

脉冲电晕法去除二甲苯废气的研究

丁德玲¹, 胡平², 孙春宝²

(1.北京化工大学北方学院, 河北 101601; 2.北京科技大学土木与环境工程学院, 北京 100083)

摘要:对脉冲电晕等离子体技术净化有机污染物二甲苯进行了实验研究, 考察了脉冲峰值电压、脉冲频率、气体流量、气体入口质量浓度等因素对净化效率的影响。结果表明: 二甲苯去除率随脉冲峰值电压、脉冲频率的增大而升高, 随气体流量、气体进口质量浓度的增大而降低。该方法对低浓度、大流量的二甲苯废气能达到较好的去除效果, 最高去除率可达87.4%。

关键词:脉冲电晕; 等离子体; 二甲苯

中图分类号: X701 **文献标志码:** A **文章编号:** 1006-5377 (2007) 03-0035-03

苯、甲苯、二甲苯合称“三苯”, 是焦化产品的主要成分, 也是油漆中不可缺少的溶剂, 适用于许多行业的生产中。但“三苯”废气毒性大, 长期接触后, 通过呼吸道和皮肤吸收到体内, 会引起对肝脏、造血器官及神经系统的损害, 晚期可发展为再生障碍性贫血, 甚至白血病。目前工业中对三苯的处理方法主要有活性炭吸附法、吸收法、催化燃烧法、生物过滤器法、膜分离法等。但是这些方法都存在运行费用较高、易造成二次污染及安全性等问题。

20世纪90年代初, Yamamoto等首先报道了脉冲放电等离子体治理低浓度有机废气的实验研究。其基本原理是通过前沿陡峭、脉宽窄(纳秒级)的高压脉冲电晕放电, 在常温、常压下获得非平衡等离子体, 即产生大量的高能电子和O、OH等活性粒子, 对有害物质进行氧化、降解, 最终将其转化为无害物。脉冲放电等离子体技术, 具有工艺简单、能耗低等优点, 目前正逐步显现出良好的技术优势。

线板式电晕反应器内电场分布较为合理, 电晕放电电压较高, 去除率较线筒式反应器高。本文采用自制线板式脉冲电晕反应器, 以高压脉冲放电产生的非平衡态等离子体处理二甲苯废气。采用气相色谱仪和氢火焰离子化检测器做为主要的分析手段, 研究脉冲峰值电压、脉冲频率、气体流量、气体进口质量浓度等因素和去除率的关系。

1 实验

1.1 实验仪器

G-3900气相色谱仪(氢火焰离子化检测器)、高压脉冲电源(脉冲峰值: 0~100kV可调; 脉冲重复频率: 10~300次/秒可调)、SGD-300型氮氢空发生器、QC-1型大气采样仪、恒温水浴槽(控温范围: 室温~400℃)、气体流量计、5 μL注射器。

1.2 实验试剂

二甲苯、无水乙醇、二硫化碳(99.5%, 分析纯)。

1.3 电晕反应器

自制线板式等离子体反应器(如图1所示), 壳体为有机玻璃, 平行排列8片220×140(mm)铝合金板作为阴极, 板距18mm; 电晕线为直径0.5mm的镍铬线, 放电有效长度为140mm, 单排5根, 电晕线间距50mm; 电晕线与极板间距8mm。反应器中长方体部分尺寸为240×180×160(mm)。放电形式为正电晕放电。

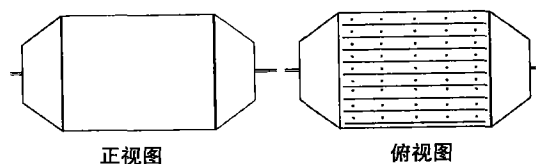


图1 线板式等离子体反应器

1.4 实验流程

实验流程如图2所示,图中箭头指示气路流动方向。空气经空气压缩机后分流:一路经过流量计,进入装有二甲苯液体的广口瓶中,通过鼓泡带出二甲苯分子进入缓冲瓶;另一路经过流量计直接进入缓冲瓶;当两路气流在缓冲瓶混合趋于稳定后,进入等离子体反应器。为了保持二甲苯气体浓度的稳定性,将装有二甲苯液体的广口瓶放在恒温水浴槽中。反应器的进出口设置二甲苯采样口,二硫化碳溶液吸收尾气。利用大气采样器,抽取少部分气流,通过吸收管,由吸收剂将气流中的二甲苯吸收下来,所得溶液用气相色谱仪分析测定其中二甲苯的浓度。

