

Y2270036

**Study on volatile organic compounds treatment using
biotrickling filter enhanced with dielectric barrier discharge**



Author's signature: _____

Supervisor's signature: _____

External Reviewers: _____

Examining Committee Chairperson:

Examining Committee Members:

Date of oral defence: _____

浙江大学研究生学位论文独创性声明

本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得 浙江大学 或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示谢意。

学位论文作者签名：吴艳

签字日期：2013 年 3 月 9 日

学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解 浙江大学 有权保留并向国家有关部门或机构送交本论文的复印件和磁盘，允许论文被查阅和借阅。本人授权 浙江大学 可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索和传播，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。

(保密的学位论文在解密后适用本授权书)

学位论文作者签名：吴艳

导师签名：俞一中

签字日期：2013 年 3 月 9 日

签字日期：2013 年 3 月 9 日

学位论文作者毕业后去向：

工作单位：

电话：

通讯地址：

邮编：

致 谢

本论文是在导师金一中副教授的悉心指导和关心下完成的。在攻读硕士的两年半期间里，金老师在学习、生活和工作中都给予我无微不至的指导、帮助和鼓励，并给予了大量的实践锻炼机会，让我学会了更多的做人、做事、做学问的道理，对我今后的学习、生活和工作必将产生影响，在此，向我的导师金一中副教授表示最诚挚的感谢！

在本论文的工作中，李伟教授对我的研究工作给予关注和指导，提供了大量宝贵建议，对实验遇到的各种困难给予了无私的帮助和解答，在此深表谢意！

感谢张浩哲师兄和赵青宁师兄在论文的选题和实验的方法上给予的建议，他们的建议开拓了我的实验思路，对本论文的完成起到了极大的推动作用。感谢我的同窗王向前同学在实验前期提供的大量帮助，在他的帮助下，使我的实验得以顺利进行。感谢冯卫强师兄在等离子体功率测量部分给予的帮助和指导。

我要特别感谢袁朕辉、刘芝林两位师弟在实验准备过程和实验开展阶段中给予的诸多协助，使我得以顺利的完成实验。感谢我的好朋友张静、杨亚楠以及肖艳等在生活和学业上给予我的帮助和友谊。

最后，我要感谢我的父母和家人，他们一直在默默地鼓励和支持我，使我顺利完成学业。我取得的任何成绩都离不开他们的无私支持与鼓励，我会以行动去回报他们。

再次向所有关心和帮助过我的老师、同学、朋友及亲人表示最衷心的感谢！祝我的母校浙江大学繁荣昌盛！

吴 艳
2013.1.18

摘要

本文采用自制介质阻挡放电等离子体反应器处理二氯甲烷和对二甲苯模拟废气,研究等离子体技术对有机废气的降解效果,研究表明等离子体技术在输入足够的能量时对二氯甲烷和对二甲苯均有较好的降解效果,对二甲苯较二氯甲烷的效果更好;此外,实验考察了放电电压、初始浓度、气体停留时间等工艺参数对等离子体反应器去除污染物的效果的影响,并以对二甲苯为研究对象,得到了等离子体反应器的最优反应参数:峰值电压为32.5kV,气体停留时间为10s,电极直径为2mm。

此外,本文对等离子体反应器的经济指标能量密度和能量效率进行了研究,研究发现,能量效率随输入电压增大而增大,进气浓度大,能量效率越高。等离子体降解对二甲苯的主要产物为 CO_2 和 H_2O ,还有副产物 O_3 以及丙酮、乙酸等可溶性物质。同时,在降解对二甲苯废气时,反应器出口浓度与能量密度之间存在指数关系。

最后,本文还在现有研究的基础上,考察了生物滴滤塔稳定运行时对有机废气的处理效果,并以等离子体和生物滴滤塔联合处理对二甲苯模拟废气,实验结果表明,联合工艺处理对二甲苯的去除率较单独生物滴滤塔有10~30%不同程度的提高,同时有利于降解等离子体反应产生的副产物,避免了二次污染。

关键词: 二氯甲烷, 对二甲苯, 等离子体, 生物滴滤塔

Abstract

In this paper, simulated dichloromethane and p-xylene gas was absorbed and treated by selfmade Dielectric Barrier Discharge (DBD) reactor. Results showed that the non-thermal plasma performs very well in removing both VOCs, and the main products were CO₂ and H₂O. Further study was focused at the impacts of the voltage, initial concentration, and the residence time on the removal efficiency of VOCs. With a peak voltage of 32.5kV, a residence time of 10s and a initial concentration of 500 mg/m³, the DBD reactor with a diameter of 2mm electrode was to be thought the the most fitting system in removing p-xylene from the simulated gas.

We also paid attention to the economic indicator of the energy density(ED) and energy yield(EY) in degradation reaction. According to the analysis, we found the EY increased with the increasing power and initial concentration, and the removal efficiency is exponential based on ED.

The final experiment was study the biodegradability of p-xylene with Bio-trickling filtration(BTF) which was already in a Stable operation. Based on the research of both DBD and BTF, we Combined process DBD and BTF to deal with the simulated p-xylene, and we could draw a conclusion that Combined process not only could improve the removal efficiency ,but also benefit to remove the by-products that was made by DBD reactor, consequently avoided secondary pollution problem.

Key word: Dichloromethane, p-Xylene, Non-thermal plasma, Bio-trickling filtration

致 谢.....	5
摘 要.....	I
Abstract.....	II
1 绪论	1
2 文献综述	3
2.1 有机废气治理技术研究进展.....	3
2.1.1 有机废气治理传统技术.....	3
2.1.2 有机废气治理新技术.....	3
2.2 等离子体技术处理有机废气.....	4
2.2.1 等离子体的基本概念.....	4
2.2.2 等离子体技术降解有机废气机理.....	6
2.2.3 低温等离子体的产生方法及处理 VOCs 研究进展.....	7
2.2.4 低温等离子体技术与其他技术的协同处理.....	10
2.3 生物净化技术处理有机废气.....	12
2.3.1 生物净化技术概述.....	12
2.3.2 生物净化工艺.....	12
2.3.3 生物法处理有机废气研究现状.....	15
3 实验装置及实验方法	17
3.1 实验试剂与仪器.....	17
3.1.1 实验试剂.....	17
3.1.2 实验仪器.....	18
3.2 等离子体实验装置.....	18
3.2.1 实验装置及流程.....	18
3.2.2 DBD 反应器结构.....	19
3.3 生物滴滤实验装置.....	20
3.3.1 实验装置及流程.....	20
3.3.2 生物滴滤塔结构.....	21
3.4 实验方法.....	22
3.4.1 有机物浓度分析方法.....	22
3.4.2 放电电压及功率的测量方法.....	23
3.4.3 能量密度与能量效率的计算方法.....	24
4 介质阻挡放电降解二氯甲烷实验研究	25
4.1 影响因素研究.....	25
4.1.1 峰值电压对去除率的影响.....	25
4.1.2 停留时间对去除率的影响.....	26
4.1.3 初始浓度对去除率的影响.....	27
4.2 二氯甲烷降解过程能量效率.....	27
4.3 降解产物分析.....	28
4.4 本章小结.....	30
5 介质阻挡放电降解对二甲苯实验研究	31
5.1 工艺参数的优化.....	31
5.1.1 峰值电压.....	31
5.1.2 停留时间.....	32
5.1.3 反应电极的优化.....	33

5.2 能量密度和能量效率分析.....	34
5.3 降解产物分析.....	36
5.4 反应器连续运行实验.....	38
5.5 本章小结.....	39
6 等离子体增强生物滴滤塔降解有机废气实验研究.....	41
6.1 实验装置及控制条件.....	41
6.1.1 联用实验装置及流程.....	41
6.1.2 生物滴滤塔运行条件.....	42
6.2 生物滴滤塔稳定运行情况.....	43
6.2.1 稳定运行时一天内对二甲苯降解效率的变化.....	43
6.2.2 稳定运行时对二甲苯去除率.....	44
6.3 联合法处理对二甲苯的实验结果.....	45
6.3.1 等离子体增强生物滴滤塔去除率.....	46
6.3.2 等离子体增强对二甲苯可降解性.....	47
6.4 本章小结.....	48
7 结论与展望.....	50
7.1 结论.....	50
7.2 创新点.....	51
7.3 展望.....	52
参考文献.....	54

1 绪论

随着人类经济活动和生产的迅速发展,人们在大量消耗能源的同时也将大量的废气和烟尘等物质排入大气,特别是汽油、油漆、各种有机溶剂及其它化学品的大量使用造成了挥发性有机物(VOCs)的排放迅速增加,从而使VOCs成为除CO、SO_x、NO_x之外的另一重要的气态污染物,其中工业生产部门成为VOCs污染的最主要行业之一。

随着工业的发展,有机化工产品广泛应用于石油化工、医药化工、印染、合成材料等制造加工行业,在生产过程中这些有机化工产品以气态方式挥发形成大量的工艺废气,从而加剧了气体有机污染物的排放。这些有机废气主要包括烃类(丁烷、二氯甲烷)、苯系物(苯、甲苯、二甲苯)、醇类(乙醇、甲醇)、醛酮类(甲醛、丙酮、环己酮)等。这些污染物往往具有成分复杂、种类繁多、毒性大、易转化、难降解易积累、易生物富集、能长期存留在环境中等特点,甚至是致癌致畸致突变的“三致”物质或是干扰人体内分泌物质,严重影响环境质量,影响人类健康,因此削减VOCs排放量成为各国环境保护工作的一项重要内容。

我国十分重视有机废气的治理工作,并于1997年颁布实施了《大气污染物综合排放标准》,不断完善有机废气污染防治的相关法律法规及排放标准。要有效的控制有机废气排放,一方面要大力推行清洁生产,发展循环经济,从源头上控制污染。另一方面,要紧密结合各行业工业生产的实际,不断开发经济、高效的治理新技术,及时淘汰落后的治理工艺。

由于废气中VOCs污染物往往浓度低、气量大、污染面广,热力焚烧、催化燃烧、冷凝、吸收和吸附等传统的处理技术或多或少会存在着经济、技术的局限性。近年来,等离子体技术用于处理各类污染物成为国内外研究的热门之一。它在处理难降有机废气方面具有处理量大、适用面广、化学反应迅速、易于操作等优点而被广泛应用。然而目前该技术也存在一些问题:(1)处理效率有待提高;(2)高能电子反应活跃,但缺乏选择性,容易产生不完全氧化产物或聚合物;(3)在氧等离子体存在的条件下产生较多的臭氧,能耗较高;因此,研究者开始尝试将等离子体技术与其他技术联用,进一步提高净化效率,解决二次污染等问题。

近年来,生物净化技术用于处理有机废气越来越受到重视。生物净化技术是指在滤料介质上培养的微生物,利用废气中的有机成分作为碳源和能源,将有机

物分解为 CO_2 和 H_2O ，适合处理低浓度、生物可降解性好的气态污染物。目前，国外许多国家如德国、荷兰、美国和日本等国应用该技术处理有机废气均取得了成功。

在我国，有机废气污染较为严重，有关等离子体与生物法联用降解有机废气的研究并不多。所以积极开展这方面的研究是很有意义的，能更好的推动环境污染综合治理技术的发展。

本文主要针对以下三个方面进行研究：一是采用介质阻挡放电产生等离子体处理模拟有机废气，考察峰值电压、停留时间及初始废气浓度对去除率的影响，并且寻找最优工艺参数；二是分析等离子体降解有机废气的产物及实验采用的反应器的经济性能指标能量密度和能量效率，同时对反应器的电极形式、电极直径进行了优化，选择最佳电极进行实验；三是初步考察有机废气采用等离子体与生物净化法处理有机废气的联合作用。

2 文献综述

2.1 有机废气治理技术研究进展

2.1.1 有机废气治理传统技术

工业有机废气污染治理技术的发展历经多年,逐渐形成了一些相对成熟的治理技术。目前常用的几种方法有:冷凝法、吸收法、吸附法、焚烧法及催化燃烧法等,具体见表2.1。

表2.1 常用的有机废气治理工艺比较

常用工艺	适用范围	优点	缺点
冷凝法	适用各种高浓度有机废气	处理效果好,回收效益高	不适用于风量较大场合,且需配置冷冻机组,投资和运行费用均较高
水洗吸收	水溶性有机废气如有机酸、胺类、醇类等	投资小、运行费用低、操作简单、安全性高	不能适用于苯类、卤代烃等水溶性较差的有机废气,处理效率低
有机溶剂吸收	适用于水溶性较差有机废气处理如三苯类、卤代烃等	处理效率高于水吸收	操作复杂,吸收剂饱和后要进行蒸馏操作,费用较高
吸附	适用各种有机废气	处理效率较高	投资大,操作复杂,有安全风险
直接焚烧	适用各种有机废气	处理效率高,投资较低	不适用于大风量低浓度有机废气,有安全风险,且可能产生二恶英等
催化燃烧	适用各种有机废气	处理效率高	不适用于精细化工废气排放不稳定的情况,催化剂易中毒,有安全风险,且可能产生二恶英等

上表列出的各种传统处理工艺只有在一定地使用范围内才能发挥作用,且各有其优缺点,对于低浓度且水溶性较差的有机废气而言,上述工艺的处理效果均不理想。

2.1.2 有机废气治理新技术

(1) 等离子体技术

等离子体化学是由高能物理、放电物理、放电化学、反应工程学、高压脉冲技术等领域发展形成的一门交叉学科^{[1]6}。等离子体技术由于其具有多重优点,已成为用来处理VOCs的最前沿研究课题之一。

等离子体是由电子、离子、自由基和中性粒子组成,被称作除固态、液态和气态之外的第4种物质存在形态。等离子体具有导电性,且在一定空间范围内正负电荷相等,因而整体保持电中性。等离子体具有非常高的电子温度和能量密度,含有不同于其他方法产生的离子、电子、激发态的原子、分子及自由基等活性成分,因此在等离子体中能发生在常规化学反应中不能或难以实现的物理变化和化学反应,从而在去除有毒、有害、难降解环境污染物的领域发挥重要作用。等离子体技术处理有机废气的详细介绍见本文2.2节。

(2) 生物法

近年来,生物净化技术用于处理有机废气越来越受到重视。生物净化技术是指在滤料介质上培养的微生物,利用废气中的有机成分作为碳源和能源,将有机物分解为 CO_2 和 H_2O ,适合处理低浓度、生物可降解性好的气态污染物。

目前开发应用的生物法处理挥发性有机废气的工艺分为三种:生物洗涤法,生物过滤法和生物滴滤法,其中生物过滤法在国外的应用和发展已趋成熟。根据微生物与废气的接触特点可知,微生物对水溶性好的有机污染物如醇类、酯类的净化效果最佳,而对水溶性较差的苯系有机物,微生物需经驯化一段时间后也有明显的去除效果。生物法的应用也有一定的限制,对于有生物毒性的有机废气如卤代烃类,微生物会受到毒害作用导致微生物代谢衰弱或死亡。

总体而言,生物法与常用的有机废气处理工艺相比具有不可比拟的优越性。首先,生物法可在常温下操作,减少了运行费用;其次生物法的效果好,微生物对有机污染物的代谢速率快;最后,生物法在安装和运行情况下安全性高,处理后的废气无二次污染。生物法处理有机废气的详细介绍见本文2.3节。

2.2 等离子体技术处理有机废气

2.2.1 等离子体的基本概念

等离子体是由电子、离子、自由基和中性粒子组成,被称为除固态、液态和

气态之外的第4种物质存在形态，如图2.1。等离子体具有导电性，且在一定空间范围内正负电荷相等，因而整体保持电中性。与其他三种物质形态相比，等离子体具有一些独特的物理、化学性质：1)它是一种导电流体，具有类似金属的导电性能；2)化学性质活泼，容易发生化学反应；3)具有发光特性，可以用作光源。正式由于具有以上特性，等离子体被广泛应用于诸多专业领域，而且变得越来越重要。

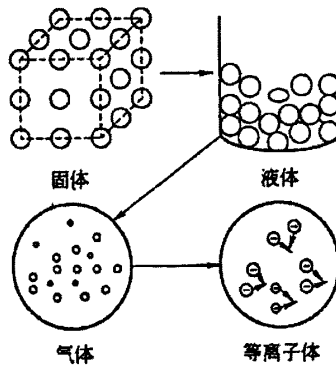


图2.1 物质四态示意图^{[2]13}

一般而言，根据粒子的温度将等离子体划分为热力学平衡等离子体和非热力学平衡等离子体。

平衡态等离子体(Equilibrium Plasma)是指体系内各种粒子温度相当，此时达到热平衡下的等离子体，因体系温度可达到上万度，故又称为高温等离子体(Thermal Plasma)。

非平衡等离子体(Non-thermal Equilibrium Plasma)是指电子温度很高而离子和中性离子温度较之很低时的等离子体，此时，整个体系的表现温度还是很低，又称之为低温等离子体(Cold Plasma)。

