

# 直流电晕自由基簇射治理甲苯的试验研究

周勇平,高翔\*,吴祖良,骆仲泐,魏恩宗,倪明江,岑可法(浙江大学热能工程研究所能源洁净利用与环境工程教育部重点实验室,杭州 310027)

摘要:利用直流电晕自由基簇射对甲苯有机废气进行试验,分别考察了有机污染物浓度、温度、电压、湿度和停留时间等不同因素对去除率的影响。试验结果表明,降低气体温度和一定的湿度能够提高脱除效率,电压增高可以提高脱除效率,停留时间长使得脱除效率升高,但能量效率降低。有机物的浓度增大,会使得脱除效率降低,但同时能提高能量的利用效率。本实验的目的旨在为降解烟气中的多环芳烃(二噁英等)打下基础。

关键词:直流电晕;自由基簇射;有机废气治理;等离子体;甲苯

中图分类号:X701 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2003)04-04-0136

## Experimental Study on DC Corona Radical Shower for the Removal of Toluene

Zhou Yongping, Gao Xiang, Wu Zuliang, Luo Zhongyang, Wei Enzong, Ni Mingjiang, Cen Kefa (Clean Energy and Environment Engineering Key Lab of Ministry of Education, Institute for Thermal Power Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

**Abstract:** Using DC corona radicals shower to decompose toluene in air, different parameters were studied, such as the concentration of toluene, temperature, voltage, humidity and the settled time. The results showed that the fall of temperature and appropriate humidity can increase the decomposing efficiency of toluene; the efficiency decreased with the increasing of the voltage; the settled time was longer, the decomposing efficiency was higher, but the energy efficiency decreased. Increasing the concentration of toluene made the removal efficiency lower, but in the same time, made the energy efficiency higher. The experiment built a good basis for researching radicals decompose PAHs (dioxins etc.).

**Keywords:** DC corona; radical shower; VOCs treatment; plasma; toluene

继人们认识了  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_x$  的危害之后,有机废气的污染控制也受到了重视。绝大多数有机物对人体的健康都有害。但目前存在的一些处理方法还不完善和成熟。热力焚烧法<sup>[1]</sup>、催化燃烧法<sup>[2]</sup>、吸收法<sup>[3]</sup>、吸附法<sup>[4]</sup>和冷凝法<sup>[5]</sup>等方法都由于存在效率低或者处理范围不够而未能得到推广。因此有必要在对原技术进行改进完善的同时,加强对高效经济的新技术的开发。

直流电晕放电<sup>[6,7]</sup>是在直流高电压作用下,利用电极间电场分布不均匀性而产生的一种气体放电形式。该方法是由 Ohkaho 和 Chang 等人<sup>[8~10]</sup>在 20 世纪 90 年代提出的一种  $\text{De-NO}_x$  的方法。研究了在干燥条件下  $\text{NH}_3$ ,  $\text{C}_x\text{H}_y$  等自由基源物质从喷嘴状直流电晕电极中经电晕区喷入烟气(直流电晕自由基簇射)的  $\text{De-NO}_x$  过程,认为  $\text{NH}_3$  可直接被分解为  $\text{NH}$ ,  $\text{NH}_2$ , 并产

生自由基  $\cdot\text{OH}$ 。Chang 认为<sup>[11~13]</sup>,此过程减少了分解  $\text{N}_2$  和  $\text{CO}_2$  带来的能量消耗,并大大降低了  $\text{NH}_3$  的排放,但用  $\text{NH}_3$  作为自由基源物质存在着泄漏的问题。因此本文将利用水和氧气作为基源物质产生自由基以降解甲苯。

### 1 实验装置介绍

该实验采用直流电晕放电法,实验流程图如图 1 所示。

实验采用的直流电晕放电脱除装置,自由基源物质( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ )从喷嘴电极中喷出,由于电极喷嘴的附近区域是强电晕区,从而形成自由基簇射,产生大量的自由基,以达到脱除有机废气的目的。喷嘴电极的结构如图 2 所示。有机液

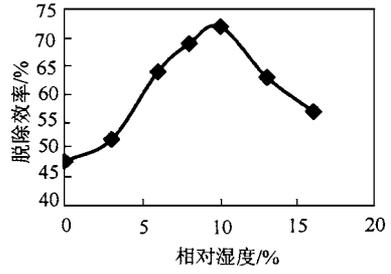
基金项目:863 计划基金项目(2002AA529180)

