

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第5期

Vol.38 No.5

2017

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

南京工业区分夏季二次有机气溶胶浓度估算及来源解析 刘静达,安俊琳,张玉欣,师远哲,林旭 (1733)

南京北郊大气细粒子在人体呼吸系统沉积特性 梁静舒,安俊琳,王红磊,张玉欣,王俊秀,施双双,王潇 (1743)

广西北海涠洲岛春季大气颗粒物浓度特征及影响因素 高元官,张凯,王体健,陈志明,耿红,孟凡 (1753)

神农架大九湖大气中的多环芳烃 金梦云,邢新丽,柯艳萍,郑煌,胡天鹏,孙焰,丁洋,李绘,张泽洲,祁士华 (1760)

沧州市春季 NMHCs 空间分布特征 段菁春,周雪明,张鹤丰,谭吉华,胡京南,柴发合 (1769)

北京市民用燃煤烟气中气态污染物排放特征 梁云平,张大伟,林安国,马召辉,邹晓东 (1775)

生活垃圾堆肥设施 VOCs 排放特征及臭氧生成潜势分析 邵珠泽,郑国砥,王元刚,高定,朱彦莉,陈同斌,聂二旗 (1783)

低温等离子体对复合 CVOCs 的降解特性 姜理英,张迪,郭海倩,缪晶晶,陈怡伶,李慧 (1792)

运城市道路扬尘化学组成特征及来源分析 武媛媛,李如梅,彭林,端允,王海京,李颖慧,白慧玲,牟玲 (1799)

高架道路周边建筑物灰尘重金属污染风险:以常州市为例 姚静波,王明新,齐今笛,孙向武,张文艺 (1807)

上海降水中氢氧同位素特征及与 ENSO 的关系 董小芳,邓黄月,张杰,朱志鹏,王琳,郑祥民,周立旻 (1817)

DOC + CDPF 对重型柴油车排放特性的影响 张允华,楼狄明,谭丕强,胡志远 (1828)

我国重点城市饮用水中砷健康累积风险评价 张秋秋,潘申龄,刘伟,张昱,安伟 (1835)

基于 Monte Carlo 模拟法对水源水体中微囊藻毒素的健康风险评估 王阳,徐明芳,耿梦梦,黎明,陈耕南 (1842)

北京城区水体中 PPCPs 的分布特征及潜在风险 张盼伟,周怀东,赵高峰,李昆,赵晓辉,刘巧娜,任敏,赵丹丹,李东佼 (1852)

长江口及邻近海域春夏季有色溶解有机物时空分布特征及主要影响因素 孙语嫣,白莹,苏荣国,石晓勇 (1863)

垃圾填埋有色溶解性有机质与铜络合机制 肖骁,何小松,高如泰,席北斗,张慧,黄彩红,李丹,袁志业 (1873)

3 种生物滞留设计对城市地表径流溶解性氮的去除作用 李立青,胡楠,刘雨情,涂声亮,陈华超 (1881)

三峡库区小流域稻田空间格局对氮磷流失影响 陈成龙,高明,倪九派,谢德体,邓华 (1889)

NO₃⁻-N 负荷对树皮填料人工湿地早期反硝化及释碳速率的影响 姜应和,李瑶,张莹,张翔凌 (1898)

湿地基质及阴极面积对人工湿地型微生物燃料电池去除偶氮染料同步产电的影响 李薛晓,程思超,方舟,李先宁 (1904)

阳极材料对 6 L 微生物燃料电池性能及有机废水处理效果的影响 丁为俊,于立亮,陈杰,成少安 (1911)

臭氧-混凝交互作用对水体有机物的影响 刘海龙,付晶森,郭雪峰,柴建恬,张忠民 (1918)

紫外线和次氯酸钠对 *Escherichia coli* 和 Poliovirus 的消毒作用 徐丽梅,张崇森,王晓昌,吉铮,周进宏 (1928)

不同沉淀 pH 值条件下制备的水合氧化锆对水中磷酸盐的吸附作用 王星星,林建伟,詹艳慧,张志斌,邢云青,姜博汇,储鸣 (1936)

树脂基纳米钛锆氧化物复合吸附剂同步去除水中磷和氟 陈家凯,聂广泽,刘志英,姚远,徐炎华 (1947)

灼烧净水污泥投加方式对磷吸附和磷形态的影响 朱培颖,李大鹏,于胜楠 (1957)

城市污水管网中污染物冲刷与沉积规律 桑浪涛,石烜,张彤,付博文,金鹏康 (1965)

11 种邻苯二甲酸酯在好氧污水处理系统中的归趋 周林军,古文,刘济宁,石利利,徐炎华 (1972)

反硝化抑制硫酸盐还原的工艺特性 金鹏康,杨珍瑞,李蓉,李岩,周立辉 (1982)

Fe⁽⁰⁾-活性炭强化短程反硝化脱氮及影响因素 吕永涛,刘婷,曾玉莲,孙婷,张瑶,王磊 (1991)

两种不同抑制策略下部分亚硝化系统运行特性比较 李惠娟,彭党聪,陈国燕,王博,姚倩,卓杨 (1997)

基质比对 ABR 厌氧氨氧化工艺脱氮性能的影响 闰刚,徐乐中,沈耀良,吴鹏,张婷, Samwine Thomas (2006)

温度对 SCSC-S/Fe 复合系统脱氮除磷及微生物群落特性的影响 范军辉,郝瑞霞,朱晓霞,万京京,刘思远,王丽沙 (2012)

SCAR 处理城市生活污水的效能及其微生物群落动态分析 杨波,徐辉,冯修平,李方,田晴,马春燕 (2021)

喹啉降解菌 *Ochrobactrum* sp. 的好氧降解特性及其在焦化废水中的生物强化作用 徐伟超,吴翠平,张玉秀,张琪,张怡鸣 (2030)

锰氧化菌 *Arthrobacter* sp. HW-16 的锰氧化特性和氧化机制 万文结,薛芷筠,张泽文,何冬兰 (2036)

温度对海洋厌氧氨氧化菌脱氮效能的影响 周同,于德爽,李津,吴国栋,王晓静 (2044)

包埋固定化活性污泥脱氮特性与微生物群落分析 许晓毅,尤晓露,吕晨培,王斌,胡碧波 (2052)

强化两相污泥高固厌氧消化系统的微生物群落 曹知平,吴静,左剑恶,王晓璐,王翀,王广启,王凯军,钱易 (2059)

三峡库区城乡消落带人工植被恢复土壤放线菌多样性特征 秦红,任庆水,杨文航,李昌晓 (2065)

川中丘陵区农田源头沟渠玉米季中氧化亚氮排放及其影响因素 田琳琳,朱波,汪涛,赵原,董宏伟,任光前,胡磊 (2074)

双氰胺对冬闲稻田和油菜地 N₂O 排放的影响 伍延正,张苗苗,秦红灵,陈春兰,王娟,魏文学,李勇 (2084)

生物炭介导的不同地表条件下土壤 N₂O 的排放特征 邹娟,胡学玉,张阳阳,张迪,陈威,王向前,陈窈君,刘扬 (2093)

