
内容摘要

“三苯”等有害气体和恶臭对环境的破坏是当今社会一个非常重要的问题，已经引起人们越来越多的关注。这些污染问题的控制是环境领域和医学领域都极为关注的一个问题。目前国内有害气体和恶臭主要采用的治理方法包括溶剂吸收法、固定床吸附法、催化燃烧法、吸附/脱附—催化燃烧法和生物方法等。

试验对一种新型的有害气体及恶臭的净化处理技术——光化学技术进行了较为系统的研究。光化学技术是利用光化学的基本原理，研究、开发处理各种污染物技术。光化学技术控制恶臭污染具有投资少，运行费用低的优势。而且，利用光化学技术控制恶臭污染一般不会产生二次污染。

本试验进行光化学治理有害气体及恶臭气体的研究，分别进行了小试及中试试验。

试验设计了一种新型有害气体和恶臭处理的光化学反应装置，在该装置内，选用特定波长的紫外灯对气体进行处理，该波长紫外光可以与氧气作用产生臭氧。反应装置综合利用了紫外光对有害气体及恶臭的处理能力和臭氧对有害气体及恶臭的处理能力，并有效利用了二者的协同处理作用。

试验对“三苯”、硫化氢、氨、甲硫醇等气体的光化学降解进行了系统详细的研究。试验结果显示，光化学系统可以对上述有害气体及恶臭进行很好的处理，使排放的废气达到国家规定的排放标准。

试验对影响光化学治理有害气体及恶臭的各种因素，如光源、光强、进气流量、进气浓度、O₂、温度、喷淋、过滤吸收层、臭氧量等进行了详细的分析。试验对光化学降解有害气体及恶臭的机理，及光化学系统的机理进行了分析。

光化学降解技术可以经济有效的解决目前国内众多产生有害气体和恶臭气体企业所面对的污染问题。采用该技术对气体进行治理，不仅一次性投资较低，而且运营管理简单，成效显著。

中试试验采用光化学技术对建材厂、污水处理厂、生物柴油公司等有害气体及恶臭污染进行治理，结果表明，有害气体及恶臭的污染问题可以被该光化学系统很好的解决。

关键词：光化学、有害气体、恶臭气体、三苯

Abstract

The environmental pollution caused by odor and deleterious gas such as BTX is an important social issue nowadays and has caused many public attentions. The control of this pollution is a concern for both the experts in the fields of environmental protection and public health. The solutions applied at present include melting agent absorption, fix-bed absorption, catalyst combustion, absorption and rejection catalyst combustion, and biotechnology.

The experiment gave a systematical study on a new technology-photooxidation method for the control of deleterious gas and odor. The method has the advantages of low investment, low maintenance cost and no second pollution.

The experiment has finished the research on the disposal of deleterious gas and odor by using photooxidation method, with the lab test and field test performed.

A new kind of photooxidation device was designed in this experiment to dispose deleterious gas and odor. In this device, special wavelength ultraviolet light was adopted to dispose the waste gas. This wave-length ultraviolet light can produce ozone in the oxygen. The device makes use of both the ultraviolet light and ozone to treat the deleterious gas and odor.

Waste gases such as BTX, hydrogen sulfide, ammonia and methyl mercaptan were studied in the photochemical system. The results show that all these gases can be disposed in the photochemical system. Off-gas quality has reached national exhaust standard.

Factors that influence the deleterious gas and odor degradation by photochemical method, such as light source, radiation intensity, air quantity, initial gas concentrations, O_2 , temperature, spray, filter and absorption layer, amount of ozone, were analysed in detail in this experiment. The kinetics of the gas phase photooxidation was evaluated.

Photochemical technology can solve the deleterious gas and odor pollutions in factories. The initial investment is low by using the photochemical, and the system is

controlled easily for excellent performance.

In the pilot-scale test, the photochemical technology has been selected to treat off-gas from the building materials processing factory, wastewater treatment factory and biodiesel oil company. The results show that problems of deleterious gas and odor have been solved well.

Key words: photooxidation, deleterious gas, odor gas, BTX.

厦门大学博士后研究工作报告著作权使用

声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用博士后研究工作报告的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交该报告的纸质版和电子版，有权将该报告用于非赢利目的的少量复制并允许该报告进入学校图书馆被查阅，有权将该报告的内容编入有关数据库进行检索，有权将博士后研究工作报告的标题和摘要汇编出版。保密的博士后研究工作报告在解密后适用本规定。

本研究报告属于： 1、保密（ ）， 2、不保密（☒）

纸本在 壹 年解密后适用本授权书；

电子版在 壹 年解密后适用本授权书。

（请在以上相应括号内打“√”）

作者签名：朱国荃 日期：2006年12月20日

导师签名：林明建 日期：2006年12月20日

第一章 引言

1.1 有害气体及恶臭污染问题

“三苯”等有害气体和恶臭对环境的破坏是当今社会一个非常重要的问题，已经引起人们越来越多的关注。“三苯”(BTX)废气指苯、甲苯、二甲苯的有害蒸气，是一类严重影响人类健康的环境污染物，主要存在于化工、制鞋、印刷、涂料等工业生产排放的废气之中。“三苯”是城市主要的空气污染物之一，其中，甲苯的浓度在城市空气中相对较高⁽¹⁾。苯、甲苯和二甲苯都是易挥发的有机溶剂，蒸发的气体主要经呼吸道进入人体，人们吸入被“三苯”污染的空气后，将引起急、慢性中毒，表现为咽喉炎、白细胞减少、再生障碍性贫血等，对造血系统、神经系统、心脑血管以及胚胎都有极大的损害，其毒性大小依次为苯>甲苯>二甲苯，而三苯混合气体的毒性更大。在一些发达国家中，人们对恶臭投诉的比例也越来越高。例如在澳大利亚，对恶臭的投诉占环境污染总投诉的 91.3%；在美国，占全部空气污染投诉的 50%以上；在日本为仅次于噪声的第二位⁽²⁻¹⁰⁾。在我国，恶臭污染事故也时有发生，已引起有关部门的重视。

城市污水处理厂、垃圾填埋场和化工厂等产生的恶臭气体，严重干扰了人们的正常生活，并危害着人们的身体健康。恶臭的危害主要表现在对人体的影响，给人们带来不愉快的感觉。常见的症状有恶心、头痛、食欲不振、嗅觉失调、情绪不稳定、失眠、诱发哮喘。高浓度恶臭可引起人体重要的生理机理发生障碍和病变，使人产生慢性病并缩短寿命，甚至使受污染的人群发生急性病并引起死亡。

挥发性有机物及恶臭污染导致的公害事件国内外时有发生。1961 年 8 月，从东京都大田区到北区，夜间曾发生过三次恶臭污染，使川崎市、横滨市北部广大地区受到危害，人们从睡眠中被呛醒，严重者感到恶心，尤其是羽田机场的指挥官、波音飞机公司和运输省航空课的职员等很多人都感到不舒服而病倒。据受害者说，是烂洋葱味和煤气味搅得人们夏夜不得安宁。在东京都，加藤龙夫等调查了其原由，结果才知道是由于排泄到东京湾内运河和港口内的废弃石油中甲硫醇等硫化物引起的。1988 年夏季，日本川崎市连续三次发生一种特殊的大气污染，污染源附近许多人被熏得当场晕过去，数百人发生类似中毒反应。后经调查发现是由某化工厂排放的一种含硫醇类废油产生的恶臭物质污染所致。据资料报道，日本、巴西等国 70 年代末期，全国恶臭公害诉讼事件仅次于噪声，居第二

位。

国内方面恶臭污染事件、空气污染事件也时有发生,1990年3月,湖南省邵阳市政工程公司两名工人在清疏下水道时,被沟内积蓄的恶臭当场熏倒。2003年12月9日发生在广州市海珠区沙渡路一印染厂附近的气体泄漏事件,造成5名工人身体受到不同损害,其中两人送去医院检查。经初步调查,认定异味气体来自与印染厂一墙之隔的广州市腾业锌材有限公司油库,该公司使用的一批工业用油存在问题。这批工业用油里面硫化氢、苯、酚等成分严重超标。

由此可见,恶臭在现代环境污染中已占有重要的地位,应当引起人们足够的重视。

1.2 有害气体及恶臭的来源

恶臭的污染来源十分广泛,除污水处理厂、化工、化肥、橡胶、炼油、造纸、农药等数十种工业生产的某些工艺过程以外,现代城镇的农贸市场、垃圾场、屠宰场、废品站、厕所、下水道甚至某些公共场所等都可能是恶臭物质的发源地。其中,污水处理厂的恶臭污染尤为严重⁽¹⁾。

恶臭物质种类繁多,目前人们发现环境中恶臭物质已达数万种之多,单凭人的嗅觉能感知的就有4000多种,其中对人类危害较大的也有50多种。恶臭气体按化学组成可分成5类:(1)含硫的化合物: H_2S 、 SO_2 、硫醇、硫醚等。含硫恶臭物质来源极广,毒性极大。其中,硫化氢、甲硫醇和乙硫醇是典型的恶臭、有毒有害气体;(2)含氮的化合物:胺类、酰胺、吲哚等;(3)卤素及其衍生物:氯气、卤代烃等;(4)烃类:烷烃、烯烃、炔烃、芳香烃等;(5)含氧的有机物:醇、醛、酮、酚、酯、有机酸等。

恶臭污染通过发臭基团,如硫基、羰基等刺激嗅觉细胞,使人感到厌恶和不愉快。恶臭对人体呼吸、消化、心血管、内分泌及神经系统都会造成影响。高浓度的恶臭还可使接触者发生肺水肿甚至窒息死亡,长期反复受到恶臭物质的刺激,还会引起嗅觉疲劳,导致嗅觉失灵。

污水处理厂的工作人员经常会受到恶臭污染的影响,附近的居民也饱受其害。因为城市发展的原因,许多原处于市郊、远离居民区的污水处理厂成为许多普通市民的近邻。而一些新建的污水处理厂也不能完全远离城市居民。这些污水处理厂的恶臭污染防治是一项十分紧迫的任务。国外污水处理厂不仅包括了污水

处理设施，而且一般都具有恶臭气体治理设备。国内新建污水处理厂、污泥处置装置等也应具备相应的恶臭污染防治设施，避免恶臭可能对工人及附近居民正常生活的危害。

我国于 1993 年颁布了恶臭污染排放标准，分年限规定了八种典型恶臭污染物的一次最大排放限值、复合恶臭物质的臭气浓度限值及无组织排放原的厂界浓度限值（表 1.1）。

表 1.2 列出了一些常见恶臭物质的嗅觉阈值等性质，可以看到，恶臭物质在非常低的浓度（ppb 级）就能对人产生嗅觉刺激。Steven 公式 $I = k(C)^n$ （I：恶臭强度，C：恶臭物质浓度）反映出，恶臭给人的感觉量（恶臭强度）与对人的刺激量（恶臭物质浓度）的对数成正比。上式说明，即使将恶臭物质去除 90%，人在感觉上却认为只去除了 50%，这就决定了恶臭污染控制比其他空气污染控制更困难⁽¹²⁻²³⁾。

表 1.1 恶臭污染物厂界标准值

序号	控制项目	单位	一级	二级		三级	
				新扩改建	现有	新扩改建	现有
1	氨	mg/m ³	1.0	1.5	2.0	4.0	5.0
2	三甲胺	mg/m ³	0.05	0.08	0.15	0.45	0.80
3	硫化氢	mg/m ³	0.03	0.06	0.10	0.32	0.60
4	甲硫醇	mg/m ³	0.004	0.007	0.010	0.020	0.035
5	甲硫醚	mg/m ³	0.03	0.07	0.15	0.55	1.10
6	二甲二硫	mg/m ³	0.03	0.06	0.13	0.42	0.71
7	二硫化碳	mg/m ³	2.0	3.0	5.0	8.0	10
8	苯乙烯	mg/m ³	3.0	5.0	7.0	14	19
9	臭气浓度	无量纲	10	20	30	60	70

表 1.2 常见恶臭气体及其性质

名称	分子式	嗅觉阈值 (ppm _v)	亨利常数 H _c	臭味描述
氨	NH ₃	0.037	7.10E-04	刺激性臭味
甲胺	CH ₃ NH ₂	0.021	4.57E-04	烂鱼味
二甲胺	(CH ₃) ₂ NH	0.047	7.08E-04	烂鱼味
三甲胺	(CH ₃) ₃ N	0.084	4.47E-03	刺激鱼腥味
乙胺	C ₂ H ₅ NH ₂	0.83	1.04E-03	氨味
二异丙胺	(C ₃ H ₇) ₂ NH	0.0035	1.25E-02	鱼腥味
嘧啶	C ₅ H ₅ N	0.0037	9.61E-04	刺激性臭味
硫化氢	H ₂ S	0.00047	4.00E-01	臭鸡蛋味
二氧化硫	SO ₂	0.009	3.30E-02	刺激性臭味
二甲硫	(CH ₃) ₂ S	0.001	8.51E-02	烂菜味
甲硫醇	CH ₃ SH	0.0011	1.02E-01	烂菜味
乙硫醇	C ₂ H ₅ SH	0.00019	1.12E-01	烂菜味
丙硫醇	C ₃ H ₇ SH	0.000075	1.66E-01	不愉快味
苯硫醇	C ₆ H ₅ SH	0.000062	1.38E-02	烂蒜味
乙醛	CH ₃ CHO	0.004	3.40E-03	刺激性臭味
苯乙烯	C ₆ H ₅ CH=CH ₂	0.15	1.16E-01	刺激性

1.3 本研究目的与研究内容

1) 通过大量试验选择适宜紫外光源及辐射剂量等参数,把辐射光源定位在有害气体及恶臭降解广谱性最佳的频带内;并通过大量试验寻找有效降解有害气体及恶臭的最佳辐照剂量,以免辐射剂量不足达不到效果,或者辐射过量增加运行费用造成浪费;通过试验确定本公司大型光化学氧化系统所需配套的紫外光源和有关元器件的品种和规格,并确定本项目设备在大流量排气情况下对有害气体及恶臭完全降解所需的剂量数据。

2) 通过大量试验研究“三苯”等有害气体及硫化氢、氨、甲硫醇等恶臭气体的光化学反应特点,确定对反应有重要影响的一些参数。

3) 反应腔体的设计是该项目重大攻关问题,也是最重要的核心技术之一。必须寻找适应我国的反应腔材料,要求达到耐腐蚀、反紫外、耐压、长寿命、低成本。更重要的是要通过大量试验,探寻我国城市工业废气对反应腔几何形状与尺寸设计以及对有效降解有害气体及恶臭所需辐射滞留时间的影响;还要探寻不同的气体流量、流速和温度对反应腔形状与尺寸设计的影响。要求反应腔内不留辐射死角,同一横截面内各个不同点为中心的小面元 ΔS 的平均辐射强度基本相同。必须考虑光源的合理布局并构造一定的数学模型计算出反应腔的合理形状和尺寸。

4) 设计出全部国产化的自动控制系统。紫外光源一般在使用过程中其辐射强度总是随着使用时间的增加而衰减的;不同的使用环境其工作的电源参数也需要调整。因此必须配套自动检测系统对辐射强度、系统工作状况进行智能化自动监控及跟踪。这是智能化自动控制系统。为保护光源、延长光源使用寿命还需要稳压保护和启动保护、配套系统软件和程控器,设置故障自动监测报警等相关电路、确保系统长寿命和稳定运行。该系统有别于一般的电源控制系统。它使特定环境中运行设备的工作形态保持稳定,而且便于远程计算机监控。

5) 形成专有的工艺技术。包括材料、焊接、表面处理以及抗各种腐蚀的表面涂料技术。

第二章 文献综述

2.1 一般治理方法

2.1.1 有害气体治理方法

目前国内有害气体主要采用的治理方法包括溶剂吸收法、固定床吸附法、催化燃烧法、吸附/脱附—催化燃烧法和光化学方法等，几种方法的特点列为表 2.1。从表 1 可以看出来，几种不同的处理方法各有其优缺点。其中，光化学降解的方法因其较低的运行成本、较高的去除效率等特点而日益为人们所关注。但截至目前为止，气相污染物的光化学降解研究仍存在诸多不足，在有害气体光降解方面的研究进行的也还比较少⁽²⁴⁾。

表 2.1 有害气体治理方法

名称	定义	优点	缺点
溶剂吸收法	利用柴油等常温下不易挥发的有机溶剂作为吸收溶剂，在有害气体通过吸收塔时将其吸收	简便易行，成本不高	柴油的后处理较困难
固定床吸附法	利用活性炭、硅藻土、有机膨润土等固体物质作为吸附材料，形成吸附床，吸附通过的有害气体	简便易行，成本低	吸附了有害气体的活性炭等较难处理，有二次污染
催化燃烧法	利用含有催化剂的蜂窝陶瓷等载体以固定吸附床的形式构成催化燃烧室，先将燃烧室预热到 300℃，然后通入废气，催化燃烧去除有害气体	效率较高	成本较高，催化剂易中毒
吸附/脱附—催化燃烧法	固定床吸附法与催化燃烧法相结合，低浓度的有害气体先被固定床中的活性炭纤维吸附，达到一定的吸附量时，通入 120	可以连续、高效地处理有害气体	投资运行费用偏高；设备构造复杂；安全性差

	℃的热风使有害气体脱附		
光化学降解	以一定波长的紫外光或可见光对有害气体进行照射，有害气体分子接受来自光子的能量后会发生光解、分子内重排、异构化等反应，从而使有害气体得以转化或去除	效率高，运行成本低，无二次污染	初始投资较高，操作要求较为严格

2.1.2 恶臭治理方法

通常恶臭气体的特点是量大、浓度低，因此恶臭污染控制需要经济有效的方式。一方面，要对恶臭源加强管理，防止泄漏，严格控制排放。另一方面，对已经产生的恶臭气体要及时收集与处理，防止扩散扰民。在恶臭污染控制方面，需要开发新型的经济有效的控制技术⁽²⁵⁻³⁷⁾。

恶臭污染治理相对于一般空气污染治理来说，难度更大。恶臭气体的浓度较低，而很多恶臭气体的嗅觉阈值非常低，这要求处理后恶臭气体的浓度更低。现有的恶臭污染治理技术有活性炭吸附、化学吸收和燃烧等方法。虽然这些方法去除恶臭污染物质的效率都比较高，但是运行费用也较高，并且可能会产生二次污染。

