

doi:10.16018/j.cnki.cn32-1650/n.201703003

催化燃烧—等离子体协同处理挥发性有机废气

王浩然,顾婷婷,屠万婷,沈 丹
(盐城工学院 环境科学与工程学院,江苏 盐城 224051)

摘要:针对工业生产过程产生的有机废气,探究利用催化燃烧—等离子体降解有机废气的机理与工程应用的可行性。实验室研发了一套催化燃烧—等离子体装置,催化燃烧装置在 1.5 L/min 气体流量下,以纳米 Fe_2O_3 、纳米 V_2O_5 、 MnO_2 为混合催化剂,在 200 ~ 400 $^{\circ}\text{C}$ 下进行催化燃烧,停留 8 s,等离子体装置在放电电压 16 kV,停留 10 s,该废气处理装置可使苯、甲苯和二甲苯的降解率分别达到 95.1%、96.8%、97.2%,实现了废气的达标排放。

关键词:等离子体;催化燃烧;挥发性有机废气

中图分类号:X701 **文献标识码:**A **文章编号:**1671-5322(2017)03-0014-05

近年来,雾霾天气所引发的环境问题日益成为人们关注的焦点。2016 年,全国 338 个地级以上城市中,有 75.1% 的城市空气质量指标超标。挥发性有机物(VOCs)作为臭氧和 $\text{PM}_{2.5}$ 的重要前体物排放量惊人,2015 年全国人为排放源 VOCs 排放量超过 3 000 万吨^[1]。VOCs 的监测治理已经得到国家层面的高度重视,2016 年,VOCs 约束性指标作为预期性排放指标列入“十三五”规划,地方政府也纷纷出台相关办法。

目前,VOCs 的控制分为源头回收控制和末端治理^[2]。常见的工业 VOCs 气体处理技术包括热力燃烧、催化燃烧、吸附、生物处理、等离子体氧化、吸收、冷凝、光催化氧化等,这些处理方法都有一定的浓度适用范围。单一处理技术可能并不能在宽浓度范围内稳定地达到设计去除效果,且存在能耗高、产生二次污染等问题。因此,为了提高 VOCs 废气的去除率,采取多种处理技术协同处理是较为有效的途径。

综合参考现有技术^[3-6],为确保 VOCs 降解彻底,本文提出一种催化燃烧—等离子体技术协同处理 VOCs 工艺。高浓度的 VOCs 气体经催化燃烧可处理 90% 以上,但尾气中仍可能有较低浓度的有机废气,为确保达标排放,冷却后经适用于

处理低浓度的等离子体设备,对含有低浓度有机气体的尾气进一步处理。下面运用催化燃烧—等离子体技术协同处理含苯类有机废气,并探讨协同效应的作用机理。

1 实验

1.1 实验装置

运用催化燃烧—等离子体技术协同处理含苯类有机废气的实验装置如图 1 所示。由图 1 可知,待处理的 VOCs 气体经过气源增压泵加压后进入冷阱装置,冷凝回收高浓度高沸点组分物质;经冷阱处理后废气进入催化燃烧装置,在 260 $^{\circ}\text{C}$ 下,使用 MnO_2 、纳米 Fe_2O_3 、纳米 V_2O_5 复配的复合催化剂进行催化燃烧,可去除大部分的有机污染物;经催化燃烧装置处理后的气体进入螺旋铜管热交换器换热,此时尾气余温可用于加热进入催化燃烧器的进口气体,以提高能源利用率;经热交换器换热降温后的尾气进入放电电压为 16 kV 的等离子体处理管,停留 10 s,在进一步去除剩余有机污染物后送检测室检测,若达标则经气源增压泵 2 排放;否则由气源增压泵 2 送至进气管再次处理。

1.2 设备主要部件

(1) 催化燃烧器

收稿日期:2017-05-26

作者简介:王浩然(1994—),男,江苏盐城人,主要研究方向为挥发性有机物的监测与治理技术。

通讯作者:沈 丹(1982—),女,江苏盐城人,硕士,主要研究方向为工业有机废气处理。

催化燃烧器结构示意图见图 2,主要包括保温壳体、催化燃烧管体、两端的堵头和管内的催化剂载体。催化燃烧管外径 34 mm、内径 30 mm、长度 300 mm,由 304 不锈钢材料构成,主要为内部的催化剂载体提供装载空间,VOCs 气体无焰燃烧主要发生在该管内;催化燃烧管外的保温壳体