由于非平衡等离子体易于在常温常压下产生，因此对其的研究和应用也越来越多。在污染治理方面，国内外学者尝试用等离子体来降解水中污染物和大气污染物（如有机废气和恶臭）。等离子体降解VOCs的原理是通过放电产生等离子体，等离子体中的高能电子通过分解、氧化或还原等作用破坏挥发性有机化合物的内部结构，转化为低毒物质或彻底矿化为 CO_2 和 H_2O 。

2.2.2 等离子体技术降解有机废气机理

有机废气发生降解是受到等离子体反应器内大量的电子和自由基、离解原子、激发态分子等活性离子碰撞激发或离解, 致使其被氧化。这主要是包括以下两个过程:

一是高能电子的作用; 一般情况下放电过程中电子具有的能量在2eV到20eV之间, 而自由电子能量分布概率最大的区域介于2到12eV之间, 这些高能电子通过轰击VOCs分子使其激发、电离、离解等, 化学键发生断裂, 形成小碎片基团或原子, 破坏VOCs分子的结构。由此可见, 决定有机物分子被降解的难易程度是分子内化学键的键能, 也即键能最薄弱的地方最易发生断裂。常见的有机物分子中化学键能如表2.2所示。可见, 表中所列VOCs分子的化学键能是在2~12eV最大概率能量分布区间内的。

表2.2 VOCs分子中化学键能(eV)^{[1]14}

化学键	键能	化学键	键能
CH ₃ -H	4.3	H-OCH ₃	4.3
CH ₃ -Cl	3.5	CCl ₂ -CHCl	7.1
CCl ₃ -Cl	2.9	C ₆ H ₅ -H	4.6
CH ₃ -CH ₃	3.6	C ₆ H ₅ CH ₂ -H	3.5
H-CHO	3.6	C ₆ H ₅ -CH ₃	3.8
H-CH ₂ OH	3.9	S = C = S	6.9

另一方面, 自由基、臭氧等活性粒子的作用; 在高能电子的作用下, 会产生大量氧化性极强的·O、·OH、·HO₂自由基和臭氧, 这些活性离子与VOCs分子、破碎的分子基团等发生一系列反应, 生成CO₂、CO、H₂O。

从降解路径来看, 等离子体降解不同种类有机物其路径有所不同。对于烷烃, 其可能的降解路径为: 自由基作用烷基中的H, 使之羧基化, 再进一步氧化为CO₂和H₂O; 对于烯烃, 自由基或电子先作用其不饱和双键进行环氧化, 再使之羧基化, 最终降解为CO₂和H₂O^[1]。

由于苯环的存在, 芳烃物质的降解较烷烃、烯烃复杂。叶招莲^[3]认为只有部分的苯环能开环降解, 他们根据白希尧等^[4]计算出的DBD放电体系中电子的平均能量(5.0eV)及Maxwell分布规律计算出DBD等离子体中能量达5.4eV以上的电子

所占的百分比仅为45.8%，而苯环中C=C键能为5.4eV，要发生开环解离至少需要5.4 eV的高能电子。一般认为等离子体降解芳烃的途径有：①电子攻击苯环产生 $\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ 和 $\cdot\text{H}$ ；②电子攻击苯环上的取代基，如甲苯上的甲基，使C—H键断裂产生 $\cdot\text{CH}_3$ 和 $\cdot\text{H}$ ；③活性粒子($\cdot\text{O}$ 、 $\cdot\text{H}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{HO}_2$)与芳烃及其破碎的分子基团进一步反应生成酚、醛等物质，或直接将其矿化为 CO_2 或 CO 。

总之，低温等离子体降解有机废气的机理十分复杂，目前还未形成一套具体的理论体系，有待各国学者进一步完善。

2.2.3 低温等离子体的产生方法及处理 VOCs 研究进展

低温等离子体产生的方法很多，大致分为电子束照射法和气体放电法，而后者又可分为脉冲电晕放电法、介质阻挡放电法等。下面对上述三种产生方法进行简单介绍：

(1) 电子束照射法

电子束照射法是在电子加速器的基础上逐渐发展起来的一种物理与化学相结合的高新技术，最早用于烟气脱硫脱氮。图2.2所示为电子束等离子体发生器，它由电源、电子加速器和电子束箱组成，电源产生的电子经电子加速器(电子枪)后形成高速的电子束。电子束照射法处理有机废气的原理就是利用较高的能量的电子束作用废气中的有机物分子，使其原子间的键断裂形成原子和小碎片基团，随后再与活性粒子发生一系列的自由基反应，最终把有机物降解为 CO_2 和 H_2O ，使废气得到净化。

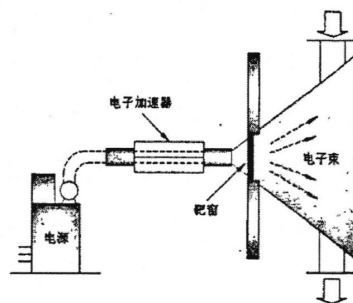


图2.2 电子束等离子体发生器^{[2]15}

由于电子束照射法在物理研究领域的广泛应用，20世纪70年代，欧美等国家开始研究将电子束法用于废气治理领域。1981年，Slater和Douglas-Hamilton

首次采用电子束照射法降解氯乙烯。结果表明：在常温下，浓度为3-500ppm的氯乙烯能被有效的去除，HCl是主要的降解产物之一。Hirota等^[5]人考察了电子束照射技术降解焚烧炉废气中的二恶英，研究发现，当二恶英的初始浓度为0.22-0.88ng-TEQ/nm³时，去除率达到90%。

虽然电子束法在降解气体污染物上有许多优点，但它在工业化过程中存在设备复杂、价格昂贵、工艺能耗过大等经济问题，同时，由于建混凝土防止装置运行时的X射线辐射而造成装置移动不便。此外，电子束照射产生的臭氧不仅会腐蚀设备，排放至大气中也会危害环境。因此，电子束照射法的应用受到了限制。

(2) 脉冲电晕放电法

20世纪80年代美国、日本等学者先后提出了脉冲电晕产生常压低温等离子体技术。典型的脉冲放电等离子体反应器结构分为线-筒式和线-板式，如图2.3所示。

脉冲电晕放电产生等离子体的机理与电子束照射法相似，它是在常温常压条件下，利用脉冲电源产生前沿陡峭、纳秒级脉宽的高压脉冲电晕放电产生大量高能电子和活性粒子。

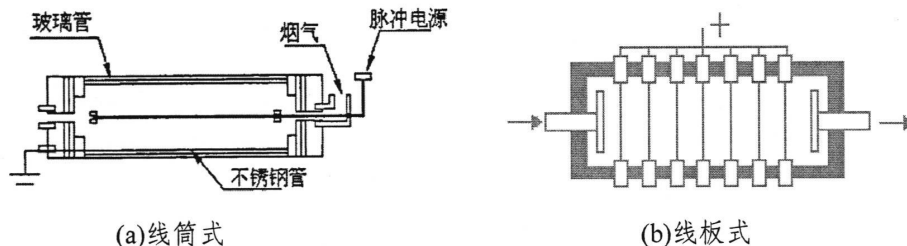


图2.3 脉冲电晕放电发生器^{[11]10}

国内外学者研究表明脉冲电晕技术是降解VOCs的一种有效方法。

Yamamoto等^[6]首次报道了利用脉冲电晕产生等离子体对有机废气进行降解。降解实验研究表明：在脉冲电压为18kV、气体停留时间25s，甲苯气体初始浓度为50ppm时净化率达100%；之后，Yamamoto等^[7]又进行了等离子体-催化结合技术降解四氯化碳的实验，以观察引入催化剂后等离子体对有机物的降解反应的变化，结果表明与单独等离子体系统相比，等离子体-催化系统提高了VOCs的去除率，减少了副产物的产生。

我国高校对脉冲放电技术进行有机废气的治理的研究非常多。浙江大学黄立

维等人^[8]利用脉冲电晕放电处理低浓度甲苯废气，在线-管式反应器中，甲苯的降解率达到81%，能量利用率为8.4g/kWh。聂勇^[9]等人利用脉冲放电技术对甲苯气体的处理进行了放大试验研究，试验规模为4~16m³/h，结果表明，当处理气量为4m³/h、进气浓度1180mg/m³、脉冲峰值电压69kV时，甲苯的去除率可达88%，反应器能量利用率在16g/kWh左右。上海交通大学的晏乃强等^[10]采用脉冲放电方式降解三氯乙烯，当气体停留时间为15s、电压42kV、初始浓度为1350mg/m³氯乙烯废气的降解率接近100%。

与电子束照射法相比，脉冲电晕放电法装置更加简单，应用更加灵活，且具有更好的技术安全性。

(3) 介质阻挡放电法

介质阻挡放电（DBD）产生等离子体的方法是：在两个放电电极之间插入绝缘介质，当两电极间施加交流电压到一定值时，电极间的气体会被击穿而产生放电，形成等离子体。介质层的存在，能使微放电均匀稳定地分布在两个面状电极之间，防止火花放电。图2.4为介质阻挡放电示意图。

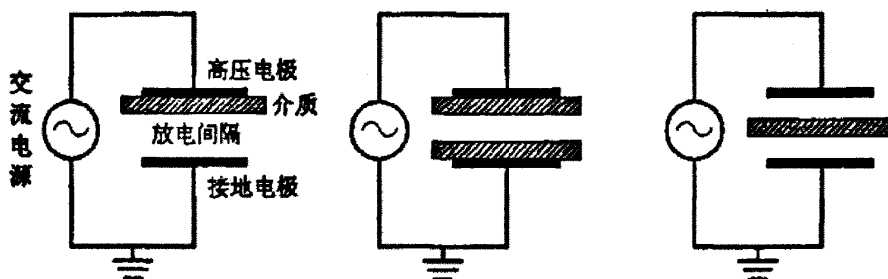


图2.4 介质阻挡放电装置示意图

DBD放电具有一些独特的性质，因而成为最早得到应用的放电方法之一。首先，能在很大的气压范围内工作，因为通过置入介质层，两极间的放电避免了在高气压下形成电弧放电或火花放电；其次，电介质的存在能使放电均匀的分布在两个放电空间；再次，避免了电极发生腐蚀，电介质的存在防止电极直接与放电等离子体接触；最后，介质阻挡放电的物理参数易于调节，便于将实验参数应用于放大装置中，有利于工业化应用。

DBD放电成为国外研究者Han等^[11]等采用介质阻挡放电法处理三氯乙烯（TCE）时，最大去除率达98%，能量利用率为39.5g/kWh。Kim等^[12-13]利用介质阻

挡放电技术对不同种类有机废气进行了降解研究,均取得了较好的降解效果。国内复旦大学侯健等^[14]采用DBD降解VOCs,结果显示,低浓度苯、甲苯的降解率均达到了80%以上。蒋洁敏等^[15]利用介质阻挡放电法降解苯系物(苯、甲苯及二甲苯),在一定放电条件下,降解效率大小顺序为:二甲苯>甲苯>苯。

2.2.4 低温等离子体技术与其他技术的协同处理

(1) 等离子体——催化

为克服单一等离子体系统降解气态污染物存在的能率低、降解不彻底等问题,许多人开始尝试将等离子体与多相催化结合。

催化剂通常有两种放置方式:内置填充催化剂(In-plasma)和后置型催化剂(Post-plasma),如图2.5所示。而内置填充催化剂在等离子体中的作用机理十分复杂,包括臭氧、紫外光、加热作用、活性晶格氧、吸附作用及电子空穴对等^[16]。郭玉芳^[17]等通过对催化剂进行表征研究,来探讨催化剂对低温等离子体降解甲苯促进作用的机理,研究发现:一方面,催化剂能将有机物吸附或沉积在表面上,提高停留时间;另一方面,等离子体反应中产生的高能粒子(如电子、受激原子及离子)轰击催化剂表面,催化剂颗粒被极化,从而颗粒变小,有助于污染物的降解。

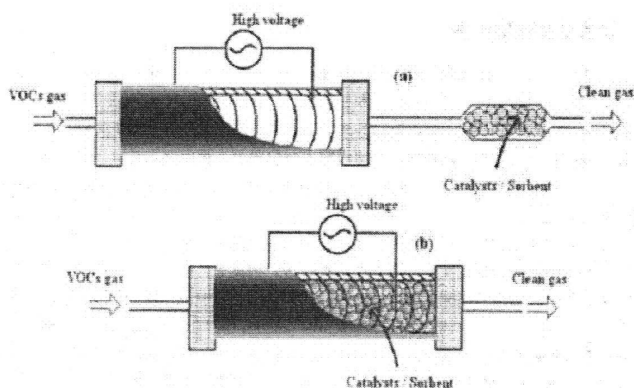


图2.5 等离子体与催化剂结合方式

目前国内外所用的催化剂主要有光催化剂 TiO_2 和金属氧化物等。

光催化技术作为催化领域的新兴技术,具有能耗低、易操作、二次污染少等优点,在环境污染治理方面的应用越来越广泛。Misook Kang^[18]等人利用光催化

剂 TiO_2 和等离子体结合降解苯,实验结果表明:在脉冲电压为13kv,仅有等离子体没有 TiO_2 时,只有40%的苯分解,而两者结合使用转化率达到70%。

金属氧化物常被用来做催化剂,Delagrange等^[19]采用线筒式反应器填充锰的氧化物为基础的催化剂对甲苯进行介质阻挡放电降解。实验表明:通过加入催化剂(MnO_2/AC , $\text{MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{MnO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$),甲苯的转化率大大提高, CO_2 与 CO 的比值增,此外锰的氧化物能有效消除臭氧。

姜玄珍等^[20-21]在等离子体反应器中加入 BaTiO_3 作为催化剂降解二氯甲烷,发现催化剂的引入,二氯甲烷的去除率从82%提高到93%。V.Demidiouk^[22]等以 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 作为催化剂,采用脉冲电晕放电去除甲苯和丁醋酸,实验发现,等离子体和催化两者结合的效果要高于单独作用时的总合,同时发现内置填充催化剂等离子体反应器去除效率高于后置催化剂等离子体反应器,但在产生的副产物处理上不如后者好。

(2) 等离子体——吸附

在等离子体放电空间填充吸附剂,能使VOCs富集在吸附剂表面发生反应,同时增加VOCs废气在反应器内的停留时间,从而提高VOCs的降解率。

Al_2O_3 具有能够吸附有机物质等优点成为最普遍的吸附剂载体。季金美等^[23]人采用脉冲电晕放电降解三氯三氟乙烷和四氯化碳,在电晕反应器中加入吸附剂 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$,降解率从80%提高到95%。浙江大学的周洁等人^[24]从物理角度深入研究了 Al_2O_3 的增效机理:催化剂颗粒表面吸附的等离子体鞘层有利于离子和电子的加速;反应器中固体表面能与等离子体中的离子、电子及亚稳态自由基等活性粒子相互作用,进而促进降解;同时发现,孔径小、比表面积大的 Al_2O_3 颗粒能更好地提高CFC-113的转化率。

Urashimal等^[25]在等离子体反应器后设置一个活性炭过滤器来处理甲苯和三氯乙烯的降解产物,结果表明:电晕放电对TCE的去除率只有40%,而联合技术对TCE的去除率高达90%。有吸附剂存在的情况下,排放气体中副产物的排放也能得到适当控制,TCE降解产物中除 CO_2 、 H_2O 外其他产物可被活性炭过滤器吸收。

2.3 生物净化技术处理有机废气

2.3.1 生物净化技术概述

生物法处理有机废气是一项新型的废气污染处理技术,该技术在德国、荷兰、美国和日本等国已得到广泛的应用。生物法净化有机废气是指在滤料介质上培养的微生物,利用废气中的有机成分作为碳源和能源,将有机物分解为 CO_2 和 H_2O 。气相中的有机废气通过气相到固/液相的传质过程,在固/液相中被微生物降解。

2.3.2 生物净化工艺

目前开发应用的生物法处理挥发性有机废气的工艺分为三种:生物洗涤法,生物过滤法和生物滴滤法,三种工艺从本质上讲是传统的活性污泥处理工艺,下面对上述三种工艺进行详细介绍。

(1) 生物洗涤法 (Bioscrubber)

生物洗涤法是利用微生物、营养液和水组成的混合液作为吸收液吸收有机废气,再进行好氧处理,通过微生物来降解吸收的污染物。其工艺流程见图 2.6。

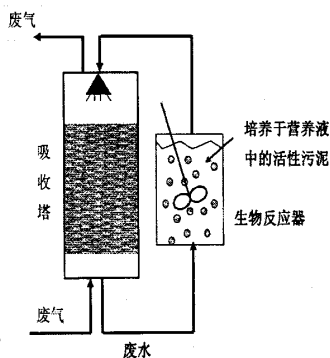


图 2.6 生物洗涤塔流程图^{[26]16}

生物洗涤塔由吸收塔和生物反应器构成,混合液自洗涤塔顶部喷淋而下,与气体中的污染物接触并使其转移到液体中,吸收了 VOCs 的混合液再进入生物反应器中,反应器中的活性污泥通过生命代谢降解混合液中的 VOCs,从而达到净化的目的。

