文章编号:1674-2869(2024)01-0061-05

臭氧氧化-化学洗涤法处理生活垃圾臭气VOCs的试验

李成国[1,2],蔡晨阳[2],刘震东[2],丁亚杰[2]
1. 华新水泥股份有限公司,湖北 武汉 430073;
2. 华新环境工程有限公司,湖北 武汉 430073

摘 要:研究臭氧在不同工艺环节对挥发性有机物(VOCs)去除率的影响,并与氢氧化钠+次氯酸钠+清水3级化学洗涤工艺VOCs去除率进行对比。结果表明:氢氧化钠+次氯酸钠+清水的3级化学洗涤工艺对垃圾臭气的VOCs去除率为41.36%~49.18%;氢氧化钠+臭氧+清水组合装置在臭氧发生量200 g/h的条件下VOCs去除率是56.29%~60.5%;氢氧化钠+次氯酸钠+臭氧组合装置在臭氧发生量200 g/h的条件下的VOCs去除率是50.98%~57.3%;臭氧+氢氧化钠+次氯酸钠组合装置在臭氧发生量200 g/h的条件下VOCs去除率是60.04%~64.16%。与化学洗涤工艺对比,臭氧氧化-化学洗涤组合工艺对垃圾臭气中VOCs有更高的去除率。

关键词:臭氧;化学洗涤;挥发性有机物
中图分类号:X701 **文献标识码**:A **DOI**:10.19843/j.cnki.CN42-1779/TQ.202209023

Experiments on treating odorous volatile organic compounds of garbage via combination of ozone oxidation and chemical washing process

LI Chengguo[1,2], *CAI Chenyang*[2], *LIU Zhendong*[2], *DING Yajie*[2]
1. Huaxin Cement Co., Ltd, Wuhan 430073, China;
2. Huaxin Environmental Engineering Co., Ltd, Wuhan 430073, China

Abstracts: The effects of ozone on the rates of removing volatile organic compounds (VOCs) in different processes were investigated, which were compared with that of three-stage chemical scrubbing process of sodium hydroxide + sodium hypochlorite + clean water. The results show that the rates of removing odorous VOCs in garbage odor are 41.36%−49.18% by the three-stage chemical scrubbing process of sodium hydroxide + sodium hypochlorite + clean water. When the ozone generation is 200 g/h, the VOCs removal rates are 56.29%−60.5% by sodium hydroxide + ozone + clean water process, while they are 50.98%−57.3% by sodium hydroxide + sodium hypochlorite + ozone process, and 60.04%−64.16% by ozone + sodium hydroxide + sodium hypochlorite process. Compared with the chemical washing process, the ozone oxidation + chemical washing processes have higher removal rates of odorous VOCs in garbage.

Keywords: ozone; chemical washing; volatile organic compounds

城市生活垃圾中由于含有大量的单糖、淀粉、蛋白质、脂类、纤维素等有机物,因此在微生物的作用产生恶臭气体,除了公众熟知的NH_3、H_2S外,还有挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs)。研究表明垃圾臭气中VOCs的组分高达60种以上[1]。垃圾臭气中NH_3、H_2S可以通过生物

收稿日期:2023-09-20
基金项目:国家重点研发计划(2019YFC1904003)
作者简介:李成国,硕士,高级工程师 。Email: 282199337@qq.com
引文格式:李成国,蔡晨阳,刘震东,等. 臭氧氧化-化学洗涤法处理垃圾臭气VOCs的试验[J]. 武汉工程大学学报,2024,46(1):61-65.

法或化学法等得到较好的去除效果，但VOCs则很难去除，因此有效地去除臭气中VOCs成为垃圾臭气处理的关键。

目前常用的VOCs去除方法有生物法、化学法和物理法，生物法适合处理低浓度、成分复杂的VOCs气体，但存在设备占地面积大，控制困难等缺陷[2-3]。化学法包括化学吸收、燃烧、氧化等方法，化学吸收法设备简单，易操作，但使用成本高，吸收后液体处理困难，对成分复杂VOCs处理效果差。燃烧法包括直接燃烧和催化燃烧，这种方法分解产物为无毒的CO_2和水，很少产生NO_x[4]，但设备投资高，催化剂价格高，对VOCs浓度和种类有较高要求。氧化法是强氧化剂通过氧化反应破坏VOCs化学键达到去除的目的。这种方法需要使用强氧化剂，目前较为常用的氧化剂包括NaClO、$KMnO_4$、ClO_2等，常用设备多为填料塔，操作较为简单，但受氧化剂氧化能力的限制，只能氧化部分VOCs组分。物理法包括吸附和冷凝，适用于低浓度VOCs气体，常与冷凝或催化燃烧联合使用。

