,组装了气体切换装置用于 ICP 支持气体由氩气到氧气或空气的切换,并优化最佳的气体配比等条件以保证 ICP 的稳定放电及有毒废物的完全氧化。用氟里昂等结构简单且利于研究的难分解含卤化合物进行初步研究,确定了最佳的进样方式与进样容量。在目前实验室 2kW 小功率 ICP 处理设备的初试条件下,危险废物的处理容量、设备投入、平均处理成本等都与等离子体离心式反应器相近。ICP 系统的装置图以及初步测试结果参见文献[9]。通过改进设备的设计,以及 ICP 气氛等方法,还可进一步加大容量,降低能耗,显示了美好的发展前景。

应用 ICP 技术进行污染物处理的研究已开始受到重视,除了前文提到的两种系统外^[5,6],美国 Plasma Technology 公司发展了 PERCTM 系统用于一系列气体、液体及固体污染物的处理;加拿大 Tekna Plasma Systems 公司也发展了相似的技术;日本钢铁公司发展了一种处理氟里昂废气的高频放电蒸汽等离子体技术;ICP 技术还被应用于等离子体离心式反应器的尾气处理以防二次污染^[10],以及与强磁场联用应用于有机废液处理分离其中的辐射污染物^[11]。由于前述 ICP 技术的种种特性,可望在污染物处理领域发挥重要作用。

3 热等离子体技术在环境污染物处理上的研究重点

3.1 等离子体发生器、系统及经济效益

等离子体发生器的功率、能量利用效率是决定一项等离子体技术成功与否的关键。用于环境污染物处理的等离子体发生器主要有三种类型:(1)转移弧;(2)非转移弧;(3)电感耦合等离子体。在转移弧等离子系统中,待处理污染物作为电弧的一个电极,因此必须是可导电物质或在熔融状态下是可导电的,例如工业粉尘固体污染物等;转移弧等离子体的能量利用效率较高,但因处理对象的限制,在难处理环境污染物消解领域应用较少。非转移弧等离子体炬是目前发展得较成熟的一项技术,等离子体在炬体内的电极间发生,由氩气等工作气体吹出形成一火炬,作用于待处理污染物,污染物也可由一导管吹入等离子体中心受热,该技术适用于固体、液体及气体污染物的处理。前文提

到的各种商业化等离子体体系多属于这种类型, 该类型等离子体的能量利用效率约为 50%。电感耦合等离子体炬具有特殊的环状加热结构, 应用这一特性进行污染物处理还是十分新兴的研究课题, 它的无电极消耗, 可应用氧气等优点使之具有很好的发展前景。在结构上它可以取代非转移弧等离子体, 对污染物的处理可采用外加热式^[5]与注入式^[6,9]。自激式电感耦合等离子体发生器的功率利用效率约为 40%, 但他激式电感耦合等离子体发生器的理论能量利用效率可达 90% 以上, 是将来污染物等离子体处理技术发展的重要方向。

