

试验研究

臭氧对厨余垃圾产生的 VOCs 去除效率研究

陆钊江,吴睿敏,吴宗坤,依成武

(江苏大学环境与安全工程学院,江苏 镇江 212013)

摘要:将厨余垃圾经过为期 2 d 的有氧与厌氧交替发酵,在初始 VOCs 浓度为 40~45 ppm 的情况下,分析了臭氧通入量和温度对厨余垃圾 VOCs 去除效率的影响规律。在温度为 35 ℃的条件下,通入 14 mg 臭氧的 VOCs 去除率最高,达到 56.56%,臭氧过量(通入量 \geq 20 mg)会发生二次反应,生成醛酮类物质导致 VOCs 浓度上升;在臭氧量通入量为 20 mg 的条件下,温度为 25 ℃时的 VOCs 去除率最高,达到 60.70%。

关键词:厨余垃圾;臭氧;VOCs;氧化

中图分类号:X701

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2018)04-0016-03

STUDY ON THE REMOVAL EFFICIENCY OF VOCS
PRODUCED BY KITCHEN WASTE BY OZONE METHOD

LU Yi-jiang, WU Rui-min, WU Zong-kun, YI Cheng-wu

(School of Environmental and Safety engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013,
China)

Abstract: In this paper, kitchen waste was treated by aerobic and anaerobic fermentation for 2 days. The effects of ozone flux and temperature on the VOCs (produced by kitchen waste) removal efficiency were investigated with an initial VOCs concentration of 40~45ppm. When the temperature was 35 ℃, VOCs removal rate reached the maximum value (56.56 %) with 14mg ozone. Extra ozone would result in a secondary reaction and generate aldehydes and ketones, which caused the VOCs concentration to rise. When the ozone dose was 20mg, VOCs removal rate reached the maximum value (60.70 %) with a temperature of 25 ℃.

Key words: Kitchen waste; Ozone; Volatile organic compounds (VOCs); Oxidation.

生活垃圾数量剧增,城市垃圾桶中臭气问题难以解决。臭氧(O_3)作为一种强氧化性气体,可将液体或气体中的有机物氧化成简单有机物或 CO_2 和 H_2O 以达到彻底去除的目的。 O_3 除臭技术在市政污水处理、工业废水处理、废气处理等多个领域均有较广泛的应用^[1]。现街道上出现了一些带臭氧除臭功能的智能垃圾桶。这些垃圾桶往往外形美观精巧,功能多,在一定程度上使市民对垃圾桶的形象有所改观。但设计者在设计时并未考虑这些垃圾桶产生的过量 O_3 对环境与人们健康的不利

影响^[2]。本文排除生活垃圾中对臭气产生影响较小的成分(塑料,纺织物,金属等),选取厨余垃圾,并将其产生的臭气中具有代表性的挥发性有机化合物(VOCs)作为研究对象,探讨在不同条件下, O_3 对 VOCs 的去除效果。

1 材料与方法

1.1 实验准备

实验所采用的厨余垃圾来自江苏大学学生第二食堂,其组分见表 1。人工分拣出其中塑料袋、纸巾等无关成分,并将挑拣后混合均匀的厨余垃圾用电子天平各称量 200 g 后放置于若干个密封容器中。将这些密封容器放置于无氧环境下厌氧

收稿日期:2017-12-08

市重点研发项目:社会发展(SH2017056)

第一作者简介:陆钊江(1998-),男,江苏无锡人,大学本科,现就读于江苏大学,研究方向:环境工程。

发酵 1 d,之后有氧发酵 1 d,使厨余垃圾达到一定腐烂程度。

表 1 实验所用厨余垃圾的组分

名称	主食类	蔬果类	肉类	无关成分
组分	50 %	24 %	18 %	8 %

1.2 实验装置

实验装置如图 1 所示,本实验采用密封性良好的食品级螺旋罐,包括内盖与外盖。罐体直径为 112 mm,罐体高度为 105 mm,容积为 1 L。罐盖上共设有三个孔:左孔通过软管与臭氧发生器相连,为实验中 O_3 的输入口;中孔为气体采样口,使用气体检测仪在此口采样并检测实验装置中 VOCs 浓度;右孔与塑料密封袋相连,防止通入 O_3 后实验装置中的气体压强过大,罐盖被顶出造成气体逸出,导致 VOCs 浓度检测不准确。 O_3 通入口,气体采样口处均有弹簧夹,保证实验装置气密性良好。