通过外加一个生物反应器,一方面方便控制微生物所需的营养和 pH 条件,另一方面,混合液在生物反应器内的停留时间可以长达一个小时,增加了微生物

降解污染物的时间。因此用于生物洗涤处理的污染物一般要求具有较高的水溶性和较低的蒸汽压。

生物洗涤法气、液相的接触方式一般采用液相喷淋，日本有学者尝试将废气以气相鼓泡的方式通入混合液中进行吸收，结果表明：将含有臭气的空气作为曝气空气鼓入曝气池，能同时进行废水和废气的处理，且脱臭效率可达 99%。采用鼓泡法时，为增加净化效果，可在吸收塔中添加填料，从而增大气液接触面积。

与生物过滤塔相比，生物洗涤法具有装置体积小，无需安装增湿器等优点。但是，生物洗涤系统需要安装价格高昂和复杂的进料和中和系统，投资费用较高。

(2) 生物过滤法 (Biofiltration)

生物过滤塔(Biofilter)是被最早研究和使用的处理挥发性有机污染物和臭味气体污染物的废气处理技术。早在 1957 年，Pomeroy 利用土壤过滤作用来处理硫化氢气体，将废气缓慢导入一定深度的土壤里，硫化氢的浓度随土壤深度增加而不断降低^[27]。迄今为止，生物过滤法是生物法中应用最为广泛的一种工艺。

生物过滤法处理有机废气的工艺流程如图 2.7 所示。废气经增湿器使气体增湿到一定湿度后通入生物过滤塔，流经具有生物活性的填料床层，与填料上附着的微生物接触，被生物膜吸收，进而被氧化分解。

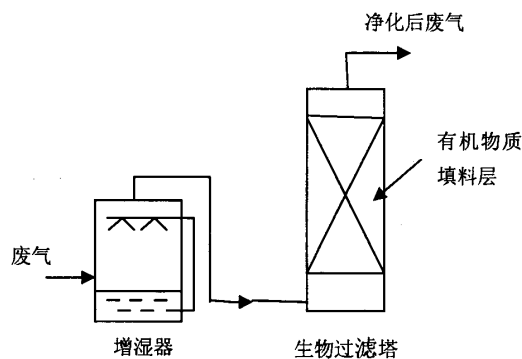


图 2.7 生物滴滤装置流

微生物的活性对反应器降解有机物起着至关重要的作用，因此必须控制在反应器内营养物质、pH 值、温度等环境条件，保证微生物的正常生长。

(1) 填料材质

设计时通常选用较大的比表面积、一定的结构强度、高水分持留能力、高空隙率、较低密度的填料，同时，使用的填料必须是廉价易得以便于工业化应用。

目前常用的填料有农产品残渣、活性炭、木屑等天然材质，或是由这些物质组成的混合物。一般情况下，填料使用几年后必须进行更换以保证填料的性能。

(2)填料的湿度

充足的水分是微生物的正常生长的必要条件。研究表明，生物滤塔内填料的最佳湿度范围为 40%-60%。这是因为当填料的湿度太低，会使微生物失活，污染物去除效率降低；而填料的湿度太高，会增加气体通过滤塔的压降，减少气体在塔内的停留时间，污染物不能有效去除。

(3)pH 值和温度

生物过滤塔在处理有机废气时塔内微生物主要是好氧微生物，其最佳 pH 值为 7~8。由于在一些有机物的降解中会产生酸性物质，可在填料中添加石灰石、大理石等作缓冲剂。

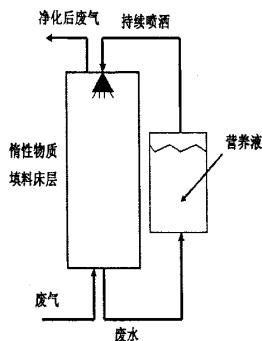
一般情况下，生物过滤器最佳运行温度范围为 25-35℃。过低的温度不适于微生物的生命代谢，温度过高会导致 VOCs 在水中的溶解度降低，VOCs 在填料上的吸附量下降。对于好养微生物而言，其生命代谢的最佳温度为 35℃。

生物过滤法适用范围广，对有机酸类、醛类、硫化氢等恶臭气体均有良好的去除效果。此外，它具有工艺简单，操作简便，吸附降解性能好，抗入口冲击负荷性好等优点。但由于生物过滤塔内无流动的液体通过，因此难以调节微生物赖以生存的 pH 和营养物等环境条件，生物滴滤法是对此改进后形成的一种新的生物净化工艺。

(3) 生物滴滤法 (Biotrickling filter)

生物滴滤法是近年来研究最为活跃的一种净化设备形式。生物滴滤器是生物过滤工艺的改进，其净化有机废气的工艺流程如图2.8所示。VOCs气体从塔底进入生物滴滤器，在流经填料的过程中气体污染物被微生物摄取，有机废气得到净化后从塔顶排出。

与生物过滤法相比，生物滴滤法有两大特点：一是生物滴滤塔的填料上方喷淋循环液，为微生物提供除碳源以外的其他营养物质，调节pH值以及维持湿度环境；二是生物滴滤法使用的填料多为陶瓷或塑料等惰性物质，机械强度和孔隙率较高，降低了气流阻力。

图 2.8 生物滴滤法装置图^{[40][41]}

由于生物滴滤塔的反应条件(pH 值、湿度等)易于控制, 因此更适合处理卤代烃、含硫、氮的污染物, 因为微生物在代谢这些污染物的过程中会产生酸性代谢产物。此外, 连续流动液相的存在, 也可以避免反应产物在床层内的积累。

2.3.3 生物法处理有机废气研究现状

虽然生物法处理有机废气起步较晚, 但因该法具有经济性、安全性、良好的净化效果, 近年来相关的研究和应用日趋活跃。

目前, 生物法处理VOCs废气的研究主要集中在以下几个方面: ①反应动力学模型的研究; ②一种或几种VOCs同时处理效果研究; ③填料性能的研究; ④微生物的驯化及优势菌种的培养。

对于反应动力学模型的研究, 荷兰学者Ottengraf^[28]于1987年提出了著名的生物膜—吸收理论, 随后, Shareefde等^[29]人在Ottengraf的模型假设的基础上, 建立了相关的动力学模型。Douglas等^[30]计算出处理单一物质情况下的生物滤塔动力学模型, 并详细地说明了参数的获得过程。在国内有昆明理工大学的孙珮石最早开始了相关研究, 并建立了“吸附—生物膜”理论及相应的动力学模式^[31-32]。

生物法处理单一有机物时具有良好的去除效果。清华大学李国文^[33]采用生物滴滤塔来研究甲苯生物降解性能, 研究表明: 生物滤塔对甲苯有较强的降解能力, 当浓度低于 $2000\text{mg}/\text{m}^3$ 时, 甲苯去除率达95%。由于化工废气往往不是单一物质, 国内外学者又尝试采用生物法处理混合废气。George等^[34]用生物过滤法来处理含有苯、甲苯、二甲苯和乙苯的混合废气。郑曼曼^[35]用生物滴滤法处理甲苯、二甲苯混合废气时发现, 甲苯的生物可降解性优于二甲苯, 且多种物质的存

在会对其他物质的去除造成竞争抑制。

在BT和BTF两种工艺中，填料作为微生物依附的载体对活性生物量、传质效果、气液分布效果有重要影响。目前使用的填料各有优缺点，发现或发明一种集多种填料优点于一身的填料，将会对VOCs的去除效果有很大的提高。国内的魏在山^[36]采用不锈钢环、瓷环、陶粒、塑料环、海藻石、轻质陶块、煤渣等作为填料的实验研究，结果表明七种填料的净化性能顺序为海藻石>轻质陶块>陶粒>瓷环>不锈钢环>煤渣>塑料环。

微生物的种类对生物法去除VOCs的性能至关重要，选用高效降解菌不仅能提高单位体积填料的去除负荷，而且可以减小设备的体积。为此，不少学者对生物法中微生物的群落进行研究。吴献花等^[37]用生物滴滤塔处理苯乙烯废气，研究发现挂膜结束时苯乙烯生物膜微群落的优势菌种包括恶臭假单胞菌、荧光假单胞菌、梭形芽胞杆菌、蜡样芽胞杆菌、罗非氏不动杆菌、琼氏不动杆菌等复杂的微群种，且群落的结构随运行时间有微小变化。刘强等^[38]把筛选出的二甲苯降解菌接种于生物滴滤塔填料中，考察二甲苯废气的净化效果，研究发现纯菌种的净化效果比混合菌更有优势。

随着理论研究的深入，近年来国内众多专家借鉴国外经验也开始对此项技术进行工业化应用。沙昊雷等^[39]用生物滴滤床处理化工厂污水站的H₂S和VOCs混合废气时，排气口污染物浓度排放达标。孙珮石等^[40]对橡胶再生过程中产生的有机废气采用生物滴滤法处理，生物滴滤塔连续运行100d后，对浓度为300-1400mg/m³的甲苯去除率可保持在90%左右，并实现了达标排放。运用生物法处理有机废气，其处理成本低廉，无二次污染，具有明显的技术先进性和经济合理性。

3 实验装置及实验方法

3.1 实验试剂与仪器

3.1.1 实验试剂

实验中主要的试剂包括二氯甲烷、对二甲苯以及配置微生物营养液的各种无机盐，具体见下表 3.1。实验所用气体见表 3.2。

表 3.1 实验试剂表

试剂	纯度	生产厂家
二氯甲烷	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
对二甲苯	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
硫酸铵	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
氯化镁	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
乙二胺四乙酸二钠	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
硫酸锌	分析纯	中国金山区塔美兴化工厂
氯化钙	分析纯	上海泗联化工厂有限公司
硫酸亚铁	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
钼酸钠	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
硫酸铜	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
氯化钴	分析纯	原上海试剂二厂
氯化锰	分析纯	湖州湖试化学试剂有限公司
磷酸氢二钾	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
磷酸二氢钠	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
氢氧化钠	分析纯	国药集团化学试剂有限公司

表 3.2 实验气体表

试剂	规格	纯度	生产厂家
氮气	高纯	99.999%	杭州今工特种气体有限公司
氢气	高纯	99.999%	杭州今工特种气体有限公司
空气	标准	99.99%	杭州今工特种气体有限公司

3.1.2 实验仪器

本次实验主要仪器包括:

①GC9790A 气相色谱仪, 浙江温岭福立分析仪器有限公司生产, 色谱柱为 $30\text{m}\times\Phi 0.32\text{mm}\times 0.33\mu\text{mSE-30}$ 毛细管色谱柱, 属非极性柱, 担体为聚二甲基硅氧烷键合型, 安装的检测器为火焰离子化检测器 (FID), 使用浙大智控 N2000 双通道色谱工作站。本实验中用来测定气体中目标有机物的浓度。

②GC-MSD 气质联用仪, 5975C 型, 美国安捷伦科技(中国)有限公司生产。

③臭氧浓度检测仪, Ideal-2000 型, 美国独资淄博爱迪尔计算机软件有限公司生产。

④示波器, Tektronics TDS 2000 型, 深圳市田诚电子有限公司生产。

⑤高压探头, Tektroni P6015A 型($1000\times 3.0\text{PF}$, $100\text{M}\Omega$, 20kV , DC)。

⑥电容 $C=0.047\mu\text{F}$ 。

⑦转子流量计, LZB-4 型, 余姚市银环流量仪表有限公司生产。

⑧空气泵, 浙江森森实业有限公司生产。

⑨恒温水浴锅, 上海博迅有限公司生产。

⑩pH 计, pH-3CW 型, 上海般特仪器厂生产。

3.2 等离子体实验装置

3.2.1 实验装置及流程

等离子体实验装置如图 3.1 所示, 主要包括模拟有机废气的配气系统、等离子体反应器、变压器及气相色谱分析系统。实验流程为: 由空气泵产生空气, 分为两股, 一股经流量计 2 控制后进入气体发生瓶, 带出有机废气后在缓冲罐 6 内与另一股空气混合, 然后进入等离子体反应器 9 处理, 图中箭头指示气路流动方向。在反应器的进出口设置取样口 7、12, 采样后用气相色谱仪分析样品浓度。

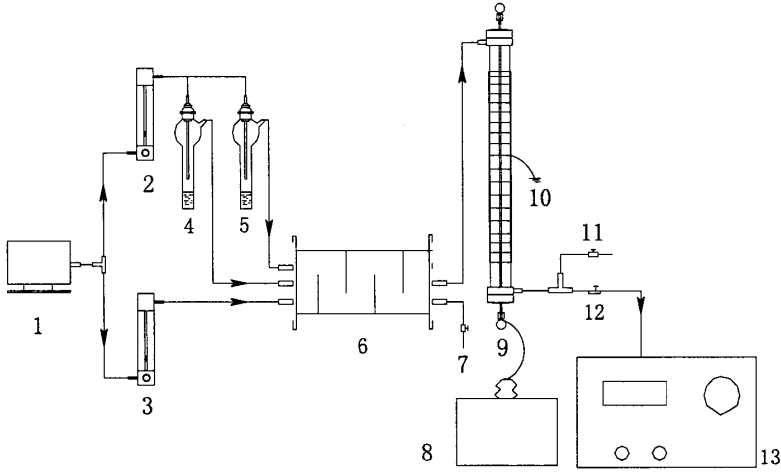


图 3.1 实验装置及流程图

- 1.空气泵；2,3.转子流量计；4,5.气体发生瓶；6.缓冲罐；7,11,12.针形阀；
8.变压器；9.等离子体反应器；10.接地极；13.气相色谱仪；

3.2.2 DBD 反应器结构

实验中采用的 DBD 反应器结构如图 3.2 所示。DBD 反应器主要由不锈钢棒、玻璃管、接地极和密封装置组成，其中有机玻璃管的尺寸为：外径 40mm，内径 34mm，长 800mm。内电极选用不锈钢棒，直径为 1、2、3、4mm 不等，固定于反应器的中心，作为高压电极；外电极选用不锈钢网，紧紧环绕有机玻璃管外壁，作为接地电极。

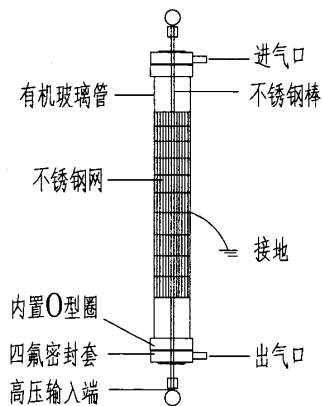


图 3.2 DBD 反应器结构图

3.3 生物滴滤实验装置

3.3.1 实验装置及流程

生物塔实验装置如图 3.3 所示,包括模拟有机废气的配气系统和生物滴滤塔。实验流程为:两台空气泵产生空气,一路经流量计 3、4 控制后进入气体发生瓶,带出有机废气后在缓冲罐 8 内与另一路空气混合,然后进生物滴滤塔 12 处理。储液槽中营养液经离心泵带出,送至塔顶分散喷淋,为微生物提供营养物质,最后回到储液槽继续循环,其流量由液体玻璃转子流量计控制。图中箭头指示气路流动方向,在反应器的进出口设置取样口 9、16,采样后用气相色谱仪分析样品浓度。

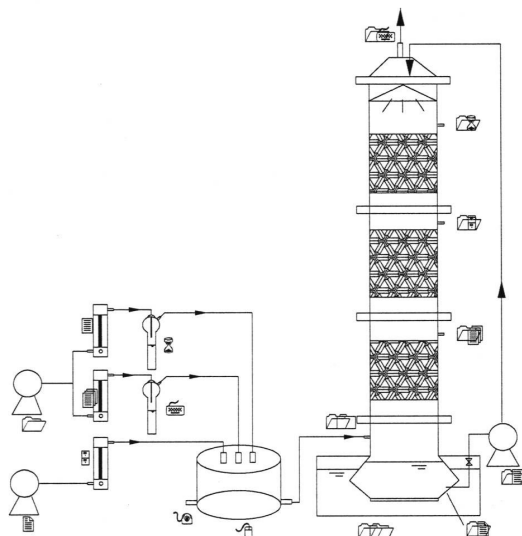


图 3.3 生物滴滤塔装置及流程图

1,2.空气泵; 3,4,5.转子流量计; 6,7.气体发生瓶; 8.缓冲罐; 9.进气采样口; 10.生物塔进气口; 11.恒温水浴锅; 12.生物滴滤塔; 13.营养液循环泵; 14,15,16.气体采样口; 17.排气口;