垄作秸秆覆盖下西南地区蚕豆田土壤呼吸与有机碳特征 熊瑛,王龙昌,杜娟,赵琳璐,周泉,张赛 (2102)

广东省土壤 Cd 含量空间分布预测 孙慧,郭治兴,郭颖,袁宇志,柴敏,毕如田,杨静 (2111)

宿鸭湖沉积物重金属空间分布及潜在生态风险评价 张鹏岩,康国华,庞博,郭依,何坚坚,秦明周 (2125)

腐殖酸活性组分及其比例对紫色潮土中铅形态转化和有效性演变动态的影响 王青清,蒋珍茂,王俊,魏世强 (2136)

紫色水稻土颗粒有机质对重金属的富集特征 李秋言,赵秀兰 (2146)

生物炭增强黄绵土对西替利嗪的吸附作用 吴志娟,毕二平 (2154)

两种木材生物炭对铜离子的吸附特性及其机制 王彤彤,马江波,曲东,张晓媛,郑纪勇,张兴昌 (2161)

牛粪源粪炭及其生物炭对 Pb²⁺、Cd²⁺ 的吸附特性 杜文慧,朱维琴,潘晓慧,沈旭阳,陈思远,陈可乐,坎吉汗·木沙拉,张杭君,丁颖 (2172)

C₃N₄/BiOBr 复合可见光催化剂的性能及其作用机制 鲍玥,周旻昀,邹骏华,史宇滨,万先凯,史惠祥 (2182)

《环境科学》征稿简则(2020) 《环境科学》征订启事(2035) 信息(1782, 1798, 1827)

低温等离子体对复合 CVOCs 的降解特性

姜理英¹, 张迪¹, 郭海倩¹, 缪晶晶¹, 陈怡伶², 李慧¹

(1. 浙江工业大学环境学院, 杭州 310032; 2. 兰溪市环境保护监测站, 兰溪 321100)

摘要: 以难生物降解的氯苯和二氯乙烷为目标污染物, 以低温等离子体作为 VOCs 处理技术, 考察了不同频率电源条件下工艺参数对混合气体降解过程的影响, 并对降解产物进行了分析, 为后期与生物技术耦合提供理论依据。结果表明, 高低频电源条件下等离子体中的能量效率均随着 SIE 的增大先升高后降低。在低频电源的等离子体中, SIE = 7 167 J·L⁻¹ 时, 能量效率最大; 而在高频电源的等离子体中, SIE = 6 111 J·L⁻¹, 能量效率达到最大。在两种频率电源的等离子体中, 各组分的去除率都随着 SIE 的升高先增大后逐渐减小; 去除率随着停留时间的延长而增大, 但去除负荷却会出现降低, 当停留时为 5 s 时, 高频和低频电源的等离子体中气体的去除负荷都达到最大, 本实验选取 5 s 的停留时间进行后续的产物分析。经产物分析发现, CO₂ 的生成量和选择性随着 SIE 的升高而增大; 臭氧浓度随 SIE 的升高而增大, 高频电源的等离子体中 O₃ 生成量较大; TOC 浓度随 SIE 的增大先增大后迅速减小, 能量效率最大时产物水溶性最佳。

关键词: 等离子体; 氯苯; 二氯乙烷; 频率; 降解特性

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)05-1792-07 DOI: 10.13227/j.hjks.201610228

Degradation Characteristics of Composite CVOCs by Non-thermal Plasma

JIANG Li-ying¹, ZHANG Di¹, GUO Hai-qian¹, MIAO Jing-jing¹, CHEN Yi-ling², LI Hui¹

(1. College of Environment, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China; 2. Lanxi Environmental Monitoring Station, Lanxi 321100, China)

Abstract: Non-thermal plasma was used as a pretreatment technology for bio-trickling filter, employing chlorobenzene and dichloroethane as target pollutants. This experiment was conducted to study the purification effect and degradation product in NTP under different frequency power supply, to provide a theoretical basis for coupling with biotechnology. The results showed that the removal efficiency for mixed waste gas in the plasma first increased and then decreased with the increase of the SIE. The maximum energy efficiency was obtained at 6 111 J·L⁻¹ under high frequency power and 7 167 J·L⁻¹ under low frequency condition, respectively. Extending residence time caused a rise in mixed gas removal efficiency, but the removal load didn't always increase and the highest removal load was observed with the residence time of 5 s, so 5 s was regarded as the optimal reaction condition for the subsequent analysis in this study. The degradation products were analyzed under the specific conditions. Experimental results showed that the amount and the selectivity of carbon dioxide both increased with the increase of SIE in the plasma reactor. The amount of ozone increased to a maximum value and then decreased with the increase of SIE in the plasma reactor, and the amount of ozone produced in low-frequency power plasma was lower than that in high-frequency power. The trend of TOC values was similar to the trend of ozone generation, indicating that the best water solubility was obtained at the highest energy efficiency.

Key words: plasma; chlorobenzene; dichloroethane; frequency; characteristics of degradation

近年来,我国大气污染形势日益严峻,交通运输、工业生产及人类日常活动都会产生大量的挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs)。有研究表明 VOCs 是对流层臭氧和二次有机气溶胶生成的重要前体物质^[1],在大气化学反应过程中显著改变大气物理和化学性质,且我国大气污染已向复合型污染方向发展^[2]。2013 年 9 月,国务院公布了《大气污染防治行动计划》,将 VOCs 纳入排污收费范围,加大征收力度,适当提高排污收费的标准^[3]。含氯挥发性有机物(CVOCs)是一类具有较高毒性的污染物,部分 CVOCs 具有明显的“三致效应”,危害人体健康^[4]。氯苯(CB)和 1,2-二氯乙烷(DCE)作为典型的 CVOCs,被广泛用于农药、染料制造等

行业。因此,在积极发展绿色工艺技术的基础上,发展高效降解 CVOCs 的技术是解决我国大气环境问题的重要手段之一,具有重要的理论意义及实际应用前景,已然成为学者们研究的热点。

生物净化技术在 VOCs 的降解过程中被广泛使用,但是其在实际应用中存在一定的局限性。当进气负荷较高时,难降解的疏水性 CVOCs 传质速率较低、不易降解,且床层易堵塞,这就导致各组分的降解效果较差^[5]。因此学者们开始进行生物预处理的

收稿日期: 2016-10-31; 修订日期: 2016-12-07

基金项目: 国际科技合作项目(2013C34G2020019); 浙江省科技厅国际合作项目(2013C24003)

作者简介: 姜理英(1977~),女,博士,副教授,主要研究方向为环境生物技术, E-mail: jiangly@zjut.edu.cn

研究. 在过去的十年中, 低温等离子体技术 (non-thermal plasma, NTP) 凭借其处理效率高、处理时间短、占地面积小、投资少、副产物较少等特点一直被用来去除室内挥发性有机物、颗粒物以及细菌^[6], 可被用作生物法的预处理技术. Wei 等^[7]采用等离子体与生物滴滤塔 (biofiltration filter, BTF) 耦合技术降解二甲基硫醚, 去除率高达 96%. Schiavon 等^[8]同样采用该耦合技术降解混合 VOCs, 结果表明 NTP 作为预处理技术, 有助于 BTF 对污染物的生物降解, 在实际应用中有很大的应用前景.

