



移动扫码阅读

张秀之,周思邈,寿冬金,等.低温等离子协同催化在聚落化猪场氨气减排的应用[J].能源环境保护, 2021, 35(6):61-67.

ZHANG Xiuzhi, ZHOU Simiao, SHOU Dongjin, et al. Application of low-temperature plasma synergistic catalysis in ammonia emission reduction in agglomeration pig farms[J]. Energy Environmental Protection, 2021, 35(6):61-67.

低温等离子协同催化在聚落化猪场氨气减排的应用

张秀之¹,周思邈¹,寿冬金²,侯景宇¹,李 同¹,张仲飞²,闫之春^{1,*}

(1.山东新希望六合集团有限公司养猪研究院,山东 青岛 266000;2.浙江天蓝环保技术股份有限公司,浙江 杭州 311202)

摘要:针对山东省德州市聚落化猪场的猪舍产生的恶臭,通过中试研究了四类(高能线筒式、高能线板式、低能线筒式、低能线板式)低温等离子设备的除氨效果。结果表明:在保持猪舍高通风量的条件下,高能线筒式处理效果最好,除氨效率达到了70.03%,通过催化剂的添加将氨效率提升了4.64%;在猪舍风机口NH₃初始浓度为1.97~5.89 mg/m³的情况下,高能线筒式设备将NH₃浓度降至0.50~0.92 mg/m³;该系统在夏季和冬季的运行成本分别为258.39元/d和103.36元/d。

关键词:聚落化猪场;氨气去除;低温等离子

中图分类号:X713

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2021)06-0061-07

Application of low-temperature plasma synergistic catalysis in ammonia emission reduction in agglomeration pig farms

ZHANG Xiuzhi¹, ZHOU Simiao¹, SHOU Dongjin², HOU Jingyu¹, LI Tong¹, ZHANG Zhongfei², YAN Zhichun^{1,*}

(1. Academy of Swine Research of New Hope LiuHe, Qingdao 266000, China; 2. Zhejiang Tianlan Environmental Protection Technology Co., Ltd., Hangzhou 311202, China)

Abstract: In order to solve the malodor in the agglomeration pig farms in Dezhou City, Shandong Province, the ammonia removals of four types of low-temperature plasma equipments (high-energy wire barrel, high-energy wire plate, low-energy wire barrel, low-energy wire plate) were studied through pilot test. The results showed that with constant high ventilation rate in the pig house, the high-energy wire barrel equipment had the highest ammonia removal efficiency of 70.03%. The addition of catalyst would increase the ammonia removal efficiency by 4.64%. When the initial concentration of NH₃ at the fan outlet of the pig house was 1.97~5.89 mg/m³, the concentration of NH₃ was reduced to 0.50~0.92 mg/m³ after treatment by the high-energy wire barrel equipment. The operating costs of the system in summer and winter were 258.39 yuan/d and 103.36 yuan/d, respectively.

Key Words: Agglomeration pig farms; Ammonia removal; Low-temperature plasma

0 引 言

近年来,随着各大养猪集团兴起,养猪场由原来的小户养殖转入规模化养殖,聚落化猪场养殖模式在维持高效率生产的同时,导致污染物的增加,给局部区域带来了臭气问题。臭气扩散会对

周围环境产生一定程度的不良影响,猪场恶臭中的NH₃会使人产生不愉快的感觉并容易引发一些呼吸道疾病,臭气的污染治理迫在眉睫^[1-3]。据研究,年出栏量108 000头的猪场,每小时可向大气中排放氨气159.0 kg、硫化氢14.5 kg、饲料粉尘25.9 kg,养殖畜禽种类、生产管理方式、粪尿处理