3.2 尾气分析、处理效率与二次污染的防止

尾气分析是发展等离子体污染物处理技术的一个常规步骤, 气相色谱-热导检测器(GC-TCD), 气相色谱-电子捕获检测器(GC-ECD)与气相色谱-质谱(GC-MS)技术是常用的检测手段。GC-TCD 用于等离子体尾气中大量组分的分析, 如 O_2 、 CO 及 CO_2 等, 用于表征处理体系的物质平衡。离子色谱技术常被应用于 Cl、F 等的元素平衡表征^[5,9]。由于等离子体技术对难消解含卤化合物有很高的处理效率, 在尾气中含卤化合物的残留量极低, 而 ECD 检测器对含卤(特别是含 Cl、Br)化合物有极高的灵敏度, 因而 GC-ECD 技术常用于等离子体技术对含卤化合物如氟里昂及 PCB 等的消解效率的测定^[4,9]。含卤化合物在等离子体体系中以自由基反应为主, 可能的副反应十分复杂, 产物结构很多, GC-ECD 对这些产物难以定性, 并对 CF_4 等多氟化合物的灵敏度也不足; GC-MS 技术则成为污染物处理研究中残留物质定性、反应机理探讨及二次污染分析的必备手段。Coulibaly 等人^[5]用 Al_2O_3 柱 GC-MS 的 EI、SIM 等方式测定 ICP-CaO 流化床技术处理氟里昂过程中产生的剧毒气体 COF_2 、 $COCl_2$ 、 $COClF$ 等, 并研究了纯氩等离子体、氩氢等离子体对 CF_2Cl_2 及 CF_4 的消解效率, 证明氩氢等离子体对氟里昂类化合物的消解效率比纯氩等离子体强, 对 CF_2Cl_2 为 90%, 对 CF_4 为 82%。Murphy 等人^[4]用 PLASCON(非转移弧)注入内热方式处理 CF_2Cl_2 , 在有 O_2 存在条件下证明处理效率约为 98%, 但 CF_3Cl 等副产物残留是该技术有待解决的重要问题之一; Cedzynska 等人^[8]用 GC-ECD 方法测定了不同溶剂对受污染土壤中 PCB 的提取效率, 并用三相等离子体与旋转等离子体联用技术对受污染土壤及提取液进行消解, 证明其消解效率大于 99.99%。Brozek 等人^[12]用快速傅立叶变换红外光谱(FT-IR)技术测定水稳弧等离子体处理 CH_2Cl_2 的尾气, 证明消解效率为 99.9995%。本实验组^[9]用 ICP 注入内热方式处理 CF_2Cl_2 , 在 ICP 冷却气中加入 O_2 , 在载气中加入 CF_2Cl_2 , 尾气用 GC-ECD 分析, 证明该技术对 CF_2Cl_2 的破坏效率大于 99.9999%, 进一步分析发现可能存在 CF_4 、 CCl_4 等极痕量副产物(低于 GC-MS 检测限), 计划通过液氮冷阱富集或活性炭富集进行定性定量测定。本实验组也应用离子色谱技术及离子选择性电极技术测定尾气的 NaOH 吸收液中的 F、Cl 元素, 证明 CF_2Cl_2 经过 ICP 后主要以无机形态存在。文献^[6]在大功率 ICP 应用于氟里昂类的处理的研究工作进一步证明了 ICP 体系的有效性, 它对 CFC 的消解效率大于 99.999%。

3.3 等离子体处理模拟技术

模拟技术的发展对等离子体系统从理论到实验阶段再到实用阶段的转化具有十分重要的意义。应用等离子体模拟技术, 可以对系统的处理效率, 能量分配, 可能的副产物进行评估, 并可从实验室的小系统推广到应用型大系统的可行性进行评价。基于热平衡体系 Gibbs 自由能最小原理, Coulibaly 等人^[5]计算了 CF_2Cl_2 与 O_2 均匀混合体系在不同等离子体温度下的平衡组成, 发现在 5000K 高温条件下, 体系主要成分为各元素的单原子及 CO, 但仍有痕量的 C_2 、 CF_2 、CF 等自由基。该模拟结果解释了体系消解效率不足及副产物的形成原因。该作者还模拟了在 2000K 温度条件下, CF_2Cl_2 、O 与 H 的混合体系的反应速率, 证明反应可在 1 毫秒内达到平衡^[5]。Rutberg 等人^[7]在三相等离子体体系用于废溶剂、废药品的处理的可行性研究中, 计算了含 C、H、F、O、N 和 Cl 体系

的高温平衡组成,证明了方法的可行性。Brozek 等人^[12]计算了 CH_2Cl_2 与 H_2O , 及 CH_2Cl_2 、 H_2O 与 O_2 均匀混合体系的高温平衡组成。McAllister^[13]模拟了高温条件下氯苯、二氯苯及 CF_2Cl_2 分别与 O_2 、水蒸气反应的速率,并进一步将该结果应用于 PLASCON 的模拟系统^[4],得出了等离子体系统中各成分的空间分布、温度分布及流场分布。虽然该体系未考虑污染物加入后温度变化的影响,但模拟的结果与实验结果仍十分接近。本实验组^[4]采用最小 Gibbs 自由能原理计算氟里昂在高温下的化学反应,得到 CF_2Cl_2 、 CFCl_3 、 CF_3Cl 、 CCl_4 、 CF_4 和 F_2 、 Cl_2 、 F 、 Cl 和 C 等十个物种在给定温度下的平衡浓度,而后计算结果应用先进的完全流场二维向量势 ICP 模型,采用氟里昂所含 C、F、Cl 元素的质量分数 k_j 为扩散变量,代入以下物种扩散方程进行计算:

$$\rho \left[u \frac{\partial k_i}{\partial z} + v \frac{\partial k_i}{\partial r} \right] = \frac{1}{r} \left[\frac{\partial}{\partial z} \left(r \rho D \frac{\partial k_i}{\partial z} \right) + \frac{\partial}{\partial r} \left(r \rho D \frac{\partial k_i}{\partial r} \right) \right]$$

式中 ρ 为密度, u 、 v 为轴向(z)和径向(r)流速, D 为平均扩散系数(假定所有物料均以相同的速度扩散)。同时考虑焓、密度、粘度、热容和扩散效率以及其他非热平衡因素,对 ICP 注入内热式体系中各组成的空间分布、温度场分布、电子密度分布、流场分布等进行了计算,结果证明氟里昂可以在电感耦合等离子体中被有效地消解,尾气中有害气体 CF_2Cl_2 和 CF_3Cl 已全部分解,尾气中主要消解成分为 C、F 和 Cl 单质及分子气体,与尾气分析实验结果及 ICP 诊断测定结果吻合。

3.4 等离子体中污染物的物理化学行为研究及诊断技术

目前对等离子体污染物处理体系的诊断研究开展得较少。Coulibaly 等人^[5]应用发射光谱技术扫描了从 230nm 至 800nm 波段中 C_2 、 CN 等谱带,并证明了 ICP 流化床体系的热平衡。Badie 等^[16]应用质谱技术对 CF_4 及芳烃等解离机理进行了测定,并应用发射光谱技术进行诊断研究,测定了 C、F、O、Ar 等的谱线及 CN 、 C_2 等的谱带,同时用 $\text{H}\beta$ 线测定了电子密度,与 Ar 线 F 线强度比及质谱测定结果相比较,并讨论了非热平衡因素。Murphy 等^[4]应用激光散射技术测定等离子体温度的空间分布,并与模拟结果进行了比较。作者^[15]应用光谱技术对 ICP 处理氟里昂体系进行了诊断研究,测定了 Cl、C、O、Ar 和 H 等的谱线及 CN 、 C_2 、OH、CH 和 CF 等的谱带在不同处理条件下的变化,分别用 $\text{H}\alpha$ 、 $\text{H}\beta$ 线观测了电子密度随氟里昂加入量的变化规律及其空间分布,通过 Boltzmann 斜率法用一系列 Ar 原子线测定了激发温度的变化规律及空间分布,为 ICP 技术应用于环境污染处理系统的现场监控技术提供了有益的依据。从我们测定的激发温度与电子密度结果可以看出:在有 CF_2Cl_2 存在下,ICP 有较强的热箍缩效应。在 ICP 的能量输入区,即耦合线圈范围内,ICP 消耗较多能量于 CF_2Cl_2 的热解,但此处的激发温度与电子密度却有上升趋势,而在离开能量输入区,ICP 激发温度与电子密度明显降低。可见在 CF_2Cl_2 进入后,ICP 的能量出现了重新分配,加大了能量输入区的能量密度,ICP 的能量越来越集中于负载线圈中间,提高了热解效率。在能量输入区域范围内,ICP 的高温高电子密度性质对难消解废物的处理是十分有利的,因为对热分解反应来说,反应速度与反应温度成对数关系。相应地,尾焰部分能量减少,这可从激发温度与电子密度均随 CF_2Cl_2 流量上升而降低看出。在此处难消解废物已充分解离,解离后的原子或分子碎片与外层气体的二元反应成为决定消解效率的另一关键步骤,决定二元反应速率的最重要因素是反应物浓度,高温等离子体气体有较大的黏度和压力,不利于外层低温气体向内扩散,尾焰的适当降温反而有利于提高外层低温气体向内扩散的效率。

4 结语

难处理危险污染物的安全处理问题日益引起各国政府及企业的重视,纷纷投入巨资发展危险废弃物处理技术。该领域已成为环境科学的一个研究热点,并成为新兴环保产业的一个重要方向。