本实验采用介质阻挡放电 (dielectric barrier discharge, DBD) 低温等离子体技术来降解氯苯和二氯乙烷的复合 CVOCs 模拟废气, 分别在不同电源频率条件下, 研究探讨不同工艺参数对 DBD 降解复合 CVOCs 的影响, 同时, 对不同电源频率下的降解产物进行比较分析, 以期为后期与生物法耦合提供一定的理论基础.

1 材料与方法

1.1 实验装置

实验装置主要由介质阻挡放电系统和配气系统组成, 如图 1 所示. 其中, 介质阻挡放电系统包括介质阻挡放电低温等离子体和电源, DBD 反应器有效体积为 90 cm³, 主要由石英玻璃管、不锈钢螺纹棒、接地电极和密封装置组成, 内电极选用不锈钢条, 被固定在反应器中间, 作为其高压放电电极; 外电极选用铜片作为接地电极, 紧紧缠绕在石英玻璃管外壁; 电源包括一个高频 (10 000 Hz) 电源和一个低频 (1 500 Hz) 电源. 配气系统由三路气路组成: 一路是由气泵连接着含有氯苯液体的吹脱瓶, 吹脱出 CB 气体进入混合瓶; 一路是由气泵连接着含有液体二氯乙烷的吹脱瓶, 吹脱出 DCE 气体进入混合瓶; 还有一路是由气泵带着空气直接到混合瓶, 气体混合后通入到 DBD 的进气口中, 经 DBD 处理后, 尾气进入吸收瓶, 进行后续测定.

1.2 分析方法

1.2.1 氯苯和二氯乙烷的定量测定分析方法

采用气相色谱仪 (Agilent 6890) 分析氯苯和二氯乙烷废气浓度, 色谱柱为 HP-Innowax 毛细管柱 (30 m × 0.32 mm × 0.5 μm). 进样口温度、检测器 (FID) 温度和柱温分别为 200、180、100℃. 柱流量为 2.0 mL·min⁻¹, 气体进样量为 800 μL. 载气为高纯氮气, 气体总流量为 33.4 mL·min⁻¹, 分流比为 30:1, 氢气流量和空气流量分别为 40 mL·min⁻¹、450

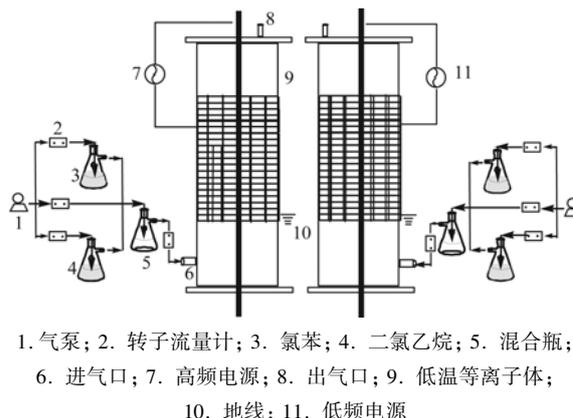


图 1 介质阻挡放电处理 VOCs 的工艺流程示意

Fig. 1 Schematic diagram of DBD for degradation of VOCs

mL·min⁻¹.

1.2.2 放电功率的测定

介质阻挡放电的电源功率的测定用示波器、电压探头、电流探头联合测定等离子体体系中峰值电压、电流和功率.

1.2.3 二氧化碳 (CO₂) 定量检测方法

采用装有热导检测器 (TCD) 的气相色谱仪测定; 毛细管柱 30 m × 0.32 mm × 20 μm (HP-Plot-Q), 柱温 40℃, 进样口温度 90℃, 检测器温度 100℃.

1.2.4 臭氧 (O₃) 浓度分析方法

采用碘量法测定. 取 20 mL KI 溶液, 倒入锥形瓶中, 加入适量的水, 将降解尾气导入到瓶中, 采集气量 2 L. 停止采样立即加入 (1 + 5) 硫酸 5 mL, 静置 5 min, 用 0.1 mol·L⁻¹ 的 Na₂S₂O₃ 滴定, 待溶液呈浅黄色后加入几滴淀粉指示剂, 至颜色消失. 根据消耗的 Na₂S₂O₃ 的量求出 O₃ 浓度.

1.2.5 水溶性分析方法

在锥形瓶中加入 20 mL 去离子水, 尾气吸收时间为 10 min, 用 TOCVCPH 分析吸收液中的总有机碳 (TOC)、IC 和 TC, 根据 TOC 的数值得到有机产物的水溶性.

2 结果与讨论

2.1 低温等离子体降解 CVOCs 过程中的能量效率

为考察氯苯和二氯乙烷去除过程中的能量利用情况, 针对能量密度 SIE 与能量效率 EE (energy efficiency) 之间的关系进行了研究^[9].

$$\text{SIE} = \frac{P}{V} \times 60$$

$$\text{EE} = \frac{(c_{\text{in}} - c_{\text{out}}) \times V}{P}$$

式中, P 为反应器的输入功率 (W); V 为气体流量 ($\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$), 60 为流量换算系数; c_{in} 、 c_{out} 分别表示反应器进、出口处氯苯和二氯乙烷的浓度 ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$).

实验条件为: 停留时间 5 s, 氯苯和二氯乙烷的进气浓度均为 $500 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$. 结果如图 2 所示.

从图 2 可以发现, 对于高频电源的低温等离子体, 当 $\text{SIE} < 6111 \text{ J}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, CB 和 DCE 的能量效率随着 SIE 的增大而显著提高; $\text{SIE} = 6111 \text{ J}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 二者能量利用效率达到最大值, 分别为 $0.63 \text{ g}\cdot(\text{kW}\cdot\text{h})^{-1}$ 和 $0.71 \text{ g}\cdot(\text{kW}\cdot\text{h})^{-1}$; 随着 SIE 继续增大, 能量效率迅速降低. 而对于低频电源的低温等离子体, SIE 对能量效率的影响与高频条件下的趋

势相同, 当 $\text{SIE} = 7167 \text{ J}\cdot\text{L}^{-1}$ 时 CB 和 DCE 的能量效率达到最高值, 分别为 $0.65 \text{ g}\cdot(\text{kW}\cdot\text{h})^{-1}$ 和 $0.74 \text{ g}\cdot(\text{kW}\cdot\text{h})^{-1}$. 随着输入能量的提高, 等离子体产生的活性粒子和高能电子的数量增多, 各粒子之间以及粒子与目标分子之间的碰撞几率增大, 激烈的分子运动使得反应气体的温度升高, 从而增大了等离子体反应器因热分解反应而消耗的能量^[10, 11]. 另一方面, 随着输入能量的增大, NO_x 的浓度也增大到一定水平, 与 O 自由基发生反应, 导致 O 自由基的数量减少, 并且 O 自由基与 NO_2 和 NO 反应的速率比其与 O_2 反应形成 O_3 的速率高, 阻碍了 O_3 的形成^[12], 而 O 和 O_3 是污染物降解的最主要活性粒子, 故能量效率降低.