3.3.2 生物滴滤塔结构

实验中采用的生物滴滤塔如图 3.3 所示。生物滴滤塔包括循环液储槽和塔体,采用聚甲基丙烯酸甲酯有机玻璃(PMMA)加工而成,有机玻璃生物滴滤塔透光度高。生物滴滤塔塔体内径为 120 mm,高为 900 mm,由三段高度为 300 mm 的相同小塔体组成,小塔体之间由法兰相连接,每个小塔体布置一层填料,每层填料

上方分别设置一个气体采样口。

为使生物滴滤塔有效的去除 VOCs, 填料的选择至关重要。本课题实验中采用填料以多孔泡沫聚醚型聚氨酯(PU-foam)材料和硬 PVC 固定环联合制成, 可以避免填料老化、压实等问题: ①PU-foam 材料韧性好, 比表面积大, 为微生物的生长繁殖提供充足的栖息空间, 同时这种填料具有很好的保湿能力, 容易控制塔内湿度、营养条件和 pH。②硬 PVC 固定环将 PU-foam 环形套住后提高填料的强度和孔隙率, 避免由于持液量增大和生物量增多造成填料被压实。

3.4 实验方法

3.4.1 有机物浓度分析方法

1) 原理

用大玻璃注射器采集空气中气样直接进样, 经聚乙二醇 6000 柱分离后, 用氢焰离子化检测器检测, 以保留时间定性, 峰面积定量。

2) 仪器

注射器, 50 ml; 微量注射器, 5、1 微升; 色谱分析仪。

3) 色谱检测设置

对二甲苯: 柱温 180℃; 汽化室温度 180℃; 检测室温度 200℃;

二氯甲烷: 柱温 90℃; 汽化室温度 150℃; 检测室温度 150℃;

4) 采样方法

本实验处理气量范围为 42 mL/s~392 mL/s, 故取样时长控制在 5s 左右, 抽取 15~20ml 废气, 确保取样气量不大于处理气量。取样前用现场空气抽洗 3 次, 采用大玻璃注射器缓慢抽取, 密封并即时分析。

5) 标准曲线的绘制

用 1ul 微量注射器抽取一定量的纯有机液注入 2.9L 的密闭大玻璃瓶子中, 待其完全气化配成一定浓度的气体, 以此方法配制一系列浓度梯度的气体。分别测定该系列混合气体, 测定保留时间及峰面积, 以保留时间为定性指标, 每个浓度重复测定 5 次, 取对应色谱峰面积的平均值, 以气体浓度对相应峰面积作图, 可以绘得标准曲线。

测定：用 50ml 医用注射器抽取气体样品，通过定量管直接进样，用保留时间定性，峰面积定量。

浓度计算

$$X = \frac{C}{V_0} \times 1000$$

X —空气中有机的浓度， mg/m^3 ；

V_0 ——标准状况下的样品体积，ml；

C —由标准线上查出的样品中乙酸丁酯的含量，微升。

3.4.2 放电电压及功率的测量方法

为考察等离子体技术处理 VOCs 的能耗，需要测定出反应器放电时的能量输出。反应器功率采用电压-电荷李萨如图形法(V-Q Lissajous)测量。

Lissajous 图形法测量气体放电过程中的功率的方法是：在反应器的接地侧串联一个电容值已知的测量电容 C ，用来测量放电输送的电荷量 Q 。放电时，电容的两端电压为 U_1 ，电流为： $I = CdU_1 / dt$ ，则放电功率为：

$$P = \frac{1}{T} \int_0^T U(t)I(t)dt = \frac{1}{T} \int_0^T U(t) \frac{CdU_1}{dt} dt = fC \int U dU_1 \quad (1)$$

也即，放电功率 $P=f \times S$ ， S 为李萨如图图形的面积。

为测定实际输出电压 U_2 ，实验设计电路采用高压探头、低压探头将一个电容串联到电路，使用示波器显示输入反应器的电压和电流波形，如图 3.4 所示，输入电压通过表盘控制大小，示波器将显示放电时不同表盘读数下的峰值电压、电流波形等。

实验测定功率的采样电路与电压测定相同，见下图。通过采样电路，将电容 C 上的电压 U_1 和负载上的电压 U_2 同时输入示波器的 X 和 Y 轴上，就可以得到一条闭合的反应 V-Q 变化关系的 Lissajous 曲线。

不同峰值电压对应不同的 Lissajous 曲线，放电功率也不同，图 3.5 为峰值电压为 21kV 时作出的 Lissajous 图，图中横坐标表示电容的电量变化值，纵坐标为放电电极的电压变化值。根据上述(1)式可知，放电功率即为 V-Q 曲线的积分值与频率的乘积。由此计算得本实验采用的峰值电压对应的功率如表 3.1 所示。

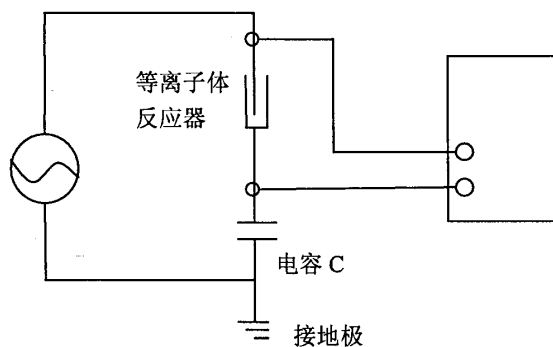


图 3.4 电压测量电路图

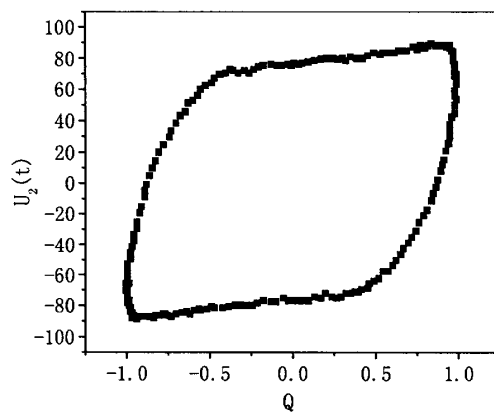


图 3.5 Lissajous 曲线

表3.1 不同电压下的功率

序号	峰值电压(kV)	功率(W)
1	19.4	9.6
2	23.3	17.0
3	26.0	21.8
4	28.6	26.7
5	32.5	34.0
6	35.2	38.8
7	39.1	46.0
8	43.1	53.3

3.4.3 能量密度与能量效率的计算方法

能量密度 ED (Energy Density, ρ_E , J/L) 是指放电功率与气体流量的比值, 考察反应器能耗的指标。

$$\rho_E(\text{J/L}) = P/Q$$

能量效率 EY (Energy Yield, η_{px} , g/KWh) 是考察技术设备经济性的重要指标。为了考察对模拟废气去除过程中的能量利用情况, 本实验还针对去除效率和能量效率之间的关系进行了研究。能量效率计算公式如下:

$$\eta_{px} = (C_0 - C) / (P/Q)$$

式中: η_{px} — 废气的能量效率, g/kWh;

C_0, C — 废气的进出口浓度, mg/m³;

Q — 气体流量, m³/h;

P — 气体放电过程中输入的功率, W。

4 介质阻挡放电降解二氯甲烷实验研究

本章在工频高压交流电源条件下，以二氯甲烷为处理对象，采用自制等离子体反应器，考察工艺参数：峰值电压、气体流量(停留时间)以及初始浓度对去除效果的影响，并对反应器的能耗进行了分析。

4.1 影响因素研究

4.1.1 峰值电压对去除率的影响

电压是电源能量输出的一个重要因素。为此，实验设计将气体流量9.4L/min二氯甲烷模拟废气通入等离子体反应器，分别控制浓度为150、300、500、900mg/m³，研究不同峰值电压下二氯甲烷去除率及绝对去除量的变化情况。实验施加的峰值电压分别为：23.3、28.6、32.5、39.1kV，实验结果如图4.1。

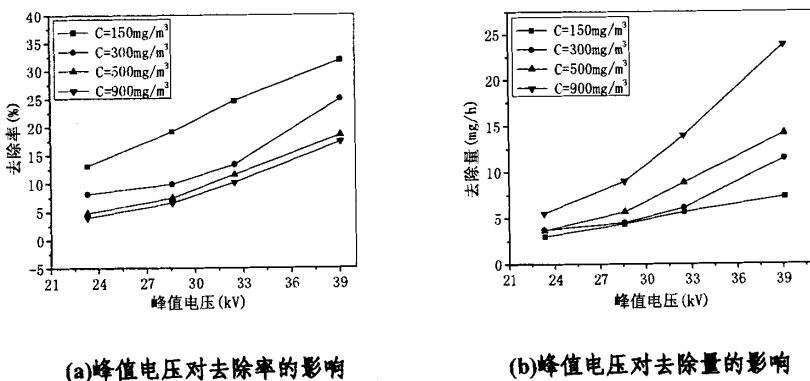


图4.1 峰值电压对二氯甲烷去除情况图

由图4.1(a)可知，对于不同浓度的二氯甲烷废气，其去除率均随电压的增大而增大。以浓度150mg/m³为例，电压为39.1kV时去除率为31.8%，较电压为23.3kV时去除率增加了18.7%。这可以通过等离子体降解有机物的机理来解释，有机废气发生降解是受到等离子体反应器内大量的电子和自由基、离解原子、激发态分子等活性离子碰撞激发或离解，致使其被氧化。当施加电压增大时，一方面，产生的高能电子的能量大，越能打开二氯甲烷的化学键，反应越易进行；另一方面，电压增大时，输入反应器的能量增大，单位时间内产生的高能电子、自由基等活性基团数量急剧增加，从而大大增加电子与二氯甲烷分子的非弹性碰撞的几率，

使分子内各化学键断裂的几率更大，提高了处理效率。

图4.2(b)为电压变化引起二氯甲烷绝对去除量的变化图。当施加电压增大时，二氯甲烷的去除量明显增加。此外，进气浓度为150、300、500、900mg/m³的二氯甲烷废气在电压为23.3kV时，去除量分别为3.01、3.72、3.67、5.51mg/h，而电压为39.1kV时，去除量分别达到了7.30、11.43、14.15、23.82 mg/h，可见进气浓度越大，增加越明显。

4.1.2 停留时间对去除率的影响

对于同一反应器，处理气体流量决定了停留时间。从理论上分析，气体在反应器中停留时间越长，则有机物分子与高能电子、氧自由基等活性粒子碰撞的机会越大，去除率也就越高。本节考察了初始浓度为300mg/m³时，二氯甲烷废气气量分别为2.5、4.8、9.4L/min（相应停留时间分别为18.5s、10s、5s）时去除率的变化，实验结果如图4.2所示。

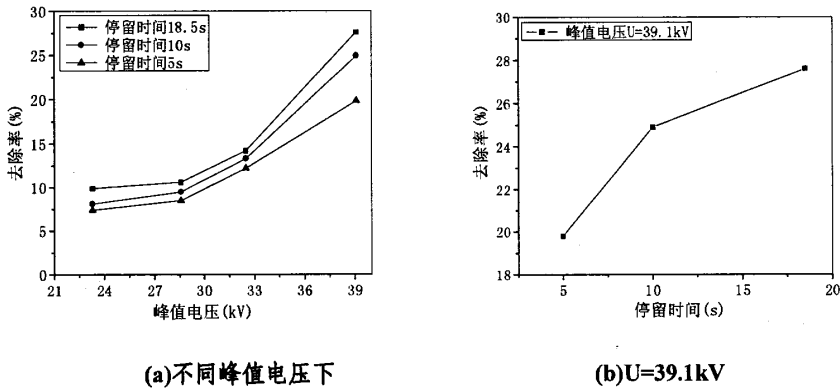


图4.2 停留时间对二氯甲烷去除率的影响图

由图4.2可见，在相同的峰值电压下，停留时间越长，去除率越大。其中图4.2(b)中当峰值电压为39.1kV，停留时间分别为5、10、18.5s时二氯甲烷的去除率19.8%、24.9%、27.6%。

从能量密度（注入反应器的功率 P 与处理气量 Q 之比）的角度来看，去除率将随 P/Q 的减小而降低。这是因为：相同峰值电压下功率相同，处理气量增大，单位气量的废气注入的电能减小，也即单位气量内高能电子的数量减少，则减少了有机物分子与高能电子的碰撞几率，导致去除率减小。

4.1.3 初始浓度对去除率的影响

二氯甲烷去除率和去除量随初始浓度的变化可参照图4.1。由图可知，当初始浓度增大，二氯甲烷去除率降低，而绝对去除量增加。以处理气量为4.8L/min，施加电压为39.1kV为例，如图4.3所示。当二氯甲烷浓度为150mg/m³时，去除率为31.8%，去除量7.31mg/h，而浓度为900mg/m³时，去除率为17.3%，去除量为23.82 mg/h，去除率下降了14.5%，而去除量却提高了16.51mg/h。可见，浓度越大越能发挥等离子体的降解性能。以上实验可以解释为：一方面，在同一电压下气体放电产生的高能电子、自由基等活性基团的数量大致相同，而二氯甲烷的初始浓度越高，降解甲苯所需的活性离子数量就越多，气体放电就不能为污染物的降解提供足够的高能电子，所以二氯甲烷的去除率随之降低；另一方面，初始浓度越高，单位时间内通过反应区域的污染物分子总量增多，增大了污染物分子与高能电子的碰撞几率，从而二氯甲烷的绝对去除量增加。

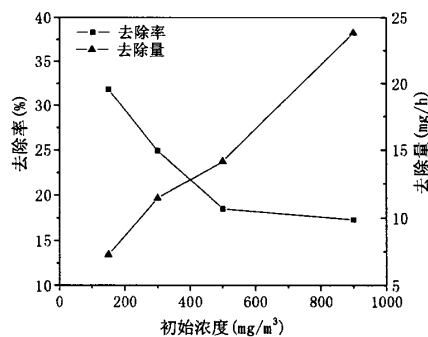


图4.3 初始浓度对二氯甲烷去除率的影响

4.2 二氯甲烷降解过程能量效率

能量效率是评价低温等离子反应器的降解性能重要的指标。本节实验考察了二氯甲烷降解过程中功率对去除率和能量效率的影响。实验条件为：处理气量为4.8L/min，放电电极为牙条式直径4mm不锈钢条，实验结果如图4.4。

由图4.4可以看出，与二氯甲烷的去除率的趋势相同，能量效率随着功率的增大而增大。当功率为46W时，能量效率为0.52g/kWh，相比功率为17W时能量效率提高了0.62倍。

實驗還發現，能量效率隨進氣濃度的變化有一定的變化規律，如圖6.2所示。當輸入功率相同時，進氣濃度越高，反應器的能量效率也越大。這是由於功率相同時反應器內產生的高能電子、活性自由基等活性粒子數相同，當進氣濃度較高時，反應器內的污染物分子的密度大，其與活性粒子發生碰撞的幾率越大，單位電能降解的污染物也越多。

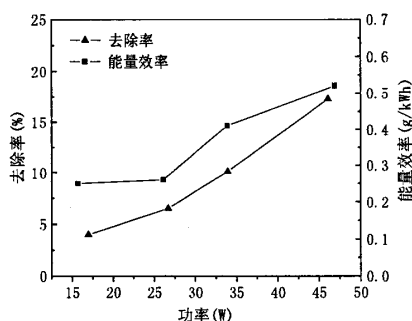


圖4.4 功率對二氯甲烷去除率和能量效率的影響

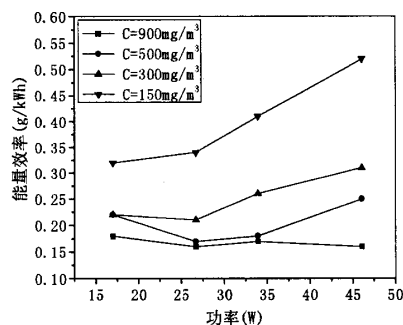


圖4.5 進氣濃度對能量效率的影響

4.3 降解產物分析

有研究^[41]認為等離子體降解二氯甲烷的主要產物是 CO_2 和 H_2O ，還有一些副產物如 O_3 、 HCl 、 CO ，當所加電壓較低時，產生的 CO 較多，隨着電壓的升高， CO_2 的濃度增大，原因是部分 CO 被氧化成 CO_2 。又有文獻^[42]指出，有 O_2 存在情況下，二氯甲烷降解的主要產物有 CO_2 、 H_2O 、 CO 、 HCl 、 COCl_2 以及 Cl_2 。此外，放電時 N_2 和 O_2 經激發後生成 N 、 O 自由基間能互相反應，生成 NO_2 和 N_2O 。

