

文章编号:1674-2869(2014)07-0048-05

介质阻挡放电结合二氧化锰对空气中苯的降解

王升高,刘翔,孔垂雄,李鹏飞,杜祖荣,皮晓强

湖北省等离子体化学与新材料重点实验室(武汉工程大学),湖北 武汉 430074

摘要:为了提高介质阻挡放电技术对空气中苯的降解效率、降低尾气中的残余的臭氧含量,采用水热法制备了二氧化锰催化剂,并结合等离子体对模拟空气中的苯进行了降解研究.通过气相色谱仪测定尾气中苯、二氧化碳和一氧化碳的含量,利用碘量滴定法测定尾气中臭氧的含量,分析了不同功率和不同气体流速对苯降解效率的影响.结果表明,催化剂与等离子体的结合能有效提高模拟空气中苯的降解率和二氧化碳选择比;苯的降解率和二氧化碳选择比随功率的增大而增加,但随气体流速的增大而减小.苯的降解率上升至70.9%,二氧化碳选择比提高至73.8%,同时尾气中臭氧降低为36 mg/kg.

关键词:二氧化碳选择比;催化;降解率;臭氧含量

中图分类号:TM 344.1

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2014.07.010

0 引言

有机废气主要来源于石油化工、印刷、涂料和其他一些工艺^[1-3].而这些行业也成为挥发性有机化合物的主要污染源,其中石油化工是最重要排放污染源,其排放的挥发性有机化合物的主要成分包括苯、甲苯、二甲苯、丙酮、二氯乙烯以及三氯乙烯等^[4-5].现有的挥发性有机化合物治理方法主要有吸附法、液体吸收法、冷凝法、吸附-催化燃烧法、光催化法和生物降解法等,但是以上传统的治理工艺存在一些缺点和不足,特别是在处理低浓度大风量的有机废气时,会出现降解不完全等问题.因此开发具有操作简便、投资少、处理效率高优点的低温等离子体催化技术被广泛应用于治理低浓度大风量的有机废气,具有重要的意义^[6-10].

本研究以硫酸锰和过硫酸铵为原料,在120℃下,采用水热法制备了二氧化锰催化剂,结合等离子体对模拟空气中的苯进行催化降解并对比了催化剂条件下和无催化剂条件下苯的降解率和二氧化碳选择比,比较了不同功率和不同气体流速对催化效果的影响,分析了二氧化锰的催化效果.

1 实验部分

1.1 β -MnO₂ 的制备

称取2.7g MnSO₄·H₂O,3.7g (NH₄)₂S₂O₈粉末,分别用40 mL去离子水溶解,磁力搅拌30 min后冷却至室温,将溶液转移至50 mL高压釜,倒入去离子水,控制温度120℃反应48 h后冷却至室温.最后用去离子水洗涤数次,在干燥箱控温70℃干燥24 h,得到二氧化锰黑色粉末.

1.2 介质阻挡放电结合二氧化锰对苯的降解

图1示出了实验装置结构.本实验采用同心圆结构的石英管和不锈钢组成,石英管外壁缠有作为放电电极的铜胶纸,放电间隙为5 mm,放电长度为50 mm.最内层直径6 mm的玻璃管作为催化剂床.

将载有初始浓度为质量分数0.02%的模拟苯废气分别以80、120、160 mL/min的流速通入放电区,测定降解后苯的浓度和二氧化碳的浓度.在不同流速下均改变功率为20、24、28、32、36 W,测定不同功率下降解后苯的浓度和二氧化碳的浓度.

介质阻挡放电结合二氧化锰催化剂对苯的降解:将所制备的二氧化锰粉末放入最内层玻璃管中,如图1所示,通气,重复以上步骤,测得不同条件下降解后苯的浓度和二氧化碳的浓度.