常用的恶臭污染控制技术有吸收、活性炭吸附、焚烧和生物除臭等，通常根据恶臭气体的类型与特性被选用。

1) 吸收法

吸收法是用水或溶剂将废气中的污染物质吸收下来的方法。一般适用于具有较高浓度且有一定回收价值的污染气体的处理。如果废气水溶性好，则可以以水为吸收剂；若废气难溶于水，则须使用化学试剂，例如硫化氢、有机硫气体、有机酸等，可考虑碱性吸收剂；而对于氨及胺类气体，可以考虑使用酸性吸收剂为佳。其处理后的吸收液往往需再以气提等方式，将废气赶出。而气提后的废液通常也需要再加以处理排放。

2) 吸附法

吸附法主要是利用吸附剂会对气体产生吸附特性来去除废气，一般吸附分为物理吸附（活性炭、沸石等）与化学吸附（离子交换、氢氧化铁、氧化锌等）。

影响吸附效率的因素包括：吸附剂有效表面积、吸附物质的浓度、化学组成、温度、吸附剂与吸附质的物理性质、接触时间与活性等。活性炭对多种恶臭气体吸附效果良好，且回收再生容易，因此广泛应用于废气污染控制，但价格昂贵。

3) 焚烧法

焚烧法主要是利用热将废气氧化裂解成无害物质，可分为热焚烧与催化焚烧。前者所需的温度较高（约 700~800℃），适用于处理废气浓度较高及成分复杂的废气，恶臭气体浓度太低时需大量补充燃料。而后者由于在催化剂的催化下能以较低的温度（约 300~400℃）充分氧化，可节省能源。但由于催化剂对废气成分较为敏感，因此对于不同的恶臭气体可能会有不同的去除效率，且废气中有些成分，如铅、砷等，易将催化剂毒化，而降低其催化效能。一般而言，焚烧法对于废气分解效率视操作温度、在该温度的停留时间、在燃烧炉内的混合状态及恶臭气体的浓度等等而定。虽然处理气量大、效率高、处理速度快及可回收废热，但是，需消耗大量燃料，而且设备昂贵，控制系统复杂，同时可能产生 NO_x 等二次污染。

4) 生物除臭技术

生物除臭技术是借鉴生物污水处理技术的原理，利用微生物将臭味中的污染物生物氧化、降解为无害或低害物质的过程。使收集到的废气在适宜的条件下通过生长有微生物的填料，气味物质先被填料吸收，然后被填料上的微生物氧化分解，完成废气的净化过程。要使微生物保持高的活性，必须为之创造一个良好的生存条件，比如：适宜的湿度、pH 值、温度和营养成分等。生物处理法的适用对象，是以可被微生物作用分解氧化的 VOCs 为主，处理效率则决定于污染物的传质速率、生化反应速率等因素。生物除臭技术的启动速度和对操作管理人员的高要求在一定程度上限制了它的应用。

5) 恶臭污染控制技术的比较

不同恶臭污染控制技术的比较见表 2.2。物化方法较为简捷，对于高浓度恶臭废气具有良好的处理效果。但对于低浓度、大气量的废气需要花费较高的成本且不一定高效率。对于低浓度废气的处理，生物处理法是一项极具优势的技术。

表 2.2 不同除臭技术适宜范围与特点

方法	定义	适宜范围	特点
吸收	使用溶剂溶解臭气中的恶臭物质而脱臭	高、中浓度的恶臭物质	可处理大流量的气体，工艺成熟，但效率较低，消耗吸收剂，污染物仅由气相转移到液相
	利用固体吸附剂将气态污染物吸附在固体表面	低浓度、低湿度、低含尘量、高净化要求的恶臭气体	净化效率高，可处理多组分的恶臭气体，但费用高
焚烧	通过强氧化反应降解可燃性恶臭物质的方法	高浓度、小气量、可燃恶臭气体	效率高，恶臭气体被彻底分解掉，但设备易腐蚀，消耗燃料，成本高，可能形成二次污染
生物除臭	利用微生物降解恶臭气体而脱臭的方法	可生物降解的恶臭气体，低浓度，大流量	效率高，装置简单，成本低，运行维护容易，可避免二次污染，但不能回收利用污染物，不能处理所有种类污染气体

2.2 光化学处理技术

利用光化学的基本原理，研究、开发处理各种污染物的新方法与新技术一直是污染控制化学研究的热点，国内外学者在这一领域作了大量的基础性工作，取得了许多的成果，逐步形成了污染控制的光化学方法^(38,39)。

现在人们对光化学的原理已经有了较深入的了解，在此基础上发展起来的气相和液相中污染物的光化学处理技术正在逐步成熟并走向实用。自 20 世纪 90 年代以来，光化学降解污染物方面的专利总体呈现递增的趋势。尤其在 2000 年之后，专利申请出现了大幅度增长。

分子吸收光能后变成激发态可以发生多种反应，主要类型如表 2.3 所示。

表 2.3 光化学反应的主要类型

光化学反应类型	特征
光降解	分子吸收光量子的辐射能后, 发生键的断裂, 产生原子或自由基
光异构化	有同分异构体的化合物生成
光二聚合	产生二聚体化合物
氢的提取	发生分子间氢的提取反应
光敏化反应	化合物吸收光能后, 自身并不参与反应, 而把能量转移给另一化合物, 使之成为激发态参与反应

紫外臭氧技术是将臭氧与紫外光辐射结合的一种高级氧化技术, 可以利用臭氧在紫外光的照射下分解产生的活泼的次生氧化剂来氧化有害物质。臭氧和紫外光间存在着一个协同作用, 这种协同作用的程度随着氧化的有机物不同而不同。

表 2.4 光化学领域专利申请情况

时间	发明专利	实用新型	外观专利
1990	3	3	-
1991	4	1	-
1992	2	2	1
1993	4	6	-
1994	3	6	2
1995	9	7	-
1996	10	9	-
1997	10	7	-
1998	9	3	-
1999	10	6	-
2000	18	7	4
2001	26	5	3
2002	28	17	2
2003	16	25	11
合计	152	104	23

现在人们对光化学的原理已经有了较深入的了解，在此基础上发展起来的气相和液相中污染物的光化学处理技术正在逐步成熟并走向实用。表 2.4 列出了在中国申请的光化学降解污染物技术方面的专利情况，可以看出来，自 20 世纪 90 年代以来，光化学降解污染物方面的专利总体呈现递增的趋势。尤其在 2000 年之后，专利申请出现了大幅度增长（www.sipo.gov.cn）。

第三章 试验材料和方法

3.1 试验装置

3.1.1 小试装置

小试试验在公司内完成，小试试验装置如图 3.1 所示，进气首先经由氯化钙吸附瓶净化后，携带挥发的三苯等废气进入紫外—臭氧反应器，反应后气体再经吸附净化后排放。图 3.1a 装置用来进行单独臭氧作用的试验，图 3.1b 装置则测试紫外—臭氧的协同作用效果。

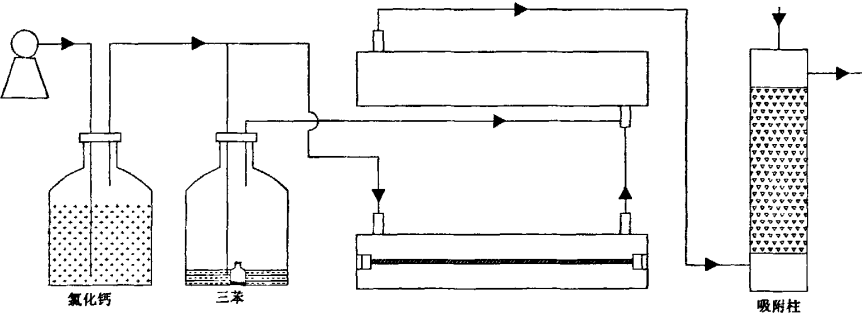


图 3.1a 小试试验光化学降解装置

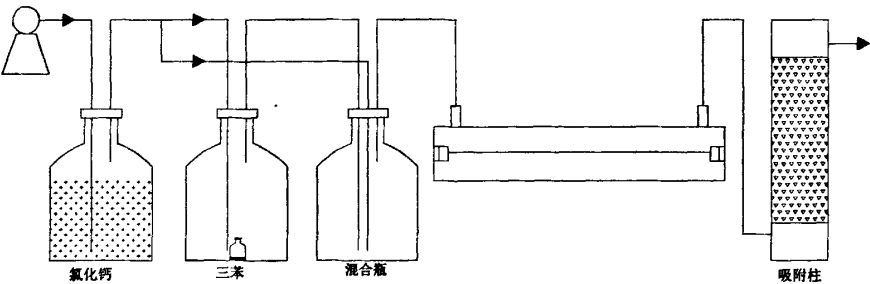


图 3.1b 小试试验光化学降解装置

3.1.2 中试装置

中试所用光化学有害气体处理系统由气体分布区、过滤区、紫外-臭氧作用区和溶剂吸收区组成，如图 3.2、3.3、3.4 所示。

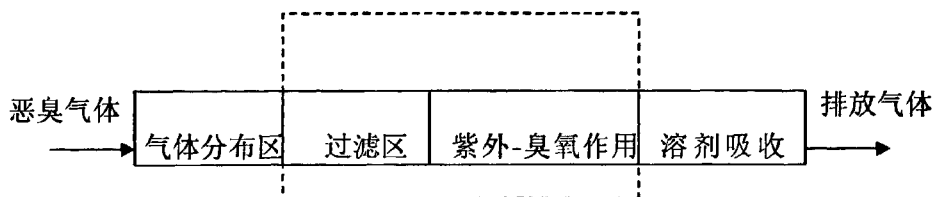


图 3.2 光化学有害气体处理系统结构

在光化学有害气体处理设备运行过程中，待处理废气经由进气通道进入气体分布区经气流调节器调节速度和气流方向后进入过滤区，经过滤区内的一级过滤层和二级过滤层过滤后，废气得以初步净化。一级过滤层和二级过滤层分别设置循环水吸收系统，底部设置水槽。废气从过滤区出来后直接进入紫外-臭氧反应区，在运行时紫外-臭氧反应区内存在臭氧气体。紫外-臭氧反应区内设置喷水器对反应区进行温控及湿度调节，喷淋水经水收集系统进入水排放通道进入污水处理系统。

紫外-臭氧反应区内存在紫外线辐射和臭氧气体，初步净化后的废气在紫外辐射的作用下，或在臭氧氧化的作用下，或在紫外-臭氧二者的协同作用下得以彻底净化。净化后气体通过溶剂型吸收装置后由气体外排通道排出。溶剂型吸收装置设有溶剂循环系统，底部设置溶剂槽。

(1) 气体分布区：气体分布区对进入反应系统的恶臭废气进行初始调节，使气体的流量分布更为合理。

(2) 过滤区：过滤区采用单层或多层的材料，对废气进行初步的净化除尘等处置。

(3) 紫外-臭氧反应区：紫外-臭氧反应区内的紫外灯可以产生应用所需要的波段的紫外光，并可以产生一定量的臭氧。紫外-臭氧反应区内存在紫外线辐射和臭氧气体，初步净化后的废气在紫外辐射的作用下，或在臭氧氧化的作用下，

或在紫外-臭氧二者的协同作用下得以彻底净化。

(4) 溶剂吸收区：溶剂型吸收装置设有溶剂循环系统，底部设置溶剂槽。溶剂吸收区是光化学有害气体处理工艺的最后一道防线，可以确保废气得到彻底的净化，不至于产生二次污染。

(5) 紫外灯：可产生所需波段的紫外光，正确操作，紫外灯的寿命可以在 12,000 小时以上。

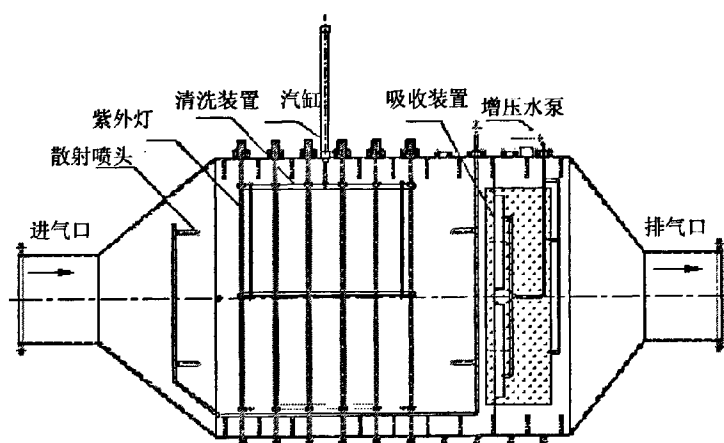


图 3.3 中试装置示意图

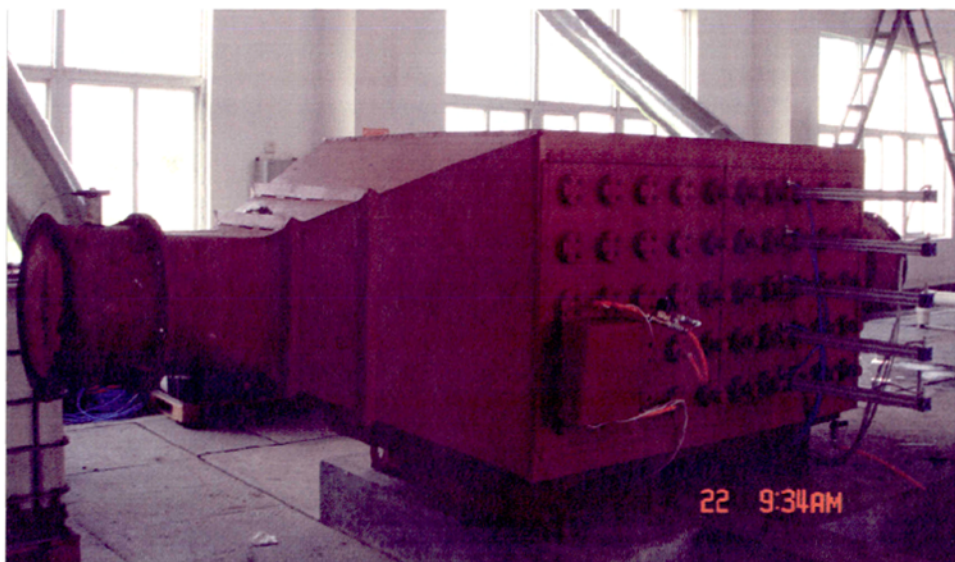


图 3.4a 中试装置实物图

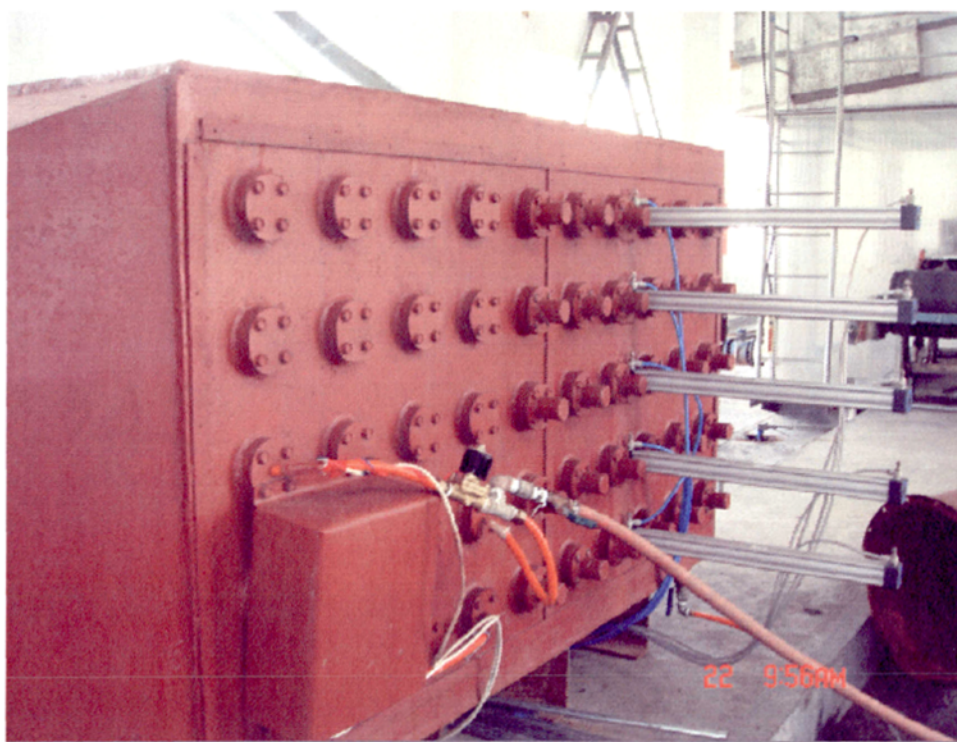


图 3.4b 中试装置实物图

3.2 试验气体的选择

有害气体选择了苯、甲苯、二甲苯等作为试验处理对象，恶臭气体根据污水

处理厂的一般情况对硫化氢、氨、甲硫醇等进行了分析。

3.2.1 试验气体的物理化学性质

苯是无色透明，易燃液体。分子式 C_6H_6 。分子量 78.11。相对密度 0.8794(20℃)。熔点 5.51℃。沸点 80.1℃。闪点 -10.11℃(闭杯)。自燃点 562.22℃。蒸气密度 2.77。蒸气压 13.33kPa(26.1℃)。蒸气与空气混合物爆炸限 1.4~8.0%。不溶于水，与乙醇、氯仿、乙醚、二硫化碳、四氯化碳、冰醋酸、丙酮、油混溶。遇热、明火易燃烧、爆炸。能与氧化剂，如五氟化溴、氯气、三氧化铬、高氯酸、硝酰、氧气、臭氧、过氯酸盐、(三氯化铝+过氯酸氟)、(硫酸+高锰酸盐)、过氧化钾、(高氯酸铝+乙酸)、过氧化钠发生剧烈反应。不能与乙硼烷共存。

甲苯又称苯基甲烷，为无色透明液体，有刺激性气味，能与乙醇、乙醚、苯、丙酮、二硫化碳、溶剂汽油混溶，不溶于水。

3.2.2 仪器和设备

试验中涉及到的化学试剂，除特别注明的之外，一般采用化学纯级试剂。试验中需要的仪器与试剂包括“三苯”溶液、“三苯”标气(二甲苯包含各异构体)、气相色谱(含空气发生器、氢气发生器、氮气发生器、FID)、气体采样袋、微量气体进样针、通风橱(或换气间)、气泵(空气压缩机)、SUV—5 型光强计(中国计量院光学研究所监制，UVA—1 探头)、配气系统(用来产生一定浓度、一定流量、一定湿度的甲苯气体)、GC-MS、TOC 分析仪、臭氧发生器；

