

# Fereducer 反应强化直流电晕自由基簇射治理苯

李明波, 康颖, 吴祖成\*

(浙江大学环境工程系玉泉校区, 杭州 310027)

摘要: 为强化直流电晕自由基簇射对含苯废气的去除, 采用 Fereducer 反应进行实验研究. 将含 Fereducer 试剂的电极气引入反应器中, 在苯浓度分别为  $953 \text{ mg/m}^3$  和  $63 \text{ mg/m}^3$  时, 其去除率提高了 21 % 和 4.2 %. 电极气( $\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ ) 的存在对苯的脱除起了不同程度的促进作用, 最高可达 89.6 %. 苯的初始浓度较低时脱除效率较高, 但高浓度下的绝对去除量较大.

关键词: 直流电晕; 自由基簇射; Fereducer 反应; 苯

中图分类号: X701 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2005)06-0024-04

## Utilizing Fereducer Reaction to Enhance DC Corona Radical Shower for Benzene Treatment

LI Ming-bo, KANG Ying, WU Zu-cheng

(Department of Environmental Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

**Abstract:** Fereducer reaction is introduced to enhance DC corona radicals shower for removal of benzene in air. In the presence of nozzle electrode gas containing Fereducer reagent, the enhanced decomposing efficiencies were 21 % and 4.2 % for benzene concentration of  $953 \text{ mg/m}^3$  and  $63 \text{ mg/m}^3$ , respectively. The enhancement of benzene removal was remarkable in the presence of nozzle electrode gas ( $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) with the highest removal rate of 89.6 %. Lower initial concentration of benzene has higher removal efficiency. However, higher absolute removal rate would be achieved when initial concentration of benzene was higher.

**Key words:** DC corona; radical shower; Fereducer reaction; benzene

苯等有机废气对人体和环境均有较大的危害<sup>[1,2]</sup>, 较常见的处理方法有热力焚烧法<sup>[3]</sup>、催化燃烧法<sup>[4]</sup>、吸收法、吸附法、冷凝法、光催化降解<sup>[5]</sup>以及生物法<sup>[6]</sup>等, 但这些处理方法由于效率不高、能耗较大、存在二次污染或工艺复杂等原因而未能得到大规模的应用. 人们不断探索更有效的处理方法, 直流电晕自由基簇射技术就是一种很有前途的有机废气处理技术.

直流电晕自由基簇射技术是近年来废气治理领域研究的前沿热点技术, 已较多地应用于脱硫脱硝研究<sup>[7]</sup>, 也有在有机废气处理方面的研究见诸报道<sup>[8]</sup>. 直流电晕放电<sup>[9]</sup>是在直流高电压作用下, 采用有较大曲率半径的放电电极, 利用电极间电场分布不均匀而产生的一种气体放电形式. 该方法是由 Ohkubo 和 Chang 等<sup>[10-12]</sup>在 20 世纪 90 年代提出的一种脱硝方法. 研究了在干燥条件下  $\text{NH}_3$ 、 $\text{C}_x\text{H}_y$  等自由基源物质从电极电晕区喷入烟气(直流电晕自由基簇射)的脱硝过程, Chang 认为此过程减少了分解  $\text{N}_2$  和  $\text{CO}_2$  的能量消耗, 提高了能量利用率. 但用  $\text{NH}_3$  作自由基源物质存在泄露问题, 同时烟气有一定的含湿量, 因此在不加入  $\text{NH}_3$  的条件下, 将  $\text{O}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  作为自由基源物质应该是可行的, Fujji 和 Dros 等<sup>[13,14]</sup>的研究证实了这一点. 因此本文采用氧

气和水作为自由基源物质. 同时, 鉴于苯的化学性质比较稳定, 处理效率不高, 本文将直流电晕自由基簇射与 Fereducer 反应相结合, 对含苯模拟废气进行考察. Fereducer 反应是将 Fereducer 试剂引入自由基源物质中, 在电晕作用下, 通过一系列反应生成强氧化性的羟基自由基, 从而有效地提高苯的脱除效率.

### 1 实验部分

#### 1.1 实验装置介绍

实验装置流程主要包括含苯废气配气系统、电极气配气系统、直流电晕自由基簇射反应器和高压直流电源 4 部分. 实验采用直流电晕放电法, 实验流程如图 1 所示. 电极气(自由基源物质, 如  $\text{O}_2$ ) 从喷嘴电极中喷出, 由于电极曲率半径较大, 在高压电场作用下形成强电晕区, 引发气体电离, 产生大量的自由基, 从而形成自由基簇射, 实现对有机物的有效脱除. 喷嘴电极结构如图 1(B) 所示. 有机液瓶置于水浴当中, 通过空气携带出一定量的有机物, 然后再经

收稿日期: 2004-09-04; 修订日期: 2005-05-25

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2002AA529182)

作者简介: 李明波(1979-), 男, 主要研究方向为等离子体技术治理大气污染物.

