

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2014.12.008

等离子体/准分子灯一体化装置降解甲苯*

蒋一飞 叶招莲** 文颖频 席志楠 邹梦君

(江苏理工学院化学与环境工程学院, 常州, 213001)

摘要 采用一种新型的气体降解装置,即一个电源同时产生介质阻挡放电(Dielectric barrier discharge, DBD)等离子体和 KrCl^{*} 准分子紫外辐射(DBD/UV)的一体化装置降解甲苯.研究表明, DBD 等离子体与 222 nm KrCl^{*} 准分子灯都可以单独降解甲苯气体,但 UV 无法使甲苯气体完全降解为水和二氧化碳.相同的能量密度下,一体化的 DBD/UV 降解甲苯气体的去除率高于单独使用 DBD 和 UV 之和,说明一体化装置中两者联合起到了耦合作用.相同条件下, DBD/UV 比单独 DBD 时能量效率、碳平衡、CO₂ 选择性都有所提高,且生成的副产物 O₃ 有所降低,说明 DBD/UV 可以有效地抑制 O₃ 的生成.同时,考察了 DBD/UV 降解甲苯的影响因素,对比分析了不同外施电压下的降解产物,主要产物为苯甲醛、酸酐、脂肪醛类、醇类等.推测 DBD/UV 降解甲苯基于 3 个方面:甲苯吸收 222 nm 光子直接光解、DBD 中高能电子及活性粒子氧化降解甲苯及两者的协同作用.

关键词 DBD/UV, 甲苯, KrCl^{*} 准分子, 副产物.

Abatement of toluene with integrated plasma and excilamp lamp reactor

JIANG Yifei YE Zhaolian** WEN Yingpin XI Zhinan ZOU Mengjun

(College of Chemistry and Environmental Engineering, Jiangsu University of Technology, Changzhou, 213001, China)

Abstract: In this paper, a new-type gas degradation integrated reactor that simultaneously produced dielectric barrier discharge (DBD) plasma and UV radiation from KrCl^{*} excimer with one power supply (named as DBD/UV) was used for toluene abatement. Both DBD plasma and 222nm KrCl^{*} excimer UV decomposed toluene alone, but toluene was not transformed totally into H₂O and CO₂ if excilamp was used alone. At the same specific energy density, removal efficiency of toluene was higher with integrated DBD/UV than the sum of DBD and UV, demonstrating synergistic effects. Under the same conditions, integrated DBD/UV represented higher performance than DBD alone with respect to energy yield, carbon balance and CO₂ selectivity. Lowered production of byproduct O₃ indicated that O₃ might be inhibited effectively with DBD/UV technology. Meanwhile, influence factors were investigated and degradation products under different applied voltages were compared. The results showed that main byproducts were benzaldehyde, acid anhydride, aliphatic aldehyde, alcohol, and so on. It was inferred that toluene was decomposed by DBD/UV via three channels: direct photolysis by absorbing 222nm photons, oxidation by high-energy electrons and active particles, and synergetic effect between UV and plasma.

Keywords: DBD/UV, toluene, KrCl^{*} excimer, byproduct.

工业、交通和社会生活排放大量的挥发性有机化合物(Volatile organic compounds, VOCs),威胁到

2014 年 3 月 2 日投稿.

* 国家自然科学基金资助项目(51108211), 常州市科技计划项目(CJ20130033), 江苏省高等学校大学生创新创业训练计划项目(201311463017Z)资助.

** 通讯联系人, E-mail: bess_ye@jsut.edu.cn

人类健康和环境.甲苯是一种典型的 VOCs,对皮肤和黏膜有很强的刺激作用,麻醉中枢神经,长时间接触甲苯会导致神经衰弱和白血病^[1-3].传统的气体净化技术包括:生物过滤、化学吸收等,应用于甲苯气体降解都有一定的局限性^[4-5].非平衡等离子体可以通过电晕放电、表面放电和介质阻挡放电(Dielectric barrier discharge, DBD)等 3 种方式产生,其中,DBD 等离子体具有占地小、效率高、能耗低和操作简单等优点,可用于降解大部分 VOCs^[6].然而,DBD 应用于实际工业废气治理由于能量利用率、O₃和 NO_x等副产物的形成等问题而受到一定的限制^[7].很多文献^[8-9]考虑 DBD 与催化剂联用以提高能量利用率和抑制副产物的生成.然而,催化剂价格昂贵,实际应用时气阻较大.为此,课题组 2009 年研发了一种用一个高压电源同时产生等离子体和 KrI* 准分子紫外辐射的外置式联合等离子体光解技术用于苯乙烯气体降解,发现该新型装置比单独 DBD 降解时苯乙烯去除率提高了 20.6%^[10].但这种联合技术中 UV 起到多大作用不得而知,装置中 UV 和等离子体是否有耦合作用无法知晓.这种装置对副产物有没有抑制作用等问题都没有深入,联合装置中 UV 源是否可以替换为其它的准分子光源等还需进行系统研究.