仪器与试剂列为表 3.1。

3.2.3 样品采集和保存

气体采样袋为容量为 500mL 的合成树脂薄膜袋。薄膜材质属惰性材料，厚度约 50μm。气体一般在采样后 30min 之内分析。恶臭样品的采集采用吸收法，经过吸收后，恶臭物质得到了富集，可以提高分析的灵敏度。采样后恶臭物质被吸收在吸收液中，便于保存和运输。空气中氨的测定，采样时用稀硫酸作为吸收液，生成了硫酸氢氨。这样既选择性地吸收了空气中的氨，又使氨得到了富集，完成了存在形态的转变，便于保存和运输。空气中硫化氢的测定，采样时用氢氧化镉—聚乙烯醇磷酸铵溶液作为吸收液；空气中硫醇的测定，采样时用乙酸汞—乙酸溶液作为吸收液。

表 3.1 仪器与试剂

试验仪器、试剂	型号	产地
气相色谱（配 FID）	GC122	上海精密科学仪器有限公司
色谱工作站	Fj2000	上海分析仪器总厂
色谱填充柱		
空气发生器	SPB-3	北京中惠普分析技术研究所
氢气发生器		北京中惠普分析技术研究所
氮气发生器		北京中惠普分析技术研究所
微量气体进样针		
气体采样袋		
气泵（空气压缩机）		
紫外辐射照度计	SUV—5	中国计量院光学研究所监制
“三苯”标气		
苯试剂	分析纯	
甲苯试剂	分析纯	
二甲苯试剂	分析纯	

3.2.4 分析项目与方法

1) 含硫恶臭气体（包括硫化氢、甲硫醇、乙硫醇、甲硫醚、二硫化碳等）

分析方法：气相色谱法

配有 FPD（火焰光度检测器）的气相色谱仪，检出限为 0.1ppb。色谱分离柱为内径 3mm，长 3m 的玻璃柱。柱填料为 β ， β' -ODPN25%Unipot HP，60-80 目。柱温 60℃，检测器温度 150℃。

载气为氮气，流量 70mL/min；氢气流量为 70mL/min；空气流量 60mL/min。

分析方法：对氨基二甲基苯胺比色法

试剂：乙酸汞、乙酸、对氨基二甲基苯胺盐酸盐、三氯化铁、硝酸、甲硫醇铅等。

2) 氨

分析方法：纳氏试剂分光光度法

主要仪器：分光光度计

试剂：无氨水、硫酸吸收液、纳氏试剂、酒石酸钾钠溶液、盐酸溶液、氨标准溶液。

3) 三甲胺（可分离氨、甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺）

分析方法：气相色谱法

配有 FID 的气相色谱仪，最低检出浓度 $2.5 \times 10^{-3} \text{mg/m}^3$ 。色谱分离柱为内径 3mm，长 3m 的玻璃柱。柱填料为 60~80 目的 GDX-401。

柱温 130℃；检测器温度 180℃；进样口温度 180℃。

载气为氮气，流量 60mL/min；氢气流量为 60mL/min；空气流量 500mL/min。

4) 苯乙烯

分析方法：热脱附气相色谱法

主要仪器：气相色谱仪，热脱附进样器。

吸附剂采用 60/80 目的 GDX-102。吸附管选用不锈钢或玻璃制成的外径 64mm，长度依据仪器的设计而定。填充柱内填充涂附 2.5% DNP 和 2.5% Bentane 的 Chromosorb W HP DMCS（80~100 目）。

柱温 65℃；检测器温度 250℃。

载气流量 50mL/min；氢气流量为 46mL/min；空气流量 400mL/min。

5) 乙醛

分析方法：气相色谱法

配有 FID 的气相色谱仪，最低检出浓度 $4 \times 10^{-2} \text{mg/m}^3$ 。色谱分离柱为内径 3mm，长 2m 的玻璃柱。柱填料为 80~100 目的 20% PEG 20M-GCS880 AW DMCS。

柱温 90℃；检测器温度 140℃；气化室温度 140℃。

氮气流量 20mL/min；氢气流量为 50mL/min；空气流量 350mL/min。

6) 苯系物分析

就检测技术而言，对气相中“三苯”的检测技术是最难掌握和难以做好的，为了实现对“三苯”的科学、准确、快速的检测，除了必须正确选择气相色谱仪、热解吸进样器及其有关配套设备外，还必须建立科学合理的检测方法和条件。为此，我们摸索了采样温度、采样流量、采样时间对回收率的影响，从而确定了最佳采样条件。

气相“三苯”的检测，都采用氢焰检测器和外标法的气相色谱分析技术，其

标准方法目前主要有三种：（1）、GB11737-89；（2）GB50325-2001；（3）GB/T18883-2002。GB11737-89 和 GB50325-2001 中测苯的取样方法有两种：①热解吸针筒采集法；②二硫化碳提取。但二种方法的分析数据差别很大，不一致，两种方法放在同一个标准方法中采用是不妥当的，必须要用实验分析数据对其方法论证。现有标准测苯方法中选用色谱柱不同：GB11737-89 和 GB50325-2001 测苯选用 PEG6000 填充柱，而 GB/T18883 测苯选用 SE30 30m×0.53mm 大口径毛细柱。实际上 PEG6000 填充柱有其缺点：分离效率低，对苯峰前后紧靠的组分不能分离，会导致苯分析数据偏高。同时，该填充柱容易氧化变质，使用寿命短。

现有标准方法中，采样条件也不太一样。采样流量、采样体积都规定不同，尤其是都没有规定采样温度，这使实测结果大大偏低，特别是被测浓度当处在标准规定限值附近时，就会导致实质性误判结果，实际不合格的，将被判为合格。因为采样条件：温度、流量、时间（或体积）对吸附/热解吸的回收率是有明显影响的。

实验结果表明，在大流量下采样，采样时间长了，就会导致苯的吸附穿透率增加，从而会造成测苯的回收率降低，采样时间应定在 10min 左右为佳。通过对气相“三苯”检测方法条件的实验研究，摸索到一个最佳采样分析条件，可以保证“三苯”等的吸附热解吸回收率都可达到 97%以上。这样，就实现了用同一种采样吸附管，在一台仪器和同一色谱条件下，一次热解吸进样，同时正确分析“三苯”。提高了分析数据的准确度，节省了分析时间，提高了分析工作效率，节省了仪器设备投资，又解决了原来测苯时要用大量高纯二硫化碳所带来的问题。

苯系物的分析参考《国家标准 空气质量 甲苯、二甲苯、苯乙烯的测定 气相色谱法 GB/T 14677—93》进行色谱检测分析。

色谱柱采用填充柱，长 2m，内径 3mm 不锈钢柱，柱内填充涂敷 2.3%DNP 和 3% Bentance 的 Chromosorb WHP AW DM—CS(80—100 目)担体。GC—1102 气相色谱仪、CDMC—1CX 型色谱数据处理机和氢焰离子化检测器。苯、甲苯、二甲苯、丙酮、异丁醇为色谱纯试剂，正己烷为分析纯。

检测室温度为 130℃；

汽化室温度为 130℃；

载气(N₂)流量 33ml / min;

氢气流量 33ml / min;

空气流量 350ml / min;

第四章 光化学反应器连续运行试验

4.1 三苯去除

试验过程对光化学有害气体处理设备对三苯气体中的去除进行了分析。试验设备尺寸为 $122\times 149\times 210\text{cm}$ ，可装灯 3×10 支，容积 3.817m^3 。待处理废气经由进气通道进入进入紫外-臭氧反应区，在运行时紫外-臭氧反应区内存在臭氧气体。紫外-臭氧反应区内设置喷水器对反应区进行温控及湿度调节，喷淋水可以经收集系统进入污水处理系统。经紫外-臭氧系统处理后的废气进入溶剂吸收装置。溶剂型吸收装置设有溶剂循环系统，底部设置溶剂槽。溶剂吸收区是光化学有害气体处理工艺的最后一道防线，可以确保废气得到彻底的净化，不至于产生二次污染。

1) 苯

苯的电子光谱在 $230\sim 270\text{nm}$ 范围，能量约为 448kJ/mol ，相当于 $S_0\rightarrow S_1$ 跃迁。在这个区域中，能量远远超过了苯的“共振能” 151kJ/mol ，因此，形成的产物很可能不是芳香性的。在反应器中，苯的光化学反应过程可以有三种，a、光解；当一个苯分子吸收一个光量子的辐射能时，如果所吸收的能量等于或多于苯分子键的离解能，则发生键的断裂，产生原子或自由基。b、臭氧氧化。c、氢氧自由基的反应⁽⁴⁰⁻⁴⁸⁾。

试验过程苯进气浓度基本维持在 100mg/m^3 ，出气一般低于 10mg/m^3 （图 4.1）。苯去除率试验过程中一般可以保持在 95% 以上（图 4.2）。

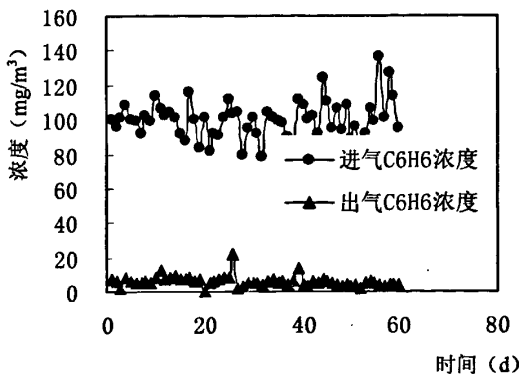


图 4.1 运行过程苯去除效果

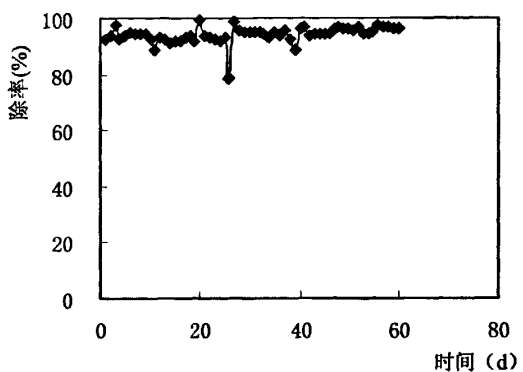


图 4.2 运行过程苯去除率

2) 甲苯

甲苯的光化学反应和苯类似，也存在光解等反应。试验过程中甲苯的进气浓度基本保持在 60mg/m^3 ，出气浓度一般低于 5mg/m^3 （图 4.3）。甲苯在连续运行的试验中的去除率也可以维持在 95%以上（图 4.4）。

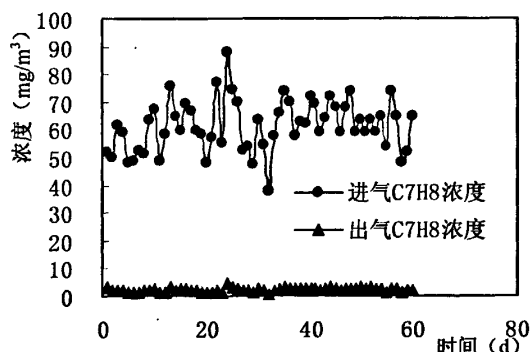


图 4.3 运行过程甲苯去除效果

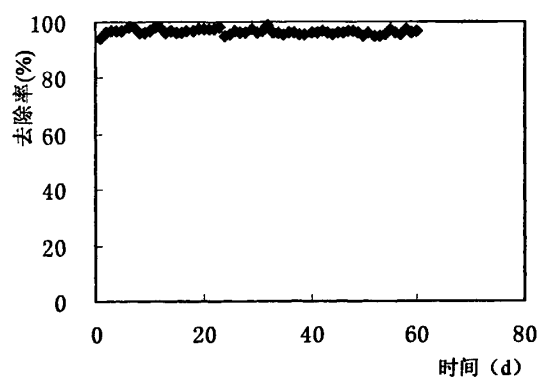


图 4.4 运行过程甲苯去除率

3) 二甲苯

试验过程中二甲苯的进气浓度基本保持在 300mg/m^3 ，出气浓度一般低于 20mg/m^3 （图 4.5）。二甲苯在连续运行的试验中的去除率也可以维持在 95%以上（图 4.6）。

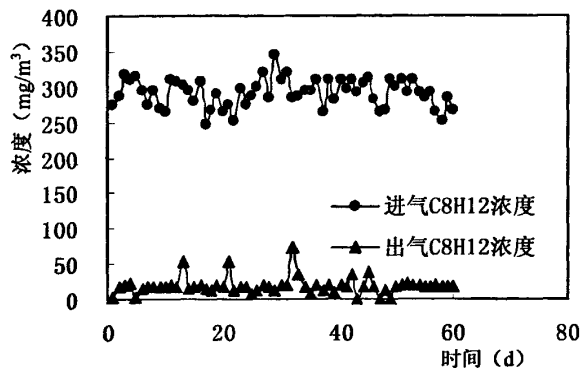


图 4.5 运行过程二甲苯去除效果

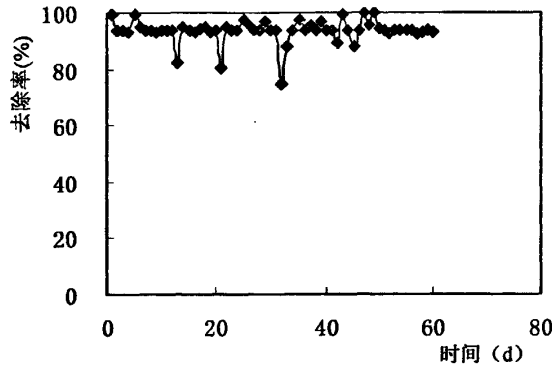


图 4.6 运行过程二甲苯去除率

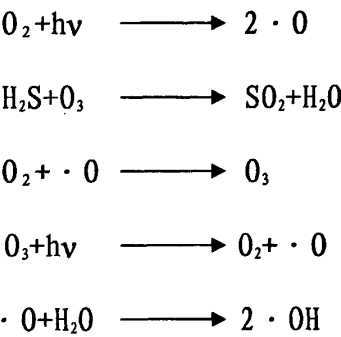
4.2 恶臭去除

试验过程对光化学有害气体处理设备对恶臭气体中不同组份的去除进行了分析。试验设备尺寸为 $122\times149\times210\text{cm}$ ，可装灯 3×10 支，容积 3.817m^3 。待处理废气经由进气通道进入进入紫外-臭氧反应区，在运行时紫外-臭氧反应区内存在臭氧气体。紫外-臭氧反应区内设置喷水器对反应区进行温控及湿度调节，

喷淋水可以经收集系统进入污水处理系统。经紫外—臭氧系统处理后的废气进入溶剂吸收装置。溶剂型吸收装置设有溶剂循环系统，底部设置溶剂槽。溶剂吸收区是光化学有害气体处理工艺的最后一道防线，可以确保废气得到彻底的净化，不至于产生二次污染。

1) 硫化氢

经设备处理后，出气硫化氢的浓度已经符合国家排放标准的要求（图 4.7）。硫化氢的平均去除率可以达到 90%以上（图 4.8）。硫化氢的光化学反应如下：



硫化氢反应产生二氧化硫，从而使恶臭味消失。二氧化硫还可以在环境中继续进行反应，生成 SO_4^{2-} 。

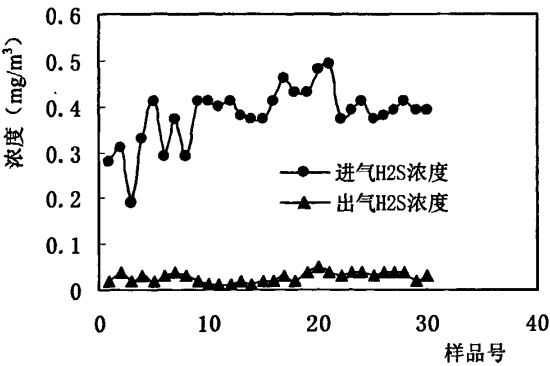


图 4.7 运行过程硫化氢去除效果

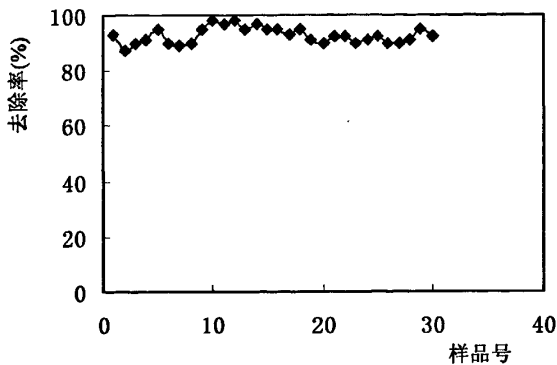


图 4.8 运行过程硫化氢去除率

2) 氨

氨在试验设备中的去除,受喷淋的影响相对较大。氨的去除效果和去除率见图 4.9~图 4.10。氨同样可以在光化学有害气体处理设备中得到较好的去除,平均去除率可以达到 90%以上。

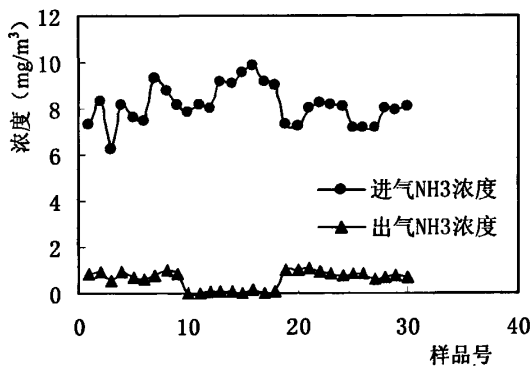


图 4.9 运行过程氨去除效果

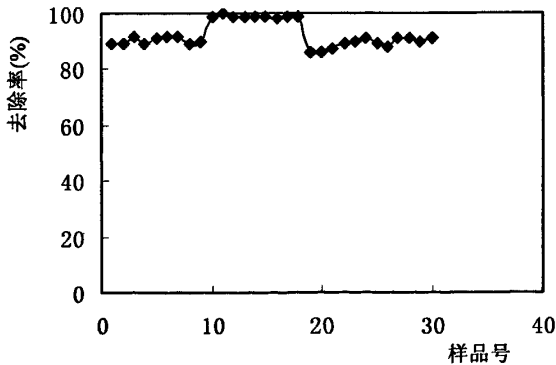


图 4.10 运行过程氨去除率

3) 甲硫醇

试验过程中检测到的甲硫醇的浓度比较低。甲硫醇的光化学反应和硫化氢的类似，同样是因为 HS⁻ 结构型式的破坏而失去臭味。甲硫醇在试验设备中得到了非常好的去除效果（图 4.11、图 4.12），平均去除率可以达到 99% 以上。