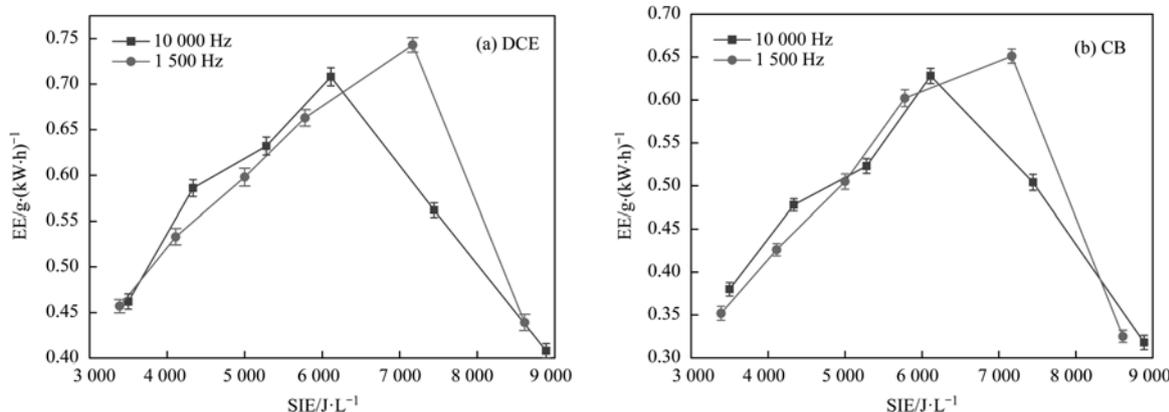


图 2 不同频率电源中能量效率与 SIE 的关系

Fig. 2 Relationship between EE and SIE under different frequency power supply

2.2 SIE 对混合气体降解效果的影响

实验设置目标气体初始浓度为 $500 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, 停留时间为 5 s, 考察 SIE 对混合废气降解效率的影响, 结果如图 3.

随着 SIE 的增大, 电场强度随之增强, 放电区域扩散, 更有利于电极间目标污染物的放电击穿, 同时, 等离子体单位时间内产生的电子能量及高能活性物种的数量增大, 进而提高了活性物质、高能电子与气体分子的碰撞几率, 使气体分子中的化学键断键几率增大. 另一方面, SIE 较高时, 臭氧分解产生的氧自由基的数量增多, 对污染物的降解有微弱的促进作用^[13], 从而提高了去除效率. 因此, 无论是高频电源还是低频电源条件下, 随着 SIE 的增大, 等离子体对 CB 与 DCE 的去除率都明显增大, 这与马竞涛等^[14]、Karatum 等^[15]的结论是一致的.

当 $\text{SIE} < 6500 \text{ J}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 高频电源条件下的去除率高于低频电源条件下的去除率; 当 $\text{SIE} > 6500 \text{ J}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 低频电源条件下的降解效果反而更好. 这

可能是因为: 高频电源等离子体中的分子运动得更加剧烈, 反应气体的温度由此升高, 而等离子体中的反应已基本趋于平衡稳定状态, 若继续增大电源频率, 反应器内的平衡状态也较难得到改变, 去除率很难再提高, 只会增加反应器的能耗, 因此, 高频电源条件下目标污染物的去除率反而低于低频电源条件的等离子体^[12].

2.3 停留时间对混合气体降解效果的影响

本实验设置的停留时间是 3、5 和 7 s (对应的气体流速分别是 1.80 、 1.08 和 $0.71 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$), 高频电源与低频电源中 SIE 分别是 $6111 \text{ J}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $7167 \text{ J}\cdot\text{L}^{-1}$ (能量效率最高点), 在混合气体中氯苯和二氯乙烷的浓度都是 $500 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 时, 停留时间对混合气体去除率及去除负荷的影响如图 4、图 5 所示.

从图 4 可以看出, 随着气体在反应器中停留时间的延长, 混合气体中 CB 和 DCE 的去除率都随之增大. 在能量效率最高时, 低频电源中的去除率稍

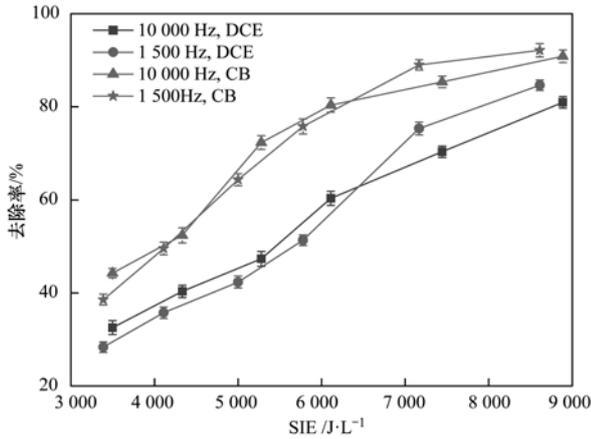


图 3 不同频率电源的 SIE 对混合废气去除率的影响
Fig. 3 Effect of SIE on mixed gas removal load under different frequency power supply

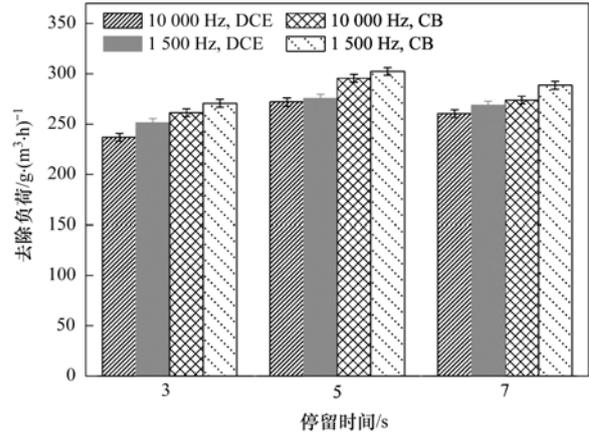


图 5 不同频率电源的停留时间对混合气体去除负荷的影响
Fig. 5 Effect of residence time on mixed gas removal load under different frequency power supply

高于高频电源中的去除率。这是因为,混合气体分子在等离子体反应器内的停留时间越长,与放电产生的高能电子及激发态活性物种发生反应的几率就越大,进而使得去除率增大^[16]。频率增大时,等离子体获得的能量也增大,使得高频电源的等离子体中因热分解反应而消耗掉的能量也越多,反而导致高频电源的等离子体达不到更好的降解效果。可是在实际工业应用中,并不是停留时间越长就越好,从图 5 中可以看出,当停留时间为 7 s 时,混合气体中氯苯和二氯乙烷的去除负荷都有所下降,继续增大停留时间,去除率及绝对去除量都会有所增大,但同时带来的经济负荷也越大,除此之外,过长的停留时间导致无法充分利用短寿命活性物质,使得能量效率降低^[17]。本实验以停留时间 5 s 为最佳的反应时间。