作者简介:周勇平(1978~),男,硕士

收稿日期:2002-09-12;修订日期:2002-11-28

\* 联系人

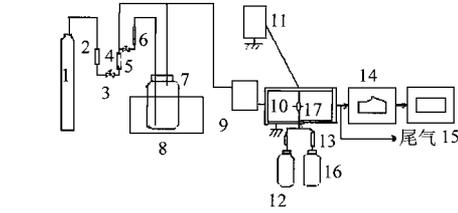
瓶通过放在一定温度下的水浴之中,通过空气的携带出一部分有机物出来,然后再经由混合箱混合进入反应器,使甲苯均匀分散在混合气中;通过调节流量计的流量,从而可以对有机物的浓度进行控制.反应器的进出口通过取样,采用气相色谱仪进行在线分析.本实验所采用的色谱仪为 GM9790,用 FID 检测器检测;色谱柱为 DB-624 型毛细管柱,其中毛细管柱的直径为 0.54 mm,长 30 m (J & W Scientific, U. S. A).实验是在室温下进行的.



废气流量(空气甲苯混合气体):  $1.2 \text{ m}^3/\text{h}$ ; 浓度:  $850 \text{ mg}/\text{m}^3$ ;  
 电极气体 ( $\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ ):  $0.08 \text{ m}^3/\text{h}$

图 3 湿度-脱除效率关系

Fig. 3 Humidity vs decomposing efficiency



- 1. 空气钢瓶 2. 干燥瓶 3. 5. 阀门 4. 6. 13. 流量计
- 7. 有机液瓶 8. 恒温水浴 9. 缓冲瓶 10. 反应器
- 11. 高压电源 12. 水蒸气瓶 14. 色谱仪 15. 分析仪
- 16. 空气瓶 17. 放电电极

图 1 实验装置流程图

Fig. 1 Flow chart of experiment equipment

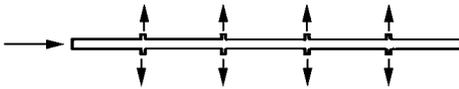


图 2 喷嘴电极结构示意图

Fig. 2 Nozzle electrode sketch map

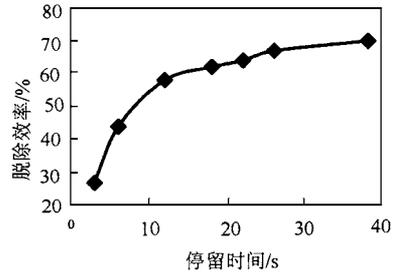
## 2 试验结果及分析

### 2.1 湿度对甲苯脱除效率的影响

从图 3 湿度-脱除率关系图中可以看出,有机物含湿量的增大,有利于甲苯的脱除,但当甲苯的含湿量达到 8%~9%时,脱除率达到最大值,随后又有明显的下降.这是因为水分增加使水分子与激发态氧原子的碰撞几率增大,产生更多的 OH 自由基,当含湿量在 8%~9%时达到最大.但继续增加含湿量,甲苯的脱除率下降,原因是烟气中水分含量较大,激发态氧原子把过多的能量消耗在与水分子的碰撞上;另外由于水为电负性气体,因而在自由基簇射过程中会吸附低能量的电子以至使电子减少.

### 2.2 停留时间对甲苯脱除效率的影响

从图 4 停留时间-脱除率关系图可以看出,停留时间的增加,脱除率会升高,但随着停留时间的延长,脱除率的增长速度减缓.从经济的角度来讲,停留时间并非越长越好.从停留时间-脱除率关系图可以找到最佳区域.