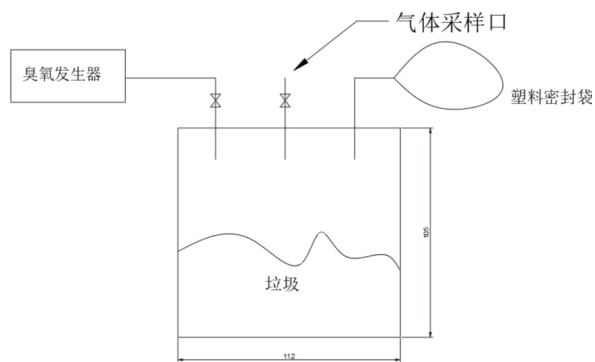


图 1 实验装置

实验所用的臭氧发生器的具体参数如表 2 所示。

表 2 臭氧发生器主要技术参数

输入电压	220 V	功率	70 W	O_3 产生量	7 g/h
使用温度	0~40 °C	风量	8 L/min	风机电流	0.14 A

1.3 实验设计

O_3 与 VOCs 气体之间的反应受到温度、 O_3 浓度、pH 值、垃圾组分、垃圾与空气的接触面积以及垃圾含水量等多个因素的影响。考虑到温度和 O_3 浓度对 VOCs 去除效率的影响较大^[3],本实验主要选取这两个因素作为变量进行研究。

取出经过发酵后的若干个密封容器,检测每个容器中 VOCs 的浓度,去掉过于腐烂和腐烂程度不够的样本,挑选出其中 VOCs 浓度接近某一

定值的样本(40~45 ppm)作为实验样本。将这些实验样本分为 3 组,分别放置于 15 °C、25 °C 和 35 °C 的恒温水浴锅中。向每个实验样本中分别通入 0s(空白对照组)、4 s、7 s、10 s、15 s、20 s 的 O_3 ,在 3、5、10、20、30、40、50、60、70、80、90、100 min 时检测 VOCs 的含量。

实验中测定臭气中 VOCs 浓度的仪器为美国华瑞公司生产的 PGM-7 600 型 VOC 气体检测仪。

2 结果与分析

2.1 O_3 量对 VOCs 去除效率影响

对于有机物与 O_3 的直接反应,反应速度取决于 O_3 和有机物的初始浓度,符合二级反应的假设^[4]。所以向实验装置中通入的 O_3 量是影响 VOCs 去除效率的主要因素。

实验所采用的臭氧发生器发生量为 7 g/h,即 2.0 mg/s。实验中通入 O_3 量用通入臭氧的时间(单位:s)乘以 2.0 mg/s。绘出通入 O_3 量和臭气中 VOCs 浓度和 VOCs 去除效率的图如下。

图 2 反映了 35 °C 下, O_3 量(0 mg、8 mg、14 mg、20 mg、30 mg、40 mg)对 VOCs 浓度的影响。从图中可以发现,当 O_3 量高于 14 mg 时,在通入 O_3 后的最初 3 min 内,VOCs 的浓度会有所增加, O_3 量越高 VOCs 浓度增加越剧烈。而当 O_3 量低于 14 mg 时,VOCs 的含量在 3 min 内呈下降趋势。

图 3 反映了 35 °C 下, O_3 量(0 mg、8 mg、14 mg、20 mg、30 mg、40 mg)对 VOCs 去除效率的影响。从图中可以发现,对 VOCs 去除效率最大的 O_3 量数值是 14 mg,最大效率是 56.56 %。 O_3 量低于或高于 14 mg 时除臭效率均小于 56.56 %。另外,随着 O_3 量的增加,到达最大 VOCs 去除效率的时间逐渐变长。即在较低的 O_3 量下, O_3 量的增加会使反应速度加快,但当 O_3 量超过一定量(14 mg)后, O_3 量的增加对 VOCs 去除效果的提高并不明显。这可能是由于生成的羟基自由基浓度增大后,活性自由基之间的碰撞几率升高,重新合成 O_3 的几率上升而引起的^[5]。