收稿日期:2014-06-05

基金项目:国家自然科学基金(51272187);湖北省自然科学基金创新群体(2013CFA012);湖北省高等学校优秀中青年团队项目(T201004)

作者简介:王升高(1969-),男,湖北天门人,教授,博士.研究方向:等离子体技术,功能复合材料,微细加工技术.

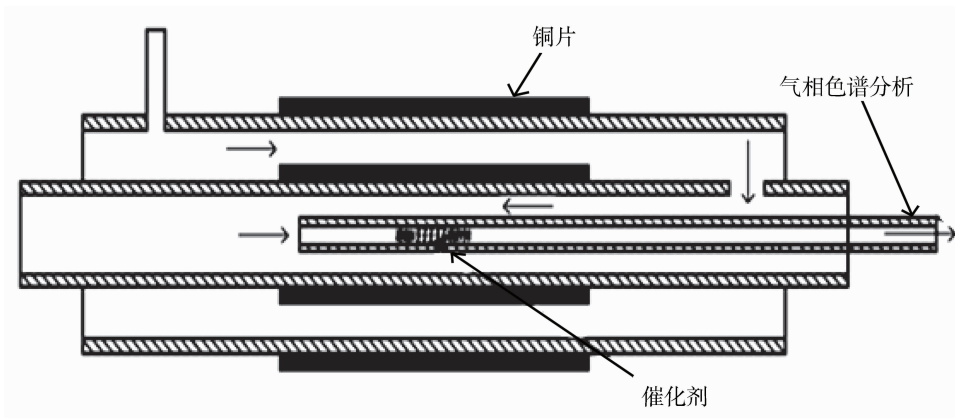


图 1 实验装置图示意图

Fig.1 Schematic diagram for experimental set-up

1.3 苯降解率和二氧化碳选择比的测量

苯标准溶液的配制:将 2 mL 分析纯苯溶于一定量丙酮中,再把溶液移入 100 mL 定容瓶中定容.分别将 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5 μL 含微量苯的丙酮依次注入气相色谱仪获得对应的峰面积,下式为色谱峰面积与苯含量的关系:

$$C(\text{质量分数}) = 0.00186 \times (S + 107240.7) \times 10^{-6}$$

以苯的标液量为横坐标,以峰面积为纵坐标,绘制浓度标准曲线.苯降解率的测定通过下式进行计算,式中 C_0 为苯的起始浓度; C 为反应后苯的浓度.

$$\eta_{\text{C}_6\text{H}_6} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\%$$

低温等离子体氧化降解挥发性有机化合物(VOCs)的最终产物应为 CO_2 和 H_2O ,但实际反应过程中无法将 VOCs 气体完全氧化分解,则会生成 CO 和一些有机副产物.因此,为了全面考察苯降解的效果,选用 CO_2 选择比来表示,其计算公式为

$$\text{CO}_2 \text{ 选择比} = \frac{\eta_{\text{CO}_2}}{6 \times \eta_0 \times \eta_{\text{C}_6\text{H}_6}} \times 100\%$$

2 结果与讨论

图 2 示出了二氧化锰的 SEM 照片.图 3 示出了硫酸锰和过硫酸铵反应制备的二氧化锰催化剂的 XRD 图谱,图中的所有衍射峰都可以标定为四方晶系 $\beta\text{-MnO}_2$,与 JCPDS 卡片 24-0735 一致,表明产品为较纯的 $\beta\text{-MnO}_2$.