收稿日期:2021-08-22;责任编辑:蒋雯婷

第一作者简介:张秀之(1995-),男,山东临沂人,硕士,主要从事农业废弃物处理及资源化利用。E-mail: zhangxiuzhi5@newhope.cn

通讯作者简介:闫之春(1965-),男,山东阳谷人,博士,主要从事现代养猪生产与综合企业管理。E-mail: zhichunyan@vip.tom.com

措施等因素都会影响养殖场的臭气成分^[3-5]。畜禽养殖场排泄物相关的臭气中成分种类繁多,其中猪舍粪便中包括 230 种,恶臭物质主要包括 NH_3 、 H_2S 、粪臭素、VFA、硫醇类、醛类等, NH_3 大部分来源于排泄物中尿酸分解产生的具有强烈刺激性气味的气体^[6-7]。

目前,针对畜禽养殖场臭气减量方法分为源头控制、养殖环节改进和末端处理,处理方法包括水洗法、药液清洗法、活性炭吸附法、一级生物除臭法等^[5,8]。聚落化猪场大都采用纵向机械通风使得舍内气体相对集中且有组织排放,从而使得在舍外处理排放的臭气成为可能,但是大风量低浓度的持续排放又给处理带来了技术挑战。低温等离子除臭技术作为一项新型的除臭技术,越来越广泛地运用于臭气处理,具有处理流程短、使用范围广、无二次污染的优点^[9]。此外,低温等离子体可与催化剂氧化相结合协同降低臭气浓度^[10-12]。但是,目前对低温等离子技术运用至规模化养猪的研究较少,本研究将低温等离子与催化剂氧化相结合技术运用到猪舍末端,探究其对

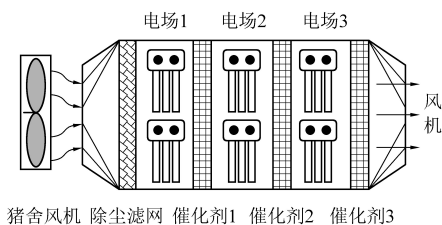
猪舍排风口 NH_3 的处理效果,为聚落化猪场除臭治理提供技术参考。

1 材料与方法

1.1 试验设施

中试低温等离子设备系统示意图及实物图如图 1 所示。猪舍风机口与低温等离子设备首端利用密闭帆布连接,舍内气体从首端到末端依次经过除尘滤网、电场 1、催化剂填充层 1、电场 2、催化剂填充层 2、电场 3、催化剂填充层 3、末端风机,设备实物如图 1(b) 所示。设备安装地点及试验地点为山东省德州市夏津县夏庄养猪场,此猪舍共有 8 个风机口,依次选取 4 个为试验对象安装低温等离子设备。

4 台中试低温等离子设备根据电流强弱和电极类型分为高能线筒式(高能 1)、高能线板式(高能 2)、低能线筒式(低能 1)、低能线板式(低能 2),其中高能电场运行时电流为 25~27 A,低能电场运行电流为 4~6 A。



(a) 设备结构示意图



(b) 设备实景图

图 1 中试低温等离子除臭系统示意图

Fig.1 Schematic diagram of pilot-scale low-temperature plasma deodorization system

1.2 试验设计

为验证低温等离子设备对于猪场排风口臭气去除效果,探究其最佳去除参数及成本估算,进行此试验。试验设备(图 1(b))置于猪舍排风口处,其中每台设备尾部配有风机,试验时间为 2020 年 8 月 15 日~9 月 15 日。

本研究进行了 3 因素的对比试验,包括能量密度、内部结构和催化剂类型。其中,电场类型和风机频率决定能量密度,电场类型包括高能电场、低能电场,设备风机运行频率分别为 20、30、40、50 Hz,对应风量为 23 200、34 800、46 400、58 000 m^3/h 。内部结构分为线板式和线筒式两种类型。试验开始时 4 台等离子设备同时开启,探究不同风机频率和电场类型对猪场排风口臭气中氨气的影响。在选取最优运行条件及设备后,

探究低锰系(催化剂 1)、铁系(催化剂 2)和高锰系(催化剂 3)三种不同类型的催化剂对氨气去除率的影响,催化剂的填充方式及数量相同。每组试验进行三次重复,试验结果取平均值。