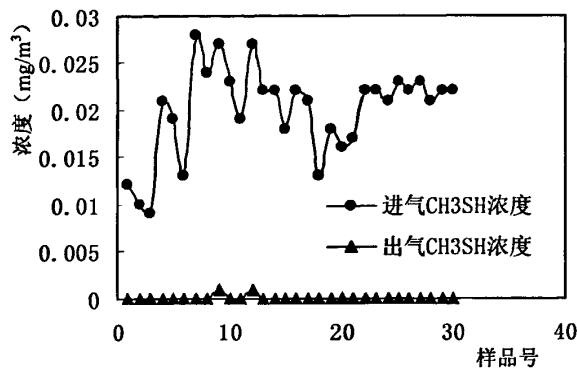


图 4.11 运行过程甲硫醇去除效果

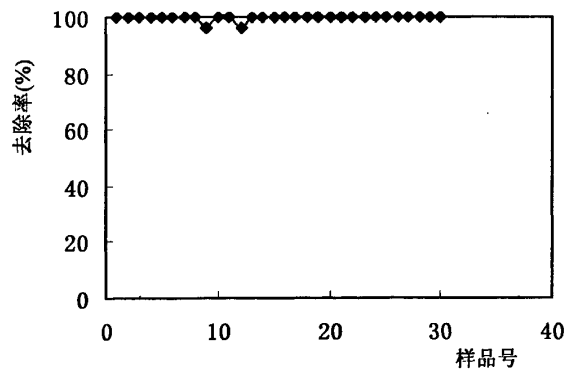


图 4.12 运行过程甲硫醇去除率

第五章 光化学反应器影响因素考察

5.1 光源、光强的影响

光强是选择光化学降解反应光源的一个重要因素，它决定光子的发射率，也影响着反应的化学转变率。光源的功率是不同于它们在光谱区域的辐射能的，在灯的使用过程中，大部分的电能以热的形式耗散。低压汞灯的操作温度为常温，因而不需要冷却，其电能大部分转化为光能，灯的能量随灯的长度变化。

Sinturel 等对紫外降解聚丙烯进行了一系列的研究⁽¹⁸⁾。不同照射波长（分别为 320, 350, 400nm）实验结果显示，波长 320nm 情况下，聚合物可以得到很好的降解。而在波长大于 400nm 时，观察不到聚合物的降解。

提高光强并不意味着光能利用率提高，依靠增大光强来提高反应速率是有限的。在低光强 $[<1 \times 10^{-5} \text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})]$ 时有机物降解速率与光强呈线性关系，中等光强 $[>2 \times 10^{-5} \text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})]$ 时降解速率与光强的平方根呈线性关系，当光强 $>6 \times 10^{-5} \text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ 时增大光强几乎不影响降解速率。

图 5.1~图 5.3 显示了紫外剂量分别对硫化氢、氨、甲硫醇等恶臭气体去除的影响，随着紫外剂量的增加，硫化氢等的去除效果均有明显的提高。

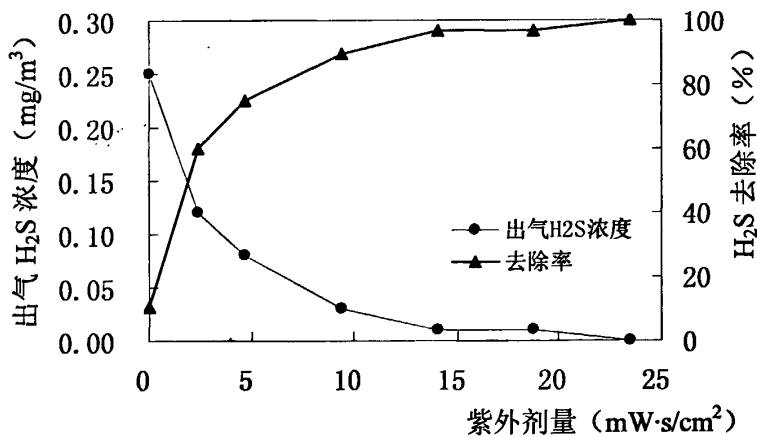


图 5.1 紫外剂量对硫化氢去除的影响

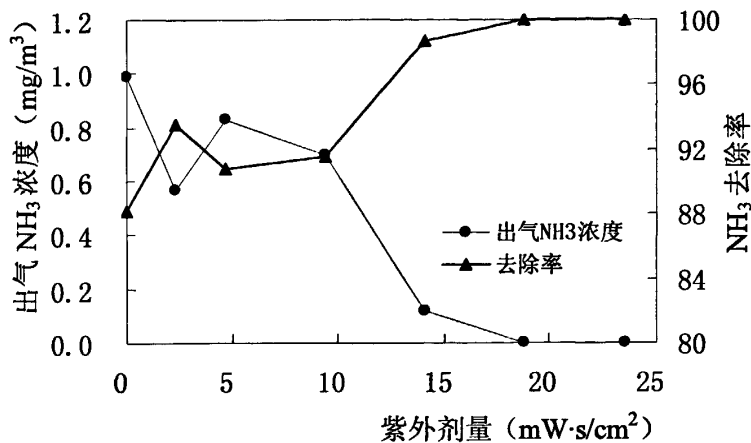


图 5.2 紫外剂量对氨去除的影响

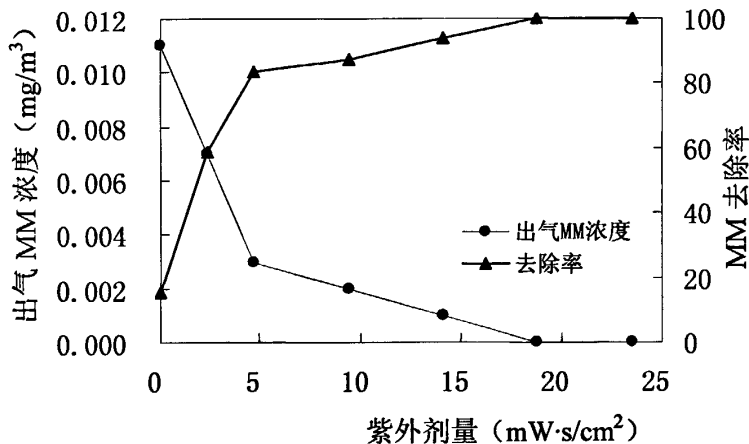


图 5.3 紫外剂量对甲硫醇去除的影响

5.2 进气流量、进气浓度对苯去除的影响

研制过程中分析了进气流量、进气浓度等对去除率的影响。图 5.4 为对含苯废气进行光化学氧化治理时废气流量对出气中苯的含量和去除率的影响。反应条件压强 $\geq 0.04\text{MPa}$ ，反应器的容积为 4.48L，进气浓度保持在 0.33mg/l。可以看出来，在气体流量低于 150m³/h 的情况下，去除率均可以保持在 90%以上，出气的浓度低于 0.03mg/l。

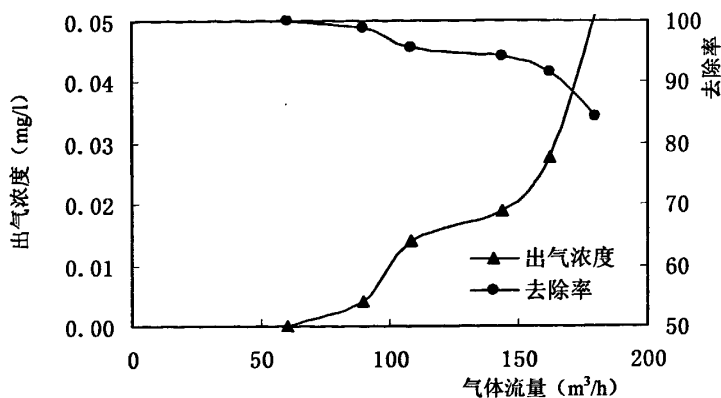


图 5.4 气体流量对去除率的影响

图 5.5 为含苯废气光化学氧化治理反应动力学表达式的试验结果。反应条件压强 $\geq 0.04\text{MPa}$ ，反应器的容积为 4.48L 。随着进气浓度的增加，苯的去除率逐渐下降。可以看出，苯的光化学氧化反应动力学表达式具有一级速率方程的形式。在一完全混合均匀的气相环境，在某一波长 λ 的平均光解速率 $\left(-\frac{d[P]}{dt}\right)_\lambda$ 正比于单位体积内污染物的吸光速率。平均光解速率也正比于反应的量子产率，因此直接光解的动力学表达式为：

$$-\left(\frac{d[P]}{dt}\right)_\lambda = \Phi_\lambda K_{a_\lambda} [P]$$

光解速率常数为：

$$K_{p_\lambda} = \Phi_\lambda K_{a_\lambda}$$

对于复合光，则有：

$$-\left(\frac{d[P]}{dt}\right)_\lambda = \int_\lambda K_{p_\lambda} [P] d\lambda = \int_\lambda \Phi_\lambda K_{a_\lambda} [P] d\lambda$$

如果假定气相中反应的量子产率与波长无关，因此表达式为：

$$-\left(\frac{d[P]}{dt}\right)_\lambda = \Phi_\lambda [P] \int_\lambda K_{a_\lambda} d\lambda$$

如果将积分近似为加和形式，则有：

$$-\left(\frac{d[P]}{dt}\right)_i = \Phi_i K_a [P]$$

此处 $K_s = \Sigma K_{\alpha_i}$ 。此动力学表达式具有一级速率方程的形式。

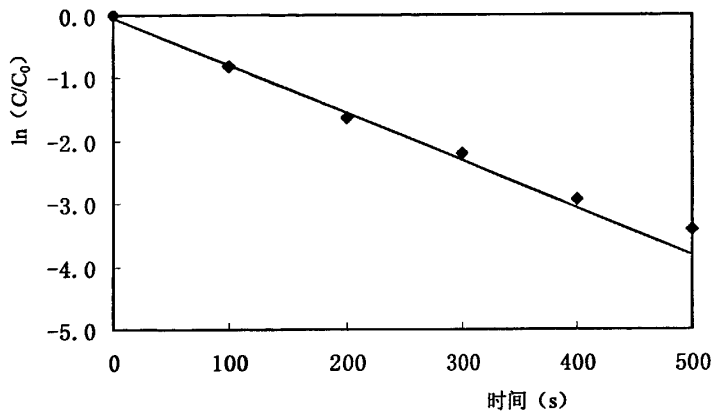


图 5.5 苯光化学降解的动力学表达

5.3 进气浓度对恶臭气体去除的影响

对于一般的恶臭气体，在低浓度时随着浓度的逐渐升高，光化学降解反应的速率相应加快，当恶臭气体浓度升高到一定水平后，光化学降解反应的速率不再变化。众多研究表明光化学降解速率遵循经典的 Langmuir-Hinshelwood 动力学模型，即当反应物浓度较低时，符合一级动力学规律，降解速率与浓度成正比；浓度足够大时，反应速率将不再随浓度的变化而变化，表现为零级反应⁽⁴⁹⁻⁵⁷⁾。硫化氢、氨等恶臭气体进气浓度对去除效果的影响分别如图 5.6、图 5.7 所示。

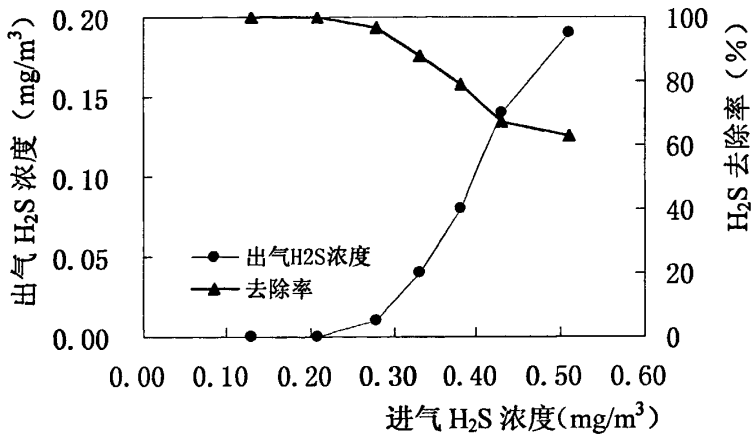


图 5.6 进气浓度对硫化氢去除的影响

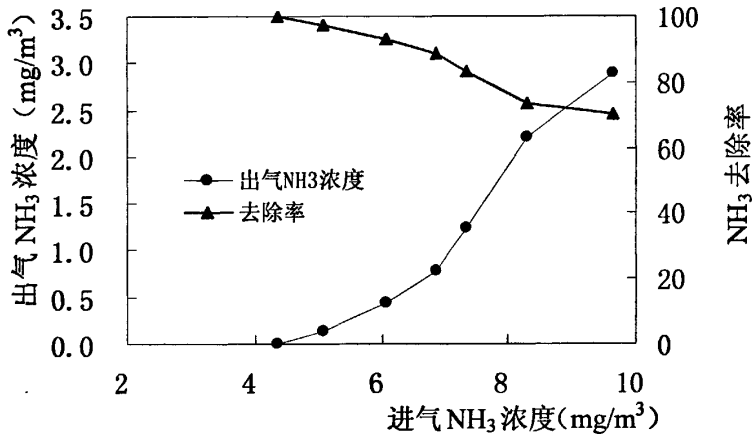


图 5.7 进气浓度对氨去除的影响

5.4 O₂ 影响

O₂ 吸收光能后生成激发态的氧分子：O₂ (¹Δ) 和 O₂ (¹Σ)，O₂ 的这两个激发态是最低激发态，其能量分别高于基态约 22.5 和 37.5kcal。因为 O₂ (¹Δ) 和 O₂ (¹Σ) 是单重态，而 O₂ 的基态是三线态，所以它们返回基态的辐射跃迁是慢的，其天然寿命是相当长的，O₂ (¹Δ) 约为 65min，O₂ (¹Σ) 约为 12s。O₂ (¹Σ) 的寿命相对短些，易与气相中的其它分子发生碰撞失活。因此，气相中 O₂ (¹Δ) 引发的光化学反应才是重要的。单重态的次级反应主要为与烯烃反应。

O₂ 接受来自 185nm 或其他特定范围波段，如 248nm 光源辐射的能量后，可

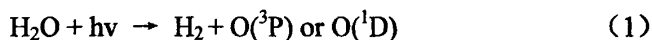
以产生具有强氧化性的 O_3 (Freeman, 1990), O_3 可以氧化多种有机污染物。因此, O_2 的存在可以参与或影响很多种有机污染物的光化学反应。Augugliaro 等对甲苯的光化学氧化过程 O_2 的影响进行了实验分析, 实验表明, 只存在 CO_2 、 N_2 , 而没有空气和 O_2 存在的情况下, 观察不到甲苯的明显光降解 (Augugliaro, 1999)。Banchereau 等在对含硫有机物进行光氧化实验时发现, 一定浓度氧的存在, 有利于有机物的快速光化学降解 (Banchereau, 1997)。硫基也可以提高基态分子氧在溶液中的浓度。实验所用光源主要产生小于 320nm 波长的紫外光。Wang 等利用 254nm+185nm 紫外光降解苯、甲苯等时发现, 在 O_2 存在的情况下, 因紫外激发产生 O_3 而使苯等降解的比率高于直接光降解的比率 (Wang, 2000)。

5.5 温度影响

光化学反应与普通的热力学反应不同, 后者的活化能来源于分子碰撞, 故反应速度的温度系数较大, 一般温度升高 $10^\circ C$, 反应速率增加 2~4 倍, 而光化学的活化能来源于光能, 反应的温度系数较小, 温度升高 $10^\circ C$, 速度仅增加 0.1~1 倍。

5.6 喷淋的影响

实验过程中采用加水喷淋的方式增加反应器内的湿度。水蒸气的存在对于气相光化学反应有非常重要的影响 (Martra, 1999)。适量 H_2O 的存在, 有利于羟基自由基的产生, 因而有利于气相有机物的光化学降解反应。水在 175nm 和 190nm 之间具有连续吸收光谱, 水分子吸收光能后, 会发生下列反应:



产生的羟基自由基可以和多种有机物发生反应。但过量的 H_2O 会抑制反应的进行。Martra 等在研究甲苯的光化学降解时发现, 存在水蒸气的条件下, 甲苯可以持续稳定地转化为苯醛, 而在没有水蒸气的条件下, 甲苯的转化几乎被完全抑制。Wang 等的研究也发现, 水蒸气的存在也可以显著促进苯和甲苯的光化学氧化^(22,23)。

试验首先考察了设备紫外—臭氧系统正常运行时喷淋对恶臭气体去除的影

响, 试验结果如表 5.1 所示。喷淋的开启, 可以大幅提升氨的处理效率, 对硫化氢的去除也有积极的影响, 但因为硫化氢不易溶于水, 因而去除效率只提高了 3 个百分点。

表 5.1 喷淋对紫外—臭氧系统效率的影响

喷淋前				喷淋后			
气体	进 气 (mg/m ³)	出 气 (mg/m ³)	去除率	气体	进 气 (mg/m ³)	出 气 (mg/m ³)	去除率
硫化氢	0.32	0.03	91%	硫化氢	0.34	0.02	94%
氨	7.60	0.72	91%	氨	8.10	0	100%
甲硫醇	0.024	0	100%	甲硫醇	0.022	0	100%

试验同时对单独喷淋的影响进行了考察, 此时紫外—臭氧系统未运行。试验结果如表 5.2 所示, 可见, 单独的喷淋对于氨的去除具有明显的效果, 而对于硫化氢的效果有限, 对于甲硫醇等疏水性恶臭气体则基本没有什么效果。

表 5.2 喷淋对恶臭气体去除的影响

喷淋前				喷淋后			
气体	进 气 (mg/m ³)	出 气 (mg/m ³)	去除率	气体	进 气 (mg/m ³)	出 气 (mg/m ³)	去除率
硫化氢	0.33	0.33	0	硫化氢	0.32	0.22	31%
氨	8.04	0.72	0	氨	8.10	1.31	84%
甲硫醇	0.024	0.024	0	甲硫醇	0.022	0.021	1%