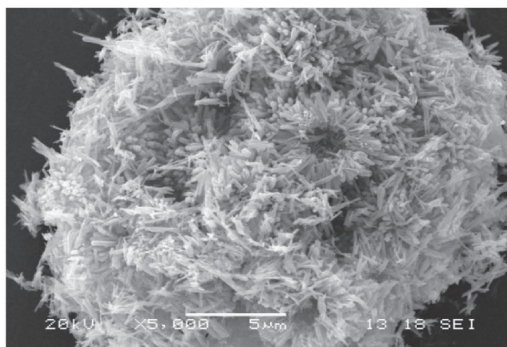
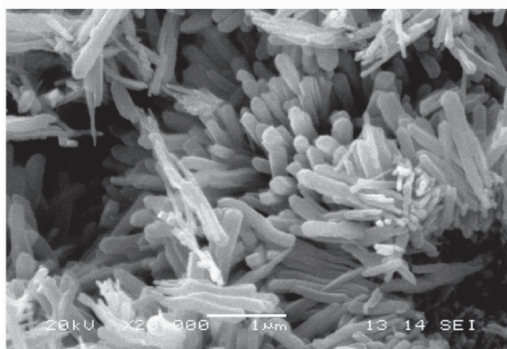


图 2 MnO_2 的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of MnO_2

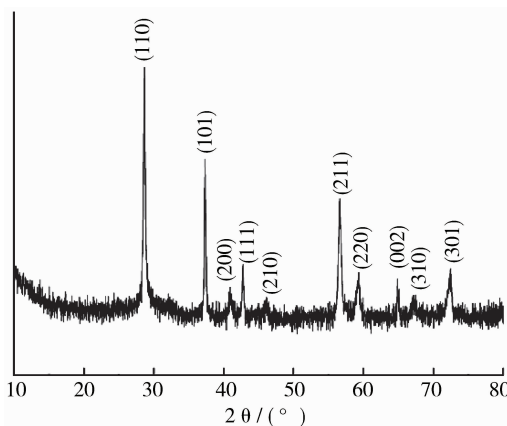


图 3 MnO_2 催化剂的衍射图谱

Fig.3 XRD pattern of MnO_2 catalysts

图 4 示出了苯的降解率随功率的变化.由图可知,苯的降解率随功率的增大而增加,随气体流

速的增大而减小,其主要原因是,当功率增大时,等离子体区的电场强度增强,气体分子运动加剧,分子间作用力增大,苯的降解程度加大;而当流速加快时,气体分子在放电区域反应的时间相对减少,降解程度自然减弱.对比(a)(b)图可知,无催化剂时,苯的降解率为 45%~60%;而有二氧化锰催化降解时,苯的降解率提高至 60%~70%,这主要是由于气体流过二氧化锰催化剂时,臭氧在催化剂表面分解形成活性较高的 O·原子与苯发生反应,故苯的降解率得到了一定提升.