1.3 样品采集与分析

氨气采用在线检测器进行监测,在风机开启时,每组处理条件监测 15 min,每分钟记录一次数据,监测结果取平均值,每组处理重复三次,最终结果取平均值,每组处理条件的时间间隔为 10 min;臭气浓度采用 GB/T 14675—1993《空气质量 恶臭的测定 三点比较式臭袋法》进行测定; NH_3 检测设备为便携式多功能二合一气体检测仪(Smart pro 10-C4-D-PID,山盾科技)。

1.4 统计分析

使用 Excel 进行数据处理,差异显著性用 LSD

法进行比较,数据通过 Origin 9.0 作图。能量密度 (ED) 计算公式为:

$$ED = \frac{P \times 36 \times 10^6}{Q}$$

式中: ED 为能量密度, J/m^3 ; P 为各电场单位时间功率总和, W/h , 通过设备控制系统中所显示的各电场电流、电压进行计算; Q 空气流量, m^3/h , 通过

风机运行频率和最大出风量 ($58\ 000\ m^3/h$) 值进行计算。

2 结果与分析

2.1 不同电场类型对于猪舍外氨气去除率的影响

不同类型电场对于氨气去除率的影响详见

图 2。

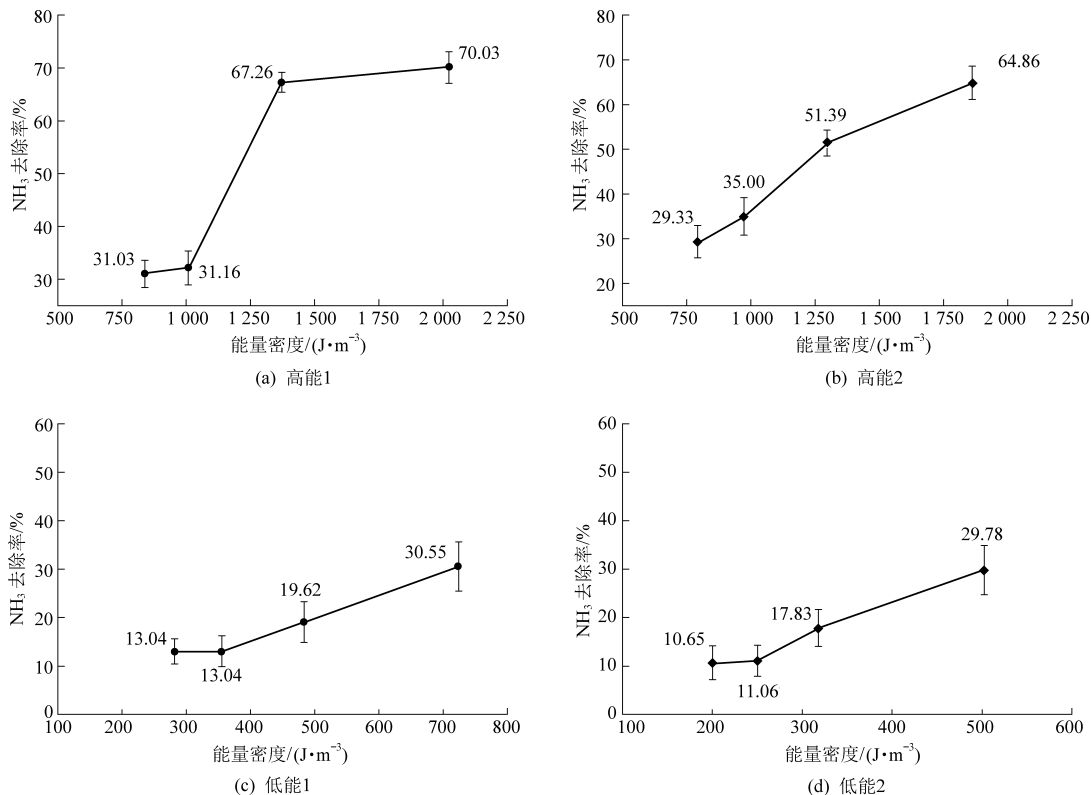


图 2 不同类型电场对于氨气去除率的影响

Fig.2 Effect of different electric fields on ammonia removal rates

低温等离子设备可降低猪舍排风口氨气浓度,原因在于低温等离子体可利用高能电子、自由基活性电子作用于废气中的污染物,使得污染物组分在极短的时间内分解,以达到降解污染物的目的^[9]。由图 2 可知,各实验组中高能 1 试验组的氨气去除率最高,为 31.03%~70.03%,高能 2 试验组氨气去除率为 29.33%~64.86%,低能 1 试验组氨气去除率为 13.04%~30.55%,低能 2 氨气去除率最低,为 10.65%~9.78%。不同类型的电场(高能 1、高能 2、低能 1、低能 2)对于氨气的去除率均随能量密度的增加而增加,其中能量密度由电场运行时的电流、电压及风机运行频率决定。高能试验组得氨气去除率明显高于低能试验组,原因在于能量密度越高,反应器中各种自由基等活性粒子(如羟基自由基、氧原子)的数量增多,更多的电子获得高能量,高能电子和 NH_3 分子(或其

他恶臭分子)发生碰撞时更易打开其化学键使其分解,从而促进了 NH_3 分子的氧化分解^[13-14]。所以,不同类型电场运行时可达到的能量密度决定了对臭气中氨气的去除效率。表 1 为不同风速条件下各低温等离子设备的能量密度值。