可見，不同反應體系二氯甲烷的降解產物會有差異。國外有學者^[43]研究 O_2 含量對等離子體降解二氯甲烷的產物的影響，研究結果如圖4.6所示。

本實驗中二氯甲烷的主要降解產物是 CO_2 和 H_2O ，另外，採用臭氧濃度檢測儀檢測到有 O_3 產生，且含量隨電壓的增高而增大。實驗在施加低電壓和高電壓情況下均未檢測到其他有機物生成，如圖4.7(a)、(b)所示，可能是由於副產物濃度太低不能檢出。

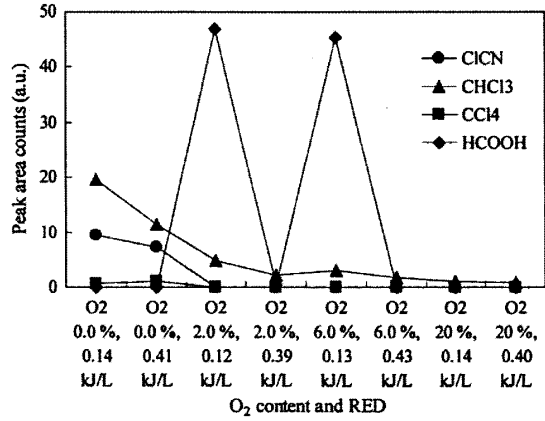
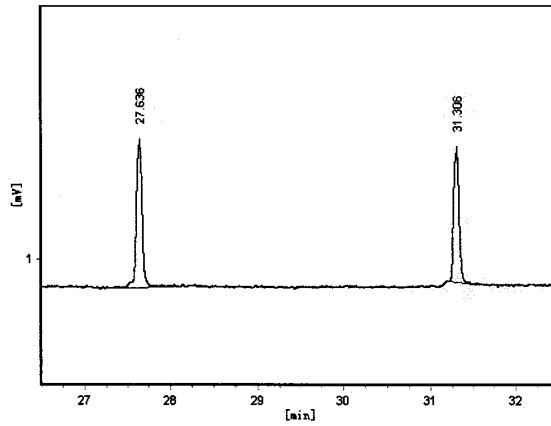
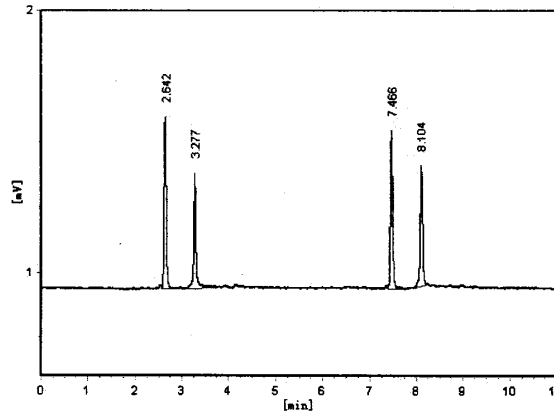


图4.6 氧浓度对二氯甲烷降解产物的影响^[41]



(a)进气浓度 $C=300\text{mg}/\text{m}^3$,停留时间 $t=10\text{s}$,峰值电压 $U=23.3\text{kV}$



(b)进气浓度 $C=300\text{mg}/\text{m}^3$,停留时间 $t=10\text{s}$,峰值电压 $U=39.1\text{kV}$

图4.7 二氯甲烷反应产物色谱图

4.4 本章小结

本章主要研究了介质阻挡放电等离子体反应器对模拟二氯甲烷气体的处理,考察了峰值电压、处理气量和进气浓度对二氯甲烷的反应的影响,分析了降解过程中反应器降解二氯甲烷过程中的能耗及能量效率。

①对于不同浓度的二氯甲烷废气,其去除率均随电压的增大而增大。同时,当施加电压增大时,二氯甲烷的去除量明显增加,且进气浓度越大,增加越明显。原因是:施加电压增大,产生的高能电子的能量大,越能打开二氯甲烷的化学键,反应越易进行;此外,电压增大时,输入反应器的能量增大,单位时间内产生的高能电子、自由基等活性基团数量急剧增加,从而大大增加电子与对二甲苯分子的非弹性碰撞的几率,使分子内各化学键断裂的几率更大,提高了处理效率。

②在相同的峰值电压下,去除率随处理气量增大而降低。从能量密度(注入反应器的功率 P 与处理气量 Q 之比)的角度来看,去除率将随 P/Q 的减小而降低。这是因为:相同峰值电压下功率相同,处理气量增大,单位气量的废气注入的电能量减小,发生反应的有机物分子减少,去除率减小。

③当初始浓度增大,二氯甲烷去除率降低,而绝对去除量增加。进气浓度为150、300、500、900 mg/m^3 的二氯甲烷废气在电压为23.3kV时,去除量分别为3.01、3.72、3.67、5.51 mg/h ,而电压为39.1kV时,去除量分别达到了7.30、11.43、14.15、23.82 mg/h ,进气浓度越大,去除量增加越明显。

④能量效率随着功率的增大而增大;当输入功率相同时,进气浓度越高,反应器的能量效率也越大。

⑤本实验中二氯甲烷的主要降解产物是 CO_2 、 H_2O 及 O_3 ,且 O_3 含量随电压的增高而增大,实验未检测到其他有机物副产物生成。

5 介质阻挡放电降解对二甲苯实验研究

本章在工频高压交流电源条件下,以对二甲苯为处理对象,采用自制等离子体反应器,研究了工况参数与污染物降解效率之间的关系,并针对反应器能耗进行了相关的实验分析,同时对反应器形式进行改良,确定最优工艺参数以期进行生物塔联用实验。

5.1 工艺参数的优化

5.1.1 峰值电压

等离子体降解对二氯甲烷的实验研究表明,电压对去除率有显著影响。要取得良好的处理效果,必须选取适当的放电电压。本节实验设计将气体流量分别为2.5、4.8、9.4和23.5L/min对二甲苯模拟废气通入等离子体反应器,控制浓度为 $500\text{mg}/\text{m}^3$,改变峰值电压分别为:19.4、23.3、26.0、28.6、32.5kV,考察对二甲苯的去除效果,实验结果如图4.1、4.2。

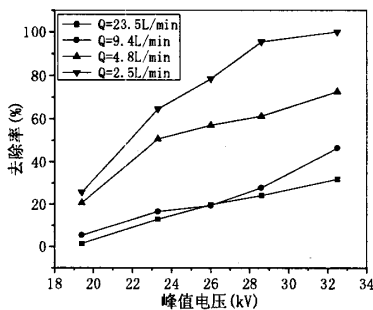


图 5.1 电压 U 与去除率 η 的关系

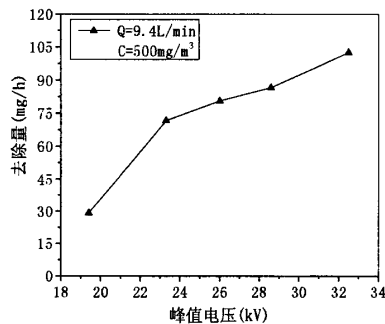


图 5.2 电压 U 与去除量 Δm 的关系

由以上二图可见,随着峰值电压 U 增大,去除率 η 和去除量 Δm 均呈增高趋势。以气体流量 $Q=9.4\text{L}/\text{min}$ 为例,当 $U=23.3\text{kV}$ 时, $\eta=50.6\%$, $\Delta m=71.6\text{mg}/\text{h}$;当 $U=32.5\text{kV}$ 时, $\eta=72.4\%$, $\Delta m=102.5\text{mg}/\text{h}$,比前者 η 提高了21.8%, Δm 增加了30.9mg/h。这一结论与4.1.1节内容一致。

此外,从图5.1可以看出,处理气量为4.8L/min和2.5L/min时,要达到去除率不小于60%,施加的电压必须大于28.6kV,此时两流量下对二甲苯去除率分别为61.1%和95.3%。然而当气量增加至9.4L/min和23.5L/min时,施加电压必须进一步

增大。因此,在本实验选定电压范围内,32.5kV为最佳峰值电压,此时各流量下对二甲苯的去除率最大。

5.1.2 停留时间

停留时间对等离子体反应器设计至关重要。一方面,停留时间越长,处理效果越好;另一方面,增长停留时间,反应器越大,缺乏经济性。因此,在进行等离子体反应器设计时,必须选定合适的停留时间,充分考虑以最经济的反应器获得良好的处理效果。本节实验考察了气体停留时间为18.5、10、5、2 S(对应的气体流量分别为2.5、4.8、9.4和23.5L/min),对二甲苯进气浓度为500mg/m³时对二甲苯的去除效果,实验结果如图5.3、5.4所示。

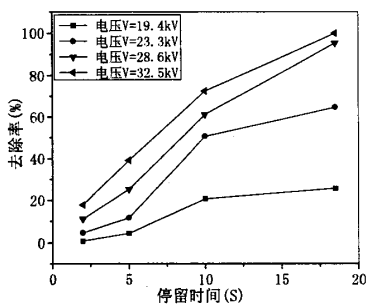
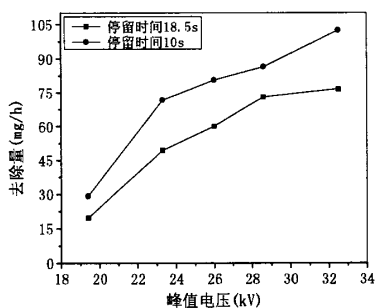


图5.3 气体停留时间与去除率的关系



5.4 气体停留时间与去除负荷的关系

从图5.3可以看出,在实验电压下,去除率随气体停留时间的增加而增加。且当停留时间为18.5s,电压为28.5kV和32.5kV时对二甲苯去除率均可达95%以上。这是因为,气体在反应器中停留时间越长,一方面大大增加了二甲苯分子与高能电子、氧自由基、臭氧等活性粒子碰撞的几率,另一方面停留时间长的情况下输入到反应器内的能量相对也多,从而产生更多的高能电子。

由此可见,当峰值电压一定时,可通过延长停留时间来达到更好的去除效果,但这在一定程度上会降低处理负荷。图5.4显示了停留时间10s和18.5s时,反应器对二甲苯的去除量。在其他条件相同的情况下,停留时间为10s的对二甲苯去除总量高于停留时间为18.5s。综合考虑,本实验选定气体停留时间10s为适宜的。

5.1.3 反應電極的優化

等離子體反應器通過放電產生高能電子，與污染物分子發生反應達到去除的目的。因此放電極的材料和形式均會影響放電產生的電子數量和能量，進而影響對污染物的去除效果。本節實驗將電極直徑為 4mm 的光滑不銹鋼棒和牙條式不銹鋼條作為放電電極，比較兩種形式的優劣，同時比較了電極直徑分別為 1mm、2mm、3mm 和 4mm 對二甲苯的去除效果。實驗條件為：處理氣量 $Q=9.4\text{L}/\text{min}$ ，初始濃度 $C=500\text{mg}/\text{m}^3$ ，實驗結果如圖 5.13、5.14 所示。

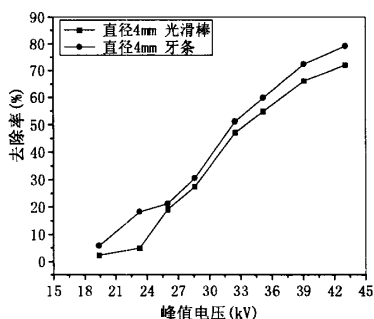
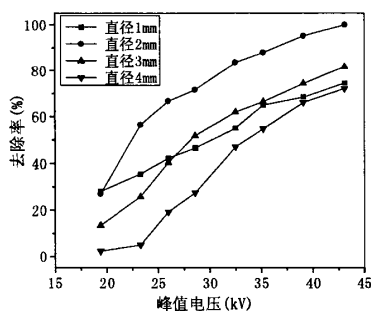


圖5.13 電極形式對去除率的影響圖



5.14 電極直徑對去除率的影響

由圖 5.13 可知，在相同峰值電壓下，牙條式電極對二甲苯的去除率優於光滑棒式，這是因為牙條式銳利的邊緣有尖端放電效應，能產生更多的高能電子，增強與有機物分子的反應，實驗結論與國外文獻^[47]報道的一致。

由圖5.14，總體來看，4種直徑的電極在降解對二甲苯的能力上從大到小的順序為：2mm>3mm>1mm>4mm。具體來看，在實驗的各個峰值電壓下，直徑 2mm~4mm 時，去除率隨着直徑的減小而增大，而直徑為 1mm 的電極在施加電壓小於 26.0kV 時，去除率要大於直徑為 3mm 的電極去除率，而當施加電壓繼續增大，直徑為 1mm 的電極的表現僅優於直徑為 4mm 的電極。

以上實驗結果可從介質阻擋放電的原理來解釋。首先，細電極由於其較小的曲率半徑產生非均勻電場，因而細電極更利於放電的產生，在反應器內有更高的電子密度，從而有利於提高污染物去除率；然而，當電極直徑過小，細電極會失去這種優勢，這是在電壓較低時，等離子體反應器的放電形式主要以電暈放電為主，細電極對污染物的去除率較高，但是當電壓提高後，氣隙空間均勻穩定

的微脉冲放电成为核心,此时放电形式为介质阻挡放电形式,而在高电压下粗电极中的较深处的电子也可能被其轰击出来,从而有利于提高污染物去除率,如本实验中去除率直径2mm优于1mm。

综合考虑,对于本实验采用的反应器,直径为2mm的电极在各电压下放电去除对二甲苯的能力最强,在与生物滴滤塔联用实验时将采用直径为2mm的电极。

5.2 能量密度和能量效率分析

气体能量密度(P/Q , ρ_E)是评价低温等离子反应器的性能重要的指标,它是指放电功率与气体流量的比值,也即单位废气流量输入的能量。表5.1为气量分别为2.5、4.8、9.4L/min的对二甲苯去除率与峰值电压和能量密度的关系。

显然,去除率随 P/Q 的减小而降低。以电压为28.6kV为例,当能量密度为628、340、170J/L时,去除率依次为95.3%、61.1%、27.7%。表5.1作图得图5.6。由图可见能量密度与去除率曲线能一定规律,为此对数据进一步处理,以 C/C_0 为纵坐标,能量密度为横坐标作图,并对曲线进行拟合如图5.7。

表5.1 不同处理气量下,去除率与峰值电压、能量密度的关系

处理气量 /L/min	停留时间 S	V_p /kV	能量密度 /J·L ⁻¹	去除率 /%
2.5	18.5	23.3	400	64.5
4.8	10	23.3	216	50.6
9.4	5	23.3	108	14.5
2.5	18.5	26.0	514	78.4
4.8	10	26.0	278	56.9
9.4	5	26.0	139	19.3
2.5	18.5	28.6	628	95.3
4.8	10	28.6	340	61.1
9.4	5	28.6	170	27.7
2.5	18.5	32.5	799	99.9
4.8	10	32.5	432	72.4
9.4	5	32.5	216	46.4

由图5.7可知,出口浓度与能量密度之间关系为: $C/C_0=A \cdot \exp(-\rho_E/K)$,其中, C_0 , C 分别为对二甲苯的进出口浓度, mg/m^3 , A 为修正系数, K 为能量密度衰减参数, J/L 。在本实验中 $A=1.33$, $K=399 \text{ J}/\text{L}$ 。国外学者^[44]分别采用电子束放电和脉冲电晕放电降解二氯甲烷时也得到了类似的结论: $[C]=[C_0] \cdot \exp(-\rho_E/\beta)$,他们发现 β (等同于参数 K 的相反数)在以空气为载气时为 $3170 \text{ J}/\text{L}$,以氮气为载气时为 $46 \text{ J}/\text{L}$ 。

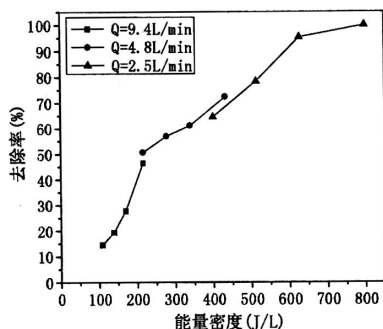


图5.6 能量密度与去除率的关系

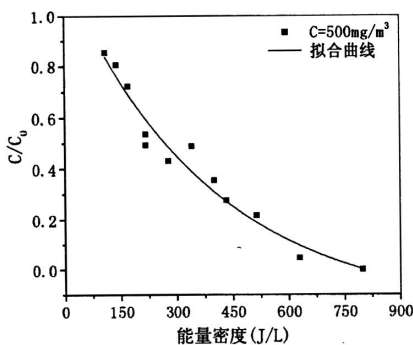


图5.7 出口浓度与能量密度的关系

与能量密度对应，能量效率是指单位能量下能去除的有机物总量。图5.8为进气浓度 $500\text{mg}/\text{m}^3$ 、停留时间为5s时能量效率随功率的变化图，图5.9为停留时间5s时初始浓度对能量效率的影响图。由以下二图可以看出，对二甲苯的去除率和能量效率均随功率的增大而增大。当功率为34W时，能量效率为 $3.87\text{g}/\text{kWh}$ ，相比功率为17W时能量效率提高了0.38倍。

