介质阻挡等离子体放电与催化联用技术分解苯

陆 彬¹,季 民^{1*},于 欣¹,冯 涛¹,姚水良² (1.天津大学环境科学与工程学院,天津 300072; 2.(财)地球环 境产业技术研究机构,京都 619-0292,日本)

摘要:采用介质阻挡等离子体放电与催化剂 MnO₂联用技术对苯去除进行了研究.结果表明,加入 MnO₂可充分利用 O₂和产生于介质阻挡 等离子放电区的 O₃,能够增加苯氧化分解为 CO₂的程度,且苯去除的能量效率是不用催化剂时的 2 倍.催化剂 MnO₂离放电区的距离和能量 密度对苯去除率有显著影响.当能量密度低于 564J/L 时,MnO₂离放电区的距离越近,苯的去除效果越好;当能量密度高于 1051J/L 时,苯的去 除效果与 MnO₂离放电区的距离有关并有一个最佳值.阐述了苯在等离子体放电区以及 MnO₂上的氧化机理. 关键词:介质阻挡等离子体放电;苯氧化; MnO₂; VOCs 中图分类号:X511 文献标识码:A 文章编号:1000-6923(2006)06-0703-05

Decomposition of benzene by dielectric barrier plasma discharge and catalysis. LU Bin¹, JI Min^{1*}, YU Xin¹, FENG Tao¹, YAO Shui-liang² (1.School of Environmental Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China ; 2.Research Institute of Innovative Technology for the Earth, Kyoto 619-0292, Japan). *China Environmental Science*, 2006,26(6) : 703~707

Abstract : The benzene removal was studied adopting dielectric barrier plasma discharge and catalyst MnO_2 joint technique. MnO_2 input could utilize completely O_2 and O_3 produced in dielectric barrier plasma discharge zone; and increase the degree of benzene oxidation decomposition as CO_2 . The energy efficiency of benzene removal with MnO_2 doubled that of without using catalysts. The distance between catalyst MnO_2 bed and plasma discharge zone and the energy density had marked influence on benzene removal rate. When the energy density was lower than 564J/L, the shorter the distance between MnO_2 and discharge zone, the better the removal effect of benzene. When the energy density was higher than 1051J/L, the benzene removal effect was related with the distance between MnO_2 and discharge zone and had an optimal value. The oxidation mechanism of benzene in dielectric discharges zone and over MnO_2 was discussed in detail.

Key words : dielectric barrier plasma discharge ; benzene oxidation ; MnO₂ ; VOCs

近年来,室内空气污染物,如苯和甲醛等挥发 性有机物(VOCs)对人体健康的影响已日益引起 重视.现有的物理吸附法只是将有害污染物从空 气中转移到吸附剂上,不能将其分解去除^[1].研究 表明,低温等离子体放电技术与催化技术联用, 可高效、低成本、无害化地处理空气中的有害 污染物^[2,3].

产生等离子体的过程伴随着能量的输入和 等离子体内电子、活性粒子之间的碰撞反应,有 能量的释放而加热背景气体.被加热的反应气体 在经过催化剂时会引起催化剂温度的上升,因此 催化剂与等离子区的距离将影响催化剂的温度. 当能量密度大时,温度上升在提高催化剂催化效 果的同时,也增加了臭氧的分解速度.本研究考察 了等离子体放电能量密度与催化剂(MnO₂)离放 电区的距离对苯去除的影响,并讨论了苯的氧化 机理,旨在开发低能耗处理 VOCs 的实用技术.

- 1 材料与方法
- 1.1 实验装置

介质阻挡等离子体放电(DBD)与催化联用 技术处理苯的实验装置见图 1.该系统由 YD 型 高压交流电源(北京机电院高技术股份有限公司),

收稿日期:2006-03-15

基金项目:国家"985"工程天津大学引进杰出人才基金(W20401)

^{*} 责任作者, 教授, jimin@tju.edu.cn

自制同心圆筒型 DBD 反应器、P6015A 电压探头 (Tektronix),TCP202 电流探头 (Tektronix), TDS3054B 示波仪(Tektronix),3 台 D07-7B/ZM 气 体质量流量计(北京七星华创电子股份有限公 司),苯饱和气发生器以及 2 台 SP3430 在线气相 色谱仪(北京北分瑞利分析仪器有限责任公司, 配有2m聚苯乙烯N型色谱柱、FID检测器、在FID 前装有催化转化器)组成.电源提供交流高压电 [0~10kV(均方根值),50Hz].从电压探头和电流探 头得到的波形信号通过示波仪将其数字化后存 储,用于分析放电电压对处理苯的影响.DBD 反 应器主要由不锈钢棒(外径 6mm,长 18mm),玻璃 管(内径 8.2mm,外径 10.3mm,长 33mm)以及加载 在放电区下面的催化剂组成.不锈钢棒与电源的 输出端相连接.玻璃管的外面贴有宽度1mm的铜 箔导电胶带.铜箔导电胶带接地.