本文采用一种新型窄带辐射光源——KrCl* 准分子 UV,联合 DBD 等离子体的一体化 DBD/UV 装置降解流动态甲苯气体,探讨 UV 与 DBD 降解甲苯气体的协同效应,对比 DBD 与 DBD/UV 在不同能量密度(Specific energy density, SED)下降解甲苯后生成的副产物 O₃的浓度,考察 DBD/UV 降解甲苯在不同外施电压下的产物类型,并推测其降解机理.

1 实验部分

1.1 反应器

为了研究等离子体和准分子光的耦合性,自制了 3 种反应器:等离子体反应器(简称 DBD)、准分子光解反应器(简称 UV)及一体化 DBD/UV 反应器,其结构见图 1.3 种反应器均为同轴圆柱型,其中 UV 反应器结构同文献[11],DBD/UV 和 DBD 反应器的内介质层均为一根外径为 4 mm 的石英管(内石英管),装填铁粉作为内电极.DBD/UV 外介质层是一两端互相烧结密封、中空的双层石英套管,内充 Kr/Cl₂混合气体,不锈网包裹在石英套管上作为外电极,接通高压电源后,石英套管和内石英管之间产生等离子体和 UV 辐射,用于甲苯气体降解;DBD 的外介质层为石英管,外电极为不锈网缠绕在其外表面,内外电极间产生等离子体降解废气.电源为正弦波形的高压电源,由复旦大学研发,频率为 50 kHz,电压 0—12 kV 可调(用 XJ2370 型高压高阻无源探极测量,上海新建仪器设备有限公司),功率通过电源平板上的显示器直接读数.

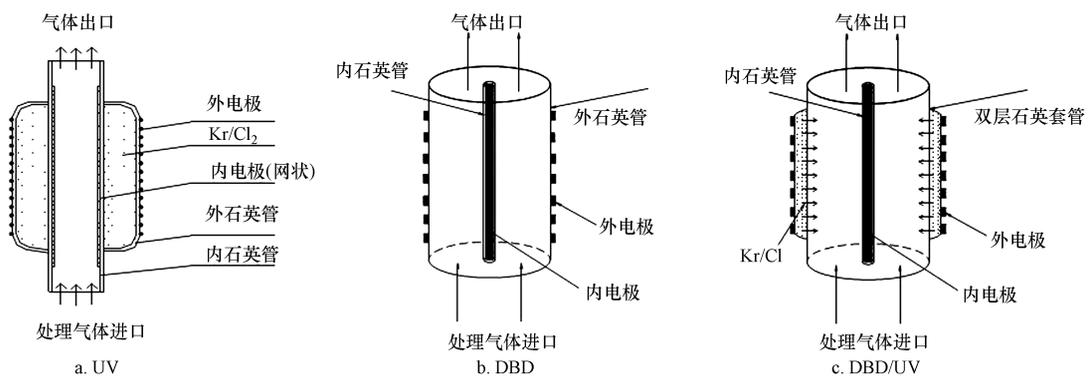


图 1 反应器结构

Fig.1 Configuration of reactor

1.2 试验过程

试验工艺流程由甲苯气体制备单元,反应器和气体分析系统等 3 部分组成.从钢瓶出来的压缩空气通过盛装甲苯试剂的玻璃瓶鼓泡,载带出该温度下的甲苯饱和蒸汽,经旋风混气装置与周围空气混合,在引风机的作用下进入反应器,甲苯气体得到降解,工艺流程同以前发表的文献[12].

1.3 分析方法

反应前后的甲苯浓度通过 Agilent 公司的 7820A 型气相色谱仪在线分析, 色谱柱型号: HP-5ms 30 m×0.32 mm×0.25 μm 毛细管柱. 色谱分析条件: 柱温 120 °C, 气化室 120 °C, 检测器 150 °C. 国产 SP-6890 型气相色谱仪(鲁南瑞虹化工仪器有限公司), 带 Ni 转化炉用于分析气体中的 CO 和 CO₂ 浓度. O₃ 浓度采用紫外臭氧分析仪(UV-100, 美国 ECO)测定. 甲苯去除率(η)、能率(E_y)、能量密度(SED)、碳平衡(Cb)和 CO₂ 选择性可分别由下式计算:

$$\text{甲苯的去除率}(\eta): \quad \eta(\%) = \frac{C_{\text{in}} - C_{\text{out}}}{C_{\text{in}}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{能率}(E_y): \quad E_y(\text{g} \cdot \text{kWh}^{-1}) = \frac{3.6QC_{\text{in}}\eta}{P} \quad (2)$$

$$\text{能量密度(SED)}: \quad \text{SED}(\text{J} \cdot \text{L}^{-1}) = P/Q \quad (3)$$

碳平衡(Cb):

$$\text{Cb}(\%) = \left(\frac{[\text{CO}_2]}{308} + \frac{[\text{CO}]}{196} \right) \cdot \frac{M}{C_{\text{in}} \cdot \eta} \times 100\% \quad (4)$$