\* 通讯联系人, wuzc@zju.edu.cn

由混合箱混合均匀后进入反应器.通过对气体流量的调节实现对有机物浓度的控制.通过在反应器进、出口处分别采样,利用气相色谱进行在线分析.本实验采用的气相色谱为 GC9790(中国·温岭),用 FID 检测器检测;色谱柱为 DB-624 型毛细管柱,毛细管柱柱长为 30 m,直径为 0.54 mm(J & W Scientific, USA).实验在室温下进行.

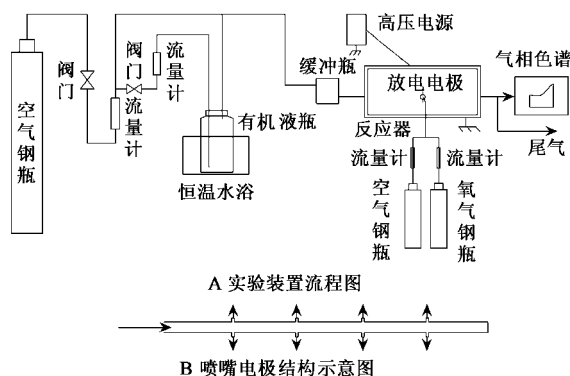


图 1 实验装置

Fig.1 Experimental setup

## 1.2 直流电晕自由基簇射反应器

实验所采用的反应器为板式结构,有利于进一步放大的需要.反应器的尺寸为 160 mm × 50 mm × 50 mm,上、下板各固定一块不锈钢板作电极.中空电极为不锈钢电极,其中主管内、外径分别为 6、5 mm,喷嘴内、外径分别为 0.9、0.7 mm.不锈钢板为负极,中空电极为正极,实验采用正电晕放电.

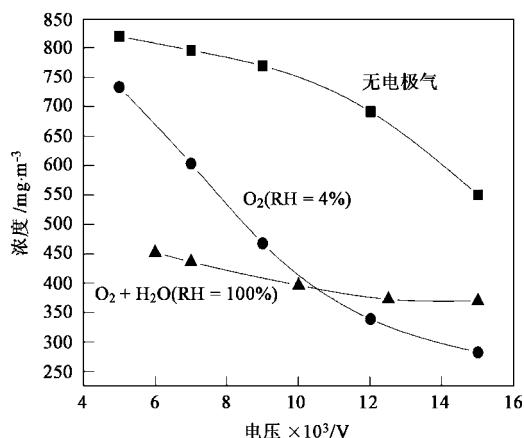
## 1.3 含 Fereducer 试剂的电极气(自由基源物质)的制备

配置含一定浓度 Fereducer 试剂的溶液,装入大气采样器的采样管中,将电极气在进入反应器之前先通过采样管,由于气流的剧烈冲击引起液体急剧震荡、鼓泡,气泡不断破裂,从而形成无数极小的液滴,随电极气通过中空电极进入反应器, Fereducer 试剂于是随气流进入电晕区.在等离子体电晕区存在大量的强氧化性粒子,烟气又有一定的湿度,从而在亚铁离子存在的条件下引发 Fereducer 反应,生成具有强氧化性的羟基自由基,从而有效地提高了苯的脱除效率.由于随电极气进入电晕区的液滴体积极小,与烟气具有更大的有效接触面积,克服了固体催化剂接触面积受限的不足,因此反应更充分,具有更好的脱除效果.

## 2 结果及讨论

### 2.1 电压对苯脱除效果的影响

从图 2 电压-浓度关系图中可以看出,随着电压的升高,苯的浓度逐渐降低,即脱除率逐渐增大.这是由于随着电压的升高,产生的流光逐渐增强,即放电增强,产生更多的自由基等活性粒子;同时随着电压的升高,流光区域逐渐增大,即苯的有效降解区域增大,从而使苯被氧化的可能性增加,提高了脱除效果.



废气流量(空气、苯混合气): 0.3 m³/h, 初始浓度: 953 mg/m³;

电极气流量: 0.025 m³/h; [RH (Relative humidity)]

图 2 电压-脱除效果关系

Fig.2 Voltage vs decomposing effect

### 2.2 苯的浓度变化对脱除效率的影响

苯的浓度变化对脱除效率的影响如图 3 所示.当电极气为 O₂ 时,图 3(A)在同样情况下苯浓度较低时的脱除效率更高,可达 89.6%.从图 3(B)可以看出,当电极气为 O₂ 与水蒸气的混合物时,随着放电电压的增大,低浓度苯的脱除效率迅速提高,而高浓度苯的脱除效率提高不大.从中可以看出,浓度较大时,苯的脱除效率较低,但总的脱除量升高.

