

基于 DBD 等离子体协同 Cu 催化剂 降解甲苯废气

唐 靛, 李 茹*, 王天凡, 陈 攀, 王 妍

(西安工程大学环境与化学工程学院, 陕西 西安 710600)

摘要:采用介质阻挡放电 (DBD) 等离子体与催化剂结合的工艺, 比较不同工况下甲苯去除率、能量效率、臭氧 (O_3) 浓度; 同时采用光谱法确定等离子体放电的辐射强度以及讨论等离子体降解甲苯废气的反应过程。结果表明, 在初始质量浓度为 500 mg/m^3 、进气流量为 0.5 L/min 、放电功率为 60 W 的条件下加入 $\text{Cu-g-C}_3\text{N}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂后, 甲苯的去除效率和反应器的能量效率分别高达 93.21% 和 $0.057\text{ g/(kW}\cdot\text{h)}$, 臭氧的质量浓度下降至 35.63 mg/m^3 。

关键词: DBD 等离子体; 催化剂; 甲苯

中图分类号: X701

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2026)08-0170-08

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.08.029

Degradation of toluene waste gas based on DBD plasma in collaboration with Cu catalyst

TANG Liang, LI Ru*, WANG Tian-fan, CHEN Pan, WANG Yan

(School of Environmental and Chemical Engineering, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710600, China)

Abstract: The paper presented a research on the application of catalysts for the synergistic degradation of toluene emissions in dielectric barrier discharge (DBD) plasma. Comparative analyses were conducted under varying experimental conditions to evaluate toluene removal efficiency, energy efficiency, and ozone (O_3) concentration. Spectral diagnostics were employed to evaluate radiation intensity during plasma discharge. The degradation process was systematically analyzed. Results demonstrated that when operating under initial mass concentration of 500 mg/m^3 , gas flow rate of 0.5 L/min , and discharge power of 60 W , the $\text{Cu-g-C}_3\text{N}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst achieved a toluene removal efficiency of 93.21% and an energy efficiency of $0.057\text{ g/(kW}\cdot\text{h)}$, with ozone concentration decreasing to 35.63 mg/m^3 .

Key words: dielectric barrier discharge plasma; catalyst; toluene

挥发性有机化合物 (VOCs) 是空气污染的重要组成部分之一。在众多挥发性有机化合物中, 甲苯由于其低毒性、诱变性、恶臭性以及难降解等特性, 常被选作模型污染物进行研究。在近十几年, 低污染以及出色的净化性能促使非热等离子体 (NTP) 技术越来越引起人们的重视^[1]。

理论上, DBD 等离子体与其他类型相比能量效率较低, 但可以通过优化反应器配置和使用合适的催化剂填充反应器进行改善。Han 等^[2]对甲苯的降解过程中, O_3 和 NO_x 浓度受不同工艺条件影响进行了连续监测和分析, 得出高能电子对甲苯降解产生效果最大, 但反应过程中副产物种类多且效率低下。为了解决该问题, 越来越多的研究者开始研究 NTP 协同催化技术。负载型的过渡金属催化剂由于其低成本、催化性能优异, 开始受到更多人的关注^[3]。

Chang 等^[4]研制出具有介质阻挡放电反应器的 $\text{MnO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$ 复合催化体系, 相比于采用单纯的 NTP 处理, 能够增强甲苯的去除率、能量效率 (EY) 和 CO_x 产率, 并有效减少 O_3 和 NO_2 生成。Dong 等^[5]以 $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 作为催化剂, 对 DBD 方法应用于甲苯脱除的机理和性能进行了研究。研究发现, $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂提高了矿化程度, 并进一步将中间体氧化为 CO_2 。

本文采用 DBD 等离子体技术处理甲苯废气, 系统研究了在不同条件下填充 $\text{Cu-g-C}_3\text{N}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Mn-g-C}_3\text{N}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Co-g-C}_3\text{N}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 及 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 4 种类型催化剂的等离子体反应器, 以及无催化剂反应器对甲苯去除效率、能量效率和臭氧浓度的影响。另外, 本文也采用光谱诊断法进一步分析了等离子体降解甲苯过程以及活性粒子对

收稿日期: 2025-10-17; 修回日期: 2026-06-05

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (11105102)