CO₂ 选择性(S_{CO₂}):

$$S_{\text{CO}_2}(\%) = \frac{M[\text{CO}_2]}{308 \cdot C_{\text{in}} \cdot \eta} \times 100\% \quad (5)$$

式中, C_{in} 和 C_{out} 分别为甲苯气体处理前后的浓度 ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$); Q 为气体流速 ($\text{L} \cdot \text{s}^{-1}$); P 为输入功率 (W), $[\text{CO}_2]$ 和 $[\text{CO}]$ 分别为 CO₂ 和 CO 的浓度 ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$); M 为甲苯的分子量, $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

2 结果与讨论

2.1 KrCl* 准分子灯 UV 辐射光谱

正弦电源驱动的 KrCl* 准分子灯的 UV 在 200—320 nm 之间的光谱是由 Avantes 八通道光谱仪 (Avantes AvaSpec-2048FT-8-RM, 分辨率 0.05 nm) 测得, 由标准辐照度氘钨灯 (Mikropack DH2000-CAL) 对辐射强度进行定标, PTB 可追溯的保准氙灯对 200—220 nm 辐射强度定标, 结果见图 2. 由图 2 可知, 222 nm (半值全宽度为 1.7 nm) 的窄频带是主辐射带, 由 $B \rightarrow X$ 能态跃迁产生. 另外, 可以观察到 KrCl* 245 nm ($C \rightarrow A$) 和 Cl₂* 258 nm ($D' \rightarrow A'$) 两条辐射带, 它们与 222 nm 相比明显弱很多, 因此, 222 nm 辐射带为主辐射带, 对降解起主要作用.

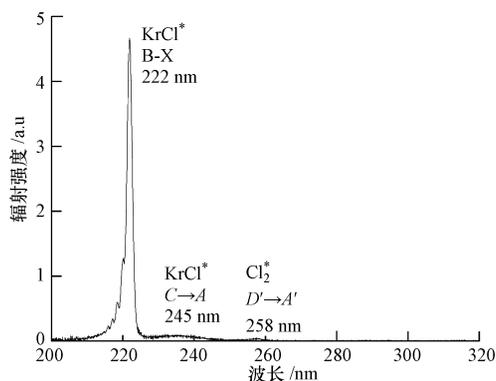


图 2 KrCl* 准分子灯辐射光谱图

Fig.2 Irradiation spectrum of KrCl* excilamp

2.2 DBD、UV 和 DBD/UV 等 3 种工艺对比

图 3 对比了 DBD、UV 和 DBD/UV 等 3 种工艺条件下甲苯的去除率和能率. 实验条件为: 甲苯初始浓度为 $500 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $1000 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$, 气体流速为 $0.48 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$. 由图 3 可知, 不同的 SED 条件下, DBD/UV 体系中甲苯的去除率和能率都高于单独的 DBD 降解, 说明这种新型一体化的 DBD/UV 联合装置比单独的

DBD 装置具有更好的降解性能.甲苯去除率随 SED 的升高而升高,这是因为 SED 升高,体系中高能电子和活性粒子的数量增多.SED 为 $222.4 \text{ J}\cdot\text{L}^{-1}$,甲苯初始浓度为 $500 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 时,DBD/UV、DBD、UV 等 3 种工艺下其去除率分别为 46.8%、32.1%和 10.3%.可以看出 DBD/UV 比单独 DBD 和 UV 降解时的加和还大,说明 DBD/UV 可以起到一定的耦合作用.单独 KrCl* 准分子灯 UV 光照下,甲苯去除率不高,低能量密度下,甲苯基本不能降解,这可能是由于甲苯中含有苯环,比较难降解.相似的现象如文献[13],采用 24 W 的 254 nm Hg 灯降解甲苯,初始浓度为 $4107 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 的甲苯光照时间 120 min,去除率也只有 10%左右.DBD 和 DBD/UV 两种体系中,能率都随 SED 的升高而下降,说明高的 SED 下,甲苯去除率虽然高,但能率并不高,部分输入的能量转化为热能或者其它形式而消耗掉了.

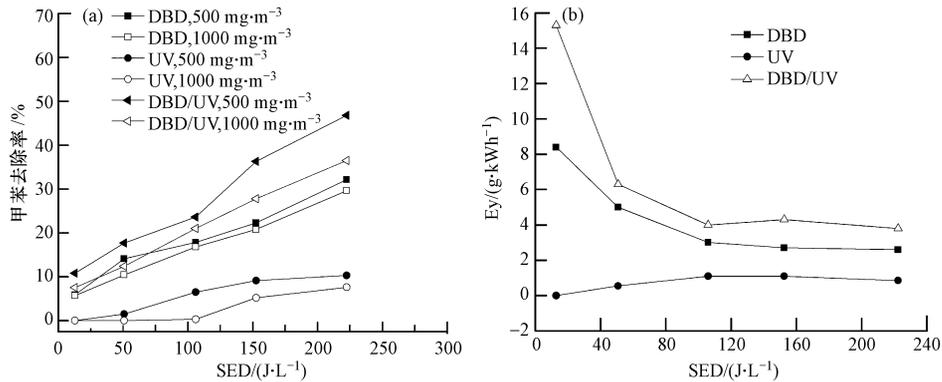


图3 3种工艺条件甲苯降解对比

(a) 去除率和(b)能率

Fig.3 Comparison of toluene degradation between three technologies with respect to removal efficiency (a) and energy yield (b)

