

低温等离子体技术处理污泥中恶臭物质的研究进展

弓辉 梁婉 马幸 程海亮

河北国惠环保科技有限公司

摘要: 简述了污泥中恶臭物质的特点及危害, 通过传统的污泥恶臭气体处理方法的对比得出低温等离子体技术优势, 总结了低温等离子体介质阻挡放电技术、低温等离子体脉冲电晕放电技术和等离子体组合技术的研究进展, 针对性的提出了目前存在的主要问题及其今后需拓展的研究内容。

关键词: 污泥恶臭物质; 低温等离子体; 介质阻挡放电; 脉冲电晕放电; 组合技术

【DOI】 10. 12254/j. issn. 2096-6539. 2022. 09. 103

引言

污泥在储存、运输和处理过程中会释放多种恶臭物质, 污泥中的恶臭物质主要是由微生物的代谢活动产生的, 这些恶臭物质主要是含氮、硫、氧的有机或无机气体组成。《恶臭污染物排放标准》(GB14554-93)对八种恶臭污染物排放浓度限制做出明确规定^[1]。

恶臭物质处理方法分为两类: 一类产生前处理, 此法为源头控制; 另一类是产生后控制处理, 此法为末端处理。常用的恶臭物质处理方法主要为末端处理法, 包括物理法、化学法和生物除臭方法等^[2]。

物理方法主要有遮挡法, 吸附法, 稀释法, 冷凝法等几大类。掩蔽法成本低、操作简单, 只能对恶臭物质的感受程度, 恶臭物质并不会消除。吸附法可将多组分的恶臭物质同时吸附, 具有极高的净化效能。但该法存在投资和维护费用高、吸附剂用量大、系统阻力大、吸收剂再生成本高等问题。稀释扩散法适用于有组织排放的恶臭物质处理, 仅是污染物的迁移与扩散, 不能将恶臭物质转化或降解, 现行严格的环保标准限制了该法的使用。冷凝法适用于高浓度恶臭物质的去除, 操作便捷并容易回收较纯产品。化学法主要有有吸收法、氧化法、燃烧法等几种方法。吸收法适用范围广, 可对多种恶臭物质如 H_2S 、 NH_3 、卤代烃等进行处理, 具有简便的工艺流程。不足之处在于设备防腐要求高, 需要定期更换吸收剂, 吸收率不高。氧化法是一种将恶臭物质氧化脱除的方法, 强氧化剂如高锰酸盐、次氯酸盐、过氧化氢、臭氧等。处理污泥湿法氧化过程中排出的气体, 活性污泥的干燥和燃烧, 常采用氧化法。燃烧法将恶臭气气化燃烧或高温分解脱除的方法, 是处理恶臭物质常用的非常有效的方法, 恶臭物质被彻底分解、净化效率

高, 但燃料消耗大、设备易腐蚀、分解中易产生二次污染。生物法^[3]是通过微生物代谢活动来降解恶臭物质的一种方法。主要有生物过滤池法、生物滴滤池法和生物制剂法三种。生物法目前国内外恶臭物质处理的主流方法, 净化效率高、能耗低、不产生二次污染。但是, 气候等因素对菌种除臭效果有一定的影响。此外, 低温等离子体技术也逐步出现, 打破了物理法、化学法、生物法的缺陷, 且具有处理效率高、成本低、能耗少、使用便利、不产生副产物和放射物等特点, 被广泛运用于污泥除臭工艺^[4]。当单一除臭方法不能满足除臭要求除臭或者运行费用很高时, 可选用联合除臭法, 常用为是吸收-吸附、等离子体-催化、等离子体-吸附联合除臭法。

本文主要介绍低温等离子体及其联合技术在去除污泥中恶臭物质的研究进展。

一、污泥中恶臭物质特点及危害

(一) 恶臭物质特点

感觉阈值比识别阈值低。污泥中的恶臭物质是由含氮、硫、氧的有机或无机等多种低浓度气体组分构成, 恶臭物质的感觉阈值比识别阈值低, 人类嗅觉可感知ppm级甚至ppb级以下的臭气浓度, 而仪器可能检测不到。