如表 1 所示,利用高能电场进行排风口除臭时,高能 1、高能 2 能量密度最高分别高达 $2\ 022.42\ J/m^3$ 、 $1\ 862.72\ J/m^3$,对应的氨气去除率分别为 70.03%、64.86%(图 2(a)-(b)),能量密度最低分别为 $838.84\ J/m^3$ 、 $792.75\ J/m^3$,氨气去除率分别为 31.03%、29.33%(图 2(a)-(b))。低能电场在运行时所能达到的能量密度显著小于高能电场,导致氨气的氨气去除率较低,低能 1、低能 2 运行的能量密度,最高仅为 $724.55\ J/m^3$ 、 $502.45\ J/m^3$,对应的氨气去除率分别为 30.55%、29.78%

表 1 不同风速条件下各低温等离子设备的能量密度值

Table 1 Energy density values of low-temperature plasma equipments under different wind speeds

风速/($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	能量密度值/($\text{J} \cdot \text{m}^{-3}$)			
	高能 1	高能 2	低能 1	低能 2
23 200	2 022.42	1 862.72	724.55	502.45
34 800	1 371.93	1 296.71	483.23	318.00
46 400	1 007.15	972.53	355.59	250.30
58 000	838.84	792.75	281.83	200.24

(图 3(c)-(d))。

龚永骏等^[9]人将低温等离子除臭技术运用到了医疗废水处理中,臭气通风量为 $1\ 800\ \text{m}^3/\text{h}$,发现 NH_3 的去除率达到 90% 以上。付丽丽等^[15]利用雾化协同等离子体,对模拟氨气恶臭气体进行降解研究发现,气体停留时间 10 s 时低温等离子对于氨气的去除率可达 80% 以上。本试验将低温等离子技术应用到猪场风机口,高能 1 试验组 NH_3 去除率最高为 70%,原因在于试验猪场安装的低温等离子设备风机口最低通风量 ($23\ 200\ \text{m}^3/\text{h}$) 高于 $1\ 800\ \text{m}^3/\text{h}$,气体在设备中的滞留时间较短,臭气污染物未能充分分解。

在能量密度无明显差异时,线筒式结构的低温等离子设备对于氨气的去除率高于线板式。由

图 2 可见,高能 1 运行时对于氨气的最大去除效率高于高能 2 设备 5.17%,低能 1 运行时对于氨气的最大去除效率高于低能 2 设备 0.77%,原因在于线筒式结构可使得反应器中的活性离子聚集密度增加,从而提高了去除效果,但提高效果并不显著。