作为一种连续流废气治理装置,能否用于工业废气治理,最重要的是能否将废气完全无害化,因此,本文测定了甲苯降解时流出气体中 CO 和 CO_2 的浓度,计算了 DBD/UV 和单独 DBD 条件下甲苯的碳平衡(转化为 CO_2 和 CO)和 CO_2 选择性,结果见表 1.由表 1 可知,两种体系中生成的 CO、 CO_2 浓度都随 SED 的升高而升高,说明输入的能量升高,更多的甲苯被矿化为 CO 和 CO_2 ,导致 CO_2 选择性和碳平衡都随 SED 的升高而升高.然而,由于本实验中气体在反应区的停留时间较短(低于 0.5 s),甲苯又属于难降解气体,导致碳平衡和 CO_2 选择性都偏低,DBD/UV 体系中 SED 为 $222.4 \text{ J}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,碳平衡和 CO_2 选择性分别为 39.8%和 33.8%.DBD/UV 体系中碳平衡和 CO_2 选择性都明显高于单独 DBD 体系,提高幅度大约为 30%.文献[14]采用 DBD 降解甲苯也表明,初始浓度为 $1150 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 的甲苯,采用等离子体降解后去除率为 97%,但只有 20.4%转化为 CO_2 .

表 1 甲苯降解时碳平衡和 CO_2 选择性分析 ($C_{\text{in}} = 500 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, $Q = 0.48 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$)

Table 1 Carbon balance and CO_2 selectivity analysis under toluene degradation

	SED/ $(\text{J}\cdot\text{L}^{-1})$	12.8	50.8	106.0	152.6	222.4
DBD	CO 浓度/ $(\text{mg}\cdot\text{m}^{-3})$	7.5	11.3	15	16.3	20.0
	CO_2 浓度/ $(\text{mg}\cdot\text{m}^{-3})$	9.8	31.4	58.8	90.2	137.2
	CO_2 选择性/%	9.9	13.3	19.8	24.2	25.2
	碳平衡/%	21.8	20.8	27.7	31.0	31.0
DBD/UV	CO 浓度/ $(\text{mg}\cdot\text{m}^{-3})$	15.0	20.0	22.5	26.3	30.0
	CO_2 浓度/ $(\text{mg}\cdot\text{m}^{-3})$	31.4	54.9	115.6	198.0	264.6
	CO_2 选择性/%	17.4	18.6	29.3	32.6	33.8
	碳平衡/%	30.4	29.2	38.2	39.4	39.8

2.3 DBD/UV 降解甲苯中臭氧浓度

DBD 降解 VOCs 时,背景气体中的 O_2 在等离子体作用下会解离为 $\text{O}(^3\text{P})$,与 O_2 反应生成 O_3 ,生成的 O_3 一方面会使 VOCs 降解,另一方面多余的 O_3 排放出来会对环境产生危害.为此,降解后的气体中 O_3 往往被看作副产物.图 4 是 DBD/UV 体系中生成的 O_3 浓度随 SED 的变化,与单独 DBD 比较发现,相同

的 SED 时,体系中 UV 的介入导致 O_3 浓度极大地受到抑制.实验条件为:甲苯初始浓度为 $500 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$, 气体流速为 $0.48 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$.本课题所研发的 DBD/UV 中,UV 的波长为 222 nm ($\text{KrCl}^* \text{ B} \rightarrow \text{X}$),相应的光子能量约 5.6 eV ,理论上完全可以分解 O_3 ,导致副产物中 O_3 浓度比单独 DBD 降解时低得多.由图 4 还发现,低的外施电压(低的 SED)下,体系中 O_3 浓度低,无论是 DBD 还是 DBD/UV 体系,甲苯降解主要是由于高能电子的作用,SED 升高,体系 O_3 浓度高,DBD/UV 体系中 UV 将 O_3 光解为 O_2 和 $O(^1D)$,O 与体系中的 H_2O 反应生成 $\cdot\text{OH}$ 自由基,导致甲苯去除率高于 DBD,而 O_3 浓度远远低于 DBD,表现为图 4 中 DBD 和 DBD/UV 体系中 O_3 浓度差值随 SED 的升高而变大,这个规律与文献[15]采用 DBD 催化降解甲苯很相似.