作者简介: 唐靛 (2000-), 女, 硕士生, 研究方向为低温等离子体技术降解 VOCs, 2251025257@qq.com; 李茹 (1972-), 女, 教授, 博士, 研究方向为大气污染控制技术, 通讯联系人, xjliru@163.com。

反应的影响。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

1.1.1 试剂

溴酸钾;甲苯溶液、二硫化碳、二硫化碳中甲苯标准溶液、溴化钾、硫代硫酸钠、硫酸、可溶性淀粉、磷酸二氢钾、无水磷酸氢二钠、靛蓝二磺酸钠(IDS)、乙醇、六水合硝酸钴、硝酸锰、硝酸铜、尿素,以上均为分析纯;氧化铝颗粒。

1.1.2 仪器

低温等离子体电源(CTP-2000K);低温等离子体双介质阻挡同轴式反应器;空气压缩机(ACO-318)、恒温水浴振荡箱(DKZ-2)、分析天平(FA2004N)、接触调压器(TDGC3-1型);转子流量计(LZB-3WB型);气体测试仪检定校准装置(MF-4型);紫外分光光度计(UV-9100);气相色谱仪(Agilent4890D);陶瓷纤维马弗炉(TM0617)、便携式光纤光谱仪(AvaSpec-2048)。

1.2 实验装置

实验系统装置由气体发生装置、反应装置以及气体分析装置组成,见图1。

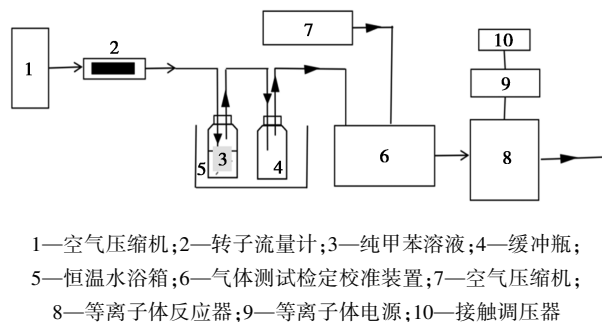


图1 实验装置图

1.3 检测方法

采用气相色谱测定甲苯浓度,火焰离子化检测器(FID)色谱柱为HP-5MS型毛细柱(柱长30 m,内径0.25 mm,柱内涂膜厚0.25 μm),检测条件为检测室温度60℃,进样口温度250℃;检测器温度250℃。升温程序:控制升温速率,温度恒定50℃下以5℃/min的速率升温至80℃,再以15℃/min升温至150℃。

反应产生的臭氧浓度的检测采用《环境空气 臭氧的测定—靛蓝二磺酸钠分光光度法》(国标 HJ 504—2009)。臭氧与吸收液中的深蓝色靛蓝二磺酸钠产生化学反应,导致其颜色消退。通过在610 nm波长下测量吸光率,可以依据颜色退化的幅度来计

算臭氧的浓度水平。

1.4 评价指标

甲苯去除率 η 根据式(1)计算。

$$\eta(\%) = [(C_0 - C_1)/C_0] \times 100\% \quad (1)$$

式中, C_0 为甲苯的初始浓度, mg/m^3 ; C_1 为甲苯降解后的浓度, mg/m^3 。

反应器输入的能量密度(RED)根据式(2)计算。

$$\text{RED}(\text{kJ} \cdot \text{L}^{-1}) = P/Q \times 60 \times 10^{-3} \quad (2)$$

式中, P 为反应器输入的功率,W; Q 为进入反应器的气体流量, L/min 。

能量效率 ξ 根据式(3)计算。

$$\xi(\text{g} \cdot \text{kW}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}) = C_0 \times \eta/\omega \times 3.6 \times 10^{-3} \quad (3)$$

1.5 催化剂制备

选取Cu、Mn、Co氧化物作为催化剂,采用溶液浸渍法将催化剂负载于直径为2~3 mm的球形 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂载体上制备出Cu-g- $\text{C}_3\text{N}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、Mn-g- $\text{C}_3\text{N}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、Co-g- $\text{C}_3\text{N}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂。