恶臭物质是由多种气体构成的复合气味。人类嗅觉对不同恶臭物质的感觉阈值不同, NH_3 的感觉阈值是 H_2S 的200倍^[5]。另外, 恶臭是多种组分的综合效果, 彼此之间协同或拮抗, 使恶臭综合效果加强或者减弱。

(二) 恶臭物质危害

a、人体健康影响。低浓度恶臭使人感官不适, 容易引起恶心、食欲不振、情绪不稳等。高浓度恶臭会引起人体器官功能性障碍, 更甚者引发急性疾病和致命性病变。

b、对动植物造成损害。直接影响动植物的生长活动和产量。动植物受 H_2S 、 NH_3 污染, 可直接导致死亡。

c、对社会经济造成影响。生活环境的恶化、居民生活健康的损害以及由此引发的区域性矛盾, 使得臭气物质污染成为阻碍社会稳定的因素。

二、低温等离子体去除污泥中恶臭物质

低温等离子体介质阻挡放电和电晕放电是处理污泥中恶臭物质的适合的放电形式。等离子体去除污泥中恶臭物质反应为三个过程: (1) 高能电子作用下产生强

氧化性自由基·O、·OH、HO₂·；(2)与高能电子碰撞下有机物分子化学断裂形成小分子、原子和破碎基团；(3)强氧化性自由基·O、·OH、HO₂·将小分子、原子和破碎基团和其他自由基氧化降解成SO₂、NO_x、CO₂、H₂O。

(一) 介质阻挡放电技术

介质阻挡放电技术是将介质插入两电极之间，通过交流电使恶臭气体被击穿产生源源不断的快脉冲放电通道，是产生等离子体较为理想的方法。

Zhang等^[6]利用介质阻挡放电反应器对NH₃进行处理，净化率最大可达95%以上。侯健等^[7]采用介质阻挡放电反应器脱除H₂S和CS₂，结果表明在电压12kV、H₂S分压4kPa、放电5s时，H₂S净化率约为100%；CS₂分压1.33kPa，放电15s，CS₂净化率为80%。李秀金^[8]同样介质阻挡放电反应器对NH₃、H₂S、CH₃SH进行分解试验，结果表明NH₃、H₂S、CH₃SH的去除率均达到100%。曲献伟等^[9]采用介质阻挡放电等离子体除臭设备处理H₂S、NH₃等恶臭气体，8h连续运行后，H₂S、NH₃去除率分别达91.9%和93.4%。李战国等^[10]采用介质阻挡放电反应器处理H₂S气体，初始质量浓度为340mg/m³、流量为800mL/min、放电功率为480W、放电时间为40min的条件下，H₂S气体的净化率为60.1%。方宏萍等^[11]采用介质阻挡放电技术净化H₂S气体，结果表明，此技术可以高效净化H₂S，H₂S净化率与电压、频率以及停留时间呈正相关，与H₂S初始浓度呈负相关。当H₂S初始质量浓度为30.1mg/m³，电压≥19kV，频率为300Hz，气体停留时间为1.56s时，H₂S去除率接近100%。童星等^[12]利用介质阻挡放电等离子体技术净化H₂S气体进行实验研究，结果表明，放电能量密度、停留时间和含氧量的越大，H₂S气体脱除效率越高。气量为382mL/min、H₂S初始体积浓度为4000ppm、能量密度为24.1kJ/L、氧气体积浓度为2%时，H₂S气体脱除率为100%。

代辉祥等^[13]运用双介质阻挡放电低温等离子体(DBD)技术去除模拟堆肥气体中的NH₃，结果表明，NH₃脱除率随输入功率和氧气含量增大而提高，随NH₃流速和初始浓度增加而降低。戴阳等^[14]利用双介质阻挡等离子体废气处理装置对NH₃进行降解，结果表明NH₃去除效率与输入功率成线性正相关，与气体流量和浓度成负相关，反应器存在利于NH₃降解的最佳脉冲频率。