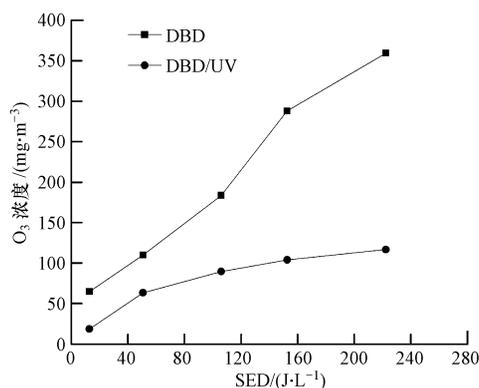


图 4 O_3 浓度与 SED 之间的关系

Fig.4 The relationship between O_3 concentration and SED

2.4 DBD/UV 降解甲苯影响因素分析

以上研究表明,采用一体化 DBD/UV 的联合装置能有效地改善甲苯气体的去除效果,无论是去除率、能率、 CO_2 的选择性还是副产物的生成.图 5 进一步讨论了影响 DBD/UV 降解甲苯的因素.图 5(a) 为初始浓度为 $500 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 甲苯的去除率与气体流速的关系.由图可知,外施电压为 4.8、7.2、9.0 kV 时,气体流速越大,甲苯去除率越低.图 5(b) 是气体流速为 $0.8 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$ 时,上述 3 个外施电压下甲苯的去除率随初始浓度的变化.初始浓度越低,相同外施电压时单个甲苯分子获得的能量越多,去除率越高.图 5(c) 是气体流速为 $0.8 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $0.48 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$,相应的初始浓度分别为 $550 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $400 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 时甲苯在不同外施电压下的去除率.由图可知,外施电压越高,甲苯去除率越高.

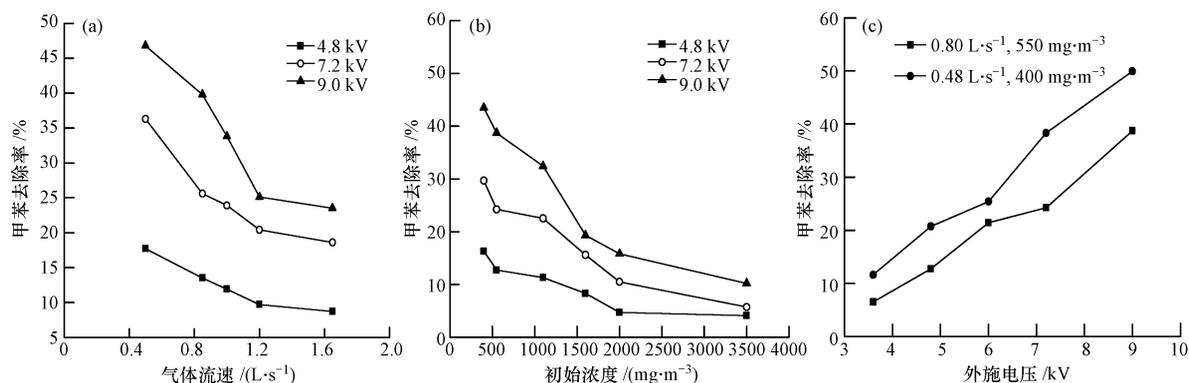


图 5 影响甲苯降解的因素

(a) 气体流速, (b) 初始浓度, (c) 外施电压

Fig.5 The influence factors of toluene degradation (a) gas flow rate, (b) initial concentration, (c) applied voltage

2.5 DBD/UV 降解甲苯产物分析

对降解产物进行定性定量分析对了解气体降解历程具有重要意义.图 6 是不同外施电压条件下,降解后气体采用气密针采样 0.8 mL 后用 GC-MS 进行检测的结果,相应的产物结构式和分子式见表 2.甲苯初始浓度为 $500 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$, 气体流量为 $0.48 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$.总体来说,生成的中间产物主要为苯甲醛、酸酐、脂

肪醛类、醇类化合物.不同外施电压下,气相中生成的产物的种类和数量都有所不同.低电压下(3.6 kV),由于降解不完全,生成了很多小分子中间产物(停留时间在 4.8—5.6 min 之间),但含量不高.电压升高到4.8 kV,中间产物种类和数量都有所下降.继续升高电压到 7.2 kV,中间产物种类和数量又继续增多,表明体系中反应进行得更加剧烈,7.2 kV 时中间产物最多.随着电压进一步升高到 9.0 kV,甲苯降解越来越完全,生成的中间产物种类和浓度都非常低,基本看不到明显的中间产物.文献[16]表明,DBD 催化降解甲苯时管壁会有不完全降解的结焦产物苯甲醇、苯甲酸和 5-甲基-硝基苯酚生成,而采用本文所研究的 DBD/UV 装置降解甲苯连续运行 48 h 以上,管壁也未见任何结焦产物.而课题组以前采用 DBD 降解甲苯时确发现有大量的黄色结焦产物^[12].可能的原因是本文使用的 DBD 电源频率高,且采用了与 UV 联合降解的一体化装置.