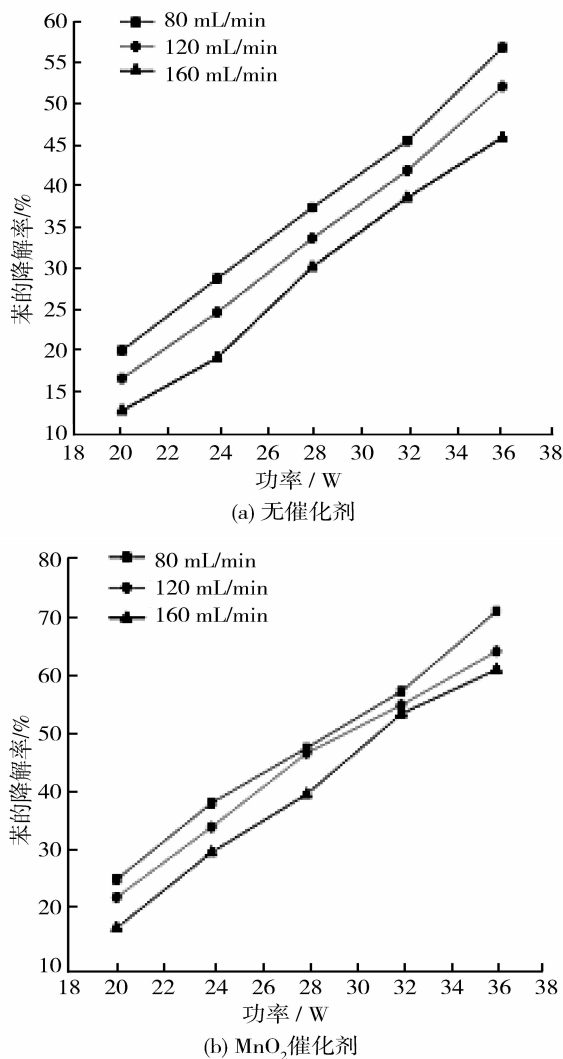


图 4 苯的降解率随功率的变化

Fig. 4 The degradation rate of benzene as a function of applied power

图 5 示出了降解产物中 CO₂ 的选择比随功率的变化.由图可知,二氧化碳选择比随功率的增大而增加,随气体流速的增大而减小.其主要原因是,当功率增大时,苯的降解程度加大,降解更完全,一氧化碳转变成二氧化碳的量增加;而当流速加快时,气体分子在放电区域反应的时间相对减少,降解程度自然减弱,反应不完全,一氧化碳的量增加.对比(a)(b)图可知,无催化剂时,二氧化

碳选择比为 35%~60%;而有二氧化锰催化降解时,二氧化碳选择比明显提高至 45%~75%,这主要是由于气体分子通过放电区域时与二氧化锰接触,二氧化锰促进了一氧化碳向二氧化碳的转变,介质阻挡放电等离子体中有大量的高能电子活性自由基和原子(如 O·,OH·)等,当含有苯的空气流过等离子区时高能粒子与苯分子相互碰撞并将其分子键解离,同时等离子区中强氧化性的 O·和 OH·可以与苯直接反应生成 CO₂,CO 和 H₂O,从而达到降解苯的目的.空气经过放电区时氧分子