用于保持催化燃烧管的温度,从而降低能耗,同时也方便管体的加热启动;催化剂载体主要采用多孔陶瓷块,并在其径向钻孔以提高催化剂和废气的接触面积,降低气体的流动阻力;两侧的堵头密封催化燃烧管体,并装有废气的进出口。

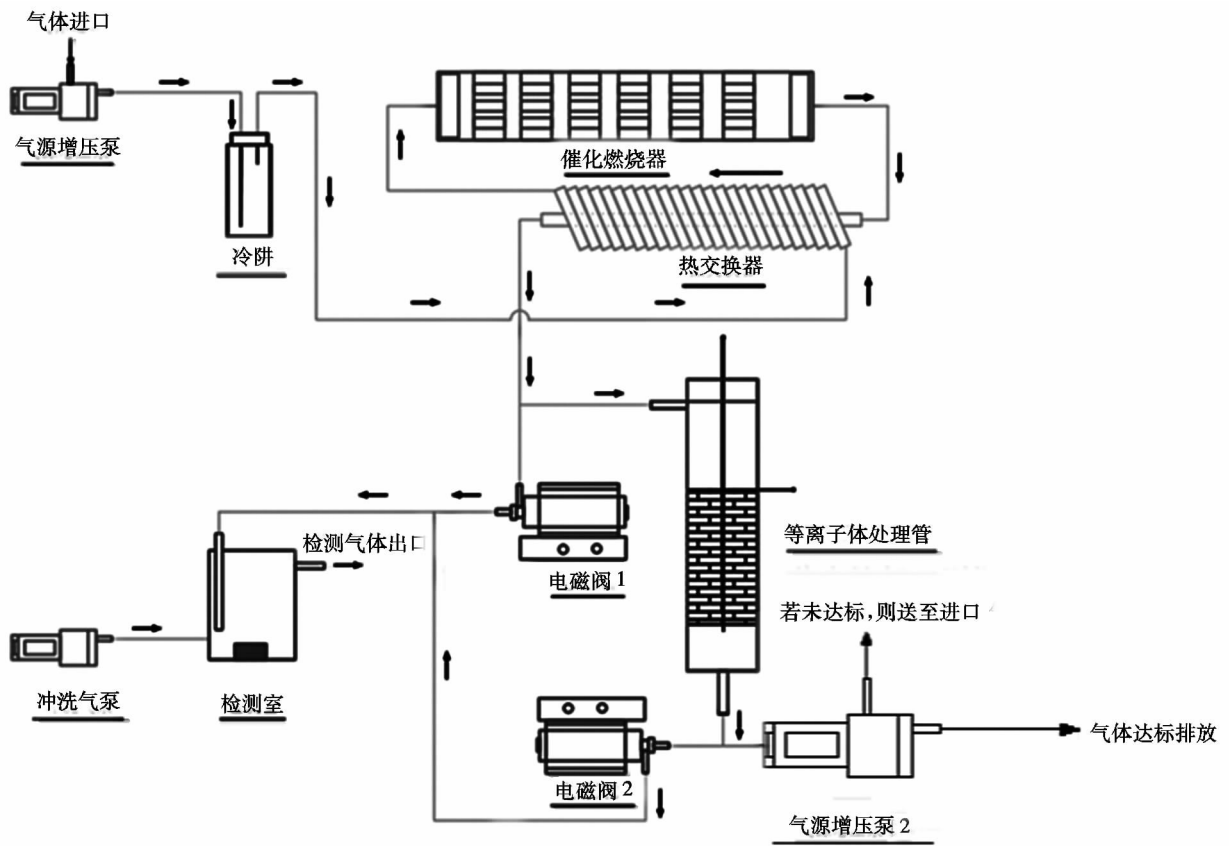


图 1 催化燃烧—等离子体协同处理 VOCs 工艺流程图

Fig. 1 Process flow diagram of catalytic combustion plasma combined treatment of VOCs