图 1 实验装置示意

Fig.1 Schematic of the experimental system

1.2 实验方法

催化剂为 0.3g 粉末状 MnO₂(天津市博迪化 工有限公司),经压片制成粒径为 0.28~0.45mm 的 颗粒,加载到离放电区下面 10mm 处.另外,实验中 还 将 催 化 剂 层 移 到 离 放 电 区 的 距 离 为 15,20,25mm 的位置,以研究催化剂层上部与放电 区下部的距离对苯去除率的影响.

在 25 下,以 1.05mL/min 流量的 N₂ 吹脱苯. 然后将其与流量 50mL/min 的 O₂ 和 200mL/min 的 N₂ 混合,形成含苯(0.049mol/m³)模拟空气.将模 拟空气(62mL/min)通入 DBD 反应器的上部,剩余 部分通入在线气相色谱仪分析苯浓度.从 DBD 反应器下部出口出来的气体通入另 1 台在线气 相色谱仪分析气体中的苯及反应产物的浓度.

所有的实验都是在常压下进行.对 DBD 反 应器,除了加高压交流电用于放电之外,没有加其 他加热装置.

1.3 计算方法

从高压交流电源输出到 DBD 反应器的能量 以能量密度 $P_v(J/L)$ 来定义[式(1)].等离子体放电 处理苯的能量效率 η_d [mol/(kW·h)]定义为每单位 电能所能去除的苯摩尔数[式(2)].

$$P_{\rm v} = \frac{P}{Q} \times 60 \times 1000 \tag{1}$$

$$\eta_{\rm d} = \frac{Q \times \bar{\mathbf{x}} \bar{\mathbf{x}} \ell \bar{\mathbf{x}} \times C_0}{60 \times P \times 0.082 \times 298} \times 3600 \tag{2}$$

式中:P 为 DBD 反应器放电消耗功率,W;Q 为进入 DBD 反应器的模拟空气流量,mL/min; C_0 为DBD 反应器进口气体中的苯浓度,mol/m³.P 根据DBD 反应器的放电特性求得.

反应产物(CO 和 CO₂)的选择性通过式(3) 计算.

2 结果与讨论

2.1 放电特性

由图 2 可见,当高压交流电源的输出电压为 2.5kV 以上时,其输入功率呈现非线性的上升,从 电流波形上看有微弱脉冲放电产生,由此判别有 放电产生.

因为 DBD 反应器可以看作 1 个电容和 1 个 电阻的并联电路,当无放电时高压交流电源的输 入功率与其输出电压成正比(虚直线).有放电时, 两者之间的差便为放电消耗的功率.本研究最大 放电消耗功率为 1.83W,此时的 *P*_v 为 1760J/L.

图 3 显示,当高压交流电源输出电压为 8.1kV 时,电压仍保持正弦波形,没有明显的电压 降.电流波形可以看到有脉冲电流发生,且大多集 中在电压正弦波形变换方向的位置.这些脉冲电 流产生于贴有导电胶带的玻璃管内壁与其内部 金属棒外表面之间空间的电晕放电。



图 2 DBD 反应器的放电功率

Fig.2 Discharge power using the DBD reactor



图 3 DBD 反应器的放电波形 Fig.3 Discharge waveform using the DBD reactor

2.2 能量密度对苯去除率和产物选择性的影响

由 2.1 节可知,增加高压交流电源的输出电 压可增加 DBD 反应器的能量密度.由图 4 可见, 随能量密度的增加,苯去除率增大.使用催化剂 MnO₂(MnO₂ 上部与放电区的距离为 10mm)时, 苯去除率为无催化剂时的 2.0~2.6 倍,说明 MnO₂ 对苯去除有催化作用.

由图 5 可见,苯氧化产物在气相中只有 CO 和 CO₂.当不加催化剂时,随能量密度的增加,CO 选择性降低(从 61%降低至 40%),CO₂ 选择性增 加(从 35%增加至 56%),在本研究的整个能量密 度范围内它们选择性之和约为 95%.有催化剂条 件下,CO 选择性始终小于 CO₂,且随能量密度增 加,CO选择性降低(从 44%降低至 25%),CO₂选择

性增加(平均约 60%),增加程度比无催化剂大,所以MnO2对CO的氧化也有催化作用,在整个能量密度范围,它们选择性之和约 85%.由此可见,加MnO2可有效促进苯和其产物 CO 的氧化.