我国的污染物处理技术还比较落后,因而大力发展先进的热处理技术已成为环境工作者日益紧迫的任务。甚至在制造业处于低谷时,环保技术产业仍一枝独秀。由于各国环境保护法的严格限制,危险废物的来源企业不得不发展和应用更先进的处理技术。大量的废溶剂、农药废液、含 PCB 废物、医院及生物技术污染物的严格处理都为热等离子体处理技术提供了广阔的市场。ICP 处理技术以其高科技、高效率的处理功能,在未来环保中将有很好的发展前景。

参 考 文 献

- [1] Wang X R, Chen D Y, Lee F S C. Thermal technologies for hazardous waste treatment. Science Foundation in China, 1996, 4: 40~45.
- [2] Ondrey G, Fouhy K. Plasma arcs sputter-new waste treatment. Chemical Engineering, 1991, 98(12): 32~35.
- [3] U. S. Department of Energy. Environmental Assment for Retech Inc. s Plasma Centrifugal Furnace Evaluation. 1991: 1~19.
- [4] Murphy A B, McAllister T. Combined fluid dynamic and chemical kinetic modeling of plasma waste destruction. Proceedings of 13th International Symposium on Plasma Chemistry, Beijing: Peking University Press, 1997: 1754~1759.
- [5] Coulibaly K, Genet F et al. Control of phosgen species formation during the destruction of a halocarbon waste in a plasma spouted-bed reactor. Proceedings of 13th International Symposium on Plasma Chemistry, Beijing: Peking University Press, 1997: 1721~1726.
- [6] Boulos M I. New Frontiers in Thermal Plasma Processing. Pure&Appl. Chem., 1996, 68(5): 1007~1010.
- [7] Ruberg F G, Safronov A A et al. Power plasma generators of alternating current and their using in plasma chemical technologies of toxic waster treatment. Proceedings of 13th International Symposium on Plasma Chemistry, Beijing: Peking University Press, 1997: 1727~1733.
- [8] Cedzynska K, Kolacinski Z. Destruction of PCB in soil polluted by mineral oil. Proceedings of 13th International Symposium on Plasma Chemistry, Beijing: Peking University Press, 1997: 1774~1779.
- [9] Chen D Y, Wang X R, Lee F S C. Development of inductively coupled plasma technology for waste destruction. Chemical Research in Chinese Universities, 1997, 13(2): 133~137.
- [10] Anderson A A, Goerz D A, Richardson R A. Plasma afterburner for treatment of effluents from solid-waste processing. USA: Defense Science Engineering Division & Electronics Engineering. 1994: 1~5.
- [11] Wong A Y, Kuthi A. Plasma technology for separation and treatment of hazardous and mixed wastes. Los Angeles: Institute of Plasma and Fusion Research, University of California. 1991: 1~10.
- [12] Brozek V, Hrabovsky M, Kopecky V. Study of thermal plasma decomposition of polyhalogenide hydrocarbons. Proceedings of 13th International Symposium on Plasma Chemistry, Beijing: Peking University Press, 1997: 1735~1739.
- [13] McAllister T. The relative efficiencies of oxidants used in plasma processing. Proceedings of 13th International Symposium on Plasma Chemistry, Beijing: Peking University Press. 1997: 1780~1783.
- [14] Yang P Y, Wang X R et al. Computer simulation of Freon12 destruction by inductively coupled plasma. Proceedings of 13th International Symposium on Plasma Chemistry, Beijing: Peking University Press, 1997: 1760~1763.
- [15] Chen D Y, Wang X R et al. The measurement of Ar() excitation temperatures and electron number densities in an inductively coupled plasma (ICP) with and without the presence of Freon 12-The development of ICP technology for hazardous waste management. 13th International Symposium on Plasma Chemistry-Symposium Proceedings. Beijing: Peking University Press, 1997: 606~611.
- [16] Badie Z M, Flamant G, Granier B. Decomposition of the CF₄ molecule in an argon plasma jet. Proceedings of 13th International Symposium on Plasma Chemistry, Beijing: Peking University Press, 1997: 1748~1753.