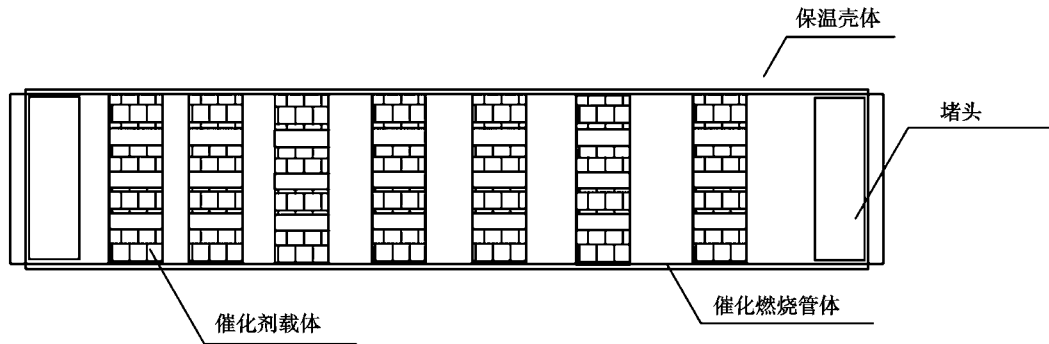


图 2 催化燃烧器结构示意图

Fig. 2 Schematic diagram of catalytic burner

(2) 等离子体处理管
等离子体处理管为长度 230 mm、直径 22 mm、壁厚 1 mm 的石英管,其主体结构见图 3,包括石英管、外覆铝箔电极、长杆电极。等离子体处

理管长杆电极处于铝箔电极的中轴线,两个电极间通高压交流电,放电电压约 16 kV,以在长杆电极和铝箔电极间产生包含臭氧、羟基自由基、氧自由基等强氧化性自由基的等离子体。等离子体中

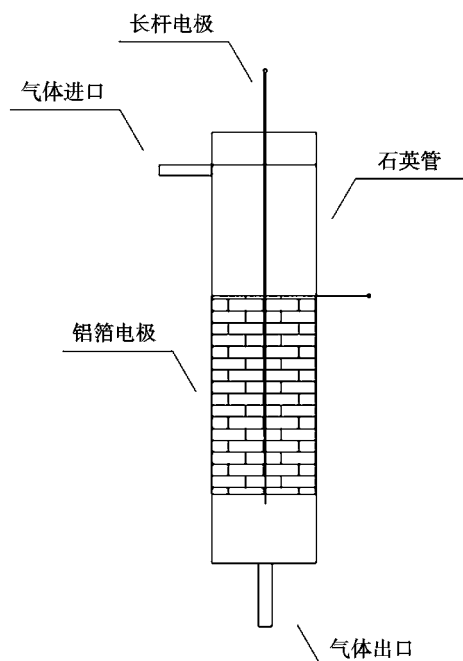


图 3 等离子体处理管主体结构示意图
Fig. 3 Sketch map of main structure for plasma process tube

的强氧化性自由基可使催化燃烧后的尾气得到进一步的处理。外覆的铝箔电极必须接地,以防可能出现的危险状况。

(3) 检测系统

检测系统主要采用模块化的传感器部件(MQ-2 有害气体传感器、MQ-135 空气质量传感器)和树莓派主板完成对各环节废气的监测。由于树莓派微型控制器集成了 64 位 BCM2837 1.2 GHz 四核 Cortex A53 处理器和 1 GB RAM, 配备 RJ45 和 USB 端口, 可以实现远程数据监控以及数据记录, 检测非常方便。

(4) 灭火系统

使用红外传感器来感知火源, 然后启动电控灭火系统 M01 电控灭火罐实现灭火。红外传感器可以调节动作阈值以防止误触; M01 电控灭火罐采用电子点火索引燃慢速火药, 产生高压气体推动灭火剂从罐体预制薄弱处喷出, 达到灭火的目的。

1.3 催化剂制备

实验室制备 MnO_2 过程如下: 用天平称取 1.74 g (0.011 mol) 高锰酸钾 (KMnO_4) 放入 500 mL 烧杯中, 倒入 37 mL 蒸馏水, 在 60 °C 的水浴条件下搅拌溶解; 用天平称取 3.68 g (0.015 mol) 醋酸锰 ($\text{Mn}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、0.15 mmol 十二烷基苯

