

电晕-催化技术治理甲苯废气的实验研究*

晏乃强 吴祖成 施耀 吴忠标 曹束 谭天恩

(浙江大学环境科学与工程系, 杭州 310027 E-mail: ce-wuze@ dial. zju. edu. cn)

摘要 利用脉冲电源供能, 在有、无催化剂存在的 2 类电晕反应器中, 对甲苯的去除效果进行了实验对比, 并考察了影响甲苯去除率的主要因素。结果表明, 对于线-筒式反应器, 在 42kV 的峰值电压下, 使用 Mn 或 Fe 催化剂使甲苯的去除率分别提高了 27% 和 23%, 去除率均在 80% 以上, 能量利用率约为 $30\text{W} \cdot \text{h}/\text{m}^3$ 。

关键词 电晕反应器, 催化剂, 含甲苯废气, 去除率, 废气处理。

The Removal of Toluene by Corona Combined with Catalysis*

Yan Naiqiang Wu Zucheng Shi Yao Wu Zhongbiao Cao Jian Tan Tianen

(Dept. of Environ. Sci. and Eng., Zhejiang University, Hangzhou 310027 E-mail: ce-wuze@ dial. zju. edu. cn)

Abstract This paper described a new method involving pulsed corona combined with catalysis to decompose volatile organic compounds. Two types of corona reactors were set up and employed to decompose toluene in air. The removal efficiencies of toluene in the reactors with and without catalyst were compared. Under catalyst of Mn or Fe, the removal efficiencies were over 80%, increased by 27% or 23% respectively compared without catalyst. Under this condition, electrical energy consumption was about $30\text{W} \cdot \text{h}/\text{m}^3$.

Keywords corona reactors, catalyst, toluene, removal efficiency, waste gases treatment.

利用脉冲电晕放电净化空气中的污染物是近年来比较活跃的研究领域, 并在烟气脱硫脱硝方面取得较大进展^[1,2], 笔者曾报道用该类技术治理有机废气的研究, 然而尚存在转化率不够高等问题^[3,4]。为此, 本文提出将脉冲电晕与催化反应相结合的新思路, 并对电晕反应器作了相应改进, 实验中以甲苯模拟废气为处理对象。

1 实验装置及方法

脉冲电晕放电的原理是利用前沿陡峭的窄脉冲高电压使气体在常温、常压下发生电晕放电, 产生的高能电子撞击有机分子或其它分子、原子, 使其降解或产生其它活性粒子继续参与反应。甲苯分子在有氧存在的条件下, 通过复杂的中间反应最终氧化为 CO_2 和 H_2O 等。将电晕和催化结合起来目的是: ①对电晕法, 靠催化作用提高去除率、节约电耗, 并降低对电源的要

求; ②相对于目前广为应用的电加热催化燃烧法, 用电晕活化催化剂, 使操作温度降到无需加热, 以节约电耗, 并简化工艺及设备。

实验装置流程如图 1 所示, 从钢瓶 1 出来的空气经干燥瓶 2 处理后分成 2 路, 其中一路进入甲苯原料瓶 7 带出甲苯蒸气, 通过阀门 3、4 可分别控制气体的流量和气体中甲苯浓度。配气经缓冲瓶 4 混合后进入反应器 10 进行处理。反应器由高压脉冲电源 13 供能, 气体中的甲苯浓度用 102G 型气相色谱仪 14 分析。实验在常温常压下进行。

脉冲电源性能参数^[3]: 脉冲电压峰值 0—50kV、脉冲上升时间 < 200ns、脉冲宽度 < $10\mu\text{s}$ 、脉冲重复频率 30—110pps (pulses per

* 国家自然科学基金资助项目 (Project Supported by National Natural Science Foundation of China): 29576261
王磊及王鑫等同学参加了部分工作
晏乃强: 男, 30 岁, 博士生
收稿日期: 1998-05-20

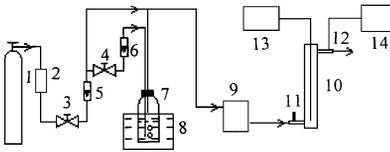


图 1 实验装置及流程

1. 空气钢瓶 2. 干燥瓶 3、4. 阀门 5、6. 流量计 7. 有机液瓶
8. 恒温水浴 9. 缓冲瓶 10. 电晕反应器 11、12. 取样口
13. 高压脉冲电源 14. 色谱仪

second), 本实验使用 75pps.