制备步骤:将粒径为2~4 mm的活性氧化铝载体放入马弗炉中以5℃/min的升温速率在500℃下焙烧4 h进行预处理;将硝酸铜[$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$]、硝酸钴[$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$]、硝酸锰[$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$]3种药剂分别溶于25 mL去离子水中,搅拌形成均匀的含0.1 mol/L硝酸铜、硝酸钴、硝酸锰的3种溶液,在室温下磁力搅拌,向上述3种溶液中分别加入等量的g- $\text{C}_3\text{N}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒,溶液混合24 h,过滤后放入干燥箱2 h,干燥后的颗粒在马弗炉450℃下焙烧5 h,即得到M-g- $\text{C}_3\text{N}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($M=\text{Cu}, \text{Mn}, \text{Co}$)催化剂。

1.6 催化剂表征

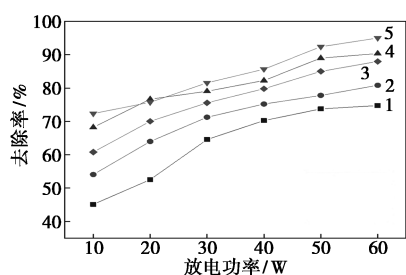
采用X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)技术对制备的催化剂进行表征。使用MiniFlex600型X射线衍射仪进行研究,使用Cu靶的 $\text{K}\alpha$ 射线作为测试物,扫描速率为10°/min,扫描 $2\theta=10\sim90^\circ$ 的扫描范围进行XRD谱图的收集。XRD谱图的收集完成之后,依据PDF标准卡片对每一个衍射峰进一步分析^[6]。

傅里叶红外光谱法(FT-IR)是利用检测催化剂表征物质的官能团、化学结构以及变化的方法。本实验采用NICOLET 5700型分析仪对放电前后的催化剂进行表征。

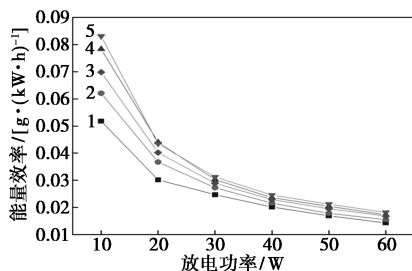
2 结果与讨论

2.1 放电功率对甲苯去除的影响

图2为不同催化剂下放电功率对甲苯去除率以及能量效率的影响。气体流量为0.5 L/min,甲苯初始浓度500 mg/m^3 ,反应在常温常压下进行。



(a) 甲苯去除率随放电功率的变化



(b) 能量效率随放电功率的变化

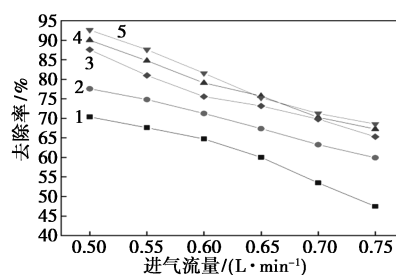
1—DBD; 2— $\text{g-C}_3\text{N}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂; 3— $\text{Co-g-C}_3\text{N}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂; 4— $\text{Mn-g-C}_3\text{N}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂; 5— $\text{Cu-g-C}_3\text{N}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂

图2 放电功率对甲苯去除效率及能量效率的影响

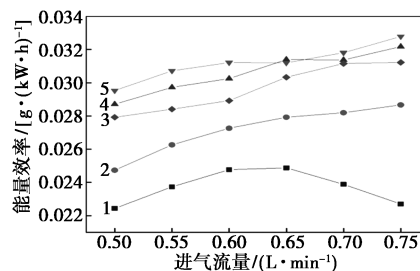
如图2所示,当放电功率为60 W时,甲苯的最大去除率从65.47%上升到91.88%。由于催化剂的作用,使得甲苯废气滞留于等离子体反应器中的时间有所增加^[7];同时,随着催化剂的存在,反应器中产生的强氧化性活性粒子能够活化催化剂,形成大量的 $\text{O}^\bullet$ 、 $\text{O}^\bullet$ 、 O^{2-} 等活性粒子。值得注意的是,随着放电能量的增强,能量转换效率出现降低现象,部分能量转化为热能,造成了反应过程中的能量损失^[8]。