磺酸钠 (SDBS) 置于同一烧杯中, 倒入 20 mL 蒸馏水, 室温下搅拌溶解后将混合溶液缓慢滴加到 KMnO_4 溶液中, 再使用 0.2 mol/L KOH 溶液调节, 使之 $\text{pH} = 8$; 滴定完毕后, 继续在 60 °C 水浴条件下沉化 2 h; 停止搅拌后用 60 °C 的蒸馏水抽滤, 洗至溶液呈中性; 最后放在 110 °C 的烘箱中过夜, 再 400 °C 焙烧 6 h, 得到二氧化锰催化剂。

将制备好的 MnO_2 与成品纳米 Fe_2O_3 、纳米 V_2O_5 , 按照质量比 900:97:3 制备成铁锰钒混合催化剂, 供后面实验使用。

2 结果和讨论

催化燃烧—等离子体工艺中, 设定催化燃烧器中气体流量为 1.5 L/min, 使用上面制备的铁锰钒混合催化剂, 在 200 ~ 400 °C 的温度下进行催化燃烧; 经催化燃烧和热交换后的气体进入等离子体处理管后, 通过改变等离子体处理管的放电电压与加入的 H_2O_2 溶液体积分数, 分析放电电压与 H_2O_2 溶液体积分数的变化对废气中苯的去除率的影响, 在此基础上通过对比试验分析整个装置的协同影响。

2.1 加入的 H_2O_2 体积分数的影响

将吹脱后的 H_2O_2 和待处理的原料气通过气体进口进入处理系统, 当等离子体处理管的放电电压为 16 kV 时, 通过改变吹脱气体的流量来改变等离子体处理管进气中 H_2O_2 的体积分数, 考察其对苯脱除率的影响, 结果如图 4 所示。

由图 4 可知, 苯的去除率随 H_2O_2 溶液体积分数的增加呈先上升后下降的趋势。原因是随着 H_2O_2 溶液体积分数的增加, 较多的 H_2O_2 分子在富能电子的作用下, 生成可以促进苯降解和氧化的 $\text{OH} \cdot$ 自由基, 使苯的去除率上升; 随 H_2O_2 溶液体积分数的继续增加, H_2O_2 分解后产生水, 其副作用开始显现, 因水分子易于同放电产生的电子发生解离附着反应, 使得 $\text{OH} \cdot$ 自由基的产生越来越少, 从而苯的去除率下降。

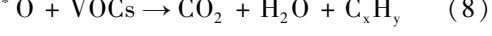
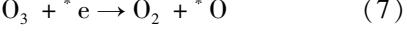
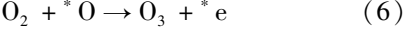
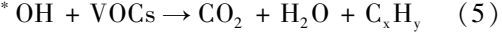
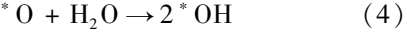
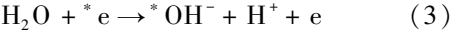
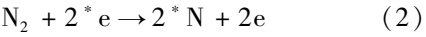
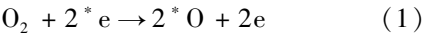
2.2 放电电压的影响

由图 4 可知, 当放电电压不变, 加入的 H_2O_2 溶液体积分数为 1.0% 时, 废气中苯的去除率最高, 达 95.1%。因此, 在研究放电电压变化时, 选取加入的 H_2O_2 溶液体积分数为 1.0%, 放电电压由 12 kV 增加至 20 kV 时, 废气中苯脱除率的变化如图 5 所示。由图 5 可知, 当放电电压由 12 kV 增加至 16 kV 时, 苯脱除率由 62.5% 快速增加;

当放电电压由 16 kV 增至 20 kV 时,苯的脱除率增加缓慢。

产生上述现象的原因是:等离子体设备在介质阻挡放电时,具有一定能量的电子与放电气体分子碰撞,产生活性成分,增加放电电压使输入的放电能量密度增加,从而产生更多富能电子。这些富能电子可将苯分子击碎而产生自由基碎片,并进一步发生系列自由基反应,有利于苯的脱除。但当放电电压增至 16 kV 后,绝大部分的苯分子已经被击碎,苯分子自由基碎片增加缓慢,使得苯脱除率增加缓慢。