(二) 脉冲电晕放电技术

脉冲电晕放电技术是采用脉冲高压电源放电使恶臭气体快速电离，产生大量的强氧化性的自由基等活性粒子使恶臭物质被氧化脱除。典型的脉冲电晕放电反应器

分为线-筒式和线板式两种。

Ruan等^[15]用脉冲电晕放电反应器分别脱除(C₂H₅SH+H₂S)和C₂H₅SH+NH₃两组恶臭物质混合物，C₂H₅SH和H₂S气体质量浓度均200mg/m³时，能耗约为65.1~81.4J/L，脱除率分别为95.6%和100%；C₂H₅SH质量浓度为105mg/m³、NH₃质量浓度为40mg/m³，能耗为65.1J/L脱除率分别为93.1%和100%。聂勇^[16]利用脉冲等离子体技术线板式反应器去除炼油厂中恶臭物质中的H₂S、NH₃、乙硫醇和三甲胺，结果表明处理量为10m³/h、重复频率为200pps的条件下，4种恶臭气体去除率分别为100%、92%、85%和86%。王晓鹏^[17]、李战国^[18]等采用脉冲电晕反应器对处理H₂S，在适当的初始质量浓度、峰值电压、脉冲频率下，H₂S的净化率分别为96%和100%。杨建涛^[19]对反应器串、并联方式和活性炭纤维吸附协同脉冲电晕去除H₂S的研究显示，串联和并联方式对H₂S在相同充电电压下的净化率高于单一模式，串联、并联模式对H₂S的净化率约100%。此外采用脉冲电晕在DBD反应器对乙硫醇和甲硫醚降解产生进行了研究。结果表明，在DBD反应器中CH₃SCH₃和C₂H₅SH的净化率与脉冲重复频率、峰值电压呈正相关，最大净化率达100%。在重复频率100pps时，能量利用率最大分别达0.338mg/kJ和0.223mg/kJ。

(三) 等离子体联合技术

等离子体组合技术当恶臭气体处理要求高时，单独使用等离子体法不能满足排放要求，可将等离子体法与除臭方法联合使用。常用的联合技术为等离子体催化协同技术和等离子体吸附技术。

刘伟等^[20]利用等离子体-光催化协同技术处理某污水厂处理恶臭物质NH₃和H₂S。结果表明，该协同技术的协同促进效应显著NH₃和H₂S的净化率分别为46.1%和67.3%。李铭书等^[21]采用V₂O₅/γ-Al₂O₃催化剂与脉冲放电等离子体复合技术净化甲硫醚，得出采用复合技术甲硫醚净化率显著高于单一脉冲放电等离子体技术；在一定电压范围内，CH₃SCH₃净化率与峰值电压、气体停留时间呈正相关；CH₃SCH₃体积分数为315ppm、体积流量为550mL/min、峰值电压为22kV，CH₃SCH₃净化可达84.12%。胡志军等^[22]采用共沉淀一喷涂法制备了堇青石蜂窝陶瓷催化剂，进行了低温等离子体协同催化降解含硫恶臭污染物实验，结果表明，输入功率增加硫化氢和乙硫醇净化率提高，低温等离子体协同催化比单纯低温等离子体获得更好的净化效果。

三、展望

目前，用等离子体技术去除恶臭物质主要集中在单

组分处理,多组分协同处理研究较少;处理有机物恶臭气体副产物较为复杂,机理分析还需要进一步深入。面对这些问题,今后需拓展的研究内容包括:(1)强化多组分协同处理,减少单位处理成本;(2)加强机理研究,解决副产物问题;(3)深化低温等离子体技术与催化氧化、生物法及吸附法联合处理技术,提高污染物去除率。