实验中使用的电晕反应器有 2 类, 即线-筒式和线-板式^[4], 为了考察加入催化剂的作用, 对上述 2 类反应器作了相应改进. 改进的线-筒式反应器结构如图 2(a) 所示, 电晕极为 $\phi. 5\text{mm}$ 的镍铬合金丝, 外筒由原来的金属铜管换为陶瓷管, 陶瓷管内径为 20mm, 筒壁厚 3mm, 主要成分为 Al_2O_3 . 在陶瓷管的外壁紧缠铝箔和金属导电带作为接地极, 该反应器的有效长度为 500mm. 改进后的线-板式反应器如图 2(b) 所示, 其壳体为有机玻璃, 电晕线为单排 6 根, 板极为厚度 5mm 的长方形陶瓷板, 板的一面覆盖一层铝箔用作接地, 放电间隙 15mm, 反应器的横截面 $85\text{mm} \times 30\text{mm}$ 、长度 180mm.

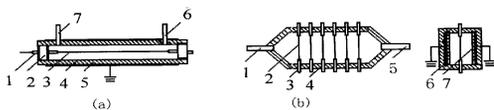


图 2 改进后的反应器结构

- (a) 线-筒式: 1. 绝缘子 2. 橡皮塞 3. 电晕线 4. 陶瓷管
5. 导电层 6. 进气口 7. 出气口
- (b) 线-板式: 1. 进气口 2. 电晕线 3. 绝缘子 4. 壳体
5. 出气口 6. 导电层 7. 陶瓷板

由于这 2 类反应器采用的都是非对称电极, 其内部电场分布很不均匀, 靠近电晕极的区域电场强度大, 接地极附近则电场较弱, 所以在接地极上覆盖一层陶瓷(其介电常数比空气大得多)对反应器内的电场分布影响不大. 另外, 由于陶瓷在两电极间起到介电作用, 使反应器能在较高的峰值电压下工作而不致发生火花击穿现象. 其中线-板式反应器可将两侧的陶瓷板

拆去一块以观察其内部的电晕流光. 通过在暗处观察可见, 加入陶瓷板后晕光在反应器内的分布将均匀些.

文献[5]报道了一种气体介电放电与催化剂结合应用的方式, 其缺点是气流通过反应器的阻力大, 流速小, 陶瓷颗粒要充满反应器而用量大, 难以满足实际应用. 本研究采用了一种新的结合方式, 即反应器仍为空腔, 使气体易于流过, 并保留其空间放电的特点, 而在反应器的内壁加上催化成分. 由于本实验使用的陶瓷管或陶瓷板表面为多孔性, 可直接用作载体, 利用浸渍的方法很方便地使反应器负载催化剂. 所用的几种浸渍液中金属硝酸盐的摩尔浓度相同, 浸渍方法和活化条件也相同. 通过对 Cu、Mn、Fe、Co、V 等几种物质的筛选实验, 发现 Mn、Fe 这 2 种金属氧化物在电晕放电作用下对甲苯氧化的促进作用较大, 本实验选用了这 2 种物质作为催化剂.

2 实验结果及讨论

2.1 反应器中有无催化剂的比较

表 1 示出 2 类反应器中有不同催化剂与无催化剂时的对比, 实验数据的重复性较好. 与无催化剂的反应器对比可见, 催化剂在反应器中都起到了较大的作用, Mn 催化剂的效果尤为明显. 对于线-筒式反应器, 在一定的实验条件下加入 Mn 催化剂可使甲苯去除率在约 59% 的基础上提高约 27%, 加入 Fe 催化剂也可提高 23%, 采用 Mn-Fe(浸渍量约 1:1)复合氧化物催化剂的效果介于上述 2 者之间. 对于线-板式反应器, 使用 Mn 或 Fe 催化剂可分别使甲苯的去除率提高 17% 或 14%. 对于线-筒式反应器, 在 $V_p = 42\text{kV}$ 下反应器的整个截面都充满着电晕流光, 气体全部在放电区流动. 而线-板式反应器中, 在相邻 2 电晕线之间存在一定的无流光区, 因而影响了其处理的有效性. 所以, 在无催化剂存在情况下, 相同的处理气量时, 尽管气体在线-板式反应器中的停留时间比在线-筒式反应器中要长许多, 但其去除效果却只略好于后者; 相反, 加入催化剂后, 线-筒式反应器