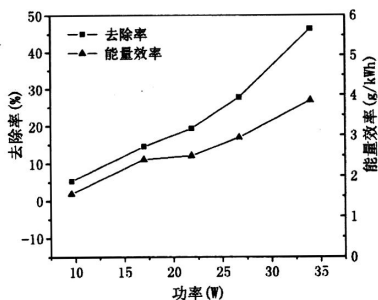


图5.8 功率对对二甲苯去除率和能量效率的影响

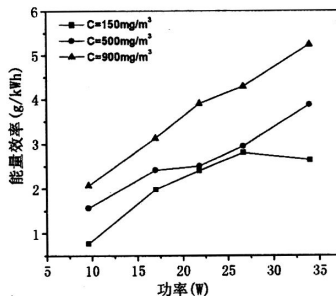


图5.9 进气浓度与能量效率的关系

能量效率可以用来评价等离子体对有机污染物的难易程度,在相同实验条件下(进气浓度 $500\text{mg}/\text{m}^3$ 、停留时间为 5s),将等离子体降解对二甲苯与二氯甲烷能量效率进行对比,结果如图5.10所示。可见,对二甲苯降解效果明显优于二氯甲烷。从键能的角度来看,二氯甲烷中 $\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$ 键和 $\text{H}-\text{CHCl}_2$ 键的键能分别为 $350.2\text{kJ}/\text{mol}$ 和 $411.7\text{kJ}/\text{mol}$,而对二甲苯分子苯环中 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_3$ 键和 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-\text{H}$ 键的键能为 $317.1\text{kJ}/\text{mol}$ 和 $337.5\text{kJ}/\text{mol}$,可见二氯甲烷的内部化学键较对二甲苯难打开,故去除效果不如后者。

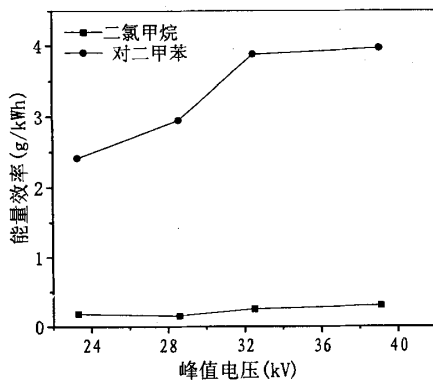
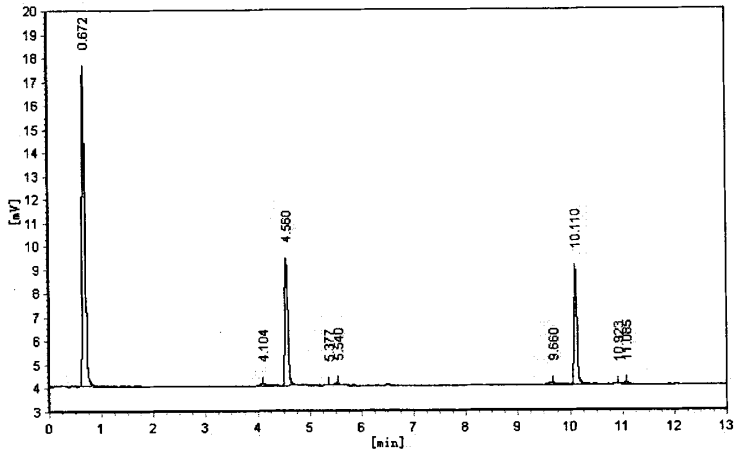


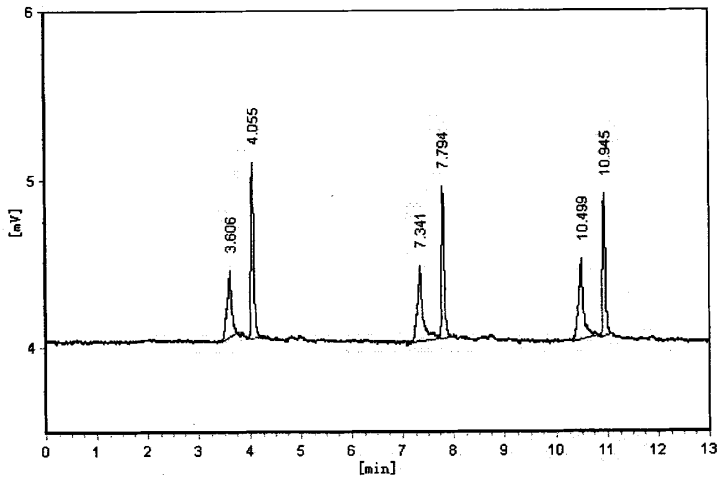
图5.10 二氯甲烷与对二甲苯能量效率比较

5.3 降解产物分析

对二甲苯处理后的烟气初步经气相色谱仪检测发现:烟气中含有不完全降解产物。图5.11为对二甲苯反应产物色谱图。由图(a)可知,电压为 23.3kV 时,检测到3种不完全降解产物(P_1 、 P_2 、 P_3 , 出峰时间分别为: 4.104 、 5.377 、 5.540 , 增大电压, 3种产物含量随之改变。由图(b)可知, 电压增大为 32.5kV 时, 出峰时间大于对二甲苯的2种副产物 P_2 、 P_3 的峰消失, 而有机物 P_1 的峰面积大幅增加, 分析原因可能是电压增大, 使 P_2 、 P_3 进一步氧化, 一部分完全转化矿化, 另一部分可能氧化为有机物 P_1 。



(a)进气浓度 $C=500\text{mg/m}^3$,停留时间 $t=10\text{s}$,峰值电压 $U=23.3\text{kV}$



(b)进气浓度 $C=500\text{mg/m}^3$,停留时间 $t=10\text{s}$,峰值电压 $U=32.5\text{kV}$

图5.11 对二甲苯反应产物色谱图

正是由于降解过程中形成了不完全氧化产物,实验过程中观察发现反应器内壁出现一些黄褐色粘性物质。为进一步分析对二甲苯的降解产物,采用GC-MASS 色谱仪分析反应器出口气体,结果如图5.12所示。

经分析认为,等离子体降解对二甲苯的主要产物为 CO_2 和 H_2O ,还有副产物如丙酮、乙酸以及氧化亚氮。笔者控制相同气相检测条件下将纯乙酸饱和蒸汽打入气相色谱仪分析,其出峰时间与有机物 P_1 基本吻合,故推测 P_1 为乙酸。等离子体放电反应是一个很复杂的过程,产物会随放电电压、停留时间等因素变化而变化,因而实验中对二甲苯的降解产物很难一一确定。国外学者^[45]采用 BaTiO_3 催

化等离子体放电降解对二甲苯时分析认为降解产物中黄褐色物质为混合物,主要为甲酸、醋酸、丙酸、丁酸,还有其它不明化合物,且生成量与二甲苯去除率呈直线关系。另有文献^[46]指出,对二甲苯的降解产物有少量的苯、甲苯等未开环物质。

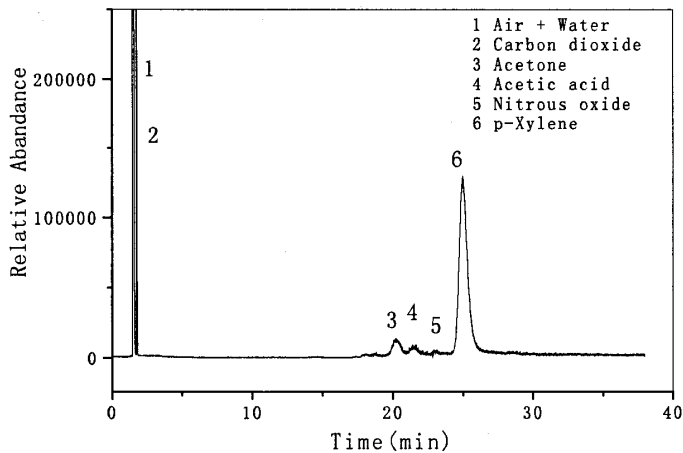


图5.12 对二甲苯降解产物GC-MASS图

实验条件: 进气浓度 $C=500\text{mg}/\text{m}^3$, 停留时间 $t=10\text{s}$, 峰值电压 $U=23.3\text{kV}$

5.4 反应器连续运行实验

等离子体放电反应时间快, 实验将处理气量分别为2.5、4.8、9.4和23.5L/min的对二甲苯气体放电时, 改变电压后, 反应器出口对二甲苯的去除率在10~30min后均能达到稳定。为了解反应器长时间运行的稳定性, 设计实验在同一条件下运行考察对二甲苯去除率的变化。实验条件为: 处理气量 $Q=4.8\text{L}/\text{min}$, 进气浓度 $C=500\text{mg}/\text{m}^3$, 施加电压 $U=28.6\text{kV}$, 放电运行时间为5h, 实验结果如图5.15所示。

由图可知, 反应进行的5h内, 对二甲苯的去除率在53.6%和61.2%内波动, 反应2h后, 去除率相对较稳定, 去除率平均值为58.4%, 标准偏差为1.4%。

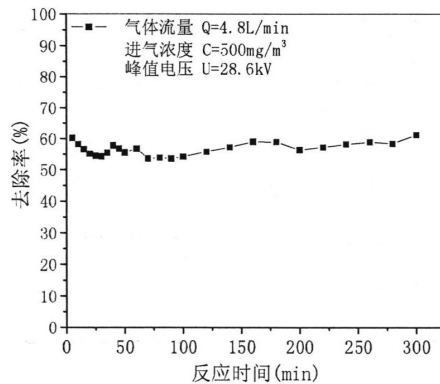


图5.15 去除率随运行时间的变化

5.5 本章小结

本章主要研究了介质阻挡放电等离子体反应器对模拟对二甲苯气体的处理，考察了峰值电压、停留时间和进气浓度三个工艺参数对降解对二甲苯的影响，分析了对二甲苯的降解产物以及降解过程中反应器降解对二甲苯过程中的能耗及能量效率，最后对反应电极进行了优化，对运行的稳定性进行了考察，实验的主要结论如下：

①峰值电压、停留时间(处理气量)和进气浓度这些参数对对二甲苯废气的去除率规律与二氯甲烷的规律相同；此外，施加的电压必须大于28.6kV，对二甲苯的去除率则不小于60%(当处理气量为4.8L/min和2.5L/min)，此时两流量下去除率分别为61.1%和95.3%；从去除率和去除负荷综合来看，气体停留时间为10s是为最佳；

②本实验中，出口浓度与能量密度之间存在指数关系，经拟合关系为： $C/C_0=1.33 \cdot \exp(-\rho_E/399)$ ，其中方差 $R^2=0.948$ 。

③能量效率随功率的增大而增大，且进口浓度增加，能量效率也增加；实验发现对二甲苯的能量效率明显高于二氯甲烷，同时，键能的比较结果也说明对二甲苯更易被等离子体降解。

④本实验中等离子体降解对二甲苯的主要产物是 CO_2 、 H_2O 和 O_3 ，还有一些不完全降解产物生成，采用GC-MASS气质联用仪检测后认为 N_2O 、丙酮和乙酸

是主要的副产物，此外可能还有其他含量低的副产物未被检出。

⑤电极优化实验得出直径为2mm的电极对二甲苯的去除率最大，实验结果总体来看，4种直径的电极在降解对二甲苯的能力上从大到小的顺序为：2mm>3mm>1mm>4mm，具体来看，在实验的各个峰值电压下，直径2mm~4mm时，去除率随着直径的减小而增大，而直径为1mm的电极在施加电压小于26.0kV时，去除率要大于直径为3mm的电极去除率，而当施加电压继续增大，直径为1mm的电极的表现仅优于直径为4mm的电极。

⑥反应器连续运行实验表明，等离子体反应器在实验电压下对二甲苯的去除率能保持稳定，且装置开启5min后，出口气体对二甲苯浓度在小幅波动下逐渐趋于平稳。

⑦总体来说，对于本装置最佳的工艺参数为：峰值电压为32.5kV，气体停留时间为10s，电极直径为2mm。

6 等离子体增强生物滴滤塔降解有机废气实验研究

由前面实验可知，等离子体降解有机废气一部分完全氧化为 CO_2 和 H_2O ，另一部分降解为酸、醇等小分子物质，这些小分子物质更易被微生物降解。由于生物法在处理气量大、浓度低、生物降解性好的有机废气时极具优越性，本章将结合等离子体和生物滴滤塔的优点，探讨这两种技术的联合在降解有机废气的联合效应，以为工程实际应用提供基础。

6.1 实验装置及控制条件

6.1.1 联用实验装置及流程

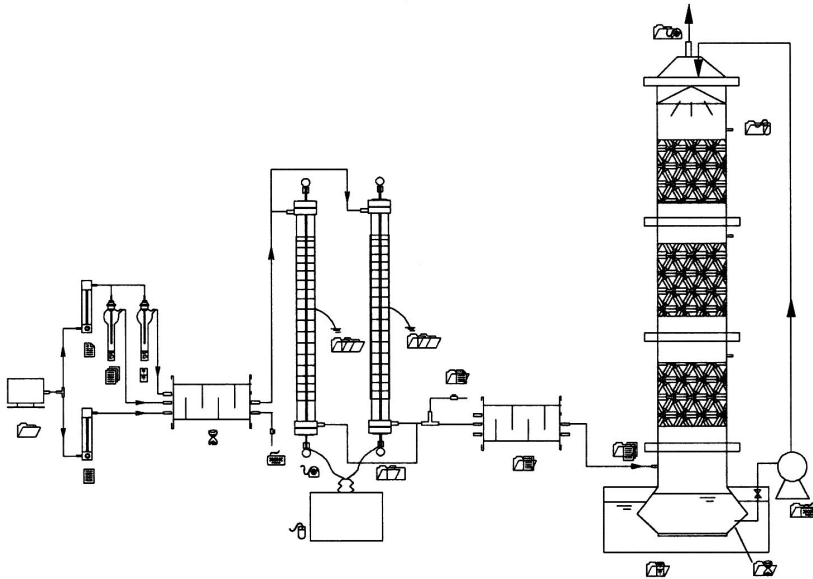


图 6.1 实验装置及流程图

- 1.空气泵；2,3.转子流量计；4,5.气体发生瓶；6,13.缓冲罐；7,12.针形阀；
8.变压器；9,10.等离子体反应器；11.接地极；14.生物塔进口；
15.恒温水浴锅；16.生物滴滤塔；17.循环泵；18.采样口；19.排气口；

等离子体反应器与生物滴滤塔实验装置如图 6.1 所示，包括模拟有机废气的配气系统、等离子体反应器及生物滴滤塔。其实验流程与单独实验时大致相同，模拟废气产生后并行通入至两个等离子体反应器，出气进入缓冲罐 13 以消耗部分臭氧避免影响生物塔内微生物的生长，随后通入生物滴滤塔处理后经其排气口 19 排放，图中箭头指示气路流动方向。本实验需在等离子体反应器进口 7，出口

12, 以及生物滴滤塔进口 14 及出口 18 设置取样口, 采样后用气相色谱仪分析样品浓度。

6.1.2 生物滴滤塔运行条件

(1) 生物塔的操作条件

生物滴滤塔在运行过程中, 湿度、pH 以及循环液流量等工艺参数是重要运行控制参数。

温度对生物滴滤塔内的传质和生物降解过程都有着重要的作用。微生物净化有机废气的过程取决于微生物的生命活动, 过低的温度不适于微生物的生命代谢, 温度过高会导致 VOCs 在水中的溶解度降低, VOCs 在填料上的吸附量下降。可见, 温度过高或过低都不利于生物降解 VOCs。一般而言, 生物过滤器最佳运行温度范围为 25-35℃^[48-49]。本实验采用恒温水浴锅控制营养液温度为 30℃ 左右。

循环液中 pH 值对生物滴滤塔降解有机废气的性能非常重要, 实验时必须调节合适的 pH 值范围。对生物滴滤塔而言, 塔内微生物一般以细菌和霉菌为主, 其生长最佳 pH 值范围为 5-8, 故本实验将生物滴滤塔中循环喷淋液的 pH 维持在中性范围内。由于微生物降解有机废气的产物会生成一些酸类物质, 使得 pH 值降低, 本实验事先配置缓冲溶液来调节循环液的 pH 值。此外, 在运行过程中 pH 值下降至 5.5 以下, 本实验加入 0.1mol/L 氢氧化钠溶液调节 pH。