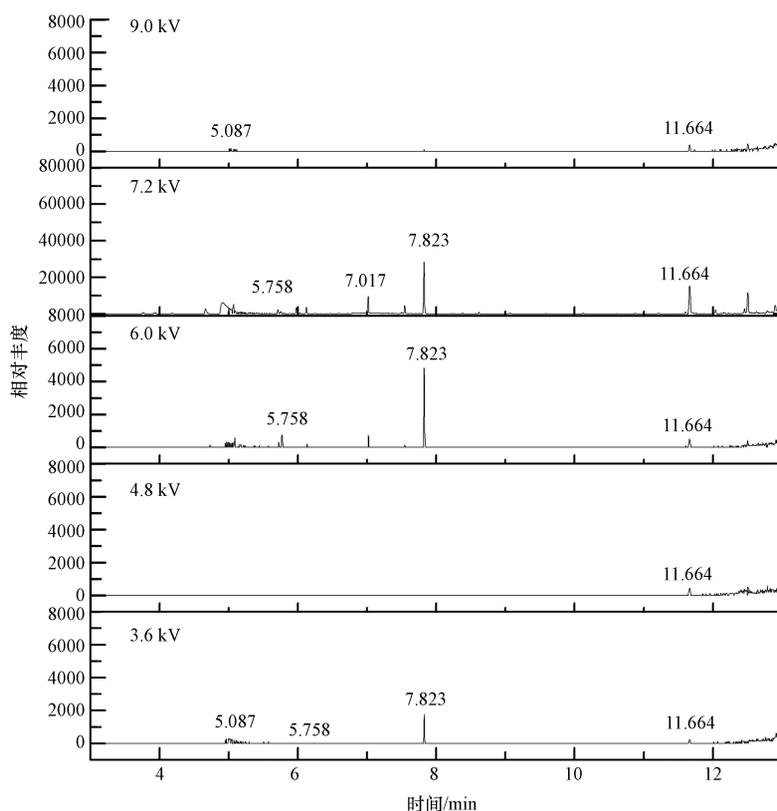


图 6 不同外施电压下 DBD/UV 降解甲苯气相中降解产物 GC-MS 谱图

Fig.6 GC-MS spectra of the gaseous byproducts of toluene decomposition by DBD/UV with different applied voltages

表 2 气相中降解产物

Table 2 Degradation products in gas phase

保留时间/min	分子式	结构式	名称	
5.087	<chem>CC(O)C(O)C</chem>		C ₄ H ₁₀ O ₂	2,3-丁二醇
5.758	<chem>c1ccccc1C=O</chem>		C ₇ H ₆ O	苯甲醛
7.017	<chem>CCCCCCCC=O</chem>		C ₉ H ₁₈ O	壬醛
7.823	<chem>CCCCCCCCC=O</chem>		C ₁₀ H ₂₀ O	癸醛
11.664	<chem>CCCC(=O)OC(=O)C</chem>		C ₈ H ₁₄ O ₃	丁酸酐

2.6 与其它文献 DBD 降解甲苯废气对比

DBD 中电极的形状、介质类型、电源特性(包括频率、波形等)等因素对 VOCs 气体降解都有很大的影响,导致采用 DBD 技术降解相同气体的性能有很大差异.然而还是可以从中找到一定的规律,从而比较出优劣性及可行性.表 3 中总结了文献中 DBD 降解甲苯气体的能率、能量密度、去除率等,并列出了相应的实验条件和参数.从中可知,单独 DBD 降解甲苯效率都不是很高,流速、初始浓度对甲苯降解的影响都很大.对比发现,本实验中气体流速高于其它文献,但仍可以取得约 50% 的去除率.其它文献气体流速为 1—5 L·min⁻¹ 时,甲苯的碳平衡可以达到 60%—70%,而本文由于流速相对较高,碳平衡约 40%.

表 3 DBD 降解甲苯性能对比

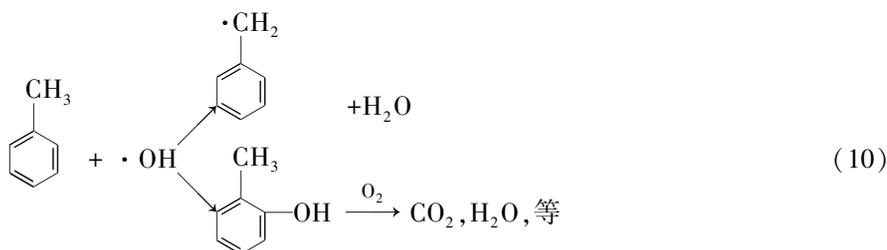
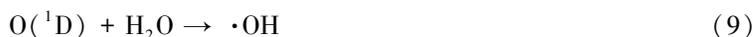
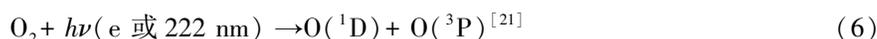
Table 3 Comparison of toluene degradation performance with DBD