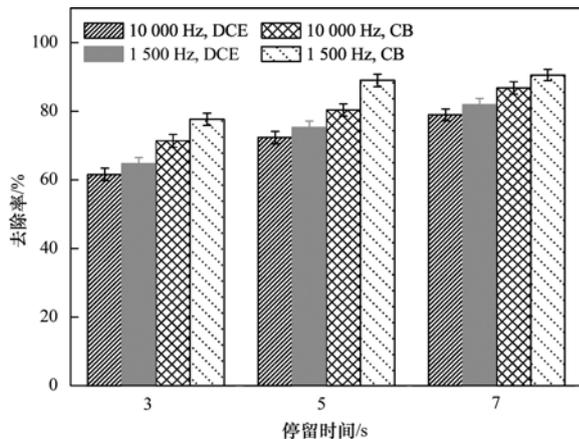


图 4 不同频率电源的停留时间对混合气体去除率的影响
Fig. 4 Effect of residence time on mixed gas removal efficiency under different frequency power supply

2.4 CO₂ 的生成量及选择性

CO_x 可评估反应器降解性能及气体的矿化

率^[18]。混合气体中 CB 和 DCE 的初始浓度均为 500 mg·m⁻³,停留时间是 5 s,CO₂ 生成量及选择性如图 6、7 所示。

从图 6 可以看出,10 000 Hz 频率条件下,CO₂ 的生成量从 259.74 mg·m⁻³ 增加到 1 473.53 mg·m⁻³,1 500 Hz 时其生成量从 210.54 mg·m⁻³ 增加到 1 505.78 mg·m⁻³。可见高频电源和低频电源条件下等离子体反应器中 CO₂ 的生成量随着 SIE 的升高而增加,最后逐渐趋于平衡。主要是因为:随着 SIE 的增大,系统对目标污染物的降解越来越完全,但达到一定范围后反应器中的反应趋于平衡,继续增大反应器电源的能量密度,CO₂ 生成量不再增加。

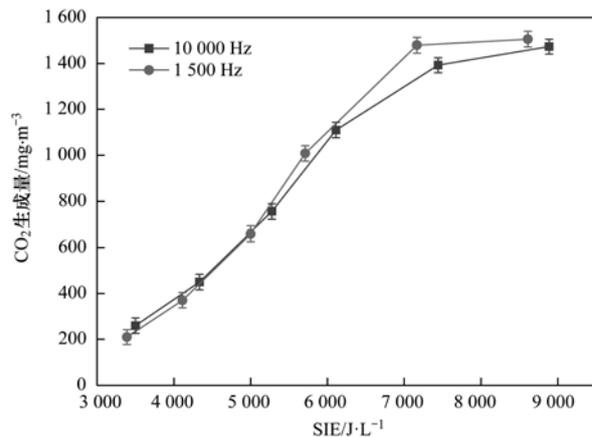


图 6 不同频率电源中 CO₂ 的生成量

Fig. 6 Amount of CO₂ generated under different frequency power supply

从图 7 可知,两种频率电源的等离子体中 CO₂ 的选择性随着 SIE 的升高而增大,而 CO 的选择性逐渐减小。SIE 较低时,二者的 CO₂ 生成量并没有很大的差异,而 SIE 较高时,低频电源的等离子体中

CO₂ 的生成量稍大于高频电源. 这主要是由于在 SIE 较低时,大部分目标污染物并没有被完全降解,而是转化成了其他的中间副产物和 CO^[19],如图 7 所示,在 SIE 较低时,CO 的选择性要高于 CO₂. 随着 SIE 的增大,等离子体会生成更多的活性物种,CO 被氧化成了 CO₂,CO₂ 的选择性逐渐增大^[20]. 当 SIE 较大时,低频电源中 CO_x 的选择性比高频时略大,这是由于 SIE 较大时,反应已达到平衡状态,增大频率对去除率的影响不大,致使低频电源中的降解反应更彻底,CO_x 的选择性也较高.

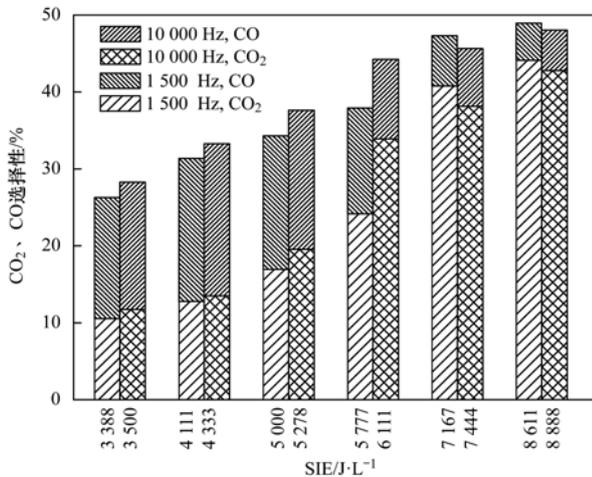


图 7 不同频率电源中 CO₂ 及 CO 的选择性

Fig. 7 Selectivity of CO₂ and CO under different frequency power supply

2.5 O₃ 的生成量

臭氧常用作消毒剂,含量过高将影响后期的生物处理,生物反应器中的微生物会被过高浓度的臭氧杀死^[21]. 本实验在初始浓度为 500 mg·m⁻³、停留时间为 5 s 的条件下,测定降解过程中臭氧的浓度,结果如图 8.

从图 8 可以看出,SIE 从 3 000 J·L⁻¹ 增加到 9 000 J·L⁻¹ 过程中,高频电源条件下臭氧生成量从 46.14 mg·m⁻³ 增加到 199.87 mg·m⁻³ 后又降低到 184.93 mg·m⁻³; 低频条件下臭氧量从 30.08 mg·m⁻³ 增加到 175.22 mg·m⁻³ 后又降低到 149.89 mg·m⁻³. 随着 SIE 的增大,臭氧浓度先升高而后降低,且高频电源等离子体中 O₃ 生成量较大. 当 SIE 较低时,等离子体放电区电场强度较低,产生的臭氧量较少;随着 SIE 的升高,反应器中的电场强度增大,产生的 O₃ 量也逐渐增多^[15,22]. 而当 SIE 较高时,臭氧浓度迅速降低,这可能是由于电场强度较大,臭氧被降解成了其他活性物质. 另一方面可能是由于臭氧参与了气体的降解,虽然臭氧与 VOCs

的反应速率很小^[23].

从图 8 可发现,低频电源的等离子体在降解二氯乙烷的过程中产生的臭氧较少,这更有利于后期的生物处理.