的去除率还要高于线-板式, 催化剂在线-筒式反应器中所起的作用较大。

表 1 反应器中有无催化剂的对比¹⁾

| 序号 | V_p /kV | Q /ml·min ⁻¹ | 反应器 种 类 | 催化剂 | 去除率 / % | 提高量 / % |
|----|--------------|------------------------------|------------|-------|------------|------------|
| 1 | 42 | 500 | 线-筒 | 无 | 59.0 | 基数 |
| 2 | 42 | 500 | 线-筒 | Mn | 86.3 | 27.3 |
| 3 | 42 | 500 | 线-筒 | Fe | 82.7 | 23.7 |
| 4 | 42 | 500 | 线-筒 | Mn-Fe | 83.5 | 24.5 |
| 5 | 0 | 500 | 线-筒 | Mn | 0 | |
| 6 | 42 | 180 | 线-筒 | 无 | 87.5 | 基数 |
| 7 | 42 | 180 | 线-筒 | Mn | 96.9 | 9.4 |
| 8 | 42 | 500 | 线-板 | 无 | 66.4 | 基数 |
| 9 | 42 | 500 | 线-板 | Mn | 83.6 | 17.2 |
| 10 | 42 | 500 | 线-板 | Fe | 80.2 | 13.8 |

1) 甲苯初浓度 1000mg/m³, 温度 25℃

2.2 脉冲电压峰值的影响

脉冲电压峰值 V_p 是操作中的重要参数, 图 3 所示为 2 类反应器中甲苯去除率 η 与 V_p 间的关系。由图 3 可见, 随着 V_p 的升高, 甲苯的去除率随之增加。在 V_p 较低时, η 随 V_p 的增加而较快上升, V_p 升高到一定值时, η 的上升趋势渐缓。这是由于电晕放电程度是由 V_p 决定的, V_p

愈高则电晕放电愈强烈, 放电所产生的高能电子、自由基等活性粒子数量增大, 使更多的甲苯分子被氧化分解而去除。对于线-筒式反应器当 V_p 升高到一定值(大约 40kV) 时, 电晕流柱已充满反应器的横截面, 此后再升高 V_p , η 的上升趋势变缓。

通过表 1 或图 3 还可以看出, V_p 对催化剂的催化效果有明显的影 响。当 V_p 在低于起晕电压时, η 为 0, 说明此时催化剂无活性。当 V_p 初达起晕电压时, 催化剂所发挥的作用较小, 如在 24kV 时, 反应器内有、无催化剂去除率 η 很接近; 而当 V_p 逐渐升高时, 差值 $\Delta\eta$ 逐渐增大, 催化剂的作用逐步增加。可解释为: V_p 刚超过起晕电压时, 反应器内电晕放电弱, 电晕区只集中在电晕线附近, 活性粒子不能有效地激活陶瓷表面上的催化剂参与反应, 因而催化作用不明显; 当 V_p 逐渐升高时, 电晕区扩大, 延伸到陶瓷附近的放电增强, 催化活性逐渐上升, 当 V_p 达到 40kV 时催化剂已被充分激活, 再提高 V_p , 催化效果增强不多。实验条件下 V_p 取 40—50kV 较合理。

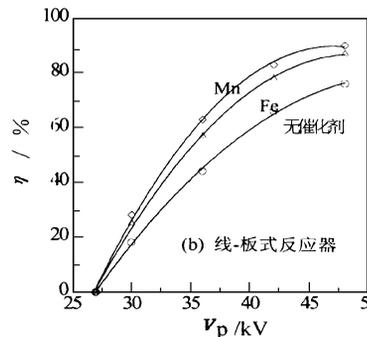
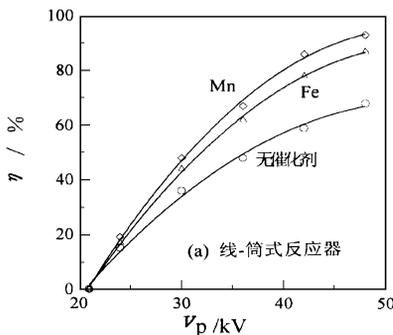


图 3 脉冲电压峰值对甲苯去除率的影响 ($Q_0 = 500\text{ml/min}$ $V_p = 42\text{kV}$)

电晕放电能够激活催化剂的原因可从以下 2 点来推测^[6]: ①活性粒子直接作用于催化剂的活性中心, 激活催化剂参与反应, 降低催化所需温度; ②放电使反应物分子获得能量, 有利于其在催化剂活性中心上发生化学吸附, 继而发生反应, 且高压电场作用下的反应物分子有可能首先被激发或电离, 而较容易被催化而反应。

2.3 气体流量大小的影响

图 4 所示的是气体在 2 类反应器中的流量对甲苯去除率的影响。在相同的 V_p 下, 增大气体流量 Q 则甲苯去除率降低。从表 1 和图 4 中还可以看出, 催化剂所起的作用大小也与 Q 有关, Q 过大或过小都会影响催化效果。