2.2 气体流量对甲苯去除的影响

图3为甲苯去除率及能量效率随气体流量的变化趋势。设定甲苯废气的初始浓度为 500 mg/m^3 ,放电功率为60 W。随着气体流量的上升,甲苯去除率呈逐渐下降的趋势。当气体流量从 0.5 L/min 上升到 0.75 L/min 时,未添加催化剂的反应器在处理甲苯废气时,甲苯的去除效率从70.47%降至45.11%。而引入 $\text{Cu-g-C}_3\text{N}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂后,甲苯的最低去除效率从45.11%上升至76.83%。通过降低气体流速,污染物分子在设备内的停留时间延长,使得活性粒子与污染物分子之间的反应更为充分。当流速达到 0.7 L/min 时,等离子体反应器中采用的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 吸附剂能量利用率略微有所下降。而负载金属粒子后,能量转换效率随着气体流量的增大而提高,这说明催化剂的加入能够优化甲苯降解过程中的最佳气体流量^[9]。



(a) 甲苯去除率随进气流量的变化



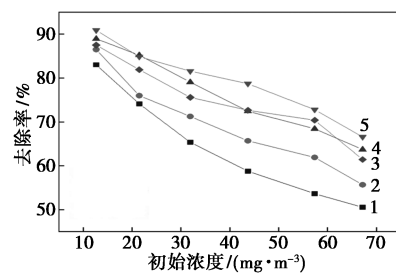
(b) 能量效率随进气流量的变化

1—DBD; 2— $\text{g-C}_3\text{N}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂; 3— $\text{Co-g-C}_3\text{N}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂; 4— $\text{Mn-g-C}_3\text{N}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂; 5— $\text{Cu-g-C}_3\text{N}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂

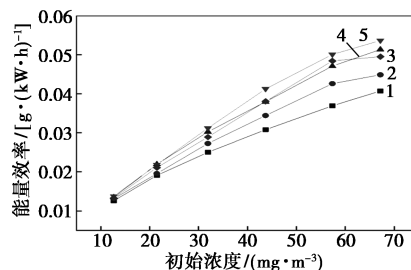
图3 甲苯去除率及能量效率随气体流量的变化

2.3 初始浓度对甲苯去除的影响

图4为过渡金属催化剂反应器甲苯去除率与能量效率及初始浓度的关系。设定甲苯废气的气体流量为 0.5 L/min ,放电功率为60 W。当初始浓度从 12.64 mg/m^3 上升至 67.17 mg/m^3 时,甲苯废气在无催化剂反应器中的去除效率由84.43%降至



(a) 甲苯去除率随初始浓度的变化



(b) 能量效率随初始浓度的变化

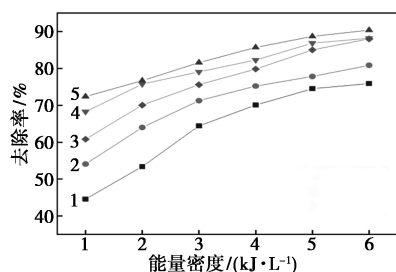
1—DBD; 2— $\text{g-C}_3\text{N}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂; 3— $\text{Co-g-C}_3\text{N}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂; 4— $\text{Mn-g-C}_3\text{N}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂; 5— $\text{Cu-g-C}_3\text{N}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂

图4 甲苯去除率及能量效率随初始浓度的变化

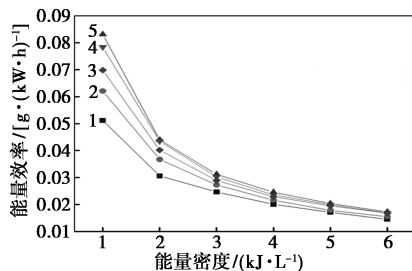
53.12%。在维持放电功率恒定的情况下,生成的高能电子和活性自由基的量保持稳定。因此,单个甲苯分子与高能电子和活性自由基发生碰撞的概率降低,进而使甲苯的去除效率逐渐下降。加入 Cu-g-C₃N₄/γ-Al₂O₃ 催化剂后甲苯最低去除率由原来的 53.12% 变为 70.67%,这是由于催化剂能够捕捉并吸收甲苯,导致每单位体积等离子体反应器内甲苯分子密度增加,增加了与活性物种接触的机会,提高了去除率^[10]。