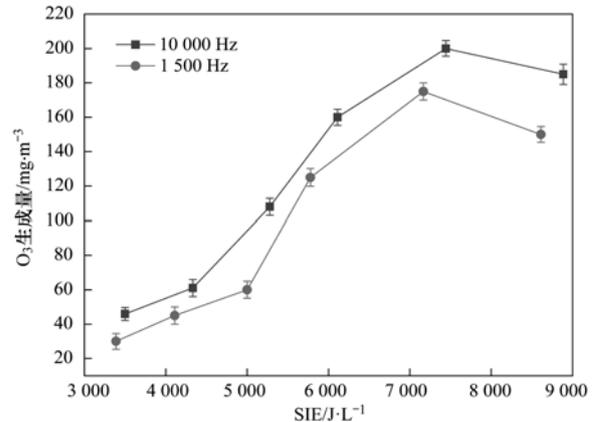


图 8 不同频率电源中 O₃ 的生成量

Fig. 8 Amount of O₃ generated under different frequency power supply

2.6 产物的水溶性

降解产物的水溶性是评判等离子体降解 VOCs 性能的重要依据之一,产物的水溶性的高低有助于判断产物溶于水的情况,水溶性好的产物易被生物降解^[24]. 实验通过测定吸收液的总有机碳 (TOC) 判断产物的溶解性能^[25]. 本实验中进气浓度是 500 mg·m⁻³,停留时间 5 s,测定 TOC 值,结果如图 9.

从图 9 可以看出,混合气体降解产物的水溶性随 SIE 的增大先增大后迅速减小. 能量效率最大时,混合气体的降解产物 TOC 值也最大. 当 SIE < 6 500 J·L⁻¹ 时,高频电源的 TOC 值要大于低频中的值,而当 SIE > 6 500 J·L⁻¹ 时,反之,这一现象与气体的去除效果是一致的. 因为当 SIE 较低时,低频电源的等离子体放电产生的活性物质数量较少,气体不能很好地被降解,而当 SIE 较大时,高频电源的等离子体由于表面电荷的积聚,去除效率并没有很大的提高,反而不如低频电源中的去除效果好. SIE 较低时,混合气体去除率很低,而 CB 和 DCE 本身难溶于水,导致 TOC 值较小. 混合气体去除率随着 SIE 的增大而增大,这时以有机的小分子酸、醇为主的降解中间产物的种类增多,而这些小分子酸醇又是易溶于水的,致使 TOC 的值逐渐变大. 当 SIE 大于 6 500 J·L⁻¹ 时,混合气体去除率较高,充分降解后的产物以 H₂O、CO₂ 和 CO 为主,这些无机的小分子物质难溶于水,故 TOC 值迅速降低.

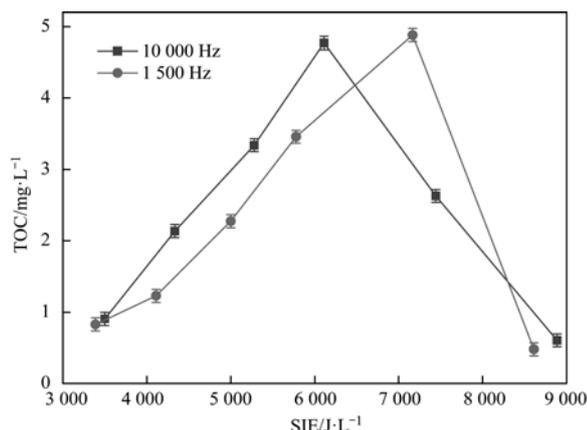


图9 混合气体降解产物的水溶性

Fig. 9 TOC values of the products under different frequency power supply

3 结论

(1) 当进气浓度和停留时间一定时, 混合气体各组分的去除效率都随 SIE 的增大而呈现先增大后减小的趋势。

(2) 当进气浓度和 SIE 一定时, 混合气体的去除率均随着停留时间的延长而增大。在能量效率最高点时, 低频电源中的去除率稍高于高频电源中的去除率。

(3) CO_2 的生成量和选择性都随着 SIE 的升高而增大, SIE 较低时, 两种频率电源的等离子体中 CO_2 的生成量并没有很大的差异, 而 SIE 较高时, 低频电源的等离子体中 CO_2 的生成量稍大于高频电源。

(4) DBD 降解氯苯和二氯乙烷过程中, 臭氧浓度随着 SIE 的增大先升高后降低, 且高频电源等离子体中 O_3 生成量较大, 说明低频电源条件下的等离子体更有利于后期的生物处理。

(5) 混合气体降解产物的水溶性随 SIE 的增大先增大后迅速减小。能量效率最大时, 混合气体的降解产物水溶性最好。

参考文献:

- [1] Kim D Y, Kim J W. Development of a speciated, hourly, and gridded air pollutants emission modeling system—a case study on the precursors of photochemical smog in the Seoul metropolitan area, Korea [J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 2000, **50**(3): 340-347.
- [2] Xue B, Mitchell B, Geng Y, *et al.* A review on China's pollutant emissions reduction assessment[J]. Ecological Indicators, 2014, **38**: 272-278.
- [3] 耿雪威. 低温等离子体协同催化降解甲硫醚的实验研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2016.
- [4] Sousa S I V, Alvim-Ferraz M C M, Martins F G. Health effects of ozone focusing on childhood asthma; what is now known—a review from an epidemiological point of view[J]. Chemosphere, 2013, **90**(7): 2051-2058.
- [5] 李华琴, 何觉聪, 陈洲洋, 等. 低温等离子体-生物法处理硫化氢气体研究[J]. 环境科学, 2014, **35**(4): 1256-1262. Li H Q, He J C, Chen Z Y, *et al.* Hydrogen sulfide removal by the combination of non-thermal plasma and biological process [J]. Environmental Science, 2014, **35**(4): 1256-1262.
- [6] Bahri M, Haghighat F, Rohani S, *et al.* Impact of design parameters on the performance of non-thermal plasma air purification system [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, **302**: 204-212.
- [7] Wei Z S, Li H Q, He J C, *et al.* Removal of dimethyl sulfide by the combination of non-thermal plasma and biological process [J]. Bioresource Technology, 2013, **146**: 451-456.
- [8] Schiavon M, Scapinello M, Tosi P, *et al.* Potential of non-thermal plasmas for helping the biodegradation of volatile organic compounds (VOCs) released by waste management plants [J]. Journal of Cleaner Production, 2015, **104**: 211-219.
- [9] Lu S Y, Chen L, Huang Q X, *et al.* Decomposition of ammonia and hydrogen sulfide in simulated sludge drying waste gas by a novel non-thermal plasma [J]. Chemosphere, 2014, **117**: 781-785.
- [10] 于欣. 低温等离子体-催化协同降解甲苯[D]. 天津: 天津大学, 2006.
- [11] 蔡慧焯, 邓启红, 周鑫, 等. 低温等离子体技术去除苯的实验研究[J]. 建筑热能通风空调, 2008, **27**(3): 78-81. Cai H X, Deng Q H, Zhou X, *et al.* Experimental studies of removing benzene by non-thermal plasma [J]. Building Energy & Environment, 2008, **27**(3): 78-81.
- [12] 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.
- [13] Zhang H B, Li K, Sun T H, *et al.* The combination effect of dielectric barrier discharge (DBD) and TiO_2 catalytic process on styrene removal and the analysis of the by-products and intermediates [J]. Research on Chemical Intermediates, 2015, **41**(1): 175-189.
- [14] 马竞涛, 周则飞, 吴祖成, 等. 低温等离子体处理恶臭废气研究[J]. 环境工程, 2007, **25**(6): 46-49. Ma J T, Zhou Z F, Wu Z C, *et al.* Research on the removal of odor substances by low temperature plasma [J]. Environmental Engineering, 2007, **25**(6): 46-49.
- [15] Karatum O, Deshusses M A. A comparative study of dilute VOCs treatment in a non-thermal plasma reactor [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, **294**: 308-315.
- [16] Abd Allah Z, Whitehead J C, Martin P. Remediation of dichloromethane (CH_2Cl_2) using non-thermal, atmospheric pressure plasma generated in a packed-bed reactor [J]. Environmental Science & Technology, 2014, **48**(1): 558-565.
- [17] Chavadej S, Saktrakool K, Rangsunvigit P, *et al.* Oxidation of ethylene by a multistage corona discharge system in the absence and presence of Pt/ TiO_2 [J]. Chemical Engineering Journal, 2007, **132**(1-3): 345-353.
- [18] Xi J Y, Saingam P, Gu F, *et al.* Effect of continuous ozone injection on performance and biomass accumulation of biofilters treating gaseous toluene [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2015, **99**(1): 33-42.
- [19] Subrahmanyam C, Renken A, Kiwi-Minsker L. Catalytic non-