5.7 过滤吸收层的影响

过滤吸收层在光化学有害气体处理设备中也具有重要的作用, 试验考察了在紫外灯正常工作时过滤吸收层的作用以及紫外灯关闭时过滤吸收层对恶臭气体的处理效果。结果见表 5.3、表 5.4, 可以看出, 过滤吸收层的存在对于紫外—臭氧恶臭气体的处理有一定的辅助作用, 特别是对于氨的去除, 辅助的作用比较大。

表 5.3 过滤层对紫外—臭氧系统效率的影响（紫外灯开）

无过滤层吸收作用				有过滤层吸收作用			
气体	进 气 (mg/m ³)	出 气 (mg/m ³)	去除率	气体	进 气 (mg/m ³)	出 气 (mg/m ³)	去除率
硫化氢	0.42	0.04	90%	硫化氢	0.43	0.03	93%
氨	8.16	0.97	88%	氨	8.22	0	100%
甲硫醇	0.016	0	100%	甲硫醇	0.018	0	100%

表 5.4 过滤层对恶臭气体去除的影响（紫外灯关）

无过滤层吸收作用				有过滤层吸收作用			
气体	进 气 (mg/m ³)	出 气 (mg/m ³)	去除率	气体	进 气 (mg/m ³)	出 气 (mg/m ³)	去除率
硫化氢	0.33	0.33	0	硫化氢	0.37	0.22	41%
氨	7.96	7.96	0	氨	7.86	1.97	75%
甲硫醇	0.022	0.022	0	甲硫醇	0.016	0.016	0

5.8 臭氧量的影响

利用紫外法产生臭氧对湿度、温度不敏感，具有很好的重复性，试验中通过紫外灯功率线性控制臭氧浓度、产量。臭氧是一种强氧化剂，可以氧化多种有机物和无机物，包括脂肪烃及其卤代物、芳香族化合物、酚类物质、有机胺化合物、染料和有机农药等。臭氧对这些物质的处理效果与有机物的结构及臭氧量有关。图 5.8～图 5.10 可以看出，当臭氧的量增加到 4mg 时，硫化氢、氨和甲硫醇等的去除率都可以达到 95%以上。污水处理厂中产生恶臭的硫醇、硫醚、硫酚等物质均可以被臭氧去除，有试验表明，这些恶臭物质可以在 20min 之内完全去除。此外，有研究证明 UV/O₃ 比单独使用 O₃ 和 UV 工艺分解有机物更有效。

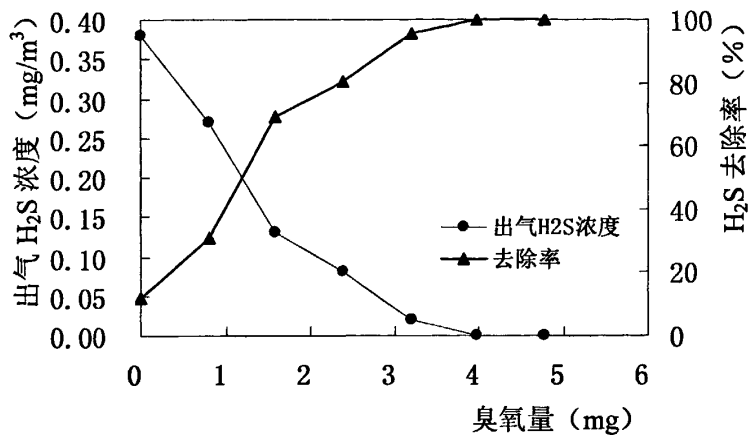


图 5.8 臭氧量对硫化氢去除的影响

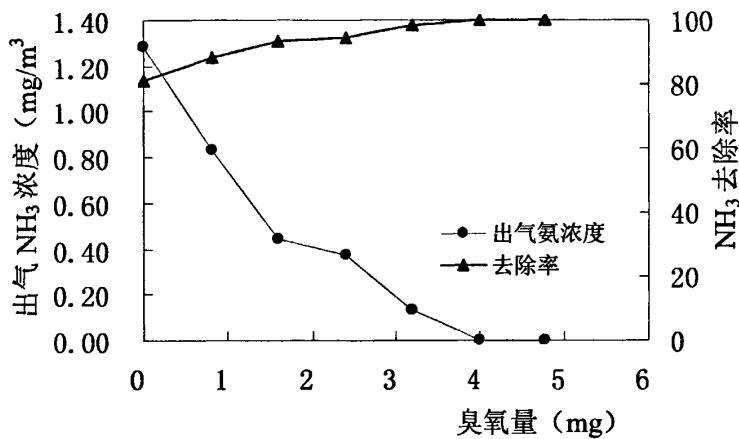


图 5.9 臭氧量对氨去除的影响

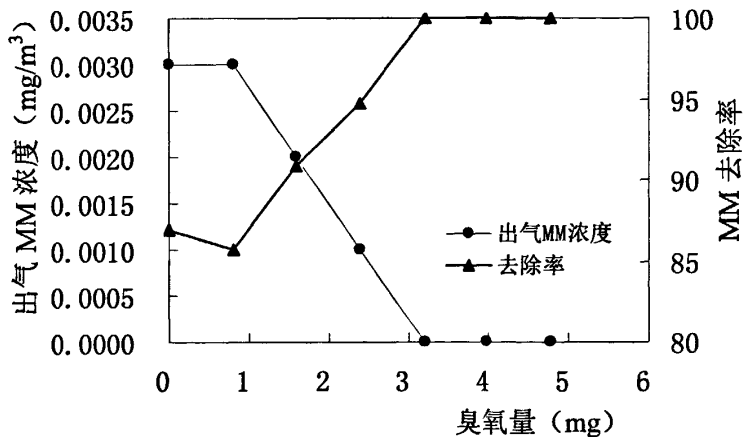


图 5.10 臭氧量对甲硫醇去除的影响

5.9 风量的影响

恶臭气体在处理装置内的停留时间会随着风量的加大而减小，在紫外强度保持在 1.572 mW/cm^2 的情形下，紫外剂量也会减少（图 5.11）。风量的变化对恶臭气体的去除具有重要的影响，图 5.12~图 5.14 可以看出，硫化氢、氨和甲硫醇等去除率的变化基本相同，随着风量的增加，去除率出现大幅下降，从 95% 以上下降至 80% 左右。

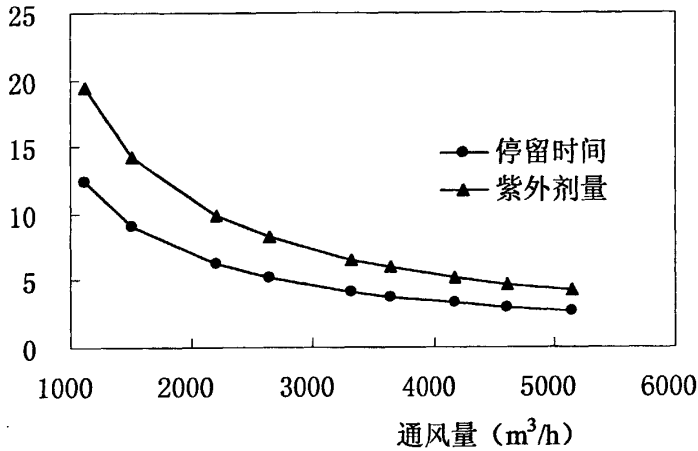


图 5.11 停留时间和紫外剂量相对通风量的变化

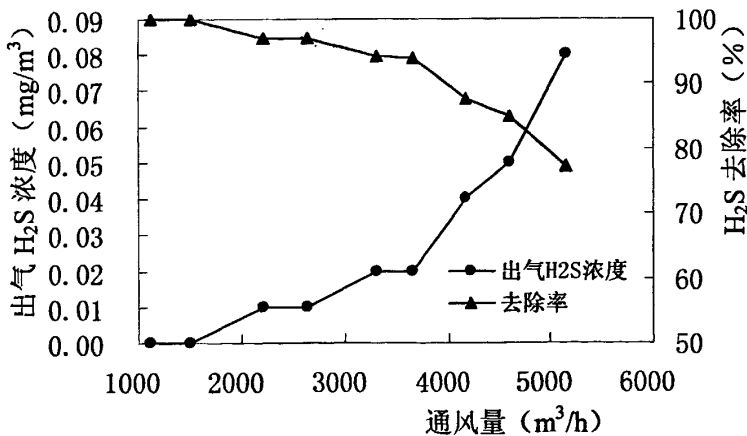


图 5.12 通风量对硫化氢去除的影响

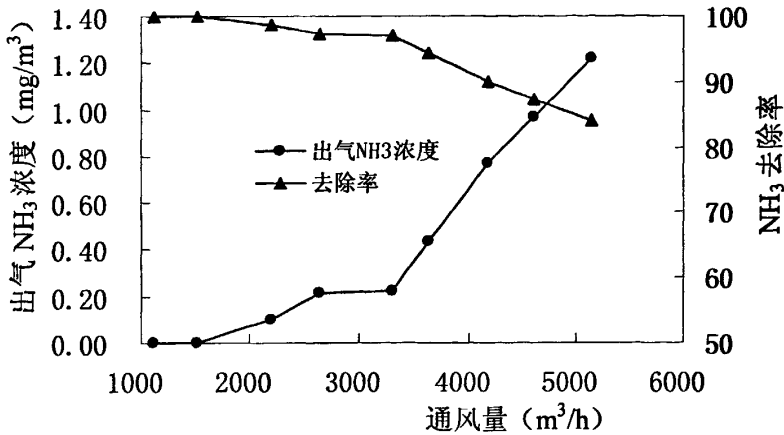


图 5.13 通风量对氨去除的影响

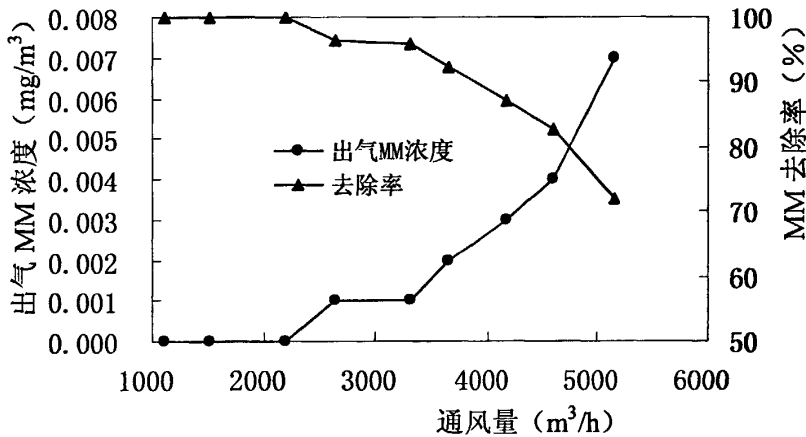


图 5.14 通风量对 MM 去除的影响

5.10 风量不同剂量相同的影响

恶臭气体在处理装置内的停留时间会随着风量的加大而减小,为考察此时在紫外剂量保持不变的情况下恶臭气体的去除情况,需要提高紫外强度。试验中的紫外强度伴随风量的增加,从 0.786 mW/cm²提高到了 7.86 mW/cm²,从而维系紫外剂量保持在 20 mW · s/cm²左右。在此情况下,硫化氢、氨、甲硫醇等相对于风量的去除情况的变化如图 5.15~5.17 所示,可以看出来,此时的去除情况变化不是很大。风量提高到 5000m³/h 时,停留时间约为 2.78 秒,而此时恶臭气体的去除率仍然可以维持在 95%以上,这也说明了光化学治理恶臭气体的一个重要特点,即方便快捷。

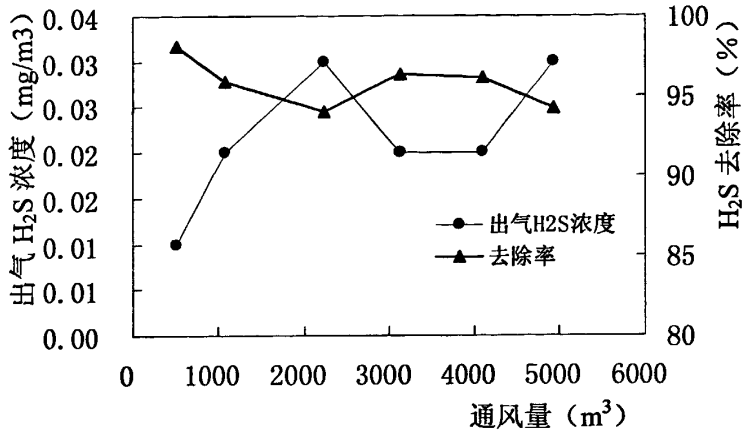


图 5.15 通风量对硫化氢去除的影响

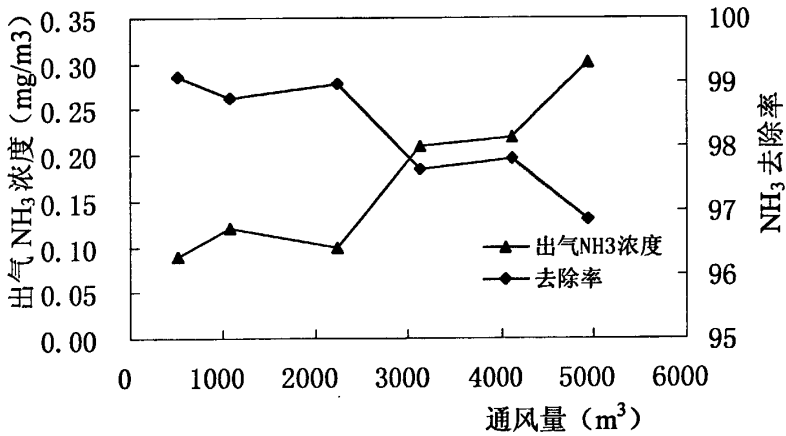


图 5.16 通风量对氨去除的影响

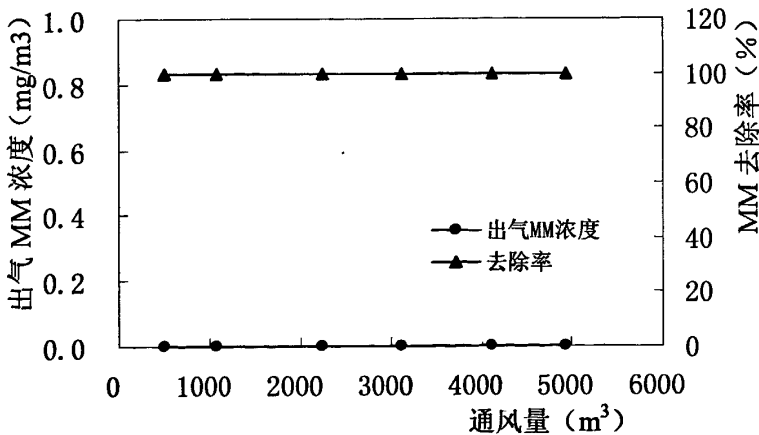


图 5.17 通风量对甲硫醇去除的影响

第六章 有害气体及恶臭的光化学降解特性与途径

6.1 有害气体光化学降解的原理

分子吸收光能后变成激发态，可以发生多种反应，其主要类型包括以下几方面⁽⁵⁸⁻¹²⁰⁾。

1) 光降解

一个分子吸收一个光量子的辐射能时，如果所吸收的能量等于或大于键的离解能，则发生键的断裂，产生原子或自由基。

对于大多数有机物分子，化学键断裂所需的能量在 150~600kJ/mol 之间，这些能量可以分别从波长为 200~800nm 之间的光辐射获得，相当于电磁波的可见和紫外光区。Ichihashi 等对乙烯的光解反应进行了研究⁽¹²⁾。实验利用只包含波长在 280nm 以上紫外时，以及包含 280nm 以下波长的紫外分别对乙烯进行处理，所得产物基本相同，均为 CO₂、乙醛等，但产物的比率有较大差别。

2) 分子内重排

在某些情况下，化合物在吸收光量子后能够引起分子内重排。

3) 光异构化

在气相中，某些有机化合物吸收光能后，发生异构化反应，反应生成物为反应物的同分异构体。

4) 光二聚合

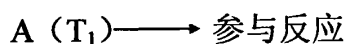
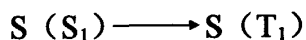
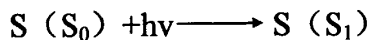
某些有机化合物在光的作用下，能够发生聚合反应，生成二聚体。

5) 氢的提取

羰基化合物吸收光能发生 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁所形成的激发态，容易发生分子间氢的提取反应。

6) 光敏化反应

在光化学反应中，有些化合物能够吸收光能，但自身并不参与反应，而把能量转移给另一化合物，使之成为激发态参与反应，这样的反应称为光敏化反应，吸光的物质称为光敏剂 (S)，接受能量的化合物称为受体 (A)。光敏化反应可表示如下：



6.2 紫外光对苯系物降解的途径

光化学反应广泛应用于污染气体的治理⁽¹²¹⁻¹³⁵⁾，可直接光化学降解处理的有机物包括烯烃、醛、酮、芳香烃等。

芳香族化合物接受来自光子的能量后，由于光子传递的能量的不同，会发生不同的光化学反应。以苯为例，苯的电子光谱在 230~270nm 范围，能量约为 448kJ/mol，相当于 $S_0 \rightarrow S_1$ 跃迁。在这个区域中，能量远远超过了苯的“共振能” 151kJ/mol，因此，形成的产物很可能不是芳香性的。从苯的光解中离析得到并加以鉴定的第一个产物是富烯（fulvene）。随后，另一个产物盆烯（benzvalene）也鉴定得到，它的产率很低（1%）。如果在 166~200nm 下照射苯，则得富烯、盆烯和另一个新产物杜瓦苯。三种产物的结构如图 6.1 所示。