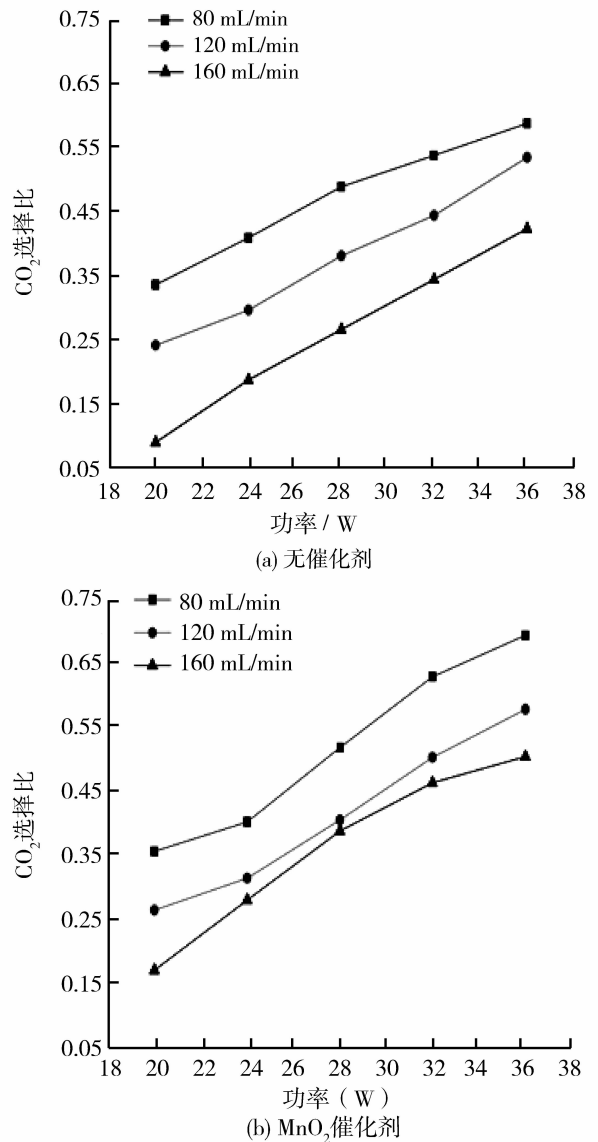


图 5 降解产物中 CO₂ 的选择比随功率的变化

Fig. 5 CO₂ selectivity as a function of applied power

通过三体反应形成臭氧.当混合气体流过 MnO₂ 催化剂时,臭氧在催化剂表面发生分解形成高氧化活性的 O·原子与催化剂表面吸附的苯和 CO 发生反应. A. Naydenov 等^[11]研究了臭氧结合 MnO₂ 氧化空气中的苯, MnO₂ 分解臭氧产生的活化能仅为 32 kJ/mol,分解得到的活性 O·原子直接与苯发生反应生成 CO₂,从而大大降低了 MnO₂

氧化苯的表面活化能. 功率升高气体中臭氧的含量增加 MnO_2 催化剂对臭氧分解性能也增加形成了更多的活性 $\text{O}\cdot$ 原子, 这些活性原子与吸附的 CO 和苯反应生成 CO_2 使得产物中 CO_2 选择比增加.

图 6 示出了尾气中臭氧含量随功率的变化, 由图可知, 无催化剂时, 臭氧的质量分数由 120×10^{-6} 上升至 650×10^{-6} . 这是由于等离子体区的电场强度随功率的增加而增加, 带电粒子的能量随之增大, 气体分子间的碰撞几率增大, 形成了更多的臭氧; 当结合 $\beta\text{-MnO}_2$ 催化剂时, 尾气中的臭氧质量分数明显降低.

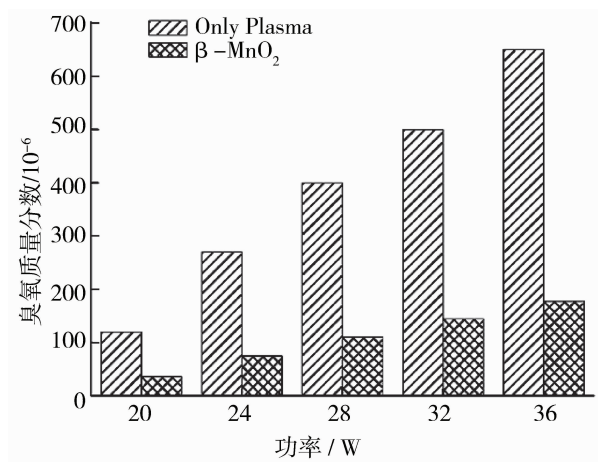


图 6 尾气中臭氧含量随功率的变化

Fig. 6 Influence of applied power on the concentration of ozone

3 结 语

a. 利用硫酸锰和过硫酸铵反应, 成功制备出 $\beta\text{-MnO}_2$, 结合 DBD 对含苯的有机废气进行降解分析发现, 苯的降解率和二氧化碳选择比均随功率的增大而增加, 随气体流速的增大而减小.

b. 等离子体协同 $\beta\text{-MnO}_2$ 催化有助于促进苯的降解, 消除废气中的 CO , 降解率达 70.9%, 二氧化碳选择比升至 73.8%, 同时尾气中臭氧浓度显著降低.

致 谢

本研究得到国家自然科学基金委员会、湖北省科技厅、湖北省教育厅提供的资金资助, 在此一并予以衷心的感谢!

参考文献:

[1] Directive C. 13/EC on the limitation of the emissions of volatile organic compounds due to the use of organic solvents in certain activities and installations [EB/OL] [2014-07-03]. [http://eur-lex.europa.](http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ)

[eu/LexUriServ](http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ).