2.4 产物分析及能量消耗

为了对处理后的气体中分解产物进行较精确地分析, 使用了分离性能较高的毛细管色谱

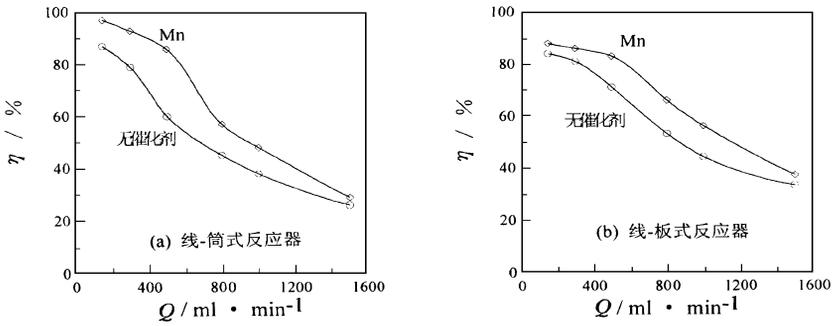


图4 气体流量对甲苯去除率的影响($Q_0=1000\text{mg}/\text{m}^3$ $V_p=42\text{kV}$)

柱(Φ : 32mm \times 20m, DB624)对其中的有机成分进行分离,并提高FID检测器的灵敏度.结果发现除残留有未分解的甲苯外未检出其它有机物质,说明甲苯分子的分解较彻底.再对出口气中的无机成分分析,除有 H_2O 、 CO_2 外,还有少量CO存在.另外发现,有催化剂时CO的产生量相对减少.

实验中使用HP5450A型惠普数字式示波器及相应探头对有关电参数进行测定,以估算操作所消耗的电能.对于线-筒式反应器,在 V_p 为42kV时,电源消耗总功率约8W,注入反应器中的功率约为1W,这主要由于自制电源的效率不高,但可以通过电源的改进及其与反应器间的区配使电能利用率提高^[1].按注入反应器中的能量计算,使用Mn催化剂时,达到约80%的甲苯去除率,能量消耗约为 $30\text{W} \cdot \text{h}/\text{m}^3$,而无催化剂时,在同样的能耗下,去除率只有55%左右,若要达到80%的去除率,必须增加气体在反应器中的停留时间,从而使能量消耗达 $50\text{W} \cdot \text{h}/\text{m}^3$ 左右.因此,使用催化剂可节省能耗,增强了此技术的经济可行性.

3 结论

(1) 实验条件下实现了电晕与催化2技术的结合,证实了使用催化剂的有效性,在 $V_p=42\text{kV}$ 、 $Q=500\text{ml}/\text{min}$ 时,催化剂Mn和Fe可分别使甲苯去除率提高27%和23%.

(2) 对2类结构的电晕反应器作了改进,增强了甲苯去除的有效性,去除率可达80%以

上,最高则近97%;在2类反应器中线-筒式的性能略优于线-板式,线-筒式中催化剂的效果更明显.

(3) 甲苯的去除率及催化剂的活性受脉冲电压峰值 V_p 的影响, V_p 越高甲苯的去除率越高,催化效果也越明显, V_p 取40kV左右较适宜.气体的流量增大,则甲苯的去除率降低;气体流量的大小也对催化效果有影响.

(4) 甲苯的分解产物为 H_2O 、 CO_2 及少量的CO;实验条件下,处理甲苯气体的最低能耗约为 $30\text{W} \cdot \text{h}/\text{m}^3$.

致谢 感谢杭州大学催化研究所袁贤鑫教授在催化剂制备方面给予的帮助.

参 考 文 献

- Mizuno A et al. A Method for the Removal of SO_2 from Exhaust Gas Utilizing Pulsed Corona for Electron Energization. IEEE Transaction on Industry Applications, 1986, 19(16): 516_522
- Masuda S et al. Novel Cold Plasma Technologies for Pollution Control. The International Conference on Applied Electrostatics, Beijing: 1993. 1_24
- 谭天恩,顾琦等.脉冲电晕法治理有机废气的实验研究.第三届海峡两岸环境保护学术会议论文集(补充).北京:清华大学,1995,11—16
- 黄立维,谭天恩.脉冲电晕法治理甲苯废气实验研究.中国环境科学,1997,17(5): 449—453
- Yamamoto T et al. Catalysis-assisted Plasma Technology for Carbon Tetrachloride Destruction. IEEE Transaction on Plasma Science, 1996, 32(1): 100_105
- 赵化桥编.等离子体化学与工艺.合肥:中国科技大学出版社,1993. 71—80