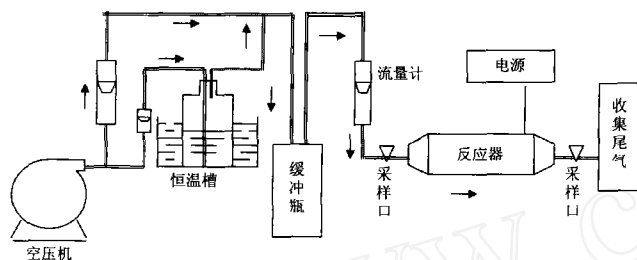


图2 实验装置示意

1.5 分析方法

采用无水乙醇溶液进行吸收采样,吸收时间为30min。采用G-3900气相色谱分析,用0.5 μL 注射器进样,每次0.5 μL 。根据标准曲线折算二甲苯的浓度。对比出入口二甲苯浓度的差异得出去除率。检测器采用氢火焰,色谱柱为毛细管柱。操作条件:进口温度1000 $^{\circ}\text{C}$,柱温500 $^{\circ}\text{C}$,检测器温度2000 $^{\circ}\text{C}$ 。载气(氮气)流量230mL/min,燃气(氢气)流量30mL/min,助燃气(空气)流量400mL/min。

2 结果与讨论

2.1 脉冲峰值电压与二甲苯去除率的关系

在脉冲频率70Hz、气体流量800mL/min、进口质量浓度500mg/ m^3 的条件下,改变脉冲电压峰值,检测脉冲峰值电压对二甲苯的去除率的影响。图3显示了脉冲峰值电压和二甲苯去除率的关系。实验结果表明,当峰值电压从7.6kV提高到14.3kV时,去除率增加幅度较大;当峰值电压小于6kV时,去除率较低,这表明在6kV以下电晕较弱,难以产生大量的高能电子;当峰值电压大于18kV时,去除率的上升趋势变缓。由

此可见,可以通过提高峰值电压来提高去除率。因为随着峰值电压的提高,电晕放电所产生的高能电子、自由基等活性粒子的能量和数量都增大,也就越能断开甲苯的化学键,去除率就随之提高。观察电晕放电的现象也可发现,随着峰值电压的上升,电晕由暗趋向明亮。

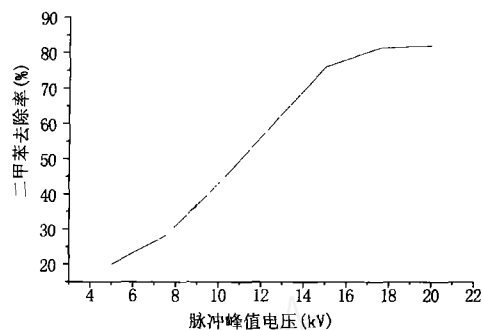


图3 脉冲电压峰值和二甲苯去除率的关系

2.2 脉冲频率与二甲苯去除率的关系

在脉冲峰值电压15kV,流量800mL/min、进口质量浓度500mg/ m^3 的条件下,改变脉冲频率,检测脉冲频率对二甲苯去除率的影响。图4显示了脉冲频率和二甲苯去除率的关系。实验结果表明,去除率随脉冲频率的增大而升高。这是因为不同频率的单个脉冲能量相近,所以重复频率决定了注入反应器的功率(注入功率=重复频率 $\times$ 单个脉冲能量),注入的功率越大,产生的高能电子数量就越多,去除率也就越高。

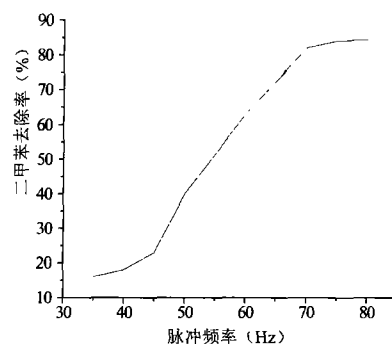


图4 脉冲频率和二甲苯的去除率的关系

2.3 气体流量与二甲苯去除率的关系

在脉冲峰值电压15kV、脉冲频率为75Hz、进口质量浓度500mg/ m^3 的条件下,改变气体流量,检测气体流量对二甲苯去除率的影响。图5显示了气体流量和二甲苯去除率的关系。实验结果表明,二甲苯的