2.2 不同催化剂类型对于氨气去除效果的影响

已有研究表明,添加催化剂可增强活性粒子与污染物的碰撞概率,同时延长污染物的停留时间,提供氧活性点,催化剂中晶格氧易被低温等离子体激活,促进氧在催化剂表面的氧化反应,从而促进降解^[16-19]。基于之前的试验结果,本次试验选择高能 1 等离子设备作为研究对象,通过向设备之内填充不同类型的催化剂,研究不同催化剂

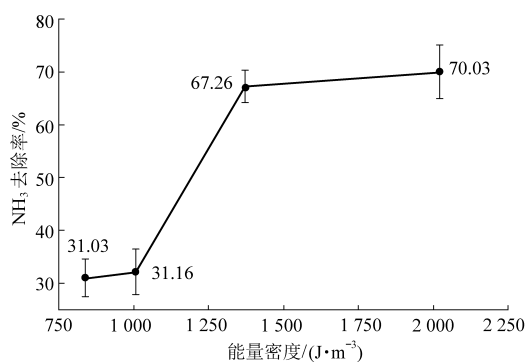
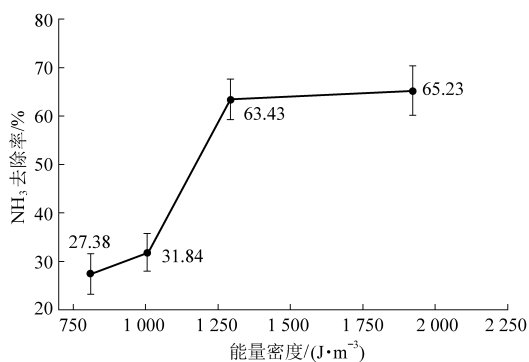
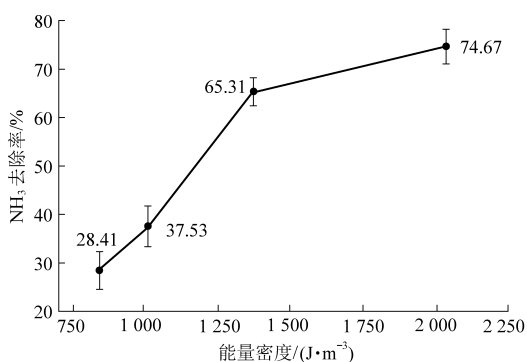
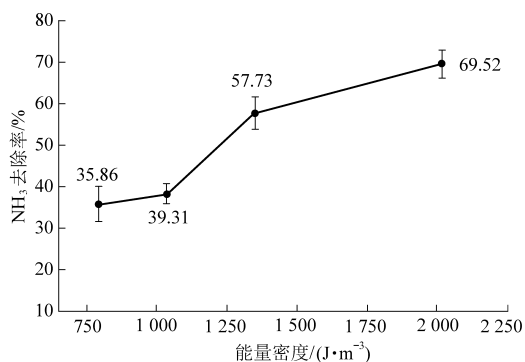
(b) 高能1[#]无催化(b) 高能1[#]催化2(c) 高能1[#]催化1(d) 高能1[#]催化3

图 3 不同类型的催化剂对于高能电场氨气去除率的影响

Fig.3 Effect of different catalysts on the ammonia removal in high-energy electric fields

的填充对于猪舍排风口氨气去除的影响。本研究所用工艺为催化剂后置二段式工艺^[20],包括三个电场及三段催化层,采用低锰系(催化剂1)、铁系(催化剂2)、高锰系(催化剂3)填充至低温等离子设备。图3为不同催化剂类型对于氨气去除效果的影响。