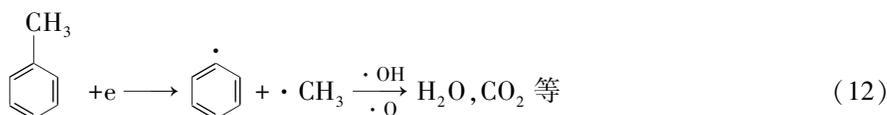
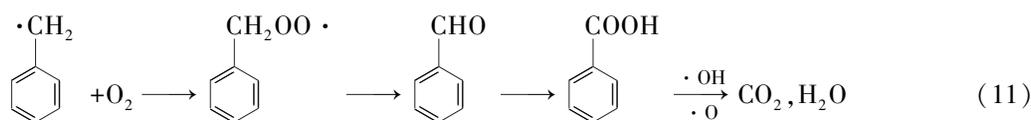
技术	参数	去除率/%	SED/ (J·L ⁻¹)	Ey/ (g·kWh ⁻¹)	碳平衡/%	文献
DBD	$C_{in} = 1000 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$, $Q = 0.315 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, $f = 110 \text{ Hz}$	36	172	N.A.	14	[9]
DBD	$C_{in} = 1000 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$, $Q = 8.667 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, $U = 15\text{—}20 \text{ kV}$, $f = 50\text{—}500 \text{ Hz}$	约 35	约 500	N.A.	N.A.	[17]
DBD	$C_{in} = 900 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$, $Q = 1 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, $U = 21.5 \text{ kV}$, $f = 250 \text{ Hz}$	71	N.A.	N.A.	70	[18]
DBD	$C_{in} = 821 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$, $Q = 0.25 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, $U = 18 \text{ kV}$, $f = 50 \text{ Hz}$	15 (821 mg·m ⁻³) 98 (20.5 mg·m ⁻³)	400	约 2.5 (288 mg·m ⁻³)		[19]
DBD	$C_{in} = 200\text{—}800 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$, $Q = 1\text{—}5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, $U = 12.5 \text{ kV}$, $f = 60\text{—}1000 \text{ Hz}$	15—51	259—2064	N.A.	>60 (800 mg·m ⁻³)	[6]
DBD/UV	$C_{in} = 500 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$, $Q = 28.8 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, $U = 9 \text{ kV}$, $f = 95 \text{ kHz}$	约 50	112	3780	约 40	本文

注: f 为电源频率, U 为外施电压, N.A. 为无法查到.

2.7 机理分析

DBD 降解甲苯主要是由高能电子 e 及活性粒子的作用,而本实验中 DBD/UV 体系中 DBD 和 UV 能够协同降解甲苯,222 nm UV 直接降解甲苯的效率低于 10%.结合相关文献^[20],推导这种一体化 DBD/UV 降解甲苯的机理为:(1) DBD 中的高能电子及 222 nm UV 分解体系中的 O_2 为 $O(^1D) + O(^3P)$, $O(^1D)$ 与 H_2O 反应生成 $\cdot OH$ 自由基;(2) 甲苯与 $\cdot OH$ 、 $\cdot O$ 、 e 等作用而降解;(3) 甲苯直接吸收 222 nm 紫外光而分解,其降解历程为:





温度为 298 K 时,甲苯在气相中与 $\cdot\text{OH}$ 、 O_3 和 $\cdot\text{O}$ 的反应速率常数分别为 5.96×10^{-12} 、 1.5×10^{-22} 、 $8.54 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [22-23], 与 O_3 的反应速率常数远远小于 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}$, 因此甲苯主要是由 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}$ 自由基作用而降解的, O_3 与甲苯直接反应的贡献基本可以忽略 [24]. DBD 与 UV 的协同作用也可以间接表明, 体系中 UV 作为光电离剂进入反应区降低了 DBD 的击穿电压, 使甲苯分子更容易断键而分解.

3 结论

(1) 222 nm KrCl* 可以直接光解甲苯, 但效率不高, SED 为 $222.4 \text{ J} \cdot \text{L}^{-1}$, 甲苯初始浓度为 $500 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$, 气体流速为 $0.48 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$, 甲苯去除率为 10.3%.

(2) 采用一体化的 DBD/UV 装置降解甲苯时, 与单独的 DBD 降解时相比, 相同 SED 下能量效率、碳平衡、 CO_2 选择性都有所提高. 且 DBD/UV 的效果大于 DBD 和 UV 单独作用时之和, 说明一体化装置中 DBD 和 UV 存在耦合效应.

(3) DBD/UV 相比 DBD, 副产物 O_3 的生成量显著下降, 且随外施电压升高两者的差距更明显.