去除率随气体流量的增加而降低,当气体流量大于1300mL/min时,降幅更大。这是由于气体流量的增加,使气体在反应器中的停留时间缩短,单位时间电子与二甲苯气体分子碰撞的次数减小,导致去除率降低。

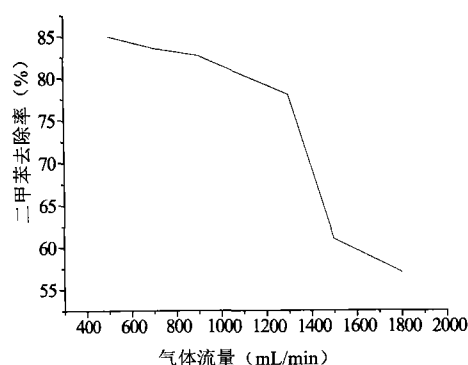


图5 气体流量和二甲苯去除率的关系

2.4 二甲苯进口质量浓度与去除率的关系

在脉冲峰值电压15kV、脉冲频率为75Hz、流量800mg/m³的条件下,通过调节广口瓶的鼓泡速度来改变进口质量浓度,检测进口质量浓度对去除率的影响。图6显示了进口质量浓度和二甲苯去除率的关系。实验结果表明,去除率随进口质量浓度的增大而降低。去除率在质量浓度低时较高,当二甲苯浓度小于1100mg/m³时,去除率接近88%;随着二甲苯浓度的增加,去除率反而降低,当空气中的二甲苯浓度大于2000mg/m³时,降解率小于20%。这是因为浓度过高时,放电过程中出现了聚合现象,产生黄褐色物质附着于极板上。

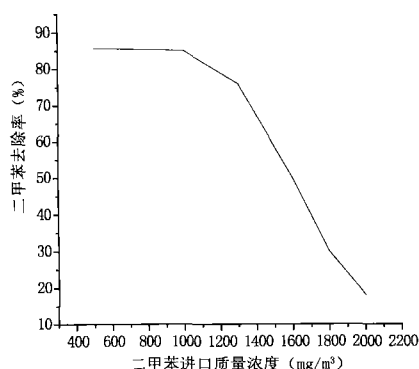


图6 二甲苯进口质量浓度和去除率的关系

3 反应机理分析

对于等离子体降解二甲苯的过程,一般认为主要包括

高能电子与反应物分子的碰撞反应和自由基的氧化反应。电子碰撞反应是二甲苯分解的重要反应,反应能否顺利进行取决于高能电子能量是否大于反应物分子各化学键能。二甲苯分子中各化学键能如下表所示。

二甲苯分子内化学键能	
化学键	键能 (eV)
C-C	3.6
C-H	4.3
C=C(苯环内)	5.5

由于电晕放电产生的高能电子的能量可达20eV,因此完全可以顺利地破坏二甲苯分子的化学键。

二甲苯分子的碰撞反应具体有如下几个过程:

- (1) 高能电子碰撞破坏甲基上的C-H化学键;
- (2) 置换苯环上的H;
- (3) 破坏甲基和苯环之间的C-C,使二甲苯分子分解为苯自由基和甲基自由基;
- (4) 电子碰撞分裂苯环中的C-C键,破坏苯环结构。

二甲苯的最终降解还需要自由基的反应来完成。这里的自由基既包括O、OH等活性粒子,也包括高能电子与二甲苯分子碰撞所产生的自由基。这些自由基发生一系列的复杂反应最后生成CO₂和H₂O。

4 结语

- (1) 采用脉冲放电等离子法能有效脱除二甲苯废气,其最高去除率可达87.4%。
- (2) 脉冲峰值电压越高,二甲苯的去除率就越高。脉冲电压峰值取15kV左右较适宜。
- (3) 二甲苯的去除率随脉冲频率的增大而提高。脉冲频率取75Hz左右较适宜。
- (4) 气体流量增大,二甲苯的去除率降低。
- (5) 去除率随进口质量浓度的增大而降低。浓度过高时,会出现聚合现象,生成一些黄褐色的物质附着于极板上。这种物质有香味,不过由于实验条件所限,暂时还没有检测出这种物质的成分。

非平衡态等离子体中,只有电子的温度是很高的,而作为气体主体的分子、离子与自由基则接近室温,反应基本上是在室温下进行的。因此,在达到较高污染物去除率的情况下,非平衡态等离子体法具有很高的能量效率,是处理低浓度、大流量挥发性有机废气较为理想的方法。