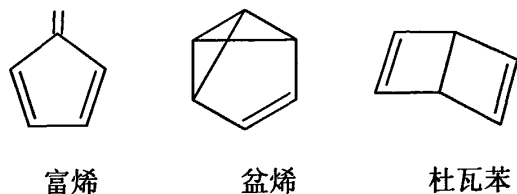


图 6.1 富烯、盆烯和杜瓦苯的结构示意

当激发波长改变则产物组分不同，实验结果表明苯在其激发态类似一个共轭双自由基（图 6.2）。

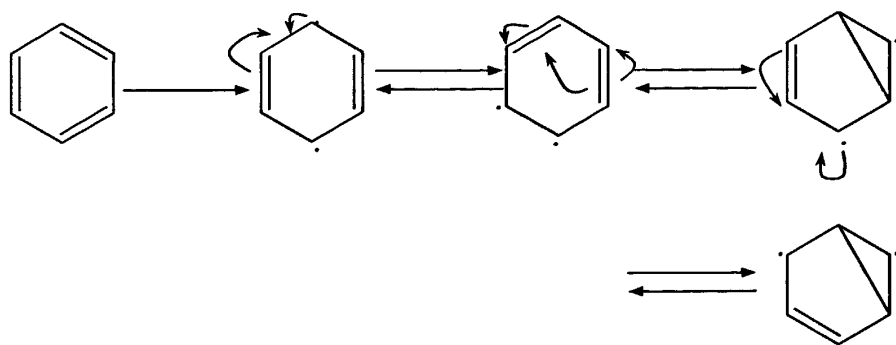


图 6.2 苯的激发态

在 $\lambda < 205\text{nm}$ 激发时, 产生苯的 S_2 态, 后者落入 S_1 态振动能级, 并从这个振动激发单线态产生[3.1.0]双环己烯双自由基 4。另外, 在 254nm 光照射下, 直接产生 S_1 态, 后者也生成双自由基 4。体系之间也能发生从 S_1 态到 T_1 态的系间窜越, 并且从此激发态(T_1)也能形成 1,4-双自由基 5 和双环[2.2.0]己烯双自由基 6(图 6.3)。

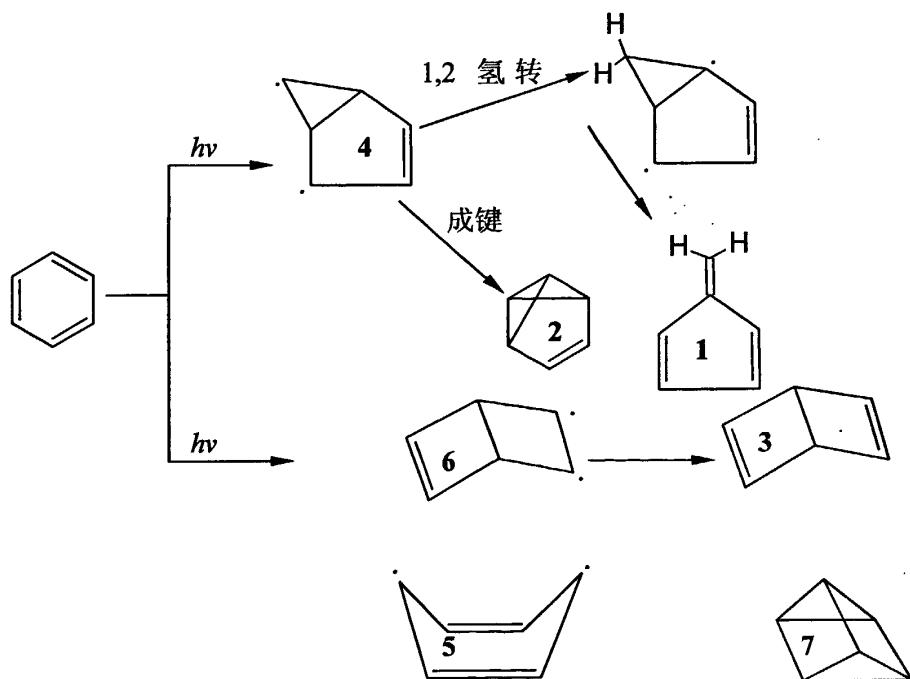


图 6.3 富烯、盆烯和杜瓦苯等的生成途径

用这些中间体可以说明苯的各种反应。人们认为富烯是由双自由基 4 经过 1, 2-氢转换和键断裂而形成的, 盆烯 2 也可以由 4 形成。因此, 富烯和盆烯是通过单线态形成的, 而杜瓦苯是通过双自由基 5 和 6 成键形成的。另一种产物棱柱烷 (prismane) 7 也可能形成, 但没有离析出来。

苯的单线态衍生的双自由基 4 可被适当的试剂 (如烯烃) 所捕获 (图 6.4), 该反应是立体专一性的。

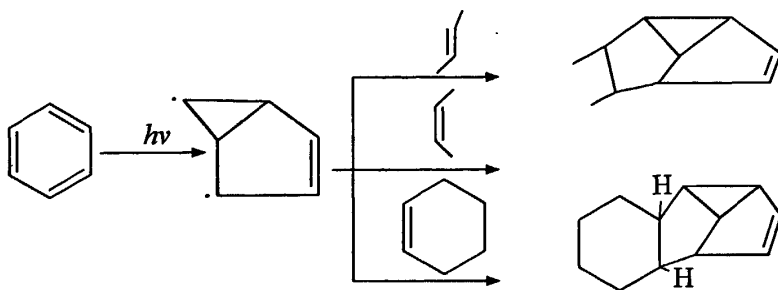


图 6.4 双自由基为烯烃捕获

苯的光解产物盆烯 2 分子中的双环丁烷部分是高度活泼的, 盆烯与痕量酸和溶剂甲醇生成两个甲氧基取代双环[3.1.0]己烯 (图 6.5)。

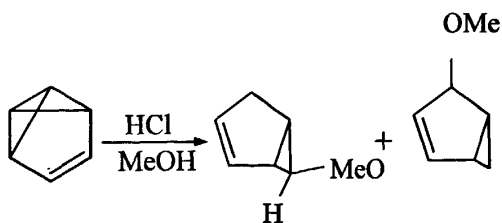


图 6.5 盆烯与痕量酸和溶剂甲醇反应

苯的光化学的早期研究大多集中在缺电子烯烃对苯的加成上。在这类反应中, 苯 (电子给体) 和顺丁烯二酸酐 (电子受体) 之间形成一个弱的复合物, 随之形成加成物 12, 在形式上这是由顺丁烯二酸酐与苯的 1,

1, 3, 5-三叔丁基苯在异己烷中光解 ($\lambda=254\text{nm}$) 只形成异构取代盆烯 16。后者很不稳定, 发生一系列光化学反应, 这样, 取代盆烯中间体发生了苯环内 1, 2-转移 (图 6.8)。杜瓦苯也是上述反应的产物, 通过杜瓦苯也能说明 1, 2-和 1, 3-烷基转移 (图 6.9)。

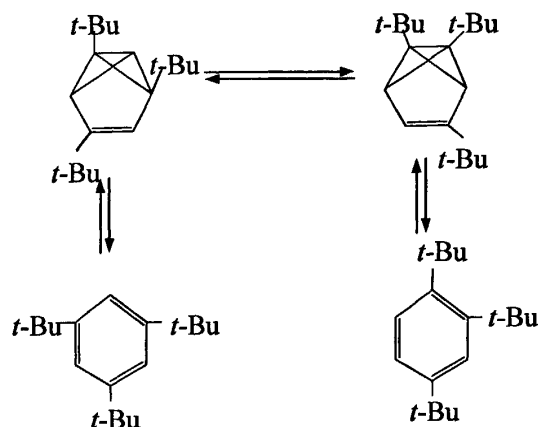


图 6.8 1, 3, 5-三叔丁基苯在异己烷中光解

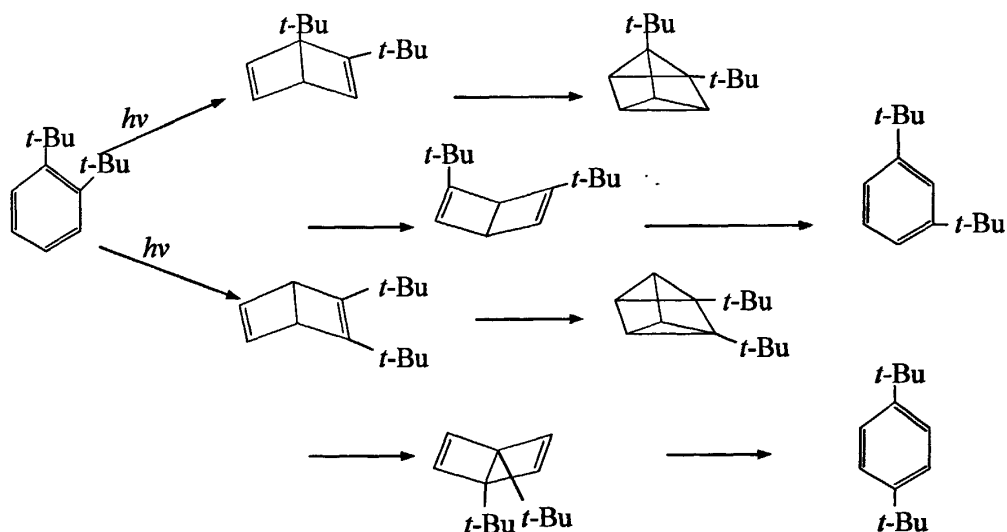


图 6.9 产物为杜瓦苯的情况

苯的紫外-可见光吸收光谱有三个特征峰, 分别位于 184nm、208nm 和 254nm

附近，因溶剂不同而略有差异。紫外吸收是电子吸收能量进而跃迁至高能轨道的结果，说明在该波段苯分子的电子发生了一些特定的跃迁。

“三苯”废气光化学降解，可以彻底转化为 CO_2 等无机物。但由于照射波长、环境条件等影响，“三苯”往往并不能全部转化为 CO_2 。芳香烃光化学降解产物既可能包含了苯环破裂的产物（醛、酮、酸酐和环氧化合物等），也可能包含苯环保留的化合物（硝基和羟基苯等），但反应的路径并未完全明了⁽²⁰⁾。Klotz 等曾经提出了芳香烃氧化物为中间产物，粘醛（muconaldehydes）为开环产物的芳香烃光化学降解路径⁽⁴⁾，苯环也可以直接接受来自光子的能量开裂。Wang 等利用 FTIR 及 GC/MS 对苯的光解产物进行了分析，在此基础上提出了羟基自由基起主要作用的苯降解路径（图 6.10）。芳香族化合物的降解可能伴随多种中间产物的生成，部分中间产物具有更大的毒性或更难以降解。

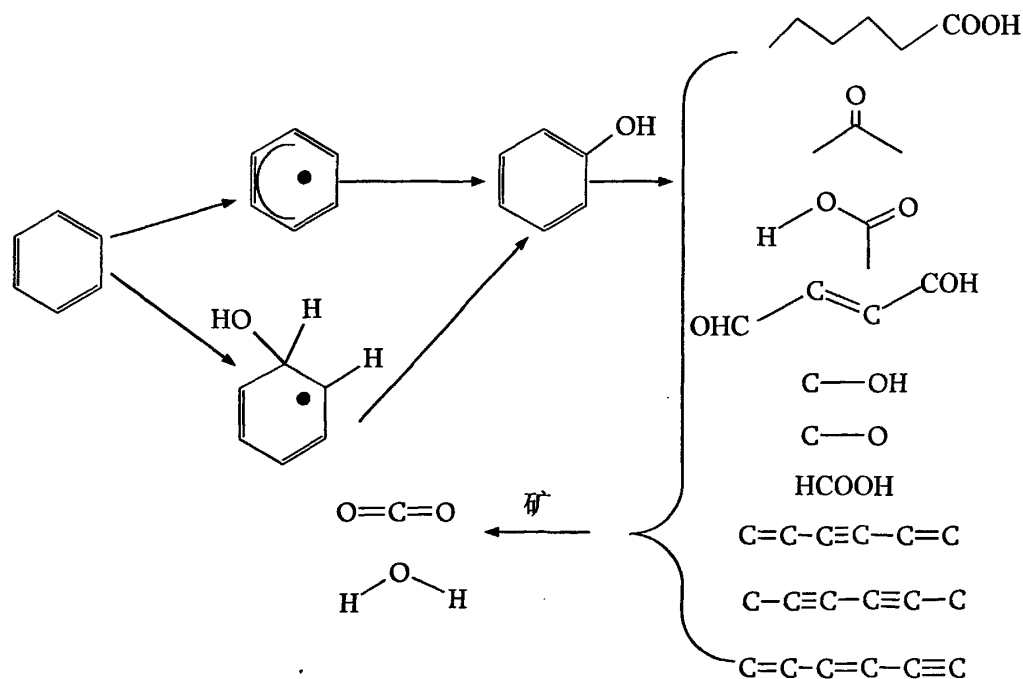
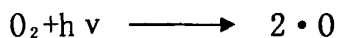
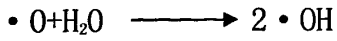
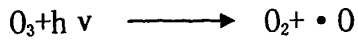
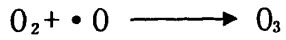
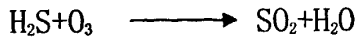


图 6.10 气相苯光化学氧化路径及产物

6.3 紫外光对恶臭物质降解的途径

硫化氢的光化学反应如下:





硫化氢反应产生二氧化硫，从而使恶臭味消失。二氧化硫还可以在环境中继续进行氧化反应，直至生成 SO_4^{2-} 。

甲硫醇的光化学反应和硫化氢的类似，同样是因为 HS^- 结构型式的破坏而失去臭味。

第七章 中试试验

中试试验选择在建材厂、污水处理厂等处进行。在高碑店污水处理厂，对 11、12 号污泥浓缩池所产生的恶臭气体进行了处理，试验结果如下。

7.1 试验条件

高碑店污水处理厂是北京市城市总体规划拟建的 15 座城市污水厂中规模最大、位置最重要的，具有巨大社会效益和环境效益的重点环保项目，也是目前全国最大的污水处理厂。厂总占地 1120 亩，现有在岗职工 363 人。承担着北京市中心区及东郊地区总计 9661 公顷流域范围内的污水收集与治理任务，服务人口 240 万，日处理污水能力 100 万立方米，其中工业废水占 49%，生活污水占 51%，总处理量相当于全市污水总量的 40%。

高碑店污水处理厂整体工程分两期建设。一期工程日处理污水 50 万立方米，总投资 5.24 亿元人民币，于 1990 年开工，1993 年底建成通水。二期工程日处理污水 50 万立方米，总投资 11.24 亿元人民币，工程于 1995 年开工，1999 年竣工通水运行。高碑店污水处理厂污水处理工艺采用传统活性污泥法，一级处理包括格栅、泵房、曝气沉砂池和矩形平流沉淀池；二级处理采用空气曝气活性污泥法。污泥处理采用中温两级消化工艺，经脱水后的泥饼外运作为农业和绿化的肥源。消化池污泥产生的沼气，已自行发电并网解决厂内 20% 用电量。

高碑店污水处理厂在带来巨大的社会效益的同时，其恶臭污染问

题也对厂区内的职工和附近的居民造成了一定程度的困扰。2006 年开始,采用光化学处理设备对高碑店污水处理厂恶臭主要来源地——污泥浓缩池的恶臭进行了处理。

7.1.1 光化学设备

试验设备(如图 7.1、图 7.2 所示)参数如下:

设备体积(长×宽×高): 2100×1220×1490mm,

设备有效容积: 3.8m³,

设备质量: 2.05kg,

紫外灯功率: 1200W,

风机流量: 6000 m³/hour,

风机功率: 550W,

电控柜(长×宽×高): 600×400×1600mm,

电控柜耗电: 120W,

系统最大功率: 1870W,

日均耗水量: 1m³。

7.1.2 处理过程

待处理恶臭气体经收集后由进气通道进入光化学反应区,在运行时光化学反应区内存在臭氧气体。光化学反应区内设置喷水器对反应区进行温控及湿度调节,喷淋水可以经收集系统进入污水处理系统。经光化学系统处理后的恶臭气体进入溶剂吸收装置。溶剂型吸收装置设有溶剂循环系统,底部设置溶剂槽。溶剂吸收区可以确保恶臭气体得到彻底的净化,不至于产生二次污染。



图 7.1 光化学除臭设备近景



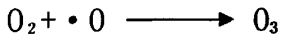
图 7.2 光化学除臭设备远景

7.2 结果与讨论

试验过程对光化学有害气体处理设备对恶臭气体中不同组份的去除进行了分析。

7.2.1 硫化氢

经设备处理后, 出气硫化氢的浓度已经符合国家排放标准的要求 (图 7.3)。硫化氢的平均去除率可以达到 95%以上 (图 7.4)。硫化氢的光化学反应如下:



硫化氢反应产生二氧化硫, 从而使恶臭味消失。二氧化硫还可以在环境中继续进行氧化反应, 直至生成 SO_4^{2-} 。

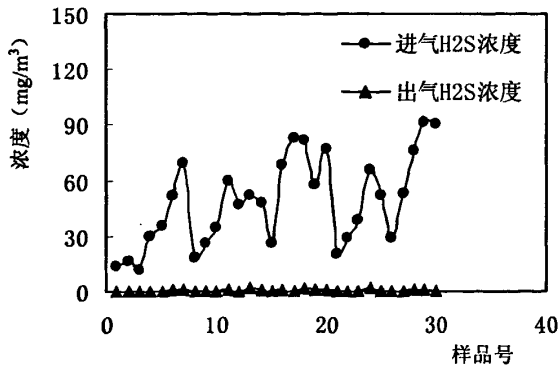


图 7.3 运行过程硫化氢去除效果

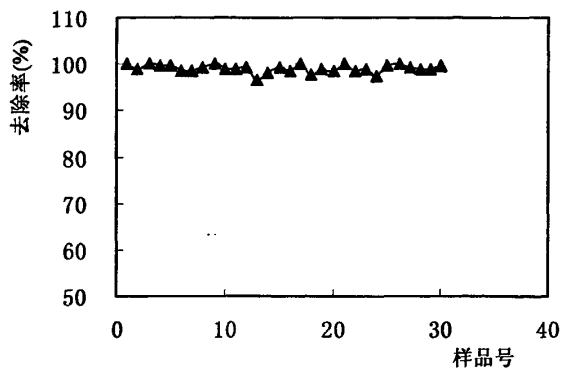


图 7.4 运行过程硫化氢去除率

7.2.2 氨

氨在试验设备中的去除，受喷淋的影响相对较大。氨的去除效果和去除率见图 7.5～图 7.6。氨同样可以在光化学有害气体处理设备中得到较好的去除，平均去除率可以达到 95%以上。