- thermal plasma reactor for abatement of toluene [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, **160**(2): 677-682.
- [20] Thevenet F, Guaitella O, Puzenat E, *et al.* Influence of water vapour on plasma/photocatalytic oxidation efficiency of acetylene [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, **84**(3-4): 813-820.
- [21] Wang C, Xi J Y, Hu H Y, *et al.* Advantages of combined UV photodegradation and biofiltration processes to treat gaseous chlorobenzene [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **171**(1-3): 1120-1125.
- [22] Liang W J, Ma L, Liu H, *et al.* Toluene degradation by non-thermal plasma combined with a ferroelectric catalyst [J]. *Chemosphere*, 2013, **92**(10): 1390-1395.
- [23] Wu J, Traore P, Louste C, *et al.* Direct numerical simulation of electrohydrodynamic plumes generated by a hyperbolic blade electrode [J]. *Journal of Electrostatics*, 2013, **71**(3): 326-331.
- [24] 姜理英, 曹书岭, 朱润晔, 等. 介质阻挡放电对氯苯的降解特性及其产物分析 [J]. *环境科学*, 2015, **36**(3): 831-838.
- Jiang L Y, Cao S L, Zhu R Y, *et al.* Analysis of characteristics and products of chlorobenzene degradation with dielectric barrier discharge [J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(3): 831-838.
- [25] Moussavi G, Mohseni M. Using UV pretreatment to enhance biofiltration of mixtures of aromatic VOCs [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, **144**(1-2): 59-66.
-

《环境科学》多项引证指标名列前茅

2016年10月12日,中国科学技术信息研究所在中国科技论文统计结果发布会上公布了2015年度中国科技论文统计结果.统计结果显示《环境科学》2015年度总被引频次8 844,影响因子1.617,多项引证指标位居环境科学技术及资源科学技术类科技期刊前列.