VOCs 降解反应分析如下^[7]:



式中: *e 表示快速电子, e 表示慢电子, *O 、 *N 、 $^*\text{OH}$ 、 $^*\text{OH}$ 代表物质的激发态。

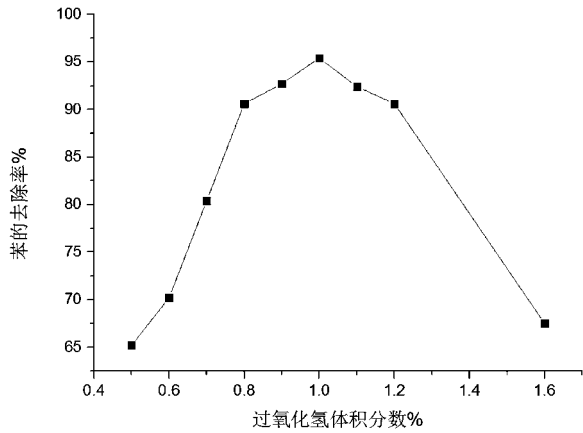


图4 过氧化氢体积分数对苯脱除率的影响
Fig.4 Effect of hydrogen peroxide volume fraction on removal rate of benzene

2.3 协同效应影响

为考察冷凝 + 催化燃烧、冷凝 + 等离子体设备及冷凝 + 催化燃烧 + 等离子体组合对苯、甲苯、二甲苯去除率的影响,在其它条件不变的情况下,根据 2.1、2.2,在 200 – 400 ℃ 温度下进行催化燃烧 8 s,选取等离子体设备的放电电压为 16 kV,加入的 H₂O₂ 溶液的体积分数为 1.0%,并停留 10 s,

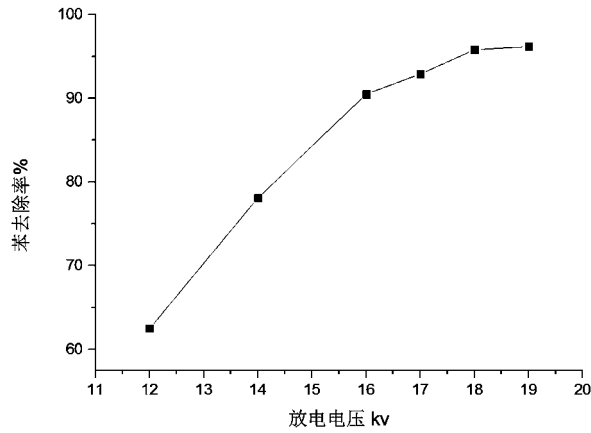


图5 放电电压对苯脱除率的影响
Fig.5 Effect of discharge voltage on removal rate of benzene

3 种情况下苯、甲苯、二甲苯去除率的结果见图 6。

由图 6 可以看出,采用单纯等离子体设备处理,苯、甲苯、二甲苯的去除率较低;采用单纯催化燃烧设备处理,苯、甲苯、二甲苯的去除率较高;采用催化燃烧和等离子体设备协同处理时,苯、甲苯、二甲苯的脱除率分别达 95.1%、96.8%、97.2%,明显大于单独等离子体放电、单独催化燃烧时苯、甲苯和二甲苯的去除率,表明催化燃烧和等离子体设备在共同处理废气过程中产生了一定的协同效应。