湿度  $\text{RH} = 0$ ; 浓度:  $810 \text{ mg}/\text{m}^3$ ; 功率:  $27.5 \text{ W}$

图 4 停留时间-脱除效率关系

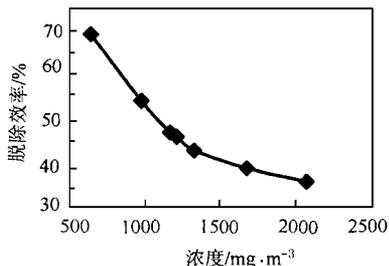
Fig. 4 Settled time vs decomposing efficiency

### 2.3 不同浓度下的脱除效率

图 5 为浓度-脱除率关系图,实验考察了浓度从  $600 \text{ mg}/\text{m}^3$  到  $2100 \text{ mg}/\text{m}^3$  范围的甲苯的脱除效果.从图中可知,在相同的放电功率下,浓度的增加会使得脱除率降低;但浓度大约增加 1 倍多的情况下,脱除率并没有减小 1 倍多,而且随着电功率的增加,不同浓度的甲苯的降解率逐渐趋于相近.

### 2.4 温度变化对甲苯脱除效率的影响

从图 6 温度-脱除率关系图中可以看出,随着温度的增加,脱除率呈下降趋势.这可能是由于温度的升高,对放电产生一定的抑制作用;在



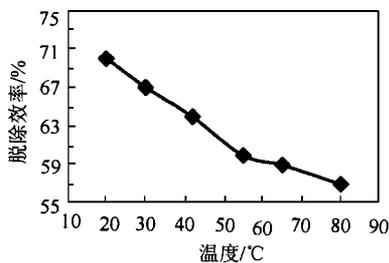
废气流量(空气甲苯混合气): 1 m<sup>3</sup>/h;  
 电极气体(O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O): 0.08 m<sup>3</sup>/h; RH = 0

图 5 浓度-脱除效率关系

Fig. 5 Concentration vs decomposing efficiency

高温下, O<sub>2</sub><sup>·-</sup> + O<sub>3</sub> → 2 O<sub>2</sub> + O 反应速率会提高, 这

个反应与其它反应, 如 C1CCCCC1C + O<sub>3</sub> → CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O 竞争<sup>[9]</sup>, 因此, 烟气温度升高, 相同放电功率条件下, 甲苯的脱除效将下降。



废气流量(空气甲苯混合气): 1 m<sup>3</sup>/h; 电极气体(O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O):  
 0.08 m<sup>3</sup>/h; RH = 0; 浓度: 600 mg/m<sup>3</sup>

图 6 温度-脱除效率关系

Fig. 6 Temperature vs decomposing efficiency

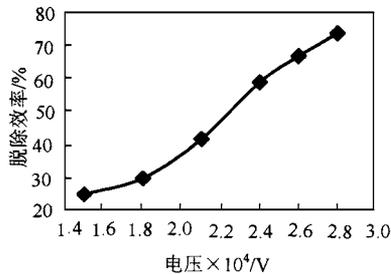
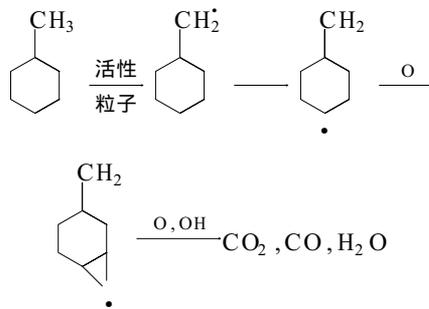
### 2.5 电压变化对甲苯脱除效率的影响

从图 7 电压-脱除率关系图中可以看出, 随着电压的增加, 脱除率逐渐增大。这是因为随着电压的升高, 流光逐渐地增强, 也即放电增强, 因此产生更多的自由基, 从而使甲苯被氧化的可能性大大增加, 提高脱除效率。

### 3 反应过程的探讨

利用自由基簇射治理有机废气时, 通过对降解后的产物进行分析, 发现除了存在部分未完全降解的甲苯, 以及二氧化碳、一氧化碳和水

之外, 并没有其他物质在生成。因此, 甲苯在自由基的簇射降解过程中不会形成环化反应。当放电电压较低时, 则产生的流光较小, 能量相对也较低, 高能量的活性粒子数量减少, 从而会使得甲苯的脱除率下降。反应到产物上来, 可看出一氧化碳所占的比重加大, 因此可以推断甲苯在被自由基氧化的过程中, 首先形成了一氧化碳, 然后一氧化碳再在自由基的作用下进一步氧化成二氧化碳。由于甲苯的降解可能是靠一系列的自由基反应实现的, 因此推测自由基和甲苯的反应首先是从甲基上开始的。其中甲基上的一个氢原子被离解, 形成甲苯自由基, 从而使得甲基位上的碳原子多出一个未配对电子而呈缺电子状态, 因此苯环内的电子会向该碳原子游动, 致使苯环的大π键破坏, 原为平面结构的苯环发生扭曲, 形成更不稳定的自由基, 再进一步被氧化成一氧化碳和二氧化碳<sup>[14]</sup>。反应式表示如下:



废气流量(空气甲苯混合气): 1 m<sup>3</sup>/h; 电极气体(O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O):  
 0.08 m<sup>3</sup>/h; RH = 0; 浓度: 590 mg/m<sup>3</sup>

图 7 电压-脱除效率关系图

Fig. 7 Voltage vs decomposing efficiency

### 4 结论

(1) 实验表明, 利用水和氧气作为自由基源

物质,减少了采用氨气所存在的泄漏问题,而且也取得较好的实验结果,最高脱除效率能达到75%左右。

(2)当甲苯中含有一定的湿度的时候,脱除效率增大,当湿度大约为9%时,脱除率达到了最大值。

(3)停留时间的延长,可以增加脱除效果,但从经济学的角度,应该具有一个最佳停留时间值。

(4)温度的升高,脱除效率会呈下降的趋势。

(5)随着浓度的增大,脱除效率会随之降低,但降低的比例并不与浓度成反比,浓度增高一倍时,脱除效率减少远不到一倍。

(6)电压是直接对放电产生影响,电压越高,放电越强,产生的自由基就越多,高能量的电子的增多,使得脱除效率升高。

(7)甲苯降解的最后产物为二氧化碳、水以及少量的一氧化碳。

#### 参考文献:

- 1 苏建华. 工业有机废气催化燃烧技术发展概况. 环境工程, 1990, 8(4): 52 ~ 56.
- 2 袁贤鑫等. 催化燃烧法治理有机废气. 化工环保, 1984, 4(4): 219 ~ 225.
- 3 McInne R et al. Cutting Toxic. Chemical Engineering, 1990, 97(7): 108 ~ 113.

- 4 田森林等. 有机废气治理技术及其新进展. 环境科学动态, 2000, (1): 23 ~ 28
- 5 马丁·克劳福德著, 梁宁元等译. 空气污染控制理论. 北京: 冶金工业出版社, 1985.
- 6 Oichi Takaki et al. Removal of Nitric Oxide in Flue Gases by Multipoint to plane Dielectric Barrier Discharge. IEEE Trans. on plasma Sc., 1999, 27(4).
- 7 Chang J S. Energetic Electron Induced Plasma for Reduction of Acid and Greenhouse Gases in Combustion Flue Gas. In Non-Thermal Plasma Technologies for Pollution Control: Part A, Berlin: Springer, 1993.
- 8 James T Yeh, Warren T Ma et al. Integrated testing of the NO<sub>x</sub> SO<sub>2</sub> process: simultaneous removal of SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> from flue gas. Chem. Eng. Comm., 1992, 114: 65 ~ 88.
- 9 Cate Jones. Meeting compliance and profit goals takes ingenuity, fortitude. Emissions Control, 1999, 63 ~ 65.
- 10 Dougtas J Smith. NO<sub>x</sub> emission control demands a range of solutions. Power Engineering, 1992: 44 ~ 47.
- 11 Sirpa K Nelo, Kalsu M Leskela, Jorma J K Sohlo. Simultaneous oxidation of nitrogen oxides and sulfur dioxide with  $\alpha$ -zone and hydrogen peroxide. Chem. Eng. Technol., 1997, 20: 40 ~ 42.
- 12 Si Noroozi, Fluor Daniel. Urea enhances safety in SCR applications. Power Engineering, 1993, 12: 28 ~ 35.
- 13 David A Rundstrom, James L Reese. Catalyst air heater retrofit reduces NO<sub>x</sub> emissions. Power Engineering, 1992, 8: 38 ~ 40.
- 14 Harald S. Application for Nonequilibrium Plasma in Organic Chemical. Plasma Chem. & Plasma Proc., 1983, 3(1): 1 ~ 57.