参考文献

- [1] GB14554—93, 恶臭污染物排放标准[S].北京:中国标准出版社,1993
- [2] Gonulez-sanchez A, Revah S, Deshusses Marc A. Alkaline biofiltration of H₂S odors[J]. Environmental Sci Technol, 2008, 42: 7398
- [3] 徐晓军, 官磊, 杨虹. 恶臭气体生物净化理论与技术[M].北京:化学工业出版社,2005.
- [4] 宁平, 徐可, 王学谦, 马懿星, 程晨. 低温等离子体技术处理含硫恶臭气体的研究进展[J]. 材料导报, 2015, 29(21): 62-67.
- [5] Gutiérrez M C, Serrano A, Martín M A, et al. Odour in composting processes at pilot scale: monitoring and biofiltration[J]. Environmental technology, 2014, 35(13): 1676-1684.
- [6] Zhang R H, Yamamoto T, et al. Control of Ammonia and Odors in Animal Houses by a Ferroelectric Plasma Reactor[J]. IEEE Transaction on Industry Application, 1996, 32(1): 113-117.
- [7] 侯健, 郑光云, 蒋洁敏等. DBD技术脱除恶臭气体H₂S和CS₂的可行性[J]. 环境科学, 2001, 22(5): 12~16
- [8] 李秀金. 非热强介质等离子体反应器用于臭味气体的分解[J]. 化工环保, 2002, 22(3): 125-129.
- [9] 曲献伟, 程志兵, 陈刚. 放电等离子体技术在恶臭气体净化中的应用[J]. 中国市政工程, 2005: 37-39.
- [10] 李战国, 胡真, 闫学锋等. 介质阻挡放电净化恶臭气体的实验研究[J]. 化学研究与应用, 2006, 18(8): 958~961
- [11] 方宏萍, 梁文俊, 李坚, 金毓崧, 李晶欣, 刘莹. 介质阻挡放电净化硫化氢气体的实验研究[J]. 环境污染与防治, 2010: 87-90.
- [12] 童星, 聂勇, 郑其锋, 梁晓江, 诸葛绍渊, 计建炳. 介质阻挡放电等离子体脱除沼气中硫化氢的实验研究[J]. 化工时刊, 2013: 5-9.
- [13] 代辉祥. 双介质阻挡放电低温等离子体对模拟

堆肥气体中氨气的去除[J]. 化工进展, 2020, (9): 3801-3809.

[14] 戴阳, 万良溟. 脉冲双介质阻挡放电等离子体降解恶臭气体的实验研究[J]. 化工管理, 2022(05): 34-36.

[15] Ruan Jianjun, Li Wei, Shi Yao, et al. Decomposition of mixed malodorants in a wireplate pulse corona reactor[J]. Environmental Sci Technol, 2005, 39(17): 6786~6791

[16] 聂勇, 李伟, 施耀等. 脉冲放电等离子体治理炼油厂恶臭气体研究[J]. 环境科学学报, 2004, 24(4): 672~677

[17] 王晓鹏, 晏乃强. 脉冲电晕放电处理低浓度硫化氢气体[J]. 化工进展, 2005, 24(3): 278~282

[18] 李战国, 胡真, 闫学锋. 低温等离子体治理 H₂S 污染的实验研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2006, 7(10): 106~108, 131

[19] 杨建涛. 脉冲电晕治理含硫恶臭气体研究[D]. 浙江大学, 2010.

[20] 刘伟, 陈爱平, 李春忠等. 等离子体与光催化复合技术净化污水处理泵站臭气. 环境污染治理技术与设备, 2006, 7(8): 95~98

[21] 李铭书, 李胜利, 李东, 刘欣, 吴鹏飞. 催化剂协同脉冲放电等离子体处理甲硫醚气体的实验研究[J]. 高电压技术, 2016, 42(02): 462-467.

[22] 胡志军, 王志良. 低温等离子体协同催化降解含硫恶臭污染物[J]. 化工环保, 2018, 38(01): 77-82.

作者简介:

第一作者: 弓辉(1990.01-), 男, 汉, 内蒙古乌兰察布市人, 研究生, 现有职称: 无, 研究方向: 气体污染控制及污水处理技术。

第二作者: 梁婉(1983.10-), 女, 汉, 陕西省西安人, 研究生, 现有职称: 中级工程师, 研究方向: 气体污染控制技术及固体废弃物处理处置。

第三作者: 马幸(1990.08-), 女, 汉, 河北省新乐人, 研究生; 现有职称: 无, 研究方向: 环境催化及固体废弃物处理处置。

第四作者: 程海亮(1990.05-), 男, 汉, 河北省辛集市, 本科, 现有职称: 无, 研究方向: 固体废弃物处理处置。

本课题由河北省省级科技计划资助, 项目编号 20593701D