实验发现,在通入 O_3 60 min 后,所有实验组的 VOCs 浓度都出现了反弹,且最终有回到初始 VOCs 浓度的趋势。这是因为 O_3 发生了分解反应,氧化性急剧下降的同时,厨余垃圾开始新的发酵过程,继续产生新的 VOCs,这一点可以从空白对

照组(0 mg)的 VOCs 浓度变化趋势中看出。

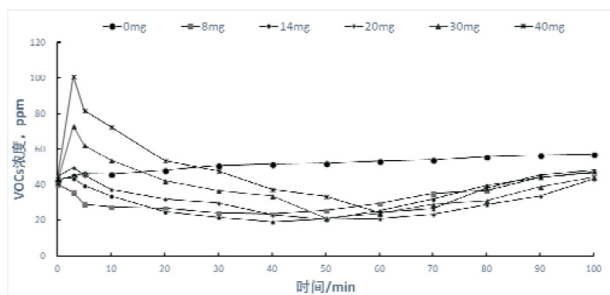


图 2 O₃量对 VOCs 浓度的影响

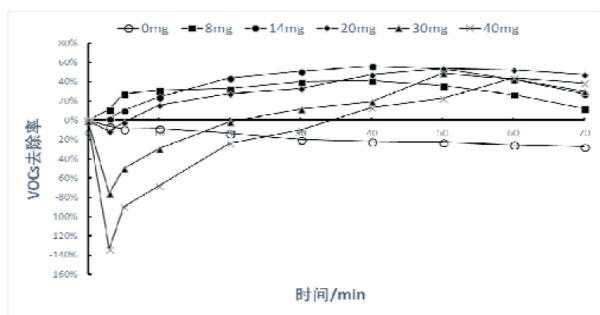


图 3 O₃量对 VOCs 去除率的影响

2.2 温度对 VOCs 去除效率影响

温度的上升可以加速分子的热运动,增加参与反应的气体分子之间碰撞的概率,从而增加 O₃ 与 VOCs 的反应速率。但是另一方面,温度的升高会增加 O₃ 和 VOCs 二次反应的速率,也会加速 O₃ 自身的分解。所以温度对 VOCs 去除效率的影响是一个重要且复杂的过程^[6]。

实验考察了不同温度(15 °C、25 °C、35 °C)下,通入 O₃ 的时间为 10s,即通入 O₃ 量为 20 mg 时,VOCs 浓度和去除效率的变化趋势。

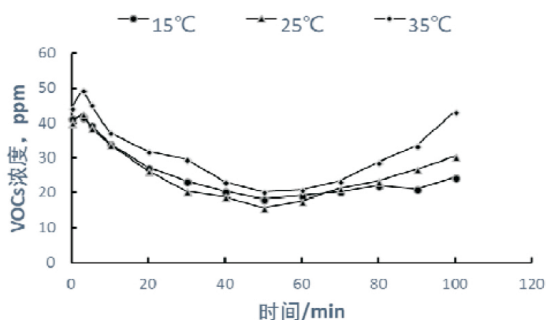


图 4 不同温度下 VOCs 浓度的变化

图 4 表示 VOCs 浓度的变化结果。从图中可以发现,15 °C 和 25 °C 下 VOCs 浓度在最初的 3 min 内有小幅度上升,35 °C 下有大幅度上升,之后直到 50 min 浓度始终下降,60 min 后又显著回

升。这种 VOCs 浓度先突然上升然后下降再回升的现象与前文所述一致。当温度为 25 °C 时,VOCs 浓度在下降过程中的速度最快,说明实验中 O₃ 与 VOCs 反应的最佳温度是 25 °C,其他温度下反应均较慢。原因是 15 °C 下温度较低,反应速率不能得到明显的提升,而 35 °C 下二次反应的速率也开始增加,VOCs 继续产生。另外,当温度为 35 °C 时 VOCs 在 60 min 之后的回升明显,原因是 O₃ 在高温下分解速率快,其含量在 60 min 后急剧降低,导致 VOCs 浓度反弹剧烈。