臭氧具有强氧化性，仅次于氟以及·OH[5]。臭氧可氧化降解大多数的有机物，包括芳香族化合物、不饱和化合物、难生物降解有机物和具有毒性的危险有机物。臭氧与有机物反应的速度快，使用方便，不会产生二次污染，在环境治理工程中具有很好的应用前景。目前较流行的人工制备臭氧的方法为紫外线照射法、介质阻挡放电法和电解法。其中介质阻挡型臭氧发生器臭氧产量高、投入成本较低，被广泛用于工业场所[6]。将臭氧与其他技术联合使用强化臭氧的氧化能力将是臭氧氧化技术的发展方向。

臭氧与化学洗涤联合使用要尽量避免大量的臭氧从洗涤液中逃逸，冯中营等[7]进行了将水力空化与臭氧联合降解罗丹明B实验，研究了水力空化提高臭氧利用率。马双忱等[8]对臭氧液相氧化脱硫脱硝进行了实验研究。本次试验将臭氧溶于水中以喷淋洗涤的方式处理臭气[9]。臭氧洗涤设备和化学洗涤设备单独或联合运行处理垃圾臭气中的VOCs，研究工艺条件变化对VOCs去除率的影响，并对比单一处理方式和联合处理方式的VOCs去除率。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

1.1.1 试验气源 本试验所使用离心风机（风量1 700 m^3/h）直接抽取华新环境工程有限公司某厂垃圾接收池的废气作为试验气源。废气中主要臭味物质是VOCs，摩尔分数是3~10 μmol/mol。

1.1.2 化学洗涤塔 本试验使用的化学洗涤塔为立式填料塔，塔内径1 000 mm，高5 000 mm，循环水泵流量为10 m^3/h。填料塔材质为聚丙烯材料，洗涤塔内的填料为塑料鲍尔环，其尺寸型号为50 mm×50 mm×1.5 mm，空隙率为90.1%，填充高度为1 000 mm。空塔气速是1.5 m/s。

1.1.3 臭氧氧化塔 试验用的臭氧氧化塔包含臭氧发生器、溶解罐、气浮罐和循环水泵等组件。臭氧发生器产生的臭氧通过射流装置与水混合，溶有臭氧的水经过溶解罐和气浮罐进入洗涤塔喷淋洗涤后，洗涤液再返回到臭氧发生器，往复循环。臭氧发生器、溶解罐和气浮罐由深圳科利尔科技有限公司提供。

1.1.4 工艺流程 本试验中，如图1所示，化学洗涤装置由3个洗涤塔和离心风机组成。氧化-化学洗涤组合装置由1个臭氧氧化塔、2个化学洗涤塔和离心风机组成。

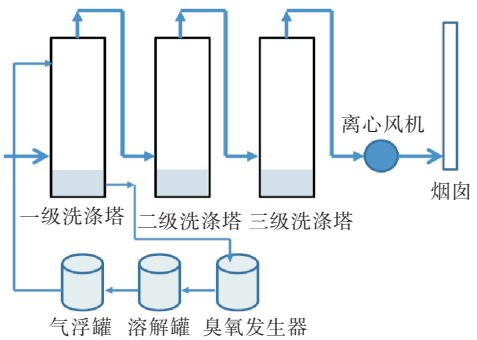

图1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup

1.1.5 检测设备 本试验使用RAE systems公司的PGM-7340手持VOC检测仪检测VOCs浓度。检测范围10^{-3}~10 000 μmol/mol，分辨率10^{-3} μmol/mol。使用哈纳HI98121便携式pH/ORP检测计检测洗涤液的pH和ORP。

1.2 实验方法

本试验化学洗涤工艺第1级洗涤液为氢氧化钠，第2级洗涤液为次氯酸钠，第3级洗涤液为清水。O_3氧化-化学洗涤组合工艺则根据不同的臭氧的发生量、洗涤介质和顺序，共设计6组试验。试验设计见表1。每组试验运行4 h，每2 h检测一次数据，每次检测重复3次，每次间隔5 min，取3次平均值。