由图3可见,催化剂的添加对于猪场臭气中氨气的去除效果并没有显著性增加效果,其中催化剂1的填充在高能量密度运行时高于无添加试验组4.58%,三种催化剂添加后氨气去除率最高分别为74.67%、65.23%、69.52%,低锰系催化剂的添加对NH₃去除率最高。

上述催化剂未能达到理想去除效果的影响因素在于,一是废气在等离子体区停留时间较低,导致污染物分子来不及反应就离开等离子体;二是粉尘的存在与污染物分子之间产生吸收高能粒子的竞争关系,而且,粉尘中的碱金属和痕量重金属均能影响催化剂活性组分,大量粉尘可堵塞型体催化剂的气体通道;三是从猪舍内部排出的气体中可能存在有机污染物,在等离子体区形成纳米气溶胶,覆盖在催化剂活性位,引起催化剂失活^[20-22]。

2.3 不同电场处理前后猪舍外各指标的浓度变化

对于猪场臭气中氨气的浓度变化,最佳条件处理后臭气中氨气质量浓度如图4所示,本试验中各试验组初始浓度存在变化,原因在于猪场内猪只活动、舍内外温度变化、微生物活性等原因,导致排风口的NH₃初始浓度发生变化^[2-3]。根据本试验测试结果,在处理前猪舍外风机口的NH₃浓度为1.97~5.89 mg/m³,这与梁晓飞等^[5]人对水泡粪妊娠舍风机口氨气浓度检测后的NH₃浓度值(1.63~5.34 mg/m³)相近。

高能1试验组获得了最佳的NH₃去除效果,去除后的NH₃浓度值为0.50~0.92 mg/m³。根据陈杰等^[13]人的研究,通过低温等离子体去除氨吹脱中的氨气后发现去除效率最高能达到91%,但处理后的氨气浓度为仍为7.88 mg/m³。龚永骏等^[9]人通过低温等离子技术处理医学废水臭气中的NH₃时,从初始浓度1.93~5.28 mg/m³降低至0.16~0.52 mg/m³。由此说明,低温等离子体虽然有可观的NH₃去除率,但在NH₃高含量初始浓度的条件下,处理后的NH₃浓度仍旧很高。

将三种不同催化剂填充至高能1设备,并进行最佳去除条件运行时,猪舍排风口氨气浓度过

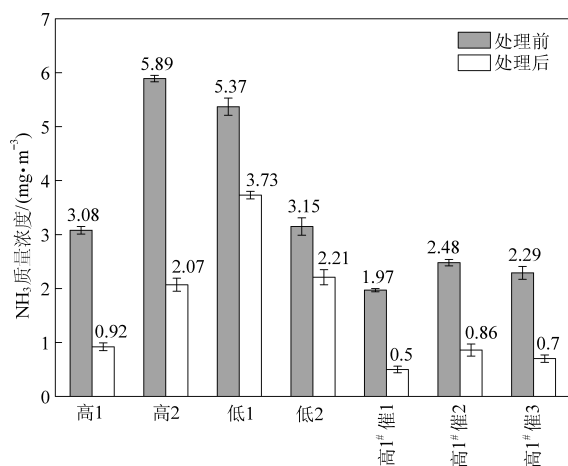


图4 不同设备最佳条件处理后的氨气浓度

Fig.4 Ammonia concentration after treatment by different equipments under the optimal conditions

程变化如图5所示,电场开启后,排风口的NH₃质量浓度陡崖式降低,其中高能1加催化剂1时得到了最佳的氨气去除效果,处理后浓度在0.45~0.58 mg/m³。

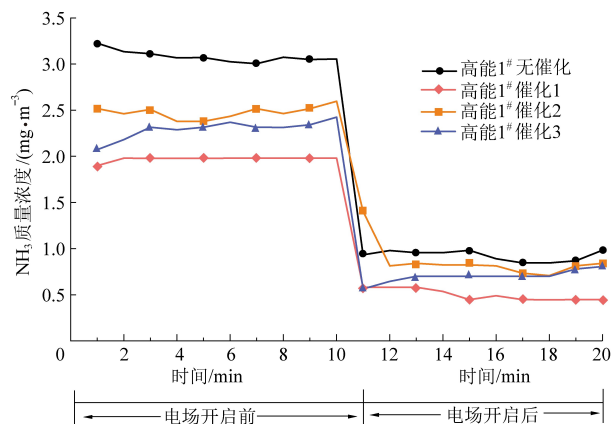


图5 高能1设备运行时氨气浓度变化过程图

Fig.5 Change of ammonia concentrations during the operation of high-energy equipment 1