### 2.3 Fereducer 反应的作用探讨

图 4 反映了 Fereducer 反应对低浓度和高浓度苯脱除效率的影响.从图 4 中可以看出,无论在低浓度还是在较高浓度下, Fereducer 反应的存在均有效地提高了苯的脱除效率,脱除效率最高可达 82.2%.当苯浓度为 953 mg/m³ 和 63 mg/m³ 时,与未加 Fereducer 试剂的情况相比,苯的脱除效率分别提高了 21% 和 4.2%.这可能是因为是在强电场的作用下, O₂ 与 H₂O 会生成一定量的过氧化氢, Fe²⁺ 与 Fe³⁺ 通过电子传递作用催化过氧化氢分解,生成具

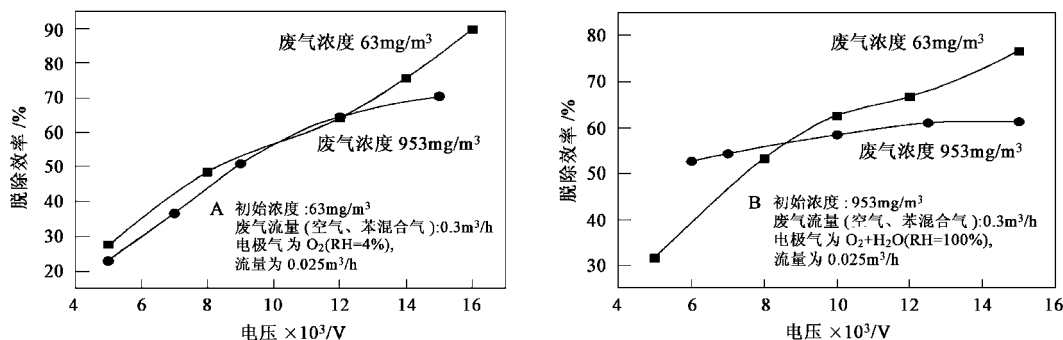


图3 不同浓度下脱除效率之间的关系

Fig.3 Decomposing efficiency under different concentrations

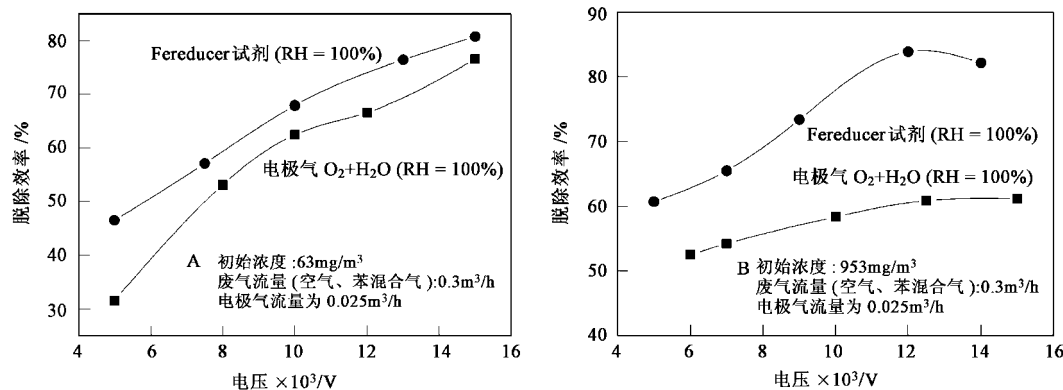
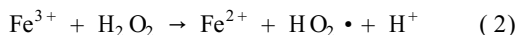
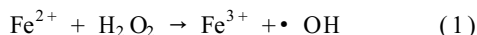


图4 有和无 Fereducer 反应时电压-脱除效率关系

Fig.4 Voltage vs decomposing efficiency with Fereducer reaction

有强氧化性的羟基自由基 $\cdot\text{OH}$ ,此过程称为 Fereducer 反应.其主要反应如(1)和(2)式所示:



$\cdot\text{OH}$  自由基作为强氧化剂对苯及其中间产物进行氧化,经一系列复杂的反应最终转化成  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}$  等小分子产物,实现对苯的脱除.

#### 2.4 不同电极气(自由基源物质)对苯脱除效率的影响

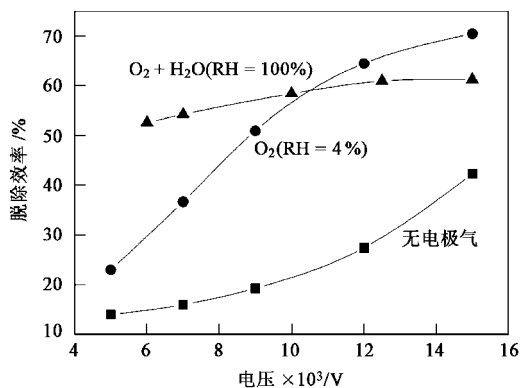
不同自由基源物质对苯脱除效率的影响结果见图5.从图中可以看出,电极气的存在有效地提高了苯的脱除效率.这是因为作为自由基源物质,电极气在强电场的作用下生成了更多的高活性物质,如羟基自由基等,从而更加有效地实现了对苯的脱除.