2　结果与讨论

2.1　氢氧化钠+次氯酸钠+清水工艺对 VOCs 的处理效果

氢氧化钠+次氯酸钠+清水工艺是臭气处理中较为常见的化学洗涤工艺。其工艺原理是氢氧化钠可与臭气中部分有机物发生反应，例如与挥发酸和苯酚发生酸碱反应；与卤代烃发生取代和消除反应；与醛发生歧化反应等。次氯酸钠具有强氧化性可破坏有机物中的 C=C、C—O、C—S 等化学键，将恶臭物质氧化为无臭或臭味强度较低的物质。清水吸收废气中可溶于水的成分。

本试验中，试验组 1~试验组 5 的一级塔洗涤液均为氢氧化钠。由于本试验洗涤塔氢氧化钠是一次投加，因此随试验的进行，pH 是逐渐降低的。试验组 1~试验组 5 的一级塔 VOCs 去除效率均出现随洗涤液 pH 数值下降而降低的现象（见表 2）。综合试验组 1~试验组 5 的检测数据来看，试验开始时，各试验组一级塔洗涤液 pH 最高，对应的 VOCs 去除率也最大，为 30%~34%；pH 降到 11.5~11.7 时，各试验组一级塔的 VOCs 去除率降到 29%~31%；pH 降到 11.1~11.4 时，各试验组一级塔的 VOCs 去除率降到 28%~31%。说明一级塔洗涤液 pH 越高，对应的 VOCs 去除率越高。

表 1　试验设计表

Tab. 1　Experimental design table

试验编号	一级洗涤塔		二级洗涤塔		三级洗涤塔	
	洗涤介质	参数设定	洗涤介质	参数设定	洗涤液介质	参数设定
1	NaOH	起始 pH≈12	NaClO	起始 ORP≈650 mV	清水	/
2	NaOH	起始 pH≈12	O_3	100 g/h	清水	/
3	NaOH	起始 pH≈12	O_3	200 g/h	清水	/
4	NaOH	起始 pH≈12	NaClO	起始 ORP≈650 mV	O_3	100 g/h
5	NaOH	起始 pH≈12	NaClO	起始 ORP≈650 mV	O_3	200 g/h
6	O_3	100 g/h	NaOH	起始 pH≈12	NaClO	起始 ORP≈650 mV
7	O_3	200 g/h	NaOH	起始 pH≈12	NaClO	起始 ORP≈650 mV

表 2　一级洗涤塔不同 pH 的 VOCs 去除率

Tab. 2　VOCs removal rates at different pH in primary tower

试验时间 / h	试验组 1		试验组 2		试验组 3		试验组 4		试验组 5	
	pH	去除率 / %	pH	去除率 / %	pH	去除率 / %	pH	去除率 / %	pH	去除率 / %
0	12.05	30.62	12.1	33.33	12.03	32.67	11.95	31.47	12.08	32.17
2	11.6	29.24	11.7	30.33	11.6	30.99	11.5	28.92	11.66	30.39
4	11.18	18.14	11.35	21.49	11.26	20.16	11.19	21.84	11.29	19.77

试验组 1、试验组 4 和试验组 5 的二级塔 VOCs 去除率比较一致，均为 18%~22%，3 个试验组二级塔洗涤液的 ORP 只降低了约 30 mV。说明 3 个试验组二级塔次氯酸钠的投加量相对于经氢氧化钠处理后的臭气中 VOCs 的含量是过量的。

如图 2 所示，试验组 1 三级塔的洗涤液是清水，但 VOCs 的去除率从 7.42% 逐渐升高到 12.61%。通过对三级塔洗涤液 ORP 的检测，发现 ORP 数值从 170 mV 左右逐渐升高到 350 mV 左右。出现这种现象的原因可能是二级塔的除雾效果不好，部分含次氯酸钠的水雾进入三级塔中并逐渐积累。