2.4 低温等离子设备运行成本估算

养殖场普遍反映除臭设备的使用成本较高,大型养殖场安装该设施的比例明显比中小型养殖场高,故对所用设备进行运行成本分析可为低温等离子工艺运用于聚落化养殖提供经济性参考^[5]。针对该聚落化猪场运营规律,猪舍通过控制排风口的风机来调节猪舍内部的温湿度,夏季平均通风时间为10小时,冬季平均通风时间为4小时。基于此运行条件对高能低温等离子除臭设备进行运行成本估算。

高能低温等离子除臭设备的运行成本,包括三个电场的能耗及风机运行能耗。其中,运行时

三个电场的电流值平均为 25.77、0.89、27.72 A, 风机功率为 22 kW, 以系统最大能量密度, 即 20 Hz, 臭气处理量为 23 200 m³/h, 电费按照 35 kW 以上

国家标准农业用电价格 0.379 元/(kW·h) 进行计算, 运行成本如表 2 所示。

表 2 低温等离子设备夏季和冬季的每日运行成本

Table 2 Daily operating costs of low-temperature plasma equipment in summer and winter

	电场运行功率/kW	风机运行功率/kW	运行时间/h	成本/(元/天)
夏季	47.85	22	10	258.39
冬季	47.85	22	4	103.36

猪舍排风口风机开启的时间决定了设备的运行成本, 以本试验 4 台低温等离子设备为例, 在 23 200 m³/h 臭气处理量条件下, 夏季每日运行成本为 258.39 元, 冬季每日运行成本为 103.36 元。张钊彬^[25]通过生物化学方式除臭、化学方式除臭方式处理 10 000 m³/h 污水厂臭气, 成本分别为 260.3 元/d、232.88 元/d, 说明低温等离子除臭方式运行成本低于生物化学除臭。

通过对本试验所用 4 台低温等离子设备的运行成本分析后发现, 该设备运用至聚落化猪场时, 由于运行时间随猪场末端风机开启时间变化, 而猪舍尾端风机开启时间决定于猪舍内部温度和湿度的变化, 夏季气温较高猪舍末端风机开启时间长, 低温等离子设备运行时间长、成本高, 冬季末端风机开启时间短, 设备运行成本降低。

4 结 论

从本试验可以得出, 四种不同类型的中式低温等离子设备均对聚落化猪场 NH₃ 的排放具有一定去除效果。

(1) 风机的通风量通过影响设备内部的能量密度影响 NH₃ 去除率, 风机通风量越低, 能量密度越高, NH₃ 去除率越高。高能线筒式低温等离子设备对于猪舍末端排风口的 NH₃ 去除效果最佳, 去除率可达 70.03%; 低能线板式的去除效果最低, 去除率最高为 29.78%。内部结构为线筒式的低温等离子设备除氨效果最大高于线板式 5.17%。