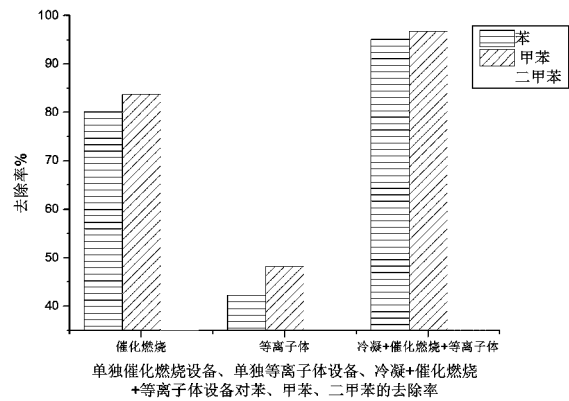


图6 单独催化燃烧、单独离子体设备及冷凝 + 催化燃烧 + 等离子体设备组合对苯、甲苯、二甲苯去除率的影响
Fig.6 Effect of single-handed catalytic combustion, single-handed plasma equipment and the combination of condensation, catalytic combustion and plasma equipment on removal rate of benzene, methylbenzene and xylene

2.4 协同效应机理

催化燃烧—等离子体技术对 VOCs 的降解效果是因为综合了等离子体的高效性和催化技术的选择性。由于高能电子与空气分子(O_2 、 N_2 、 H_2O 等)发生碰撞使其离解产生各种自由基和活性粒子,通过碰撞、激发、电离和氧化等方式对 VOCs 进行降解和裂解反应,从而实现目标污染物的降解。

3 结论

(1) 通过试验,发现在催化燃烧—等离子体工

艺处理废气时,等离子体处理管的最佳放电电压为 16 kV,加入的 H_2O_2 溶液最佳体积分数为 1.0%。

(2) 通过对比试验,分析单独催化燃烧、单独等离子体设备及冷凝+催化燃烧+等离子体组合对苯、甲苯、二甲苯去除率的影响,发现单独等离子体设备去除效果最差,单独催化燃烧去除效果较好,冷凝+催化燃烧+等离子体组合去除效果最佳。表明催化燃烧与介质阻挡放电等离子体设备在脱除苯、甲苯、二甲苯等污染物过程中产生了显著的协同效应。

参考文献:

- [1] 环境保护部. 2016 中国环境状况公报[EB/OL]. http://www.zhb.gov.cn/gkml/hbb/qt/201706/t20170605_415442.htm.
- [2] 席劲瑛,武俊良,胡洪营,等. 工业 VOCs 气体处理技术应用状况调查分析[J]. 中国环境科学, 2012, 32(11): 1 955-1 960.
- [3] 赵倩,葛云丽,纪娜,等. 催化氧化技术在可挥发性有机物处理的研究[J]. 化学进展, 2016, 28(12): 1 847-1 859.
- [4] 杨坤. 贵金属催化剂的制备及其对 VOCs 催化性能的研究[D]. 北京:北京化工大学, 2014.
- [5] LIU G, YUE R L, JIA Y, et al. Catalytic oxidation of benzene over Ce-Mn oxides synthesized by flame spray pyrolysis[J]. Particuology, 2013, 11(4): 454-459.
- [6] 刘雨溪,邓积光,谢少华,等. 有序多孔过渡金属氧化物及其负载贵金属催化剂对挥发性有机物氧化的催化性能(英文)[J]. 催化学报, 2016, 37(8): 1 193-1 205.
- [7] YE Z P, WANG C X, SHAO Z H, et al. A novel dielectric barrier discharge reactor with photocatalytic electrode based on sintered metal fibers for abatement of xylene[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 241/242(4): 216-223.

The Treatment of Volatile Organic Waste Gas by Catalytic Combustion-Plasma Coordinated Method

WANG Haoran, GU Tingting, TU Wanting

(School of Environmental Science and Engineering,)

Abstract: In view of the volatile organic waste gas produced in the industrial production process, the feasibility of mechanism and engineering application is explored by using catalytic combustion-plasma to degrade organic waste gas. A catalytic combustion-plasma device has been developed in the laboratory. Under 1.5 L/min gas flow rate, the catalytic combustion device takes the materials such as ferric oxide, manganese dioxide and vanadium pentoxide as catalysts. The catalytic combustion was performed at 200~400 °C temperature for 8 s. The waste gas treatment device can bring the degradation rate of benzene and xylene to 95% and 97% respectively at the discharge voltage 16 kV for 10 s. The waste gas can reach the standard of discharge. The device can be used as a new process for solving the problem of the pollution of volatile organic waste gas.

Keywords: plasma; catalytic combustion; volatile organic waste gas

(责任编辑:孙新华)