### 3 结论

(1) 自由基源物质( $\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ )的存在有效地提高了苯的脱除效率.

(2) 电压升高,电晕放电效果增强,电晕区产生

了更多的活性物质,苯的脱除效率呈上升趋势.



废气流量(空气、苯混合气):  $0.3 \text{ m}^3/\text{h}$ , 初始浓度:  
 $953 \text{ mg}/\text{m}^3$ ; 电极气流量为  $0.025 \text{ m}^3/\text{h}$ ;

图5 不同电极气-脱除效率关系

Fig.5 Nozzle electrode gas vs decomposing efficiency

(3) 苯的脱除效率随着浓度的升高有所下降,但总的脱除量增大.

(4) 在等离子体气氛下, Fereducer 反应的发生促进了高活性的羟基自由基的产生,而随电极气进入电晕区的 Fereducer 试剂具有较大的分散性,使反

应物间具有更大的接触面积,有效地提高了苯的脱除效率.

参考文献:

- [ 1 ] Rabl A, Eyre N. An estimate of regional and global  $O_3$  damage from precursor  $NO_x$  and VOC emissions [ J ]. *Environment International*, 1998, **24**:835 ~ 850.
- [ 2 ] Cape J N, Leith I D, Binnie J, *et al.* Effects of VOCs on herbaceous plants in an open-top chamber experiment [ J ]. *Environmental pollution*, 2003, **124**:341 ~ 353.
- [ 3 ] Suprenant N. Shutting off fugitive emission [ J ]. *Chemical engineering*, 1990, **97**(9):199 ~ 202.
- [ 4 ] Li Huiqing, Chen Min, Zheng Xiaoming. A Novel Catalyst Supported on Stainless Steel Pretreated by Anodic Oxidation for Control of Volatile Organic Compound Emissions [ J ]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2003, **24**(11):807 ~ 808.
- [ 5 ] 彭峰, 任艳群.  $TiO_2-SnO_2$  复合纳米膜的制备及其光催化降解甲苯的活性[ J ]. *催化学报*, 2003, **24**(4):243 ~ 247.
- [ 6 ] 孙琚石, 杨显万, 谢蕴国, 等. 生物法净化低浓度挥发性有机废气的动力学问题探讨[ J ]. *环境科学学报*, 1999, **19**(2):153 ~ 158.
- [ 7 ] Chang J S, Urashima K, Tong Y X, *et al.* Simultaneous removal of  $NO_x$  and  $SO_2$  from coal boiler flue gases by DC corona discharge ammonia radical shower systems: pilot plant tests [ J ]. *Journal of electrostatics*, 2003, **57**:313 ~ 323.
- [ 8 ] 周勇平, 高翔, 吴祖良, 等. 直流电晕自由基簇射治理甲苯的试验研究[ J ]. *环境科学*, 2003, **7**(4):136 ~ 139.
- [ 9 ] Chang J S. Next generation integrated electrostatic gas cleaning systems [ J ]. *Journal of Electrostatics*, 2003, **57**:273 ~ 291.
- [ 10 ] Chang J S, Lawless P A, Yamamoto T. Corona discharge processes [ J ]. *IEEE Trans. On Plasma Science*, 1991, **19**(6):1152 ~ 1165.
- [ 11 ] Toshikazu Ohkubo, Seiji Kanazawa, Yukiharu Nomoto, *et al.*  $NO_x$  removal by a pipe with nozzle-plate electrode corona discharge system [ J ]. *IEEE transactions on industry applications*, 1994, **30**(4):856 ~ 861.
- [ 12 ] Park J Y, Urashima K, Chang J S, *et al.* Generation of aerosol particles during the denitrification of combustion flue gases by corona discharge methane radical injections [ J ]. *J. Aerosol Sci.*, 1997, **28**(1):S399 ~ S400.
- [ 13 ] Tomio Fujii, Yukio Aoki, Naoki Yoshioka, *et al.* Removal of  $NO_x$  by DC corona reactor with water [ J ]. *Journal of Electrostatics*, 2001, **51-52**:8 ~ 14.
- [ 14 ] Miroslaw Dors, Jerzy Mizeraczyk, Tadeusz Czech, *et al.* Removal of  $NO_x$  by DC and pulsed corona discharges in a wet electrostatic precipitator model [ J ]. *Journal of Electrostatics*, 1998, **45**:25 ~ 36.