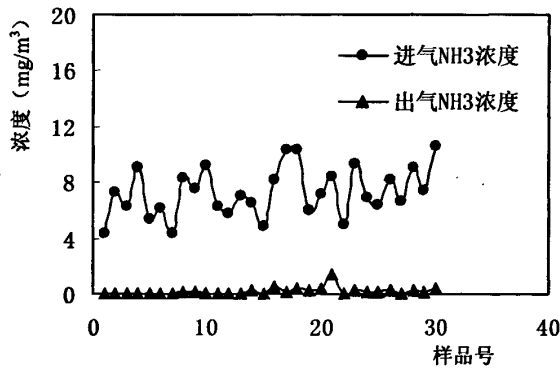


图 7.5 运行过程氨去除效果

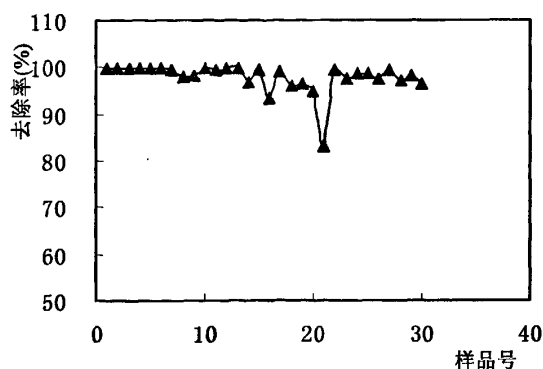


图 7.6 运行过程氨去除率

7.2.3 甲硫醇

试验过程中检测到的甲硫醇的浓度比较低。甲硫醇的光化学反应和硫化氢的类似，同样是因为 HS^- 结构型式的破坏而失去臭味。甲硫醇在试验设备中得到了比硫化氢更好的去除效果（图 7.7、图 7.8），平均去除率可以达到 99% 以上。

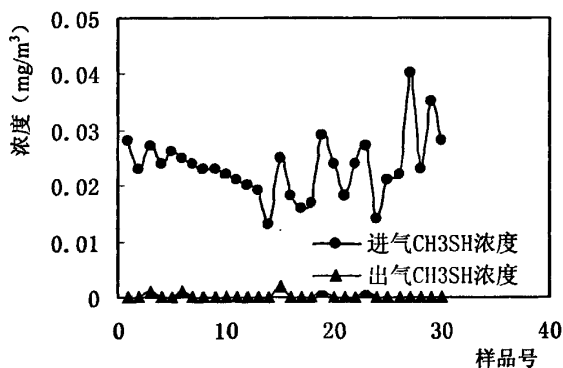


图 7.7 运行过程甲硫醇去除效果

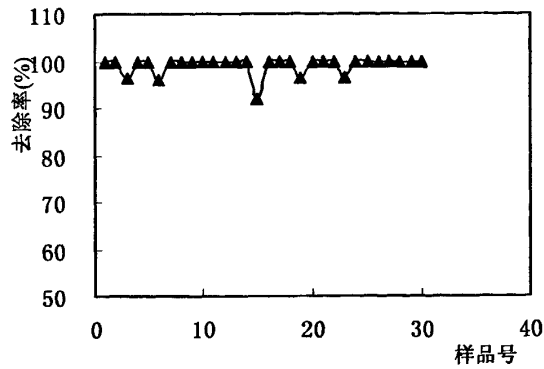


图 7.8 运行过程甲硫醇去除率

试验采用光化学技术对高碑店污水处理厂污泥浓缩池所产生的恶臭气体进行高效率降解治理, 试验表明, 恶臭气体可以在该光化学除臭系统得到很好的治理效果。该系统可以有效的对废气中的硫化氢、氨、甲硫醇等各种有害物质进行处理, 大大降低恶臭浓度, 绝大部分出口取样中的恶臭气体浓度均低于检测仪器的灵敏度, 使排放的气体完全达到国家规定的排放标准。排放的气体无恶臭气味, 且无其他毒害物质产生。该系统可以使恶臭气体排放所在地的工作场地和周边环境得到很大程度的改善。

第八章 结论和建议

8.1 结论

(1) 试验对一种新型的有害气体及恶臭的净化处理技术——光化学技术进行了较为系统的研究。

(2) 试验对“三苯”、硫化氢、氨、甲硫醇等气体的光化学降解进行了系统详细的研究。试验结果显示,光化学系统可以对上述有害气体及恶臭进行很好的处理,使排放的废气达到国家规定的排放标准。

(3) 试验对影响光化学治理有害气体及恶臭的各种因素,如光源、光强、进气流量、进气浓度、 O_2 、温度、喷淋、过滤吸收层、臭氧量等进行了详细的分析。

(4) 试验对光化学降解有害气体及恶臭的机理,及光化学系统的机理进行了分析。

(5) 试验采用光化学技术对建材厂、污水处理厂、生物柴油公司等有害气体及恶臭污染进行治理,试验表明,有害气体及恶臭的污染问题可以被该光化学系统很好的解决。

(6) 光化学降解对有害气体及恶臭进行处理的技术,可以经济有效的解决目前国内众多产生恶臭气体的企业所面对的污染问题,研制出具有自主知识产权的高新技术设备。采用该技术对气体进行治理,不仅一次性投资较低,而且运营管理简单、费用低,成效显著。

8.2 建议

(1) 对光化学技术降解其他有害气体、恶臭气体进行研究,对光化学技术降解多组分混合气体进行研究;

(2) 对光化学技术降解多组分混合气体的机理进行研究,探讨气—液间的传质机理;

(3) 对光化学技术的规模应用进行研究,探讨实际环境下,各组分流量的变化对运行的影响;

(4) 对光化学技术的经济性能进行详细的评估。

参考文献

1. Ferri,D., Astorga,C., Tedeschi,R., et al., Photo-oxidation of Benzene, Toluene and Benzaldehyde: Identification and Quantification of Reaction Products in the Gas-phase and in Particles, 8th European Symposium on the Physico-Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants 17-20 September 2001,Torino.
2. 欧海峰, 林金画, 活性炭纤维吸附—催化燃烧装置处理有机废气, 环境污染与防治, 2002,24 (2) ,85-86
3. Daifullah,A.H.A., Mohamed,M.M., Degradation of benzene, toluene ethylbenzene and p-xylene (BTEx) in aqueous solutions using UV/H₂O₂ system, Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2004, 79(5), 468-474(7).
4. Hamilton,J.F., Lewis,A.C., Bloss,C., et al., Measurements of photo- oxidation products from the reaction of a series of alkyl-benzenes with hydroxyl radicals during EXACT using comprehensive gas chromatography, Atmos. Chem. Phys. Discuss., 2003(3), 4359-4391
5. 邓南圣, 吴峰. 环境光化学. 北京: 化学工业出版社, 2003
6. Hoggard,P.E., Vogler,A., The photooxidation of tetrachloroplatinate (II) in chloroform, Inorganica Chimica Acta, 2003,348, 229-232
7. Popa,L., Giurginca,M., Zaharescu,T., Thermooxidation and photooxidation of some resins used in melting adhesive composites, Materials chemistry and physics, 2004,86,11-15
8. Hu,X., Luo,Z., Wavelength sensitivity of photooxidation of styrene-butadiene-styrene copolymer, Polymer degradation and stability, 1995,48,99-102
9. Martra,G., Coluccia,S., Marchese,L., et al., The role of H₂O in the photocatalytic oxidation of toluene in vapour phase on anatase TiO₂ catalyst: a FTIR study, Catalysis today, 1999, 53, 695-702
10. Moza,P.N., Hustert,K., Kettrup,A., Photooxidation of naphthalene and phenanthrene in hexane as an oil film on water, Chemosphere,1999,39(4),569-574
11. Prakash,H., Natarajan,P., Photooxidation of nickel (II) macrocyclic complexes by mono- and biphotonic processes from the charge-transfer to solvent excited states in aqueous solutions, Chemical physics letters, 2000,329,357-362

12. Ichihashi,Y., Matsumura,Y., Partial photooxidation of ethylene with water as oxidant over copper oxide supported on silica, *Journal of catalysis*, 2001,202,427-429
13. Chen,J., Eberlein,L., Langford,C.H., Pathways of phenol and benzene photooxidation using TiO₂ supported on a zeolite, *Journal of photochemistry and photobiology A: chemistry*, 2002,148,183-189
14. Spangenberg,D., Möller,U., Kleinermanns,K., Photooxidation of exhaust pollutants IV. Photocatalytic and thermal decomposition of trichloroacetic acid: degradation efficiencies and products, *Chemosphere*,1996,33(1),43-49
15. Banchereau,E., Lacombe,S., Ollivier,J., Unsensitized photooxidation of sulfur compounds with molecular oxygen in solution, *Tetrahedron letters*, 1997,53(6), 2087-2102
16. Gardette,J., Mailhot,B., Lemaire,J., Photooxidation mechanisms of styrenic polymers, *Polymer degradation and stability*, 1995,48, 457-470
17. Tada,K., Onoda,M., Photooxidation mechanism of polymer light- emitting device and its application to optically patternable device, *Synthetic metals*, 2001,121,1653-1654
18. Sinturel,C., Lemaire,J., Gardette,J-L., Photooxidation of fire retarded polypropylene II . Photooxidation mechanism, *European polymer journal*, 1999,35,1783-1790
19. Karl,L., Erik,R., Sharleen,J., et al., Direct UV and UV oxidation process for treatment of taste and odor causing compounds in water, *Water Quality Technology Conference, USA* , 2002,511-520
20. Biey,E.M., Verstraete, W., The use of a UV lamp for control of odor decomposition of kitchen and vegetable waste, *Environmental Technology*,1999,20(3),331-335
21. Freeman,D., Yoshino,E.K., Parkinson,W.H., et al., Formation of ozone by irradiation of oxygen at 248 nanometers, *Science*, 1990,250,1432-1434
22. Wang,J.H., Ray,M.B., Application of ultraviolet photooxidation to remove organic pollutants in the gas phase, *Separation and purification technology*, 2000,19,11-20
23. Wang,W.,Ku,Y., Photocatalytic degradation of gaseous benzene in air streams by using an optical fiber photoreactor, *Journal of photochemistry and photobiology*

- A: Chemistry, 2003,159,47-59
24. Loren, G.G, Tracy, A.B. Biofiltration for abatement of VOC and HAP emissions. *Pollution Control*, 2002,20:12-18
 25. Delhoménie, M.C., Bibeau, L., Heitz, M. A study of the impact of particle size and adsorption phenomena in a compost-based biological filter. *Chemical Engineering Science*, 2002,57:4999-5010
 26. Folsom, B. R., Schieche, D. R., Digrazia, P. M., Werner, J. and Palmer, S., Microbial Desulfurization of Alkylated Dibenzothiophenes from a Hydrodesulfurized Middle Distillate by *Rhodococcus erythropolis* I-19, *Applied and Environmental Microbiology*, 1999,65(11):4967-4972
 27. van Groenestijn, J.W., Hesselink, P.G.M. Biotechniques for air pollution control. *Biodegradation*, 1993, 3(4): 283-301
 28. Juteau P., R. Larocque, D. Rho, A. LeDuy, Analysis of the relative abundance of different types of bacteria capable of toluene degradation in a compost biofilter, *Appl Microbiol Biotechnol*, 1999, 52: 863-868
 29. 方向平, 罗永华, 邓穗儿等. 生物滤池处理生活垃圾恶臭. *城市环境与城市生态*, 2003,16(1):34-36
 30. Lomans, B., Leijdekkers, P., Wesselink, J., Bakkes, P., POL, A., Van Der Drift, C., and Den Camp, H.J.M.O. Obligate Sulfide-Dependent Degradation of Methoxylated Aromatic Compounds and Formation of Methanethiol and Dimethyl Sulfide by a Freshwater Sediment Isolate, *Parasporobacterium paucivorans* gen. nov., sp. nov. *Applied and Environmental Microbiology*, 2001, 67(9): 4017-4023
 31. Deshusses, M.A. Biodegradation of mixtures of ketone vapours in biofilters for the treatment of waste air. PhD Thesis, Swiss federal institute of technology Zurich, Switzerland, 1994.
 32. Swanson, W.J. and Loehr, R.C. Biofiltration: fundamentals, design and operations principles, and applications. *J. Environ. Eng.* 1997,123(6): 538-546
 33. Center for waste reduction technologies of the American institute of chemical engineers. *Biofiltration*. New York, USA. 1999.
 34. Fouhy, K. Cleaning Waste Gas Naturally. *Chem. Eng.*, 1992, 41-46
 35. Sheridan, B.A., Curran, T.P., Dodd, V.A. Assessment of the influence of media particle size on the biofiltration of odorous exhaust ventilation air from a piggery

- facility. *Bioresource Technology*, 2002,84(2):129-143
36. Cox, H.H.J., Moerman, R.E., Vanbaalen S. et al. Performance of a styrene-degrading biofilter containing the yeast *exophiala-jeanselmei*. *Biotechnology and Bioengineering*, 1997,53(3): 259-266
37. Lau, A.K., Bruce, M.P., Chase, R.J., Evaluating the performance of biofilters for composting odor control. *Journal of Environmental Science and Health: Part A-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, 1996, 31(9): 2247-2273
38. Ferroud,C., Cocquet,G, Guy,A., Photooxidations of 1,1-Dialkyl-2- arylhydrazines by single electron transfer, *Tetrahedrom letters*, 1999,40,5005-5008
39. Clennan,E.L., Sram,J.P., Photooxidation in zeolites. Part 2: a new mechanistic model for reaction selectivity in singlet oxygen ene reactions in zeolitic media, *Tetrahedrom letters*, 1999,40,5275-5278
40. McNevin, D., Barford, J., Biofiltration as an odour abatement strategy. *Biochemical Engineering Journa*, 2000, 1(5): 231-242
41. Fortin, N.Y. Deshusses, M.A. Treatment of methyl tert-butyl ether vapors in biotrickling filters. 2. Analysis of the rate-limiting step and behavior under transient conditions. *Environmental Science & Technology*, 1999, 33 (17): 2987-2991
42. Elias,A., Barona, A., Arreguy, A., Rios, J., Aranguiz, I., Peñas, J.,Evaluation of a packing material for the biodegradation of H₂S and product analysis, *Process Biochemistry*, 2002, 37, 813-820
43. Lekang,O.I., Kleppe,H.,Efficiency of nitrification in trickling filters using different filter media, *Aquacultural Engineering* 2000, 21, 181-199
44. Namkoong,W., Joon-Seok Park, Jean S. VanderGheynst, Biofiltration of gasoline vapor by compost media, *Environmental Pollution*, 121 (2003) 181-187
45. Nayak,R., Saeed A. Khan, Robert H. Watson, Carl E. Cerniglia, Influence of growth media on vancomycin resistance of *Enterococcus* isolates and correlation with resistance gene determinants, *FEMS Microbiology Letters* 214 (2002) 159-163
46. Ridha, M. T., Cruz,E.M.,Effect of biofilter media on water quality and biological performance of the Nile tilapia *Oreochromis niloticus* L. reared in a simple recirculating system, *Aquacultural Engineering* , 24 (2001) 157-166

47. Sheridan,B.A., Curran,T.P., Dodd,V.A., Assessment of the influence of media particle size on the biofiltration of odorous exhaust ventilation air from a piggery facility. *Bioresource Technology*, 2002,84(2):129-143
48. Kazuhiro Shinabe, Satoshi Oketani, Takashi Ochi,Sunthorn Kanchanatawee,Masatoshi Matsumura, Characteristics of hydrogen sulfide removal in a carrier-packed biological deodorization system. *Biochemical Engineering Journal*, 2000,3(5): 209-217
49. Kim,N.J.,Sugano,Y., Hirai,M., and Shoda,M., Removal of a high load of ammonia gas by a marine bacterium, *Vibrio alginolyticus*, *Journal of bioscience and bioengineering*,2000,90(4): 410-415
50. Koziel,Jacek A.,Corsi,Richard L. and Lawler, Desmond F.,Gas-liquid mass transfer along small sewer reaches. *Journal of Environmental Engineering*, 2001,127(5): 430-437
51. Kim,N.J., Hirai,M., Shoda,M., Comparison of organic and inorganic packing materials in the removal of ammonia gas in biofilters, *Journal of Hazardous Materials*, 2000, B72: 77 - 90
52. 2000, 21 (1): 45-48
53. Lim, J.S, Park, S.J, Koo, J.K, Park, H., Evaluation of porous ceramic as microbial carrier of biofilter to remove toluene vapor. *Environmental Technology* 2001,22:47-56
54. Moe, W. M.,Irvine, R. L., Polyurethane foam based biofilter media for toluene removal. *Water Science and Technology*, 2001, 43(11):35-42
55. Moe,W.M., Irvine, Robert L., Polyurethane foam medium for biofiltration. I:characterization. *Journal of Environmental Engineering*, 2000,126(9): 815-825
56. van Groenestijn, J. W., van Heiningen, W. N. M., Kraakman, N. J. R. Biofilters based on the action of fungi. *Wat Sci Tech*, 2001,44(9): 227-232
57. Bohn, H.L., Biofilter media, in *Proceedings of the 89th Annual Meeting and Exhibition of the Air and Waste Management Association*,Air and Waste Management Association, Pittsburgh, PA, 1996.
58. Woertz, J. R., Kinney, K. A., Szaniszló, P. J. A fungal vapor-phase bioreactor for the removal of nitric oxide from waste gas streams, *J Air Waste Manage Assoc*, 2001,51(6): 895-902
59. Chitwood, D.E., Devinny, J.S. Evaluation of a two-stage biofilter for treatment of