(2) 催化剂的添加对设备除氨效果并没有显著性的提高, 添加低锰系催化剂可将设备的氨气去除率提高 5.17%。

(3) 中试低温等离子设备运用于猪舍末端时, 夏季运行成本为 258.39 元/d, 冬季运行成本为 103.36 元/d。

参考文献

[1] 周思邈, 柴小龙, 梁晓飞, 等. 规模化养猪过程中臭气的减

- 排措施研究进展 [J]. 中国畜牧杂志, 2020 (12): 1-12.
- [2] 楼芳芳, 杜喜忠, 胡旭进, 等. 金华市畜禽养殖场减臭技术现状调查及建议 [J]. 湖北畜牧兽医, 2020, 41 (7): 2.
- [3] 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.
- [4] 杨柳, 邱艳君. 畜禽养殖场恶臭气体的生物控制研究 [J]. 中国沼气, 2013 (2): 30-33.
- [5] 梁晓飞, 柴小龙, 周思邈, 等. 聚落化猪场不同猪舍及清粪工艺对臭气排放的影响 [J]. 中国畜牧杂志, 2020 (12): 1-9.
- [6] 徐廷生, 雷雪芹, 赵芙蓉, 等. 养殖场粪污的恶臭成分及其产生机制 [J]. 中国动物保健, 2001 (7): 36-37.
- [7] 郭军蕊, 刘国华, 杨斌, 等. 畜禽养殖场除臭技术研究进展 [J]. 动物营养学报, 2013 (8): 1708-1714.
- [8] Ngwabie N M, Chungong B N, Yengong F L. Characterisation of pig manure for methane emission modelling in Sub-Saharan Africa [J]. Biosystems Engineering, 2018, 170: 31-38.
- [9] 龚永骏, 孙英战. 低温等离子除臭技术在医疗废水处理中的应用 [J]. 能源与环境, 2017 (1): 81-82.
- [10] Chung W C, Mei D H, Tu X, et al. Removal of VOCs from gas streams via plasma and catalysis [J]. Catalysis Reviews, 2018, 61 (2): 270-331.
- [11] Nozaki T, Okazari K. Non-thermal plasma catalysis of methane: Principles, energy efficiency, and applications [J]. Catalysis Today, 2013, 211: 29-38.
- [12] 李一倬. 低温等离子体耦合催化去除挥发性有机物的研究 [D]. 上海: 上海交通大学, 2014: 51-72.
- [13] 陈杰, 王倩楠, 叶志平, 等. 低温等离子体结合吹脱法去除垃圾渗滤液恶臭 [J]. 化工学报, 2012, 63 (11): 3660-3665.
- [14] Kim H. Nonthermal plasma processing for air - pollution control: A historical review, current issues, and future prospects [J]. Plasma Processes and Polymers, 2004, 1 (2): 91-110.
- [15] 付丽丽, 刘天会, 姜彬慧, 等. 雾化协同低温等离子体去除氨气的实验研究 [J]. 环境工程, 2016 (7): 125-128.
- [16] 陈鹏, 陶雷, 谢怡冰, 等. 低温等离子体协同催化降解挥发性有机物的研究进展 [J]. 化工进展, 2019, 38 (9): 4284-4294.
- [17] 竺新波. 等离子体协同催化脱除挥发性有机物 (VOCs) 的机理研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2015: 7-59.
- [18] 鲁美娟, 汪怀建, 黄荣, 等. 催化剂对等离子体协同催化

- 降解挥发性有机物影响的研究进展 [J]. 环境污染与防治, 2018, 40 (1): 88-94.
- [19] 梁煜, 李茹, 李青. 低温等离子体协同催化剂降解甲醛气体研究进展 [J]. 当代化工, 2020, 49 (2): 361-364.
- [20] 付鹏睿, 范淑珍, 张帅, 等. 低温等离子体协同催化降解废气污染物的研究进展 [J]. 能源环境保护, 2020, 34 (2): 14-18.
- [21] 王鑫. 活性炭纤维协同等离子体治理恶臭废气技术研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2006: 36-37.
- [22] 章旭明. 低温等离子体净化处理挥发性有机气体技术研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2011: 80-103.
- [23] 赵业红. 直流电晕低温等离子体协同催化降解低浓度挥发性有机废气的研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2016: 35-37.
- [24] 何忠, 徐明, 李建军, 等. 某兽药厂废气治理改造工程实例 [J]. 环境科技, 2015 (2): 37-39+43.