(4) 分析了不同外施电压下 DBD/UV 体系降解甲苯后的气相产物, 主要为苯甲醛、酸酐、脂肪醛类、醇类等. 外施电压为 7.2 kV 时, 产物种类和数量都较多, 说明在该电压下降解比较复杂. 随着电压进一步升高到 9.0 kV, 降解产物非常少, 降解越来越完全.

参 考 文 献

- [1] 竹涛, 李坚, 梁文俊, 等. 非平衡等离子体联合技术降解甲苯气体[J]. 环境科学学报, 2008, 28(11): 2299-2304
- [2] 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
- [3] 卜龙利, 刘海楠, 王晓晖, 等. 不同加热方式下催化氧化甲苯的性能研究[J]. 环境化学, 2013, 32(8): 1524-1531
- [4] Subrahmanyam C, Renken A, Kiwi-Minsker L. Novel catalytic non-thermal plasma reactor for the abatement of VOCs[J]. Chem Eng J, 2007, 134(1/3): 78-83
- [5] Hatipoglu A, Vione D, Yalçın Y, et al. Photo-oxidative degradation of toluene in aqueous media by hydroxyl radicals[J]. J Photochem Photobiol A: Chem, 2010, 215(1): 59-68
- [6] Byeon J H, Park J H, Jo Y S, et al. Removal of gaseous toluene and submicron aerosol particles using a dielectric barrier discharge reactor[J]. J Hazard Mater, 175: 417-422
- [7] 李小华, 韦星, 蔡忆昔, 等. 介质阻挡放电(DBD)诱导低温等离子体预氧化 NO[J]. 环境化学, 2013, 32(12): 2297-2301
- [8] Subrahmanyam C, Renken A, Kiwi-Minsker L. Catalytic non-thermal plasma reactor for abatement of toluene[J]. Chem Eng J, 2010, 160(2): 677-682
- [9] Delagrangé S, Pinard L, Tatibouet J M. Combination of a non-thermal plasma and a catalyst for toluene removal from air: Manganese based oxide catalysts[J]. Appl Catal B: Environ, 2006, 68: 92-98
- [10] 叶招莲, 曹长青, 张仁熙, 等. 外置式联合等离子体光催化降解苯乙烯气体[J]. 环境科学研究, 2009, 22(9): 1083-1088
- [11] Han Q Y, Ye Z L, Zhao J, et al. Photo-dissociation of dimethylamine by KrBr* excilamp[J]. Chemosphere, 2013, 93: 1372-1378
- [12] Ye Z L, Zhang Y N, Li P, et al. Feasibility of destruction of gaseous benzene with dielectric barrier discharge[J]. J Hazard Mater, 2008, 156(1/3): 356-364
- [13] Kang M, Kim B J, Cho S M, et al. Decomposition of toluene using an atmospheric pressure plasma/ TiO_2 catalytic system[J]. J Mol Catal A: Chem, 2002, 180: 125-132
- [14] 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
- [15] Huang H B, Ye D Q, Leung D Y C, et al. Byproducts and pathways of toluene destruction via plasma-catalysis[J]. J Mol Catal A: Chem,

- 2011, 336: 87-93
- [16] Than Quoc An H, Pham Huu T, Le Van T, et al. Application of atmospheric non thermal plasma-catalysis hybrid system for air pollution control: Toluene removal[J]. *Catal Today*, 2011, 176: 474-477
- [17] Liang W J, Ma L, Liu H, et al. Toluene degradation by non-thermal plasma combined with a ferroelectric catalyst[J]. *Chemosphere*, 2013, 92: 1390-1395
- [18] Sun Y L, Zhou L B, Zhang L H, et al. Synergistic effects of non-thermal plasma-assisted catalyst and ultrasound on toluene removal[J]. *J Environ Sci*, 2012, 24(5): 891-896
- [19] Mista W, Kacprzyk R. Decomposition of toluene using non-thermal plasma reactor at room temperature[J]. *Catal Today*, 2008, 137: 345-349
- [20] d'Hennezel O, Pichat P, Ollis D F. Benzene and toluene gas-phase photocatalytic degradation over H₂O and HCl pretreated TiO₂: By-products and mechanisms[J]. *J Photochem Photobiol A: Chem*, 1998, 118: 197-204
- [21] Huang H B, Leung D Y C, Li G S, et al. Photocatalytic destruction of air pollutants with vacuum ultraviolet (VUV) irradiation[J]. *Catal Today*, 2011, 175:310-315
- [22] Trost B, Stutz B. UV-absorption cross sections of a series of monocyclic aromatic compounds[J]. *Atmos Environ*, 1997, 31(23): 3999-4008
- [23] Shang K F, Wang X C, Zhou X Y, et al. Diagnosis of electron temperature in Ar/O₂ mixed gas and destruction of toluene/benzene by positive dc discharge plasma[J]. *J Electrostatics*, 2009, 67:746-750
- [24] Durme J V, Dewulf J, Sysmans W, et al. Efficient toluene abatement in indoor air by a plasma catalytic hybrid system[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2007, 74: 161-169