从检测结果来看，氢氧化钠+次氯酸钠+清水工艺总体 VOCs 去除率为 41.36%~49.18%。试验开始时 VOCs 去除率最高，试验结束时去除率最低。

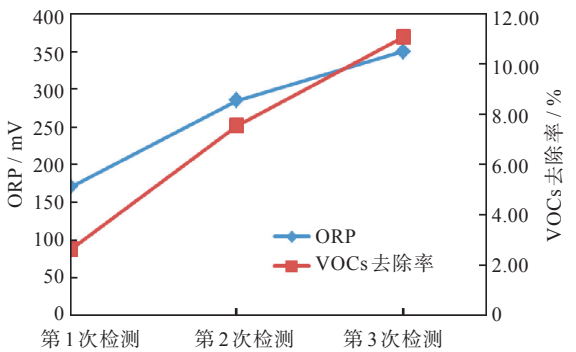

图 2　三级塔不同 ORP 的 VOCs 去除率

Fig. 2　VOCs removal rates of different ORPs in tertiary tower

2.2　氢氧化钠+臭氧+清水工艺对 VOCs 的处理效果

本试验用氧化性更强的臭氧替代次氯酸钠作为第二级洗涤塔的氧化剂。如图 3 所示，其中试验

组2的臭氧发生量为100 g/h，二级洗涤塔的VOCs去除率为21.77%~24%，去除率基本不受一级塔去除率降低的影响。试验组3中臭氧发生量提高到200 g/h，二级洗涤塔的VOCs去除率提高到30.17%~42.11%，且去除率随着一级塔去除率降而逐渐升高。这说明经过一级塔后，废气中剩余的VOCs相对于100 g/h的臭氧是过量的，而相对于200 g/h的臭氧是不足的。试验组3的二级塔VOCs去除率比试验组1的二级塔VOCs去除率高10%以上。

两个试验组中，三级洗涤塔中VOCs的去除率逐渐升高。其中，试验组2的VOCs去除率由2.63%上升到11.06%；试验组3的VOCs去除率由5.44%上升到15.98%。出现这一结果的原因可能是：二级塔溢出的臭氧一部分溶于三级塔的清水中并积累使其具有较强的氧化能力，另一部分在随废气流动同时继续氧化其中的VOCs。

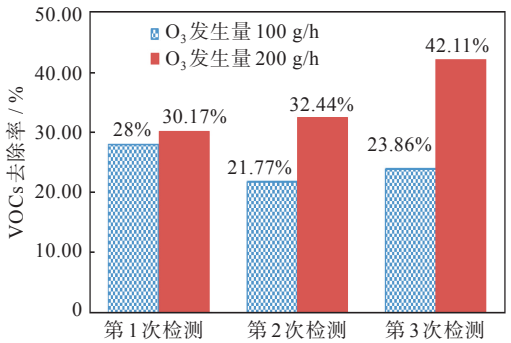

图3 二级塔不同臭氧发生量的VOCs去除率

Fig. 3 VOCs removal rates of different ozone amounts in secondary tower

从检测结果来看，试验组2的整体VOCs去除率为46.83%~50.67%。试验组3的整体VOCs去除率为56.29%~60.50%。相较于试验组1，试验组2的整体VOCs去除率提升较小，但试验组3的整体VOCs去除率有10%以上的提升。

2.3 氢氧化钠+次氯酸钠+臭氧工艺对VOCs的处理效果

试验组4和5将臭氧作为氢氧化钠+次氯酸钠的后处理工艺，其中试验组4的臭氧实际发生量是100 g/h，试验组5的臭氧发生量是200 g/h。

由于一、二洗涤塔的药剂投加量与其他试验组相同，虽然进气的VOCs浓度有稍许变化，但VOCs的去除率基本与其他试验组相近。

如图4所示，试验组4的三级塔VOCs去除率为17%~22.63%，试验组5的三级塔VOCs去除率为18.96%~22.9%。两者基本相同，说明100 g/h的臭氧量相对于三级塔进气中的VOCs含量过量。

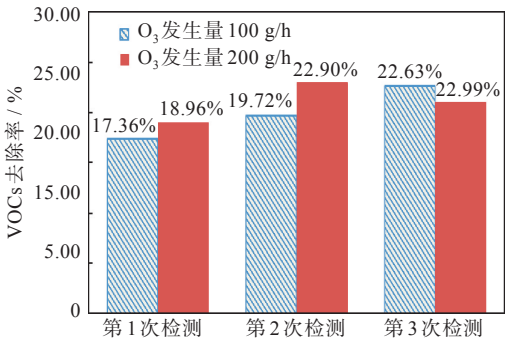

图4 三级塔不同臭氧发生量的VOCs去除率

Fig. 4 VOCs removal rate of different ozone amounts in tertiary tower

从检测结果看，试验组4的VOCs去除率为52.52%~55.12%，试验组5的VOCs去除率为50.98%~57.3%。相较于试验组1，VOCs去除率提高5%~10%。

2.4 臭氧+氢氧化钠+次氯酸钠工艺对VOCs的处理效果

试验组6和7将臭氧作为氢氧化钠+次氯酸钠的前处理工艺试剂，其中试验组6的臭氧发生量是100 g/h，试验组7的臭氧发生量是200 g/h。

试验组6的一级塔VOCs去除率从试验开始时的24.31%逐渐下降至结束时的13.51%（见表3），试验组7的一级塔VOCs去除率从试验开始时的57.27%逐渐下降至结束时的50.49%。两个试验组VOCs去除率出现下降可能是部分VOCs被臭氧氧化后水溶性增加，并在洗涤液中逐渐积累，需要消耗更多的臭氧对其进行深度氧化，从而导致