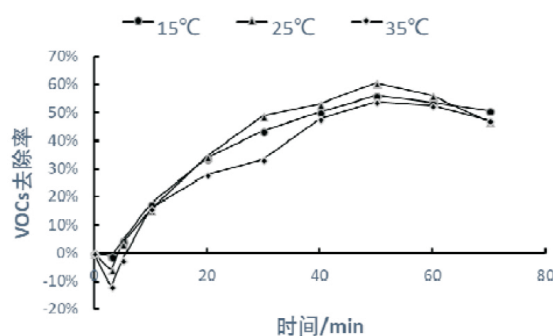


图 5 不同温度下 VOCs 去除率的变化

图 5 表示实验中 VOCs 去除率的变化结果。从图中可以发现,25 °C 下的最高 VOCs 去除率为 60.70%,高于 15 °C 时的数据;15 °C 下最高去除率为 56.04%,高于 35 °C 时。

2.3 O₃ 与 VOCs 反应机制的探讨

O₃ 去除 VOCs 是一个综合考虑其自身分解反应,VOCs 二次反应和厨余垃圾不断散发 VOCs 的过程。VOCs 去除效率的变化是一个达到动态平衡的趋势,其机理十分复杂。由于实验器材和水平的有限,只能对部分反应机理进行分析。

O₃ 过量时,使 VOCs 浓度短时间突然升高的二次反应机理:当 O₃ 量过高时,VOCs 中含有碳碳不饱和键的组分会被 O₃ 氧化,生成羟基自由基(OH⁻)、烷基自由基(Alkyl radical)等高活性中间产物,稳定的产物是醛类(Aldehyde)、酮类(Flavonoids)和有机酸(Organic acid),这些产物都会使检测的 VOCs 浓度较高^[7]。二次反应的危害比较大,比如生成的产物包含有对人类呼吸道有刺激性甚至致癌的有机物,例如甲醛(HCHO)等。所以高浓度的 O₃ 在降低垃圾臭气原有 VOCs 浓度的同时,伴随着醛类物质(Aldehyde)的增加,而这

(下转第 15 页)

物(COD、氨氮、其他重金属)的总去除率 $\geq 90\%$ 。

(3) 每吨烧结烟气脱硫含铊废水处理的药剂成本控制在 10.0 元/t 以内。

5 创新点

(1) 针对钢铁冶金烧结烟气脱硫含铊废水的特点, 开发共沉淀-干扰沉降组合工艺和方法, 使除铊效率达到 99% 以上, 外排或回用废水含铊浓度控制在 5.0 $\mu\text{g/L}$ 以内, 达到湖南省地方标准(DB43/ 968-2014)要求。

(2) 针对钢铁冶金烧结烟气脱硫含铊废水的特点, 提出液膜分离去除钢铁冶金烧结烟气脱硫废水中重金属铊的方法, 使除铊效率达到 99% 以上, 外排或回用废水含铊浓度控制在 5.0 $\mu\text{g/L}$ 以内, 达到湖南省地方标准(DB43/ 968-2014)要求。

参考文献:

- [1] 谢敏, 王辉. 冶炼行业含铊废水处理工艺解析[J]. 中国有色冶金, 2016, 12(6): 63-65.
- [2] 肖祈春, 肖国光等. 含铊废水污染及其治理技术[J]. 金属材料与冶金工程, 2015, 43(1): 54-56.
- [3] 付煜, 熊智. 含铊废水处理技术在铅锌冶炼企业的应用实践[J]. 有色金属工程, 2016, 6(6): 99-103.