生物滴滤塔内顶部喷淋循环液的主要作用是微生物提供生长所需的各种营养, 并为微生物生存提供湿度环境。此外, 喷淋液还能带走微生物代谢的产物以及老化的生物膜, 促进生物膜的更新, 使系统运行稳定。喷淋量小时, 会导致微生物失活, 填料板结, 处理效果下降; 当喷淋量过大时, 填料的孔隙被水分充满, 不仅减少了废气的停留时间, 还会导致水溶性较差的污染物由于很难穿过水膜与生物膜接触被微生物吸收净化。可见, 循环液喷淋量只要保证微生物的生命活动需要即可, 喷淋液量较大时反而不利于有机物的降解^[50-51]。本实验将循环液流量保持在 20~40L/h。

综上所述, 本实验中生物塔的运行条件概括如下: 循环液温度为 30℃ 左右, 喷淋量保持在 20~40L/h, pH 值 5.5~7。

(2) 微生物的营养配比

生物法净化有机废气的原理就是微生物利用废气中的有机成分作为碳源和能源, 经过生物体内的一系列生化反应, 将其转化为生长所需的能量及合成生命体, 同时将有机物分解为 CO_2 和 H_2O 。然而, 除碳源外微生物生长所需的营养物质还包括氮、磷、硫及微量元素等。按照微生物用于处理污水的经验, 认为 C: N: P 的比例 100: 5: 1 即可满足要求, 而孙珮石的研究表明^[52]当 C: N: P=200: 5: 1 时, 微生物的生长情况更好。此外, 其他一些元素对微生物的生长代谢有着极为重要的作用, 这些元素包括钾、钠、镁、钙、铁等, 以及微量元素铜、锰、锌、钼等。此外, 无机盐类物质能维持生物体内酶的活性, 调节渗透压。

本实验根据文献^[53]确定营养液的配比如下表 6.1。营养液为 A 液与 B 液以 1:1 比例混合至 3L 加入生物滴滤塔储液槽, 营养液每周更换一次, 若运行过程中循环液液位下降可随时补充至合适液位。

表 6.1 生物滴滤塔营养液配比

序号	液体无碳培养基 A 液	规格(g/L)	序号	缓冲液 B 液	规格(g/L)
1	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	200	1	K_2HPO_4	155
2	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	10	2	$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	85
3	EDTA	1			
4	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.2			
5	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.1			
6	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.5			
7	$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.02			
8	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0.02			
9	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.04			
10	$\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.1			

6.2 生物滴滤塔稳定运行情况

6.2.1 稳定运行时一天内对二甲苯降解效率的变化

生物滴滤塔在进行实验前塔内微生物已采用模拟对二甲苯废气驯化。为了解

塔内微生物对二甲苯的降解能力, 在进行实验前, 笔者将实验气体流量为 $9.4\text{L}/\text{min}$ (此时生物塔空塔停留时间为 65s), 对二甲苯浓度为 $500 \pm 50\text{mg}/\text{m}^3$ 的模拟废气通入生物滴滤塔运行两天, 每2小时测定一次进出口浓度, 发现对二甲苯的去除率随时间缓慢增加, 运行第三天后发现生物塔对二甲苯的去除率已基本达到稳定, 记录一天内该生物滴滤塔处理对二甲苯废气效率的变化结果作图4.2如下所示。

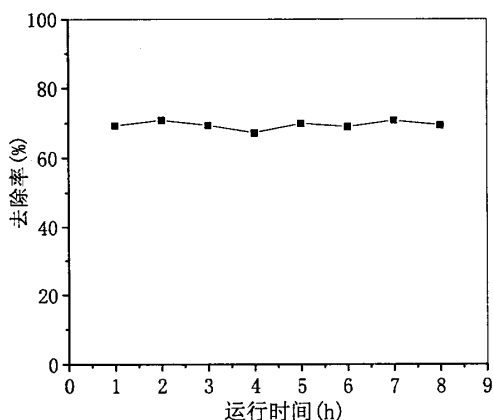


图6.2 运行稳定后一天内对二甲苯降解效率的变化

由图6.2可以看出, 一天内生物滴滤塔对二甲苯废气的处理效率稳定在70%左右, 上下波动不超过3.5%, 平均去除率为69.5%, 此后可进行生物滴滤塔相关实验研究。

6.2.2 稳定运行时对二甲苯去除率

上节内容为单一停留时间下单一进气浓度时生物滴滤塔对二甲苯的去除情况。本节实验设计将气体流量分别为 9.4 、 13.2 和 $22\text{L}/\text{min}$ 对二甲苯模拟废气通入生物滴滤塔, 控制浓度分别为 150 、 500 、 900 、 $1500\text{mg}/\text{m}^3$, 考察对二甲苯的去除效果, 实验结果如图6.3、6.4。

图6.3中, 三条曲线分别为气体停留时间 65s 、 46s 、 28s 时去除率随进气浓度的变化, 可见停留时间越长, 去除率越高。从停留时间 28s 提高到 46s , 去除率增加明显, 停留时间上升到 65s 时, 去除率增加速率变小。这是因为停留时间 28s 时限制去除率的因素主要是接触时间, 当停留时间增长, 微生物吸收有机物的数量

有限，去除率增加缓慢。

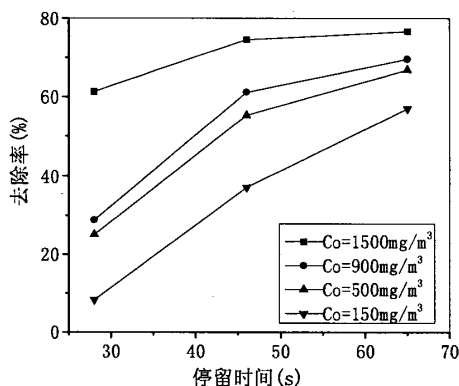


图6.3 运行稳定时不同停留时间下对二甲苯的降解效率

此外，图6.4表明对二甲苯去除率随进气浓度的增加而减小，以停留时间为46s为例，进气浓度分别为150、500、900、1500 mg/m^3 时，去除率分别为74.5%、61.1%、55.3%、37.1%，去除率呈逐渐下降趋势。此外，图中三条曲线的下降斜率可知，停留时间越长，去除率随进气的增加下降越慢。

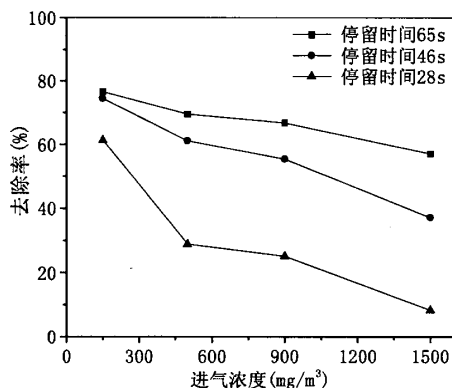


图6.4 运行稳定时不同浓度下对二甲苯的降解效率

6.3 联合法处理对二甲苯的实验结果

该部分实验目的是考察在不同对二甲苯浓度下，DBD-BTF联合作用对污染物的去除效果，并与单独BTF相比较，以说明二者联合是提高除去高负荷对二甲苯废气的有效手段。

6.3.1 等离子体增强生物滴滤塔去除率

本节实验控制处理气量为9.4L/min, 考察等离子体不同放电电压下DBD-BTF联合工艺处理不同浓度对二甲苯废气的效果。其中, 对二甲苯浓度分别为: 150、500、900、1500mg/m³, 生物塔控制条件为: 循环营养液喷淋量为20-40L/h, 循环液温度保持在30℃, PH值范围为5.5-7, 实验结果如图6.5所示。

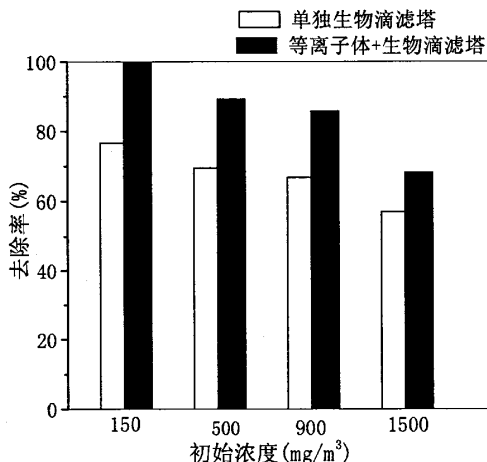


图6.5 联合工艺对不同浓度对二甲苯的降解效果

图6.5为等离子体反应器放电峰值电压 $U=32.5\text{kV}$ 时DBD-BTF联合工艺对二甲苯的去除效果图。由图可知, 经等离子体反应器预处理后, 联合系统比单独使用BTF处理对二甲苯的效果有明显提高, 相比单独使用BTF有10~30%不同程度的提高。浓度为150mg/m³时, 单独生物塔去除率为76.6%, 而经等离子体预处理后, 生物塔出口几乎检测不出对二甲苯, 联合系统的去除率达到99.9%。此外, 对于进气浓度为500和900mg/m³的废气, 单独生物塔处理效率分别为69.5%和66.8%, 而施加相同电压23.3kV后, 联合工艺处理后去除率分别为78.2%和77.8%, 相差很小。这说明对浓度稍高的废气, 经等离子体预处理降低浓度后能更好地被生物滴滤塔内的微生物降解。可见, 等离子体能为生物滴滤塔提供缓冲作用, 保证了出气浓度的稳定性。

从去除负荷来看, 等离子体反应器放电峰值电压 $U=32.5\text{kV}$ 时DBD-BTF联合工艺对二甲苯的去除量如图6.6所示, 不同浓度下, 等离子体预处理对污染物总去除量有不同程度的增加, 本实验中增加量分别为19.8、56.0、86.6、96.8mg/h。

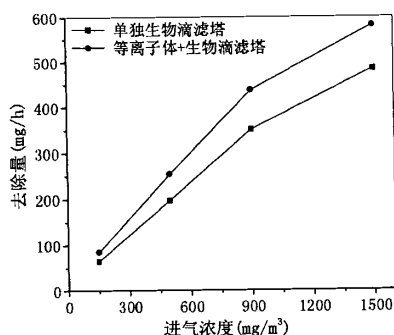


图6.6 联合工艺对不同浓度对二甲苯的去除量

图6.7为等离子体反应器施加不同电压时DBD-BTF联合工艺对对二甲苯的去除效果图。由图可知，施加电压越大，联合工艺对对二甲苯的去除率越大，这与单独等离子体的降解规律一致。同时，相比单独使用BTF，经等离子体反应器预处理后，不同电压下联合工艺对对二甲苯的去除率有10~30%不同程度的提高。

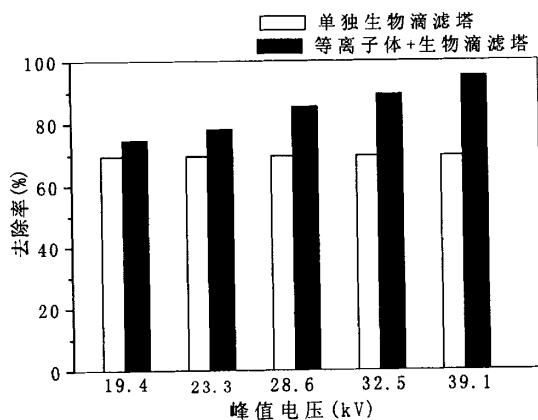


图6.7 不同电压下联合工艺对对二甲苯的降解效果

6.3.2 等离子体增强对二甲苯可降解性

图6.8为联合工艺处理气体浓度为 900mg/m^3 对二甲苯废气时在等离子体出口、缓冲罐出口及生物塔出口采样后的有机物出峰图，此时等离子体的施加电压 $U=23.3\text{kV}$ 。

由图可以看出，在等离子体反应器的出口气体中除对二甲苯外，还有3种不完全氧化产物。由5.3节等离子体降解对二甲苯的产物分析可知，这三种产物均

是酸、酮类物质(本实验推测为乙酸和丙酮),也就是说,对二甲苯经等离子体处理后一部分转化为可溶性物质,这些可溶性物质进入生物滴滤塔中能更好地被微生物降解。因此,图6.8中,生物塔出口对二甲苯的峰(出峰时间为33.491)只检测到一种副产物的峰,且浓度较前有所降低,另外两种副产物推测为微生物降解完全或很低的浓度,不能检出。

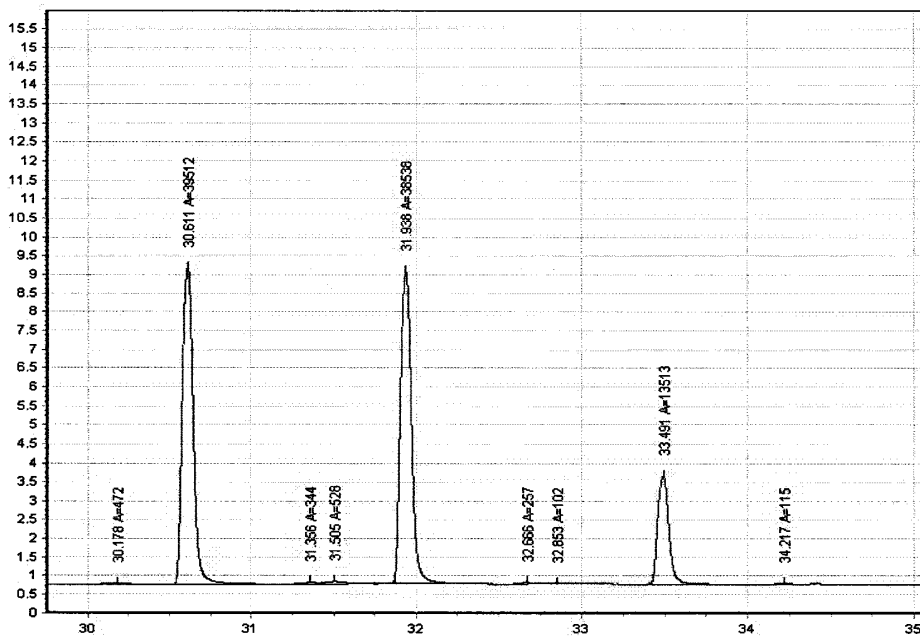


图6.8 生物滴滤塔对等离子体副产物的降解情况

由此可见,等离子体技术和生物滴滤塔联用工艺在处理有机废气时有相辅成成的作用。一方面,有机废气经等离子体预处理后,浓度得到降低,从而更易被微生物降解,此时等离子体反应器起到了缓冲作用,避免了生物滴滤塔在高负荷下运行造成排放不达标;另一方面,等离子体降解会产生不完全氧化产物,且电压越高,副产物的量也相应增加,如果直接排放也会造成环境污染,而生物滴滤塔不仅可以去除主要污染物,同时能净化等离子体反应产生的小分子物质,解决了二次污染的问题。

6.4 本章小结

本章首先考察了单独生物滴滤塔稳定运行时对二甲苯的去除效果,随后考察了等离子体和生物滴滤塔联用来处理对二甲苯模拟废气,分析其与单独生物滴

滤塔处理之间的不同，实验结论主要如下：

①经驯化后的微生物能有效地去除水溶性差的对二甲苯气体，稳定运行时，停留时间65s，进气浓度为500mg/m³时，一天内对二甲苯的去除率在70%左右，平均去除率为69.5%。

②稳定运行后，生物滴滤塔对对二甲苯的去除率随停留时间增加而增大，随进气浓度的增加而减小；此外，停留时间增大到46s时，再增大停留时间，去除率增加速率减小，但停留时间增长，对进气浓度的缓冲作用越大，去除率变化减小。

③经等离子体反应器预处理后，联合系统比单独使用BTF处理对二甲苯的效果有明显提高，相比单独使用BTF有10~30%不同程度的提高。进气浓度为500和900mg/m³的废气，施加相同电压下，联合工艺处理后去除率分别为78.2%和77.8%，相差很小。这说明对浓度稍高的废气，经等离子体预处理降低浓度后能更好地被生物滴滤塔内的微生物降解。

④施加电压越大，联合工艺对对二甲苯的去除率越大，这与单独等离子体的降解规律一致。同时，相比单独使用BTF，经等离子体反应器预处理后，不同电压下联合工艺对对二甲苯的去除率有10~30%不同程度的提高。

⑤对二甲苯经等离子体处理后一部分转化为可溶性物质，这些可溶性物质进入生物滴滤塔中能更好地被微生物降解。

7 结论与展望

7.1 结论

本文分别对等离子体反应器和生物滴滤塔降解有机废气进行了实验研究,随后将二者想结合起来处理对二甲苯废气,旨在研究两种工艺联用处理有机废气的效果及相关作用。本文的主要结论如下:

(1)等离子体降解二氯甲烷的影响因素实验表明:①对于不同浓度的有机废气,其去除率均随电压的增大而增大,这是由于施加电压增大,输入反应器的能量增大,单位时间内产生的高能电子、自由基等活性基团数量急剧增加,从而大大增加电子与二氯甲烷分子的非弹性碰撞的几率,使分子内各化学键断裂的几率更大,提高了处理效率;②在相同的峰值电压下,去除率随处理气量增大而降低,从能量密度(注入反应器的功率 P 与处理气量 Q 之比)的角度来看,去除率将随 P/Q 的减小而降低;③当初始浓度增大,有机废气去除率降低,而绝对去除量增加。