表3 试验组6和试验组7的VOCs去除率

Tab. 3 VOCs removal rates in experimental groups 6 and 7 %

	一级洗涤塔VOCs去除率	二级洗涤塔VOCs去除率	三级洗涤塔VOCs去除率	总去除率
试验组6	24.31	13.99	20.11	47.99
	21.51	10.62	22.07	45.33
	13.51	12.98	21.66	41.04
试验组7	57.27	7.12	9.69	64.16
	55.78	6.98	10.54	63.20
	50.49	7.67	12.58	60.04

臭氧量相对不足，出现VOCs去除率下降的现象。

试验组6的一级塔VOCs去除率逐渐降低但二级塔VOCs去除率没有明显增加，仅为10.62%~13.99%，出现这一结果的可能原因是部分VOCs被臭氧氧化后，化学结构发生改变，其化学反应特性也随之改变，导致氢氧化钠的去除效果下降。试验组7也有类似情况，二级塔VOCs去除率为6.98%~7.67%，可能也与上述原因有关。

试验组6的三级塔VOCs去除率为20.11%~22.07%，试验组7的三级塔VOCs去除率为9.69%~12.58%。试验组6的去除率明显高于试验组7，主要是由于试验组6一、二级洗涤塔VOCs去除率较低，三级塔进气中的VOCs浓度高于试验组7导致的。

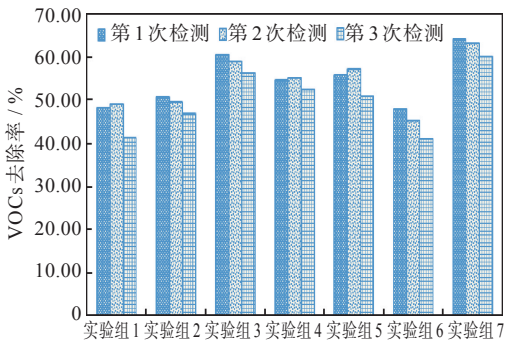

图5　各试验组的VOCs去除率

Fig. 5　VOCs removal rates of experimental groups

如图5所示，从检测结果看，试验组6的VOCs去除率为41.04%~47.99%，试验组7的VOCs去除率为60.04%~64.16%。试验组6的VOCs去除率是所有试验组中最低的，而试验组7的VOCs去除率是所有试验组中最高的。造成这种结果的主要原因是一级塔中臭氧的投加量。

3　结　论

（1）通过与常见的化学洗涤工艺对比，臭氧氧化-化学洗涤组合工艺对垃圾臭气中VOCs有更高的去除率。

（2）臭氧氧化塔与化学洗涤塔的组合顺序和臭氧使用量对臭气中VOCs的去除效果存在明显的差异。

（3）通过实验可知，臭氧氧化工艺作为化学洗涤工艺的前处理可获得更高的VOCs去除率。

参考文献

[1]　王攀，任连海，黄燕冰.餐厨垃圾饲料化处理厂恶臭气体成分谱研究[J].环境科学与技术，2014，37(7)：157-161.

[2]　兰善红，温志良，杨达，等.化学氧化-生物法处理挥发性有机废气研究[J].化工科技，2018，26(3)：38-41.

[3]　左冰.生物滴滤法在有机废气治理中的应用研究[J].中国资源综合利用，2023，41(2)：39-41.

[4]　李大梅.橡胶硫化废气处理实例研究及效果评估[J].江西化工，2019(2)：140-143.

[5]　李旭芳，沈鹏飞，马鲁铭.水处理中臭氧氧化技术有机物氧化原理解析[J].净水技术，2023，42(增刊1)：18-25.

[6]　秦实宏，梅子夷.臭氧应用的研究述评[J].武汉工程大学学报，2021，43(2)：148-154.

[7]　冯中营，赵婷婷.水力空化与臭氧联合降解罗丹明B[J].武汉工程大学学报，2012，34(8)：36-38.

[8]　马双忱，苏敏，马京香，等.臭氧液相氧化同时脱硫脱硝实验研究[J].环境科学，2009(12)：23-26.

[9]　科里·利伟.臭氧洗涤系统：202080039378.6[P].2022-01-28.

本文编辑：张　瑞