(下转第42页)

环泵两台、三台、四台及各种组合下的耗电情况,通过试验和比较,在实际中选择运用。根据煤的含硫情况和锅炉烟气量,调整液气比,选择合适的浆液循环泵运行组合方式,既能满足环保要求,又能降低脱硫电耗。

在今后的运行过程中,需加强跟踪分析,不断创新,在试验和总结的基础上,进一步改进FGD启停方式,做好技术改造、优化运行及经验积累工作。

运行和检修人员深入现场巡查设备运行状况;调整石灰石干粉制备系统的运行方式,确保石粉纯度和细度;根据运行工况,寻求吸收塔浆液pH值控制的最佳点和浆液循环泵的投用组合,确定经济运行方式。运行人员严格执行运行规程,认真监管、精心调整、操作到位、巡查及时,熟练掌握FGD装置的运行操作和事故处理,通过不断总结和摸索,保证FGD装置的安全、

经济、长期稳定运行,更好地发挥出湿法脱硫装置的最大效能。

6 结语

夏港电厂二期、三期烟气脱硫装置投运后,每年可脱除SO₂约5万吨,取得了明显的环境效益、社会效益和经济效益。

特别是夏港电厂二期2×135MW烟气脱硫工程作为国家863高科技项目《大型燃煤电站锅炉烟气脱硫技术及设备工程化》依托示范工程,是我国烟气脱硫技术发展的一个具有里程碑意义的标志性工程。各项指标均达到了863项目的要求。实现了我国大型燃煤电站锅炉烟气脱硫技术及设备工程化,形成大型电站脱硫的国产化、产业化、集成化能力,大幅度降低了工程造价,取得了显著效益。 ■

(上接第37页)

但此方法尚存在一些问题:在进口质量过高或峰值电压过低时,二甲苯降解率不完全,而且放电过程中会出现聚合现象,产生黄褐色物质附着于管壁上。这是由于在进口质量浓度过高或峰值电压过低时,所提供的高能电子数不足以激活大量的二甲苯,同时体系中起反应主导地位的自由基数目也会减少。极板上的黄褐色物质过多,容易导致安全事故,这些问题需要在以后的研究中加以解决。

参考文献:

- [1] 陶有胜. “三苯”废气治理技术[J]. 环境保护, 1999, 8: 20-21.
- [2] 沈迎新, 胡成南. 挥发性有机化合物污染的净化技术[J]. 中国环保产业, 2002, 12: 34-35.

- [3] Yamamoto T, et al. Control of volatile organic compounds by an acenergized ferroelectric pellet reactor and a pulsed corona reactor[J]. IEEE Transaction on Industry Application, 1992, 28 (3): 528-534.
- [4] 黄立维, 谭天恩. 脉冲电晕法治理甲苯废气实验研究[J]. 中国环境科学, 1997, 10: 452.
- [5] 聂勇, 施耀, 李伟, 等. 不同电极结构等离子体反应器的放大实验研究[J]. 浙江大学学报: 工学版, 2005, 39 (2): 277-282.
- [6] 吴祖良, 高翔. 直流电晕放电单环降解特性的实验研究[J]. 高技术通讯, 2004, (2): 40-44.
- [7] K Urashima, J S Chang. Removal of volatile organic compounds from airstreams and industrial flue gas by non-thermal plasma technology [J]. IEEE Trans. Dielectr. Insulat, 2000, 7 (5): 602-614.
- [8] T Oda. Non-thermal Plasma Processing for Environmental Protection Decomposition of Dilute VOCs in Air [J]. Journal of Electrostatics, 2003, 57: 293-311.

Research on Degradation of Xylene with Pulse Corona Process

DING De-ling¹, HU ping², SUN Chun-bao²

(1. North College of Beijing University of Chemical Industry, Hebei 101601;

2. Civil and Environmental Engineering school, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: The article conducts experiential study on cleaning organic pollutants with pulse corona plasma technology. The experiments were conducted on different parameters, such as pulse peak voltage, pulse frequency, gas flow rate, inlet concentration of toluene. The results indicated that the cleaning efficiency increased with peak voltage, pulse frequency increment and decreased with the increment of inlet concentration of xylene and gas flow rate. This method can gain a better result on treatment of waste gas of xylene with low concentration and big flow rate. The highest removal rate of xylene reaches at 87.4%.

Keywords: pulse corona; plasma; xylene