- [4] 唐剑. 含铊废水处理技术在铅冶炼厂中的应用[J]. 硫酸工业, 2016, 2(1): 53-54.
- [5] 陈灿, 曾祥专等. 混凝捕捉协同处理酸性含铊废水试验研究[J]. 给水排水, 2016, 42(7): 67-70.
- [6] 陈达宇, 蔡森林等. 含铊酸性废水强化氧化混凝处理研究[J]. 安装农业科学, 2013, 41(13): 5916-5918.
- [7] 刘敬勇, 常向阳等. 重量金属铊污染及防治对策研究进展[J]. 土壤, 2007, 39(4): 528-535.
- [8] 万顺利, 马明海等. 水体中铊的污染治理技术研究进展[J]. 水处理技术, 2014, 40(2): 15-19.
- [9] 邓红梅, 陈永亨. 水中铊的污染及其生态效应[J]. 环境化学, 2008, 27(3): 363-367.
- [10] 孙嘉龙, 肖唐付等. 铊矿山废水的微生物絮凝处理研究[J]. 地球与环境, 2010, 38(3): 383-385.
- [11] 刘娟, 王校等. 含铊废水微生物处理技术的研究进展[J]. 环境健康杂志, 2015, 32(2): 183-185.
- [12] 马海燕. 铊污染及其生态健康效应[J]. 广东微量元素科学, 2005, 12(9): 1-3.
- [13] 柴立元, 蒋国民等. 一种含铊重金属废水深度处理方法: CN103693819A[P], 2014-11-25.
- [14] 姚兴娜, 单桃云等. 精钢氯化除铊工艺探讨[J]. 湖南有色冶金, 2009, 25(5): 22-25.
- [15] 刘娟, 王校等. 含铊废水微生物处理技术的研究进展[J]. 环境与健康杂志, 2015, 32(2): 183-185.
- [16] 周涛发, 范裕等. 铊的环境地球化学研究进展及铊污染的防治政策[J]. 地质评价, 2005, 51(2): 181-188.

(上接第 18 页)

种结果可能比厨余垃圾臭气对人体更有危害。所以要尽量控制 O_3 量, 避免二次反应的发生。

在实验过程中, 还发现在向实验装置中通入 O_3 后, 会有白色的烟雾出现, O_3 量越高, 烟雾浓度越大。随着时间的变化, 烟雾逐渐消失。初步分析其原因是 O_3 与 VOCs 反应后的部分产物是大量的微小颗粒物, 因为质量较小飘浮在空气中。随时间增加, 微小颗粒物凝聚形成质量较大的有机物, 下降到实验装置底部或吸附在实验装置壁上^[8]。

3 结论

由实验可知, 在实际的处理过程中, O_3 量对于去除效率有一定的影响, 但更大的影响是高 O_3 量会造成 VOCs 浓度短时间内上升。为了避免这种情况并寻求最高去除效率, 最好选用 14 mg 以下的 O_3 量, 即适量的 O_3 量才能保证 VOCs 的去除效率较高并减少副反应的发生。

另外, 随着温度的升高, VOCs 的去除效率先

增大后减小, 因此, 选取适宜的温度也非常重要。25 $^{\circ}\text{C}$ 时去除效率明显高于其他温度, 所以实际处理中应尽量保证温度在 25 $^{\circ}\text{C}$ 附近。

参考文献

- [1] 吴银彪, 李汝琪, 田岳林等. 臭氧降解有机污染物的反应机理及影响因素[J]. 中国环保产业, 2010, (3): 44-47
- [2] 彭颐, 洪燕峰. 臭氧氧化技术除臭效果的研究[J]. 华西医学, 2009, 24(4): 907-909
- [3] 刘贤博. 催化臭氧氧化餐饮油烟中 VOCs 的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2014.
- [4] 林彦. 臭氧催化去除空气中有机污染物的研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2007
- [5] Kwong CoW, Chao CoY, Hui KoS, et al. Removal of VOCs from indoor environment by ozonation over different porous materials[J]. Atmospheric Environment, 2008, 42(10): 2300-2311.
- [6] 周舒月. 二氧化氯除臭及微污染水源水预氧化研究[D]. 上海: 同济大学环境科学与工程学院, 2008.
- [7] 王继永. 臭氧引发的化学反应对室内空气品质影响的研究[D]. 天津: 天津大学, 2007.
- [8] CHARLES J, WESCHLER. Ozone in Indoor Environments: Concentration and Chemistry[J]. INDOOR AIR, 2009, (10): 269-288.