- POTW waste air, Environmental Progress, 1999,18(3): 212-221
60. Ruokojärvi, A., Ruuskanen, J., Martikainen, P. J. Oxidation of gas mixtures containing dimethyl sulfide, hydrogen sulfide, and methanethiol using a two-stage biotrickling filter. J Air Waste Manage Assoc, 2001, 51(1): 11-16
 61. Lee, D. H., Lau, A. K., Pinder, K. L., Development and Performance of an Alternative Biofilter System. Journal of the Air & Waste Management Association 2001, 51(1):78-85
 62. Brauer, H. Biological purification of waste gases. International Chem. Engr. 1986, 26:387-395
 63. Allen, E.R., Yang, Y. Biofiltration control of hydrogen sulfide emissions. Presentation at the 84th Annual Meeting of the Air & Waste Management Association, 1991, June, 16-21
 64. Bohn, H.L., Prokop, W.H. Soil bed system for control of rendering plant odors. Journal of the air pollution control assoc. 1985, 35:1332-1338
 65. Shinabe, K., Oketani, S., Ochi T., et al. Characteristics of hydrogen sulfide removal in a carrier-packed biological deodorization system. Biochemical Engineering Journal, 2000, 3(5): 209-217
 66. Smith, N.A., Kelly, D.P. Mechanism of oxidation of dimethyl disulphide by *Thiobacillus thioeparus* Strain E6, Journal of General Microbiology, 1988, 134:3031-3039
 67. Smith, N.A., Kelly, D.P. Oxidation of carbon disulphide as the sole source of energy for the autotrophic growth of *Thiobacillus thioeparus* Strain TK-m, Journal of General Microbiology, 1988, 134:3041-3048
 68. Smith, N.A., Kelly, D.P. Isolation and physiological characterization of autotrophic sulphur bacteria oxidizing dimethyl disulphide as sole source of energy, Journal of General Microbiology, 1988, 134:1407-1417
 69. Tarja Hartikainen, Juhani Ruuskanen and Martikainen, P.J. Carbon disulfide and hydrogen sulfide removal with a peat biofilter. Journal of the Air & Waste Management Association, 2001, 51 (3) 387-392
 70. Webster, T.S., Cox, H.H.J., Deshusses, M.A. Resolving operational and performance problems encountered in the use of a pilot/full-scale biotrickling fiber reactor. Environmental Progress, 1999, 18(3):162-172
 71. Cho, K., Hirai, M., and Shoda, M. Degradation characteristics of hydrogen

- sulfide methanethiol, dimethyl sulfide and dimethyl disulfide by *Thiobacillus thioautotrophicus* DW44 isolated from peat biofilter, *Journal of bioscience and bioengineering*, 1991,71(6):384-389
72. Cho, K., Hirai,M., and Shoda,M., Removal of dimethyl disulfide by the peat seeded with night soil sludge, *Journal of bioscience and bioengineering*, 1991,71(4): 289-291
73. Cho,K., Hirai,M., and Shoda,M., Enhanced removability of odorous sulfur-containing gases by mixed cultures of purified bacteria from peat biofilters, *Journal of bioscience and bioengineering*, 1992,73(3):219-224
74. Cho,K., Rye,H.W., and Lee,N.Y., Biological deodorization of hydrogen sulfide using porous lava as a carrier of *Thiobacillus thiooxidans*, *Journal of bioscience and bioengineering*, 2000, 90(1):25-31
75. Cho,K., Zhang, L., Hirai, M., and Shoda, M., Removal characteristics of hydrogen sulphide and methanethiol by *thiobacillus* sp. Isolated from peat in biological deodorization. *Journal of fermentation and bioengineering*.1991,71(1):44-49
76. Williams, Todd O., and Frederick C. Miller. Odor control using biofilters, Part I. *Biocycle*, 1992,33(10): 72,74-77
77. Williams, Todd O., and Frederick C. Miller, Biofilters and Facility Operations, Part II. *Biocycle*, 1992,33(11):75-79
78. Blake,C., Cook,L.L., Apel,W.A., Gostonski,P.A., Biofiltration controls odors from asphalt processing plant, *Oil & gas journal*, 1996,26(7):69-73
79. Sheridan,B.A., Curran,T.P., Dodd,V.A., Assessment of the influence of media particle size on the biofiltration of odorous exhaust ventilation air from a piggery facility. *Bioresource Technology*, 2002,84(2):129-143
80. Sheridan, B., T. Curran, V. Dodd and J. Colligan, Biofiltration of Odour and Ammonia from a Pig Unit-a pilot-scale Study, *Biosystems Engineering*, 2002,82(4):441-453
81. Ottengraf, S.P.P., and A.H.C. Van Den Oever. Kinetics of organic compound removal from waste gases with a biological filter. *Biotechnology and Bioengineering*, 25(12):3089-3102. 1983.
82. Abumaizar, R.J., Smith, E.H., and Kocher, W., Analytical model of dual-media biofilter for removal of organic air pollutants. *Journal of Environmental Engineering*, 1997,123(6): 606-614

83. Essila,Neil J.,Semmens,Michael J., Voller,Vaughan R., Modeling biofilms on gas-permeable supports: concentration and activity profiles, *Journal of Environmental Engineering*, 2000, 126(3): 250-257
84. Hudon,G, Guy,C.,Hermia,J., Modelling intensity interaction in odor mixtures. *Advances in Environmental Research*, 2000,3(4): 412-423
85. Hwang-S-J, Tang-H-M, Wang-W-C.,Modeling of acetone biofiltration process. *Environmental Progress*, 1997,16(3): 187-192
86. Mirpuri, R., Sharp, W., Villaverde, S., Jones,W., Lewandowski, Z., and Cunningham, A., Predictive model for toluene degradation and microbial phenotypic profiles in flat plate vapor phase bioreactor. *Journal of Environmental Engineering*, 1997,123(6): 586-592
87. Morales,M., Hernandez,S., Cornabe,T., Revah,S., and Auria,R., Effect of drying on biofilter performance: modeling and experimental approach, *Environ. Sci. Technol.*, 2003,37(5): 985- 992
88. Nguyen, H.D., Sato,C., Wu, J., and Douglass, R.W., Modeling biofiltration of gas streams containing TEX components. *Journal of Environmental Engineering*, 1997,123(6): 615-621
89. Okkerse-W-J-H, Ottengraf-S-P-P, Osinga-Kuipers-B, Okkerse-M. Biomass accumulation and clogging in biotrickling filters for waste gas treatment. Evaluation of a dynamic model using dichloromethane as a model pollutant. *Biotechnology and Bioengineering*, 1999, 63(4): 418-430
90. Strauss,Johanness M.,Plessis,du Chris A.,Riedel,Karl-Heinz, Empirical model for biofiltration of toluene. *Journal of Environmental Engineering*, 2000,126(7): 644-648
91. Alonso,C., Zhu,X., Suidan,M.T., Kim,B.R., and Kim,B.J., Mathematical model for the biodegradation of VOCs in trickle bed biofilters, *Water science and technology*, 1999, 39(7): 139-146
92. Benjamin C. E. Schwarz, Joseph S. Devinny, Theodore T. Tsotsis, A biofilter network model importance of the pore structure and other large-scale heterogeneities, *Chemical Engineering Science* 2001,56, 475-483
93. Bouchez M., Blanchet,D., Vandecasteele, J.P., The microbiological fate of polycyclic aromatic hydrocarbons: carbon and oxygen balances for bacterial degradation of model compounds, *Appl Microbiol Biotechnol*, 1996,45:556-561

94. Chitwood,D.E., Deviny,J.S., and Meiburg,E., A computational model for heterogeneous flow through low headloss biofilter media, 2002,21(1):11-19
95. Church,C.D., Tratnyek,P.G., Pankow,J.F., Landmeyer,J.E., Baehr,A.L., Thomas,M.A., and Schirmer,M., Effects of Environmental Conditions on MTBE Degradation in Model Column Aquifers U.S. Geological Survey, Water Resources Investigations Report 99-4018C, 1999, 3: 93-101
96. du Plessis, C A. Johannes M. Strauss, Elijah M. T. Sebapalo and Karl-Heinz J. Riedel, Empirical model for methane oxidation using a composted pine bark biofilter, Fuel, 2003,82(11):1359-1365
97. McNevin,D., Barford,J., Modelling adsorption and biological degradation of nutrients on peat, Biochemical Engineering Journal , 1998,2:217-228
98. Rittmann,B.E., Stilwell, D. and Ohashi,A. The transient-state, multiple-species biofilm model for biofiltration processes, Water Research, 2002,36(9):2342-2356
99. Viotti, P., B. Eramo, M.R. Boni, A. Carucci, M. Leccese, S. Sbaffoni, Development and calibration of a mathematical model for the simulation of the biofiltration process, Advances in Environmental Research, 2002,7:11-33
- 100.Baltzis, B.C., Wojdyla, S.M., and Zarook, S.M., Modeling biofiltration of VOC mixtures under steady-state conditions. Journal of Environmental Engineering, 123(6):1997,599-605
- 101.Baltzis, B.C., Mpanias, C. J., Bhattacharya, S., Modeling the Removal of VOC Mixtures in Biotrickling Filters, Biotechnology and Bioengineering, 2001, 72(4):389-401
- 102.Deshusses, M.A., Hamer,G, and Dunn,I., Behavior of biofilters for waste air biotreatment. 1. Dynamic model development, Environ. Sci. Technol., 1995,29(4): 1048-1058
- 103.Deshusses, M.A., Hamer,G, and Dunn,I., Behavior of biofilters for waste air biotreatment. 2. Experimental evaluation of a dynamic model, Environ. Sci. Technol., 1995,29(4):1059-1068
- 104.Cox,H.H.J., Moerman,R.E., Vanbaalen.S., et al. Performance of a styrene-degrading biofilter containing the yeast *exophiala-jeanselmei*. Biotechnology and Bioengineering, 1997,53(3): 259-266
- 105.van Groenestijn, J.W., Liu, J.X., Removal of alpha-pinene from gases using biofilters containing fungi , Atmospheric Environment, 2002,36(35) 5501-5508
- 106.Deshusses,M. A., Cox, H. H. J., A Cost Benefit Approach to Reactor Sizing and

- Nutrient Supply for Biotrickling Filters for Air Pollution Control. *Environmental Progress* 1999,18(3):188-196
107. Acuña, M.E., Villanueva, C., Cárdenas, B., Christen, P., Revah, S., The effect of nutrient concentration on biofilm formation on peat and gas phase toluene biodegradation under biofiltration conditions, *Process Biochemistry*, 2002, 38(1): 7-13
108. Gibbons, M.J., Loehr, R.C., Effect of media nitrogen concentration on biofilter performance, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 1998, 48(3): 473-483
109. Chu, H., Lee, W.T., Chiou, Y.Y. and Tseng, T.K., The kinetics of catalytic incineration of C_2H_5SH and $(CH_3)_2S_2$ over a Pt/Al_2O_3 catalyst. *Environmental Technology*, 2001, 41: 515-522
110. Howard, P.J.A., Analysis of inter-sample distances from BIOLOG plate data in Euclidean and simplex spaces, *Soil biology and biochemistry*, 1999, 31: 1321-1330
111. Buyer, J.S., Roberts, D.P., Millner, P., et al. Analysis of fungal communities by sole carbon source utilization profiles, *Journal of microbiological methods*, 2001, 45: 53-60
112. Mafham, J., Boddy, L., Randerson, P.F., Analysis of microbial community functional diversity using sole-carbon-source utilisation profiles - a critique, *FEMS microbiology ecology*, 2002, 42: 1-14
113. Schneider, C.A., Mo, K., Liss, S.N., Applying phenotypic fingerprinting in the management of wastewater treatment systems, *Wat. Sci. Tech.*, 1998, 37(4-5): 461-464
114. Jorio, H., Bibeau, L., Viel, G., Heitz, M., Effects of gas flow rate and inlet concentration on xylene vapors biofiltration performance, *Chemical Engineering Journal*, 2000, 76: 209 - 221
115. Lekang, O.I., Kleppe, H., Efficiency of nitrification in trickling filters using different filter media, *Aquacultural Engineering* 2000, 21, 181 - 199
116. Namkoong, W., Joon-Seok Park, Jean S. VanderGheynst, Biofiltration of gasoline vapor by compost media, *Environmental Pollution*, 121 (2003) 181-187
117. Brown, J. C., Vernon L. Snoeyink, Lutgarde Raskin, Richard Lin, The sensitivity of fixed-bed biological perchlorate removal to changes in operating conditions and water quality characteristics, *Water Research*, 2003, 37, 206-214
118. Cha, J.M., Cha, W.S., Lee, J.H., Removal of organo-sulphur odour compounds by

- Thiobacillus novellus SRM, sulphur-oxidizing microorganisms. Process Biochemistry, 1999,34(6-7):659-665
- 119.McNevin,D., and Barford,J., Inter-relationship between adsorption and pH in peat biofilters in the context of a cation-exchange mechanism. Water research, 2001,35(3):736-744
- 120.何品晶, 邵立明. 硫化物恶臭气体的生物处理机理与应用, 上海环境科学, 1998, 17 (6): 12-16
- 121.De Bont, J.A.M., Van Dijken, J.P., Harder, W., Dimethyl sulfoxide and dimethyl sulphide as a carbon, sulphur and energy source for growth of Hyphomicrobium S, J. Gen. Microbiol. 1981,127,315-323
- 122.Takashima,T., Nishiki,T., and Konishi,Y., Anaerobic oxidation of dissolved hydrogen sulfide in continuous culture of the phototrophic bacterium Prosthecochloris aestuarii, Journal of bioscience and bioengineering, 2000,89(3):247-251
- 123.Lomans,B.P., Den Camp,H.J.M.O., Pol,A., and Vogels,G.D., Anaerobic versus Aerobic Degradation of Dimethyl Sulfide and Methanethiol in Anoxic Freshwater Sediments, Applied and Environmental Microbiology, 1999, 65(2):438-443
- 124.Lomans,B.P., Maas,R., Luderer,R., Den Camp,H.J.M.O., Pol,A., Van Der Drift,C., and Vogels,G.D., Isolation and Characterization of Methanomethylovorans hollandica gen. nov., sp. nov., Isolated from Freshwater Sediment, a Methylophilic Methanogen Able To Grow on Dimethyl Sulfide and Methanethiol, Applied and Environmental Microbiology, 1999, 65(8): 3641-3650
- 125.Lomans, B. P., Luderer,R., Steenbakkens,P., Pol,A., Van Der Drift,C., Vogels, G.D., and Den Camp, H. J. M. O., Microbial Populations Involved in Cycling of Dimethyl Sulfide and Methanethiol in Freshwater Sediments, Applied and Environmental Microbiology, 2001, 67(3): 1044-1051
- 126.Lomans,B.P., Den Camp,H.J.M.O., Pol,A., Van Der Drift,C., and Vogels,G.D., Role of Methanogens and Other Bacteria in Degradation of Dimethyl Sulfide and Methanethiol in Anoxic Freshwater Sediments, Applied and Environmental Microbiology, 1999, 65(5): 2116-2121
- 127.Zhang, L., Hirai,M., and Shoda, M., Removal characteristics of dimethyl sulfide, methanethiol and hydrogen sulfide by Hyphomicrobium sp. 155 isolated from peat biofilter. Journal of fermentation and bioengineering, 1991,72(5):392-396

- 128.Fuse, H., Osamu Takimura, Katsuji Murakami, Yukiho Yamaoka, and Toshio Omori, Utilization of Dimethyl Sulfide as a Sulfur Source with the Aid of Light by *Marinobacterium* sp. Strain DMS-S1, *Applied and Environmental Microbiology*, 2000,66(12): 5527-5532
- 129.van Hamme,J.D., Wong,E.T., Dettman,H., Gray,M.R., and Pickard,M.A., Dibenzyl sulfide metabolism by white rot fungi, *Applied and Environmental Microbiology*, 2003, 69(2): 1320-1324
- 130.Hirai, M., Kamamoto,M., Yani,M., and Shoda M., Comparison of the biological H_2S removal characteristics among four inorganic packing materials, *Journal of bioscience and bioengineering*, 2001,91(4):396-402
- 131.Hirai, M., Ohtake, M., Shoda, M., Removal kinetics of hydrogen sulfide, methanethio and dimethyl sulfide by peat biofilter. *J. Ferment. Bioeng.* 1990,70(5):334-339
- 132.Zwart,J.D., Sluis,J.M.R. and Kuenen,J.G, Competition for dimethyl sulfide and hydrogen sulfide by methylophaga sulfidovorans and thiobacillus thioparus T5 in continuous cultures. *Appl. Envir. Microbiol.* 1997,63: 3318-3322
- 133.Visscher, P.T. and Taylor B.F., A new mechanism for the aerobic catabolism of dimethyl sulfide. *Appl. Envir. Microbiol.* 1993,59: 3784-3789
- 134.Suylen, G.M.H., Stefess,G.C., Kuenen,J.G, Chemolithotrophic potential of a *Hyphomicrobium* species, capable of growth on methylated sulphur compounds, *Arch. Microbiol.* 1986,146:192-198
- 135.Deshusses, M.A., Transient behavior of biofilters: start-up, carbon balances, and interactions between pollutants. *Journal of Environmental Engineering*, 1997,123(6): 563-568

附录 博士（后）期间的研究成果及发表论文目录

发表文章

1. Zhu Guoying, Liu junxin. Investigation of factors on a fungal biofiltration to treat waste gas with ethyl mercaptan, *Journal of Environmental Scences*, 2004,16(6).
2. 朱国营, 刘俊新. 污水处理厂的生物滤池除臭技术. 中国给水排水, 2003, 19(8).
3. 朱国营, 刘俊新. 处理乙硫醇废气生物滤池中微生物的初步鉴定. 环境科学学报, 2004, 24 (2).
4. 朱国营, 刘俊新, 真菌降解挥发性有机物动力学模型研究, 环境科学学报, 2005, 25 (10).

申请专利

1. 一体式真菌除臭反应器, 专利申请号: 03155723.6, 发明人: 刘俊新, 朱国营.
2. 一种光化学降解有机物气体的方法和装置, 专利申请号: 200510095037.8, 发明人: 陈健, 朱国营
3. 一种光化学降解有机物气体的装置, 专利申请号: 200520046078.3, 发明人: 陈健, 朱国营
4. 一种光化学降解污染性气体的装置, 专利申请号: 200610043605.4, 发明人: 陈健, 朱国营

致谢

2004 年进入新大陆集团博士后工作站至今，转眼就到了工作期满出站的时刻。两年以来的种种场景，想起来就像是昨天刚刚发生的一样。从北京到福州，瞬息间空间的转换曾经令我非常的兴奋。一切都充满了新鲜感，一切都是那么的有趣。

感谢公司的领导，同时也是我博士后工作的导师 - 陈健先生两年以来在专业上对我耐心细致的指导，感谢陈健先生工作上给予我的鼓励。在陈健先生的指导下，我才渐渐熟悉了这个新的岗位和新的角色。

感谢我在厦门大学的博士后工作的导师 - 林昌健先生的指导，每一次和林昌健先生的交谈都会使我受益非浅。

感谢公司各位同事的帮助，试验过程和工作上得到了各位同事太多的支持。

感谢厦门大学孙岚博士、罗俊峰老师等的帮助。

感谢家人长久以来给予我的支持。