CONTENTS

Estimating the Secondary Organic Aerosol Concentration and Source Apportionment During the Summer and Winter in the Nanjing Industrial District	LIU Jing-da, AN Jun-lin, ZHANG Yu-xin, <i>et al.</i> (1733)
Modeled Deposition of Fine Particles in Human Airway in Northern Suburb of Nanjing	LIANG Jing-shu, AN Jun-lin, WANG Hong-lei, <i>et al.</i> (1743)
Concentration Characteristics and Influencing Factors of Atmospheric Particulate Matters in Spring on Weizhou Island, Beihai, Guangxi Province	GAO Yuan-guan, ZHANG Kai, WANG Ti-jian, <i>et al.</i> (1753)
Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Atmosphere of Dajiuhe, Shennongjia, China	JIN Meng-yun, XING Xin-li, KE Yan-ping, <i>et al.</i> (1760)
Spatial Distribution Characteristics of NMHCs in Spring in Cangzhou City	DUAN Jing-chun, ZHOU Xue-ming, ZHANG He-feng, <i>et al.</i> (1769)
Emission Characteristics of Residential Coal Combustion Flue Gas in Beijing	LIANG Yun-ping, ZHANG Da-wei, LIN An-guo, <i>et al.</i> (1775)
Emission Characteristics and Ozone Formation Potential of VOCs from a Municipal Solid Waste Composting Plant	SHAO Zhu-ze, ZHENG Guo-di, WANG Yuan-gang, <i>et al.</i> (1783)
Degradation Characteristics of Composite CVOCs by Non-thermal Plasma	JIANG Li-ying, ZHANG Di, GUO Hai-qian, <i>et al.</i> (1792)
Chemical Compositions and Source Apportionment of Road Dust in Yuncheng	WU Yuan-yuan, LI Ru-mei, PENG Lin, <i>et al.</i> (1799)
Pollution Risk of Heavy Metals in Dust from the Building Along Elevated Road; A Case Study in Changzhou	YAO Jing-bo, WANG Ming-xin, QI Jin-di, <i>et al.</i> (1807)
Characteristics of Stable Isotope in Precipitation and Its Relationship with ENSO in Shanghai	DONG Xiao-fang, DENG Huang-yue, ZHANG Luan, <i>et al.</i> (1817)
Effects of DOC + CDPF on Emission Characteristics of Heavy-duty Diesel Vehicle	ZHANG Yun-hua, LOU Di-ming, TAN Pi-qiang, <i>et al.</i> (1828)
Accumulated Health Risk Assessment of Arsenic in Drinking Water of Major Cities of China	ZHANG Qiu-qiu, PAN Shen-ling, LIU Wei, <i>et al.</i> (1835)
Health Risk Assessment of Microcystins from Drinking Water Source by Monte Carlo Simulation Method	WANG Yang, XU Ming-fang, GENG Meng-meng, <i>et al.</i> (1842)
Potential Risk and Distribution Characteristics of PPCPs in Surface Water and Sediment from Rivers and Lakes in Beijing, China	ZHANG Pan-wei, ZHOU Huai-dong, ZHAO Gao-feng, <i>et al.</i> (1852)
Assessment of the Spatial-temporal Distribution Characteristics and Main Affecting Factors of Chromophoric Dissolved Organic Matter in Spring and Summer at the Changjiang Estuary and Adjacent Areas	SUN Yu-yan, BAI Ying, SU Rong-guo, <i>et al.</i> (1863)
Complexation Between Copper (II) and Colored Dissolved Organic Matter from Municipal Solid Waste Landfill	XIAO Xiao, HE Xiao-song, GAO Ru-tai, <i>et al.</i> (1873)
Effects of Three Bioretention Configurations on Dissolved Nitrogen Removal from Urban Stormwater	LI Li-qing, HU Nan, LIU Yu-qing, <i>et al.</i> (1881)
Influence of Spatial Pattern of Paddy Field on the Losses of Nitrogen and Phosphorus in Three Gorges Reservoir Area	CHEN Cheng-long, GAO Ming, NI Jiu-pai, <i>et al.</i> (1889)
Effects of NO ₃ ⁻ -N Loading on the Early-Period Efficiency of Denitrification and Carbon Releasing in Constructed Wetland Filled with Bark	JIANG Ying-be, LI Yao, ZHANG Ying, <i>et al.</i> (1898)
Effects of Microbial Fuel Cell Coupled Constructed Wetland with Different Support Matrix and Cathode Areas on the Degradation of Azo Dye and Electricity Production	LI Xue-xiao, CHENG Si-chao, FANG Zhou, <i>et al.</i> (1904)
Effects of Anode Materials on Electricity Generation and Organic Wastewater Treatment of 6 L Microbial Fuel Cells	DING Wei-jun, YU Li-liang, CHEN Jie, <i>et al.</i> (1911)
Effects of Joint-reaction Combined by Ozonation and Coagulation on Aquatic Organic Matters	LIU Hai-long, FU Jing-miao, GUO Xue-feng, <i>et al.</i> (1918)
Disinfection Action of Ultraviolet Radiation and Chlorination on <i>Escherichia coli</i> and Poliovirus	XU Li-mei, ZHANG Chong-miao, WANG Xiao-chang, <i>et al.</i> (1928)
Adsorption of Phosphate from Aqueous Solution on Hydrous Zirconium Oxides Precipitated at Different pH Values	WANG Xing-xing, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (1936)
Performance of Polymer-based Titanium and Zirconium Oxides Composite Adsorbent for Simultaneous Removal of Phosphorus and Fluorine from Water	CHEN Jia-kai, NIE Guang-ze, LIU Zhi-ying, <i>et al.</i> (1947)
Effect of Different Adding Means of Ignited Water Purification Sludge on Phosphorus Adsorption and Forms	ZHU Pei-ying, LI Da-peng, YU Sheng-nan (1957)
Law of Pollutant Erosion and Deposition in Urban Sewage Network	SANG Lang-tao, SHI Xuan, ZHANG Tong, <i>et al.</i> (1965)
Fate of Eleven Phthalic Acid Esters in Aerobic Sewage Treatment System	ZHOU Lin-jun, GU Wen, LIU Ji-ning, <i>et al.</i> (1972)
Characteristics of Denitrification Inhibiting Sulfate Reducing Process	JIN Peng-kang, YANG Zhen-rui, LI Rong, <i>et al.</i> (1982)
Enhanced Short-cut Denitrification by Fe ⁽⁰⁾ -activated Carbon and Its Influencing Factors	LÜ Yong-tao, LIU Ting, ZENG Yu-lian, <i>et al.</i> (1991)
Comparison of Operating Performance of Partial Nitritation Systems with Two Different Inhibition Strategies	LI Hui-juan, PENG Dang-cong, CHEN Guo-yan, <i>et al.</i> (1997)
Effect of Substrate Ratio on Nitrogen Removal Performance of ANAMMOX in ABR	LÜ Gang, XU Le-zhong, SHEN Yao-liang, <i>et al.</i> (2006)
Effects of Temperature on the Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Removal and Microbial Community in SCSC-S/Fe	FAN Jun-hui, HAO Rui-xia, ZHU Xiao-xia, <i>et al.</i> (2012)
Analysis on Performance and Microbial Community Dynamics of a Strengthened Circulation Anaerobic Reactor Treating Municipal Wastewater	YANG Bo, XU Hui, FENG Xiu-ping, <i>et al.</i> (2021)
Aerobic Degradation Characteristics of the Quinoline-Degrading strain <i>Ochrobactrum</i> sp. and Its Bioaugmentation in Coking Wastewater	XU Wei-chao, WU Cui-ping, ZHANG Yu-xiu, <i>et al.</i> (2030)
Manganese Oxidation Characteristics and Oxidation Mechanism of a Manganese-Oxidizing Bacterium <i>Arthrobacter</i> sp. HW-16	WAN Wen-jie, XUE Zhi-jun, ZHANG Ze-wen, <i>et al.</i> (2036)
Effect of Temperature on Nitrogen Removal Performance of Marine Anaerobic Ammonium Oxidizing Bacteria	ZHOU Tong, YU De-shuang, LI Jin, <i>et al.</i> (2044)
Nitrogen Removal Performance and Microbial Community Analysis of Activated Sludge Immobilization	XU Xiao-yi, YOU Xiao-lu, LÜ Chen-pei, <i>et al.</i> (2052)
Microbial Structure of an Enhanced Two-phase High-solid Anaerobic Digestion System Treating Sludge	CAO Zhi-ping, WU Jing, ZUO Jian-e, <i>et al.</i> (2059)
Comparative Studies on Soil Actinobacterial Biodiversity After Re-vegetation in the Urban and Rural Hydro-fluctuation Zone of the Three Gorges Reservoir Region	QIN Hong, REN Qing-shui, YANG Wen-hang, <i>et al.</i> (2065)
Nitrous Oxide Emissions and Its Influencing Factors from an Agricultural Headwater Ditch During a Maize Season in the Hilly Area of Central Sichuan Basin	TIAN Lin-lin, ZHU Bo, WANG Tao, <i>et al.</i> (2074)
Effect of Dicyandiamide on N ₂ O Emission in Fallow Paddy Field and Rape Cropping	WU Yan-zheng, ZHANG Miao-miao, QIN Hong-ling, <i>et al.</i> (2084)
Characteristics of Biochar-mediated N ₂ O Emissions from Soils of Different Surface Conditions	ZOU Juan, HU Xue-yu, ZHANG Yang-yang, <i>et al.</i> (2093)
Characteristics of Soil Respiration and Soil Organic Carbon in Fava Bean Farmland Under Ridge Tillage and Straw Mulching in Southwest China	XIONG Ying, WANG Long-chang, DU Juan, <i>et al.</i> (2102)
Prediction of Distribution of Soil Cd Concentrations in Guangdong Province, China	SUN Hui, GUO Zhi-xing, GUO Ying, <i>et al.</i> (2111)
Spatial Distribution and Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Sediments of Suya Lake	ZHANG Peng-yan, KANG Guo-hua, PANG Bo, <i>et al.</i> (2125)
Effects of the Active Components of Humic Acids and Their Proportions on the Dynamics of Lead Transformation and Availability in Purple Alluvial Soil	WANG Qing-qing, JIANG Zhen-mao, WANG Jun, <i>et al.</i> (2136)
Enrichment Characteristics of Heavy Metals in Particulate Organic Matter of Purple Paddy Soil	LI Qiu-yan, ZHAO Xiu-lan (2146)
Enhanced Sorption of Cetrizine to Loessial Soil Amended with Biochar	WU Zhi-juan, BI Er-ping (2154)
Characteristics and Mechanism of Copper Adsorption from Aqueous Solutions on Biochar Produced from Sawdust and Apple Branch	WANG Tong-tong, MA Jiang-bo, QU Dong, <i>et al.</i> (2161)
Adsorption of Pb ²⁺ and Cd ²⁺ from Aqueous Solution Using Vermicompost Derived from Cow Manure and Its Biochar	DU Wen-hui, ZHU Wei-qin, PAN Xiao-hui, <i>et al.</i> (2172)
Performance and Mechanism Study of Visible Light-driven C ₃ N ₄ /BiOBr Composite Photocatalyst	BAO Yue, ZHOU Min-yun, ZOU Jun-hua, <i>et al.</i> (2182)