2.4 能量密度对甲苯去除的影响

图 5 为填充催化剂时甲苯去除率与能量效率及能量密度的关系。气体流量为 0.5 L/min,甲苯初始浓度 500 mg/m³,等离子体能量密度由 2.52 kJ/L 上升到 7.56 kJ/L,甲苯的最高去除率也由 47.88% 上升至 93.21%,能量效率从 3.75 g/(kW·h) 下降到 2.67 g/(kW·h)。这是因为随着输入反应器的能量密度提升,体系内活性粒子的数量和能量亦同步上升。当气体流量恒定时,甲苯分子所受的力增强,从而提升了甲苯的氧化还原概率,更有利于其降解。然而,随着能量密度的进一步增加,反应器温度上升,表明部分能量转化为热量而非有效化学反应,导致能量利用率有所下降^[11]。



(a) 甲苯去除率随能量密度的变化



(b) 能量效率随能量密度的变化

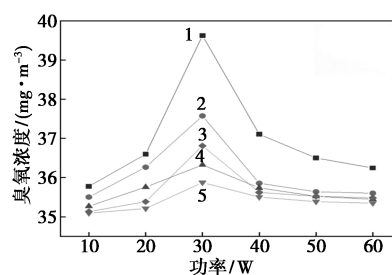
1—DBD; 2—g-C₃N₄/γ-Al₂O₃ 催化剂; 3—Co-g-C₃N₄/γ-Al₂O₃ 催化剂; 4—Mn-g-C₃N₄/γ-Al₂O₃ 催化剂; 5—Cu-g-C₃N₄/γ-Al₂O₃ 催化剂

图 5 甲苯去除率及能量效率随能量密度的变化

2.5 臭氧对甲苯去除的影响

图 6 为加入催化剂前后臭氧浓度随放电功率的关系。在增加放电功率时,增加了一部分高能电子

数量,在跟空气中氧分子接触的过程中会生成活化氧原子,活化氧原子又会与氧气结合生成臭氧,因此臭氧浓度值升高^[12]。然而,随着放电功率的进一步增大,反应中产生的活性粒子开始参与甲苯的降解过程,导致臭氧的生成量减少;由图可知,在放电功率为 30 W 时,加入 Cu-g-C₃N₄/γ-Al₂O₃ 催化剂后,与未加催化剂时相比臭氧浓度由 39.72 mg/m³ 降低至 35.63 mg/m³,且是 4 种催化剂中抑制臭氧生成效果最佳的。在加催化剂情况下,臭氧浓度的减少主要是因为催化剂可以吸附氧原子在催化剂表面上进行化学反应,使得生成臭氧中的氧原子数量减少^[13];催化剂的存在可以加速更多 O₃ 分子的分解成·O、O₂⁻ 和 O₃⁻ 等活性颗粒物质,既能有效抑制臭氧的生成,同时也能促进甲苯的氧化^[14]。基于上述研究结果,我们推断 Cu 催化剂能够高效分解 O₃,并在催化剂表面形成活性 O 原子,从而显著提升对挥发性有机物的氧化降解效率,同时减少副产物 O₃ 的生成。



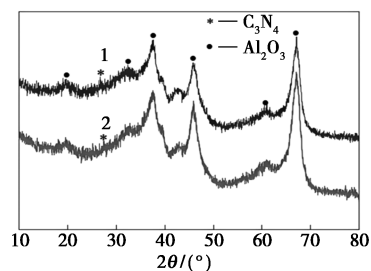
1—DBD; 2—g-C₃N₄/γ-Al₂O₃ 催化剂; 3—Co-g-C₃N₄/γ-Al₂O₃ 催化剂; 4—Mn-g-C₃N₄/γ-Al₂O₃ 催化剂; 5—Cu-g-C₃N₄/γ-Al₂O₃ 催化剂