(2)等离子体降解二氯甲烷的主要产物是 CO_2 、 H_2O 及 O_3 ,且 O_3 含量随电压的增高而增大。可能由于副产物浓度太低,实验未检测到其他有机物副产物生成。

(3)二氯甲烷的能量效率随着功率的增大而增大,且当输入功率相同时,进气浓度越高,反应器的能量效率也越大。

(4)等离子体降解对二甲苯的实验表明:峰值电压、停留时间(处理气量)和进气浓度这些参数对对二甲苯废气的去除率规律与二氯甲烷的规律相同;此外,施加的电压必须大于28.6kV,对二甲苯的去除率则不小于60%(当处理气量为4.8L/min和2.5L/min),此时两流量下去除率分别为61.1%和95.3%;从去除率和去除负荷综合来看,气体停留时间为10s是为最佳;

(5)等离子体降解对二甲苯的主要产物是 CO_2 、 H_2O 和 O_3 ,电压足够大时还有相当含量的不完全降解产物生成,采用GC-MASS气质联用仪检测后认为 N_2O 、丙酮和乙酸是主要的副产物,此外可能还有其他含量低的副产物未被检出。

(6)分析对二甲苯去除率与能量密度和能量效率之间的关系得出:出口浓度与能量密度之间存在指数关系,经拟合关系为: $C/C_0=1.33 \cdot \exp(-\rho E/399)$,其中方差 $R^2=0.948$;能量效率随功率的增大而增大,且进口浓度增加,能量效率也增

加;

(7)电极优化实验得出直接为2mm的电极对二甲苯的去除率最大。

(8)反应器连续运行实验表明,等离子体反应器在实验电压下对二甲苯的去除率能保持稳定,且装置开启5min后,出口气体对二甲苯浓度在小幅波动下逐渐趋于平稳。

(9)单独生物滴滤塔实验表明:稳定运行后,停留时间65s,进气浓度为500mg/m³时,一天内对二甲苯的去除率在70%左右,平均去除率为69.5%;且对二甲苯的去除率随停留时间增加而增大,随进气浓度的增加而减小。

(10)经等离子体反应器预处理后,联合系统比单独使用BTF处理对二甲苯的效果有明显提高,相比单独使用BTF有10~30%不同程度的提高。进气浓度为500和900mg/m³的废气,施加相同电压下,联合工艺处理后去除率分别为78.2%和77.8%,相差很小。这说明对浓度稍高的废气,经等离子体预处理降低浓度后能更好地被生物滴滤塔内的微生物降解。

(11)当等离子体反应器施加电压越大,联合工艺对二甲苯的去除率越大,这与单独等离子体的降解规律一致。同时,相比单独使用BTF,经等离子体反应器预处理后,不同电压下联合工艺对二甲苯的去除率有10~30%不同程度的提高。

(12)对二甲苯经等离子体处理后一部分转化为可溶性物质,这些可溶性物质进入生物滴滤塔中能更好地被微生物降解。

由此可见,等离子体技术和生物滴滤塔联用工艺在处理有机废气时有相辅相成的作用。一方面,有机废气经等离子体预处理后,浓度得到降低,从而更易被微生物降解,此时等离子体反应器起到了缓冲作用,避免了生物滴滤塔在高负荷下运行造成排放不达标;另一方面,等离子体降解会产生不完全氧化产物,且电压越高,副产物的量也相应增加,如果直接排放也会造成环境污染,而生物滴滤塔不仅可以去除主要污染物,同时能净化等离子体反应产生的小分子物质,解决了二次污染的问题。

7.2 创新点

本文的创新点有三个:

(1)实验自制的等离子体反应器尺寸较大,因此与同类研究相比本次实验可处理的气体流量大,有一定的放大效应;相应地,实验采用的生物滴滤塔的型号也要求实验采用大尺寸的等离子体反应器,实验发现,笔者采用的大管反应器对有机废气的降解效果不差于同类研究,说明了等离子体放大运行的可行性。

(2)利用Lissjous图形法对放电过程中的放电参量进行了测量研究,并从能量角度分析等离子体技术去除废气的过程,分析出等离子体处理后有机废气出口浓度与能量密度之间存在一种指数关系。

(3)本实验尝试将两种有机废气处理新技术等离子体和生物滴滤塔联合运用,探明了联用工艺对有机废气的处理效果,为有机废气的处理提供了新思路。

7.3 展望

等离子体技术与生物净化技术均是近年来兴起的一种有效的有机废气处理技术,国外在相关领域已经有广泛的运用,但是将两种工艺结合的报道还很少。通过本实验的研究发现,两种工艺联用在有机废气的治理上有一定的应用潜力,但还有一些问题尚待解决,主要如下:

①等离子体降解有机物时易生成的水和不完全氧化产物,以油滴的形式存在于反应器内而不易清洗,有可能影响反应器的性能,可进一步对反应器的构造进行优化,研究如何最大限度的减少有机副产物的产生,同时反应器的构造优化也有利于提高能量利用率。

②等离子体反应器在放电时会产生数量可观的臭氧,而臭氧具有杀菌作用,势必对生物滴滤塔中的微生物造成影响,而臭氧在短时间内无法分解且不易被水吸收,因而有必要研究一种合适的方式消除臭氧,避免影响生物滴滤塔对有机废气的处理效率。

③本实验中仅对一种有机物进行了联合工艺实验,而有许多研究表明混合污染物废气在单独等离子体反应器或单独生物滴滤塔中的降解时与单一污染物有所不同,而工艺废气中不可能只有一种污染物,因而下一步还需要努力研究混合废气采用联合工艺处理的可行性。

总之,等离子体技术克服了现有传统方式的不足,反应条件接近常压,反应结构简单,处理结果高效、可靠,投资费用低,有机废气经等离子体预处理后,

浓度得到降低，从而更易被微生物降解，此时等离子体反应器起到了缓冲作用，避免了生物滴滤塔在高负荷下运行造成排放不达标；而生物净化技术具有运行费用低，无二次污染等优点，不仅可以去除主要污染物，同时能净化等离子体反应产生的小分子物质，解决了二次污染的问题，理论上两种工艺的结合具有可观的发展前景，且两种技术单一应用的发展已经较为成熟，只要在今后的研究中不断地改进工艺，克服缺陷，解决难题，就能在不远的将来实现工业化应用。

参考文献

- [1] 聂勇. 脉冲放电等离子体治理有机废气放大试验研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2003.
- [2] 豆宝娟. 低温等离子体技术处理甲苯的实验研究[D]. 北京: 北京工业大学, 2008.
- [3] 叶招莲, 宋潇潇, 何锦丛等. 介质阻挡放电脱除模拟工业苯系物的可行性[J]. 环境科学学报, 2008, 28(12): 2480-2486.
- [4] 白希尧, 张芝涛, 白敏冬等. 高气压非平衡等离子体化学及应用基础研究[J]. 物理, 2000, 29(7):40-410.
- [5] HIROTA H., HAKODA T, TAGUCHI, M., et al. Application of electron beam for the reduction of PCDD/F emission from municipal solid waste incinerators[J]. Environmental Science Technology, 2004, 37, 3164-3170.
- [6] YAMAMOTO T, RAMANATHAN K, et al. Control of volatile organic compounds by an energized ferroelectric pellet reactor and a pulsed corona reactor[J]. IEEE Transactions on Industry Applications, 1992, 28(3): 528-534.
- [7] YAMAMOTO T, MIZUNO K, TAMORI I, et al. Catalysis-Assisted Plasma Technology for Carbon Tetrachloride Destruction[J]. IEEE Transactions on Industry Applications, 1996, 32(1): 100-105.
- [8] 黄立维, 谭天恩. 脉冲电晕法治理甲苯废气实验研究[J]. 中国环境科学, 1997, 17(5):449-453.
- [9] 聂勇, 李伟, 施耀等. 脉冲放电等离子体治理甲苯废气放大试验研究[J]. 环境科学, 2004, 25(3):30-34.
- [10] 晏乃强, 杨虹, 吴祖成等. 放电等离子体降解三氯乙烯[J]. 环境科学, 2001, 22.
- [11] S.B. HAN, T ODA, R. ONO, Improvement of the energy efficiency in the decomposition of dilute trichloroethylene by the barrier discharge plasma process[J]. IEEE Transactions on Industry Applications, 2005, 4:1343-1349.
- [12] H H KIM, H KOBARA, A OGATA, et al. Comparative assessment of different nonthermal plasma reactors on energy efficiency and aerosol formation from the decomposition of gas-phase benzene[J]. IEEE Transactions on Industry Applications, 2005, 41(1):206-214.
- [13] SUGASAWA M, ANNADURAI G, FUTAMURA S. Nonthermal plasma chemical processing of mixed VOCs[C]. Conference Record of the IEEE Industry Applications Conference, Fourtieth

IAS Annual Meeting. 2005, 40(4):2918-2923.

[14] 侯健, 刘先年. 低温等离子体技术及其治理工业废气的应用[J]. 上海环境科学, 2005, 18(4):151-153.

[15] 蒋洁敏, 侯健, 侯惠奇. 介质阻挡放电常压分解苯系物的研究[J]. 化学世界, 2000, (增刊):91-93.

[16] H H KIM, A OGATA, S FUTAMURA, Oxygen partial pressure-dependent behavior of various catalysts for the total oxidation of VOCs using cycled system of adsorption and oxygen plasma[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2008, 79:356-367.

[17] 郭玉芳, 叶代启. 介质阻挡-催化降解甲苯中催化剂的表征研究[J]. 广州大学学报(自然科学版), 2008, 7(3):64-71.

[18] M KANG, B J KIM, S M CHO, et al. Decomposition of toluene using all atmospheric pressure plasma/TiO₂ catalytic system[J]. Journal of Molecular Catalysis A:Chemical, 2002, 180:125-132.

[19] S. DELAGRANGE, L PINARD, J M TATIBOUET. Combination of a non-thermal plasma and a catalysts for toluene removal from air: Manganese based oxide catalysts[J]. Science Direct applied catalysis B: Environmental, 2006, 68:92-98.

[20] 姜玄珍, 郑雷. 电晕-催化相结合降解二氯甲烷[J]. 催化学报, 1997, 18(4):348-350.

[21] 郑雷, 姜玄珍. 脉冲电晕放电降解 CH₂Cl₂ 的初步研究[J]. 环境科学, 1997, 18(5):62-64.

[22] V DEMIDIOUK, S I MOON, J O CHAE, et al. Toluene and butyl acetate removal from air by plasma-catalytic system[J]. Catalysis Communications, 2003, 4:51-56.

[23] 季金美, M. ARIFMALIK, 姜玄珍. 脉冲电晕放电降解 CFC-113 和 CCl₄[J]. 环境科学. 1999, 9:53-54.

[24] 周洁, 张昱. Al₂O₃ 在脉冲等离子体降解 CFC-113 中提高转化率的作用机理[J]. 工业催化, 2005, 13(3):26-30.

[25] URASHIMA K, CHANG J S. Destruction of Volatile Organic Compounds in Air by a Superimposed Barrier Discharge Plasma Reactor and Activated Carbon Filter Hybrid System[J]. IEEE Ind Appl Soc Ann Meet New Orleans, 1997, 1969-1974.

[26] 杨豪, 李彦旭, 卢姿. 生物法处理挥发性有机废气(VOCs)的研究[J]. 广东化工, 2009, 36(8):125-127.

[27]. 杨冰雪, 生物滴滤塔处理挥发性有机(VOCs)工程设计[D]. 杭州: 浙江大学, 2012.

- [28] OKKERSE W I H, OTTENGRAF S P P, DIKS R M M, et.al. Long term performance Of biotrickling filters removing amixture of volatile organic compounds from all artificial waste gas: dichloromethane and methylmethacrylate[J]. Bioprocess Engineering, 1999, 20:49-57.
- [29] SHAREEFDEEN Z, BALTZIS B C, YOUNG S O, et.al. Bio-filtration of methanol vapor[J]. Biotechnol Bioeng, 1993, 41:512-514.
- [30] DOUGLAS S, HODGE, JOSEPH S D. Modeling removal of air contaminants by biofiltration[J]. Journal of Environmental Engineering, 1995, 13(3):21-32.
- [31] 孙珮石,杨显万. 生物膜填料塔净化有机废气研究[J]. 中国环境科学, 1996, 16(2):92-95.
- [32] 孙珮石. 生物膜填料塔对低浓度甲苯废气的净化性能研究[J]. 环境污染与防治, 1997, 19(3):8-12.
- [33] 李国文. 生物过滤塔甲苯降解性能研究[J]. 环境科学, 2001, 22(2):31-35.
- [34] GEORGE A S , FRANCIS L S, et al. Evaluation of trickle bed air biofilter performance for BTEX removal[J]. Journal of Environmental Engineering, 1997, 123(6):577-585.
- [35] 郑曼曼. 生物滴滤法净化挥发性有机废气的实验研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2004.
- [36] 魏在山, 孙珮石, 黄若华等. 生物法处理低浓度有机废气的填料选择研究[J]. 重庆环境科学, 2001, 23(2):10-11.
- [37] 吴献花, 孙珮石, 邵丹等. 生物滴滤塔处理苯乙烯气流的工效和生物膜微群落分析[J]. 环境污染与防治, 2006, 28(4): 241-244.
- [38] 刘强, 马广大, 贾立岩等. 生物滴滤床净化二甲苯废气的性能研究[J]. 环境科学研究, 2002, 15(6):35-38.
- [39] 孙珮石, 杨显万, 黄若华等. 生物法净化再生胶生产废气工业试验研究[J]. 环境污染与防治, 2002, 24(1):8-12.
- [40] 沙昊雷, 陈建孟. 用生物滴滤床处理 H₂S 和挥发性有机物混合废气[J]. 化工环保, 2007, 27(2):152-155.
- [41] 王晓云. 脉冲电晕-吸收法治理有机废气实验研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2004.
- [42]. C. FITZSIMMONS F. ISMAIL, J. C. WHITEHEAD, et.al. The Chemistry of Dichloromethane Destruction in Atmospheric-Pressure Gas Streams by a Dielectric Packed-Bed Plasma Reactor[J]. J. Phys. Chem. , 2000, 104:25, 6032-6038.
- [43]. MASAMI S, GURUSAMY A, SHIGERU F, et.al. Reaction Behavior of Toluene-Dichloromethane Mixture in Nonthermal Plasma[J]. IEEE Transactionson Industry

- Applications, 2009, 45(4):1499-1505.
- [44]. PENETRANTE B M, HSIAO M C, BARDSLEY J N, et al. Decomposition of methylene chloride by electron beam and pulsed corona processing[J]. Physics Letters A, 1996, 235:76-82.
- [45]. OGATA A., DAISUKE I, KOICHI M, et al. Effect of Coexisting Components on Aromatic Decomposition in a Peaked-bed Plasma Reactor[J]. Applied Catalysis A: General, 2002, (236): 9-15.
- [46]. HIROTA K, MATZING H, PAUR H R, et al. Analyses of Products Formed by Electron Beam Treatment of VOC/Air Mixtures[J]. Radiat. Phys. Chem., 1995, 45(4):649-655.
- [47]. T. ODA. Non-thermal plasma processing for environmental protection: decomposition of dilute VOCs in air[J]. Journal of Electrostatics, 2003, 57, 293-311.
- [48]. RULA A D, LISA A. C. Temperature Effect and Substrate Interactions During the Aerobic Biotransformation of BTEX Mixtures by toluene-enriched Consortia and Rhodococcus Rhodochrous Biotechnology Bioeng[J]. 1999, 62(5):526-536.
- [49]. IN-KILYOON, CHANG-HO PARK. Effects of Gas Flow Rate, Inlet Concentration and Temperature on Biofiltration of Volatile Organic Compounds in a Peat-Packed Biofilter. Journal of Bioscience and Bioengineering, 2002, 93(2), 165-169.
- [50]. 孙宇阳, 生物法净化甲苯废气的过程及影响因素研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2007, 40-41.
- [51]. 任静. 生物滴滤塔净化硫化氢的填料及其组合方式选择的实验研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2008, 31-32.
- [52]. 李章良, 孙焱石. 生物法净化处理高流量负荷下低浓度甲苯废气初探[J]. 贵州环保科技, 2003, 9(3):1-5.
- [53]. HARTMANS S, TRAMPER J. Dichloromethane removal from waste gases with a trickle bed bioreactor[J]. Bioprocess Engineering, 1991, 6(3): 83-92.

攻读硕士期间发表的论文

吴艳, 王浩, 金一中, 液相-催化还原处理模拟氯苯废气实验研究,《浙江大学学报》(理学版), 录用。