图 4 能量密度对苯去除率的影响







Fig.5 Influence of energy density on the selectivity of benzene oxidation products CO(无催化剂) CO(MnO₂) ▲ CO₂(无催化剂) CO₂(MnO₂)

2.3 MnO₂与放电区距离对苯去除率的影响

苯在 MnO₂ 表面被臭氧和氧气氧化.苯与臭 氧的氧化反应随反应温度的升高而减弱,苯与氧 气的氧化反应却随反应温度的升高而增强.

由图 6 可见,当能量密度为 454,564J/L 时,随 着 MnO₂ 离放电区的距离的增加,苯去除率下降. 当能量密度为 1051J/L 时,苯去除率在 MnO₂ 距离 放电区 20mm 处有最大值 53.6%.当能量密度为 1756J/L 时,苯去除率在 MnO₂ 距离放电区 20mm 处有最低值 67.7%.由此可见,在能量密度较低时, MnO₂ 离放电区的距离越近越好,这可能是因为 在此能量密度下苯氧化以臭氧氧化为主.而当能 量密度较高时,MnO₂ 离放电区的距离有一个最 佳值,这可能是因为在此能量密度下苯氧化以氧 气的催化氧化为主,而催化剂的活性又跟温度有 关.另外,Naydenov 等^[4]也发现当温度高于 160 时,苯在 MnO₂上可被 O₂完全氧化,而在 O₃存在 下,MnO₂ 可在低温(10~80)下将苯完全氧化.



图 6 MnO₂ 与放电区的距离对苯去除率的影响

Fig.6 Influence of distance between the MnO₂ layer and discharge zone on benzene removal

2.4 能量密度对能量效率的影响

由图 7 可见,MnO₂距离放电区 10mm 处时, 能量效率比无催化剂时要高出 1 倍左右,约 0.03mol/(kW·h).从催化剂离放电区的距离影响 苯的去除率的结果可以推定,如果调节催化剂离 放电区的距离,能量效率可望进一步得到改善.



2.5 催化机理与苯氧化反应讨论

在放电区,苯与加速电子碰撞生成自由基 (式 4);苯也可以被氧原子氧化生成各种氧化产 物(式 5),氧原子是放电区的电子与氧分子作用的 产物(式 6).

$$C_6H_6+e \rightarrow C_6H_6+e$$
 (4)

$$C_6H_6+O \rightarrow$$
产物或中间产物 (5)

$$O_2 + e \rightarrow 2O + e$$
 (6)

在放电区外,O存在时间很短(10^{-4} - $10^{-5}s^{[5]}$,离 开放电区存在的距离小于 7.83× 10^{-3} mm),与 O₂反 应生成了 O₃.放电后的模拟空气到达 MnO₂表面 包含的氧化性粒子主要为 O₃和 O₂.

Nunez 等^[6]认为苯分子的分解途径应有如下 过程:

 $C_6H_6 \xrightarrow{O} O$ C·+·C C—C C—C O 或 $C_6H_6 \xrightarrow{O} O$ C C·+·C C—C C

O C·或O C C·与氧反应,快速生成CHO, 最后氧化为 CO₂.苯的氧化产物为 CO 和 CO₂,选 择性比为 1:1,与本研究的结果不同.本研究结果 表明,当不用催化剂时,随能量密度增加,CO₂的选 择性增加,但 CO 选择性减少,尤其是在低能量密 度条件下,CO 选择性高于 CO₂.这说明苯在等离 子体放电反应后首先生成的是 CO,而不是同时 生成等量的 CO 和 CO₂.当使用 MnO₂ 时,CO 和 CO₂的选择性比为 1:1.5,要低于 1:1.推断在 MnO₂ 上有一部分的 CO 被氧化生成 CO₂.

在不同能量密度下,使用 MnO_2 后的苯转化 率都明显高于无催化剂时的转化率.说明苯在 MnO_2 上被氧化.Radhakrishnan 等^[7]认为臭氧在 MnO_2 上会形成 O²⁻和 O₂²⁻.Naydenov 等^[4]根据苯 在 MnO_2 上的氧化结果推测在 MnO_2 上有 O⁻存在, 当催化剂能提供 O⁻和 O²⁻时,苯可完全被氧化为 CO 和 CO₂.Bielański 等^[8]指出苯在 MnO_2 表面经 苯醌后被 O⁻和 O²⁻完全氧化成 CO 和 CO₂;如果无 O⁻,则有马来酸酸酐的生成.