- [2] 沈嘉, 郝吉明, 王丽涛. 中国加油站 VOC 排放污染现状及控制[J]. 环境科学, 2006, 27(8): 1473-1478.
SHEN Jia, HAO Ji-ming, WANG Li-tao. VOC emission situation and control measures of gas station in China [J]. Environmental Science, 2006, 27(8): 1473-1478. (in Chinese)
- [3] 刘金凤, 赵静, 李瀚瀚, 等. 我国人为源挥发性有机物排放清单的建立[J]. 中国环境科学, 2008, 28(6): 496-500.
LIU Jin-feng, ZHAO Jing, LI Tian-tian, et al. Establishment of Chinese anthropogenic source volatile organic compounds emission inventory [J]. China Environmental Science, 2008, 28(6): 496-500. (in Chinese)
- [4] TANG L, HUANG H, ZHAO Z, et al. Pyrolysis of polypropylene in a nitrogen plasma reactor[J]. Industrial & engineering chemistry research, 2003, 42(6): 1145-1150.
- [5] KELLY T J, STICKSEL P R, POLLACK A J. Air pollutant monitoring and health risk assessment in Allen County-Lima, Ohio[C]//85th Annual Meeting and Exhibition of Air and Waste Management Association, USA: [s. n.], 2002: 1-34.
- [6] 刘媛, 王鸯鸯, 杨威. 浅析挥发性有机废气治理技术[J]. 中国环保产业, 2012, 11: 40-43.
LIU Yuan, WANG Yang-yang, YANG Wei. Brief discussion on treatment technology of waste volatile organic compounds [J]. China Environmental Protection Industry, 2012, 11: 40-43. (in Chinese)
- [7] MAGUREANU M, MANDACHE N B, PARVULESCU V I, et al. Improved performance of non-thermal plasma reactor during decomposition of trichloroethylene: Optimization of the reactor geometry and introduction of catalytic electrode[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2007, 74(3): 270-277.
- [8] VAN DURME J, DEWULF J, SYSMANS W, et al. Abatement and degradation pathways of toluene in indoor air by positive corona discharge[J]. Chemosphere, 2007, 68(10): 1821-1829.
- [9] MALIK M A, MINAMITANI Y, SCHOENBACH K H. Comparison of catalytic activity of aluminum oxide and silica gel for decomposition of volatile organic compounds (VOCs) in a plasmacatalytic reactor[J]. Plasma Science, IEEE Transactions on, 2005, 33(1): 50-56.
- [10] SUBRAHMANYAM C, RENKEN A, KIWI-Minsker L. Catalytic non-thermal plasma reactor for abatement of toluene[J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 160(2): 677-682.

[11] NAYDENOV A, MEHANDJIEV D. Complete oxidation of benzene on manganese dioxide by ozone

[J]. Applied Catalysis A: General, 1993, 97(1): 17-22.

Degradation of benzene in air stream by dielectric barrier discharge combined with manganese dioxide

WANG Sheng-gao, LIU Xiang, KONG Chui-xiong, LI Peng-fei, DU Zu-rong, PI Xiao-qiang

Hubei Key Laboratory of Plasma Chemical and Advanced Materials

(Wuhan Institute of Technology), Wuhan 430074, China

Abstract: To improve the dielectric barrier discharge technology on the degradation of benzene and reduce the residual ozone concentration in the tail gas, manganese dioxide catalyst was prepared by hydrothermal method, and used to degrade the benzene in the simulated air combined with plasma. The concentrations of residue benzene, carbon dioxide, carbon monoxide and ozone were analyzed by gas chromatography and iodometry. Meanwhile, the degradation efficiency of benzene was evaluated under different power and gas flow rates. The results indicate that the degradation ratio of benzene and the selectivity of carbon dioxide are improved when the plasma degradation and manganese dioxide catalytic degradation are simultaneously used; the degradation efficiency of benzene and the selectivity of carbon dioxide are both improved with the increasing of power, but decrease with the increasing of gas velocity. The degradation ratio of benzene increases to 70.9% and the selectivity of carbon dioxide grows up to 73.8%, meanwhile the concentration of ozone reduces to 36 mg/kg with the assist effect of manganese dioxide catalyst.

Keywords: selectivity of carbon dioxide; catalysis; degradation; ozone concentration

本文编辑: 龚晓宁