基于本研究结果和上述苯的催化氧化机理, 苯分解可以推定为,在放电场中,苯被电子和氧原 子活化后氧化为 CO 和 CO₂.在 MnO₂上,苯又被 放电生成的臭氧和氧气氧化成 CO 和 CO₂.

3 结论

3.1 介质阻挡等离子放电与 MnO₂ 联用技术能 够促进苯的氧化分解,提高 CO₂选择性.

3.2 MnO₂ 离放电区的距离和能量密度对苯去 除率有显著影响.在能量密度低于 564J/L 时, MnO₂ 离放电区的距离越近,苯去除效果越好;当 在能量密度高于 1051J/L 时,苯去除效果与 MnO₂ 离放电区的距离有关并有一个最佳值.

3.3 使用 MnO₂后,苯去除的能量效率是无催化 剂时的 2 倍左右,约 0.03mol/(kW·h).

参考文献:

- Kim K, Kang C, You Y, *et al.* Adsorption-desorption characteristics of VOCs over impregnated activated carbons [J]. Catalysis Today, 2006,111:223-228.
- [2] Oda T. Non-thermal plasma processing for environmental protection: decomposition of dilute VOCs in air [J]. J. Electrostat., 2003,57:293-311.

- [3] Demidiouk V, Moon S I, Chae J O. Toluene and butyl acetate removal from air by plasma-catalytic system [J]. Catal. Commun., 2003,4:51-56.
- [4] Naydenov A, Mehandjiev D. Complete oxidation of benzene on manganese dioxide by ozone [J]. Appl. Catal. A: Gen., 1993,97: 17-22.
- [5] Eliasson B, Kogelschatz U. Modeling and applications of silent discharge plasmas [J]. IEEE Transactions on Plasma Science, 1991,19(2):309-323.
- [6] Nunez C M, Ramsey G H, Ponder W H, et al. Corona destruction: an innovative control technology for VOCs and air toxics [J]. Air Wastes, 1993,43:242-247.
- [7] Radhakrishnan R, Oyama S T, Chen J G, *et al.* Electron transfer effects in ozone decomposition on supported manganese oxide [J].
 J. Phys. Chem. B, 2001,105(19):4245-4253.
- [8] Bielański A, Najbar M. V2O5-MoO3 catalysts for benzene oxidation [J]. Appl. Catal. A: Gen., 1997,157:223-261.

作者简介:陆 彬(1980-),男,甘肃白银人,天津大学环境科学与工 程学院博士研究生,主要从事等离子在环境保护中的应用研究.发表 论文 3 篇.

硫沉降促使土壤中甲基汞增加

研究人员长期以来就认为酸雨可引起甲基汞(MeHg)生成.以前做的试验是在实验室内或是小规模野外试验.本期 ES&T 发表的文章叙述了第一项大规模野外实验结果,叙述了在湿地环境中汞和硫酸盐的相互作用.

Syracuse 大学的 Charles Drisoll 说:"过去在实验室和小规模野外试验中显示过大气沉降硫和汞之间的因果关系.但这次是第一个如此大规模的生态系统实验."

Gustavus Adolphus 学院的 Jeff Jeremiason 和他的同事在明尼苏达州一处有几英亩的湿地作试验,他用喷淋装置 模拟酸雨,硫酸盐负荷是年背景值的 4 倍.他指出这样一种硫酸盐水平相当于美国东北部的历史水平.研究小组在 2002 年 5 月先向湿地喷了 6h 硫酸盐雨,然后在 7 月和 9 月各喷施一次.此后他测量了湿地的硫酸盐和 MeHg 含量, 和未施硫酸盐的控制区进行对照.研究人员发现第一次下雨后硫酸盐水平升高,然后 MeHg 水平升高,显然硫刺激了 某些微生物,使其在呼吸时将其他形式的汞转化为 MeHg.他们甚至追踪流出湿地的 MeHg 浓度,后者增加 3 倍.

然后事情发生了变化,在 7 月和 9 月施雨后流出湿地的 MeHg 没有太多增加,甚至在湿地里测不出硫酸盐.Jeremiason 说: "我们可能错过了观察所有的行为."他们在施雨后在测量前等了一天.研究人员对此现象提出了不同的解释.马萨诸塞大学的微生物学家 Mark Hines 对此提出了自己的看法.

这项最新研究印证了别处的观察结果,如佛罗里达州的 Everglades,那里的结果也证实硫酸盐和 MeHg 间的联系.

江 英 摘自《Environmental Science & Technology》, June 15, 3665-3666(2006)