图 6 加入催化剂前后臭氧浓度随放电功率的变化

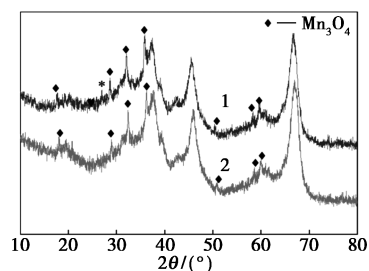
2.6 催化剂表征

等离子体反应器中催化剂的 XRD 图谱如图 7 所示。对于 g-C₃N₄/γ-Al₂O₃ 催化剂,等离子体放电前在 2θ = 19.62、31.94、37.5、45.7、60.62、67.1° (PDF#50—0741) 处观察到具有立方尖晶石结构的 γ-Al₂O₃ 的衍射峰; g-C₃N₄ 在 2θ = 13.1、26.64° (PDF#87—1526) 的特征峰分别对应于 (100) 和 (002) 晶面。从图中可以看到反应后催化剂的特征峰减弱甚至消失,这说明反应后催化剂的分散性更好。如图 7(b) 所示,对于 Mn-CN/γ-Al₂O₃ 催化剂,在 2θ = 17.56、28.68、32.1、35.86、50.36、58.28、59.8° (PDF#80—0382) 处出现的衍射峰为 Mn₃O₄ 的特征峰。对于 Cu-CN/γ-Al₂O₃ 催化剂,在 2θ = 35.56° (PDF#80—1917) 处发现 CuO 的衍射峰。对于 Co-CN/γ-Al₂O₃ 催化剂,在 2θ = 36.36、38.4、

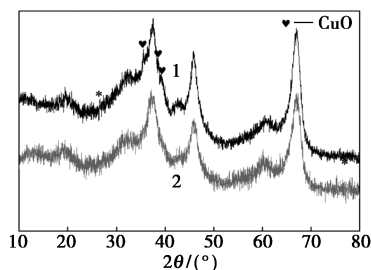
48.74° (PDF#74—2120) 处出现的衍射峰为 Co_3O_4 的特征峰。等离子体反应前后 $\text{Cu-CN}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 XRD 图谱,如图 7(c) 所示。可以看到,反应后催化剂的特征峰明显减弱甚至消失,这表明等离子体反应使得催化剂的分散性得到了显著提升。究其原因,在等离子体放电过程中,外加电压以及聚集在催化剂表面的带电粒子能够有效改变催化剂的功函数,进而提升其催化活性^[15]。



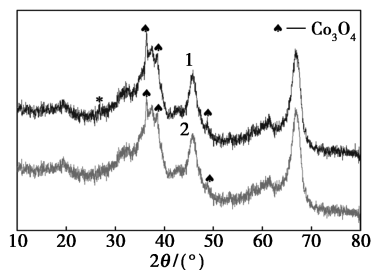
(a) $\text{g-C}_3\text{N}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂



(b) $\text{Mn-g-C}_3\text{N}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂



(c) $\text{Cu-g-C}_3\text{N}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂



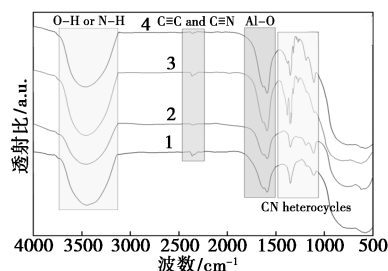
(d) $\text{Co-g-C}_3\text{N}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂

1—放电前;2—放电后

图 7 催化剂的 XRD 图谱

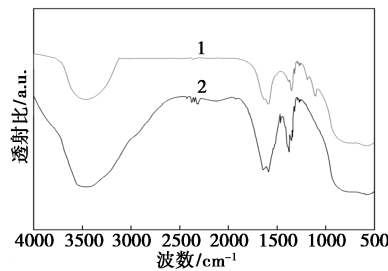
等离子体反应器中催化剂的 FT-IR 图谱如图 8(a) 所示。在 1 384.661 cm^{-1} 处出现 H-O-H 的弯曲振动峰;在 2 356 cm^{-1} 出现 CO_2 吸收峰;1 641 cm^{-1} 和 3 448 cm^{-1} 为—OH(羟基)键的伸缩振动峰,有研究

表明 OH 基团在催化剂的吸附作用中发挥了重要作用,会进一步促进挥发性有机物的氧化降解^[16]。在 619 cm^{-1} 处存在着 Mn—O 键吸附的波峰表明,成功实现了锰元素被引入到基底表面。然而对于 $\text{Cu-CN}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Co-CN}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂而言,我们在催化剂的 FT-IR 中并没有发现任何对应的金属氧化物的特征峰,这也表明铜及钴元素在我们所采用的基底上分布均匀稳定^[17]。等离子体反应前后 $\text{Cu-CN}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 FT-IR 图谱如图 8(b) 所示。等离子体反应后,3 473 cm^{-1} 附近的峰显著变宽,这表明催化剂表面吸附了大量的水和羟基,可能是由于反应过程中产生的活性氧物种与催化剂表面的吸附物种发生反应所致^[18]。反应在 2 364 cm^{-1} 处峰强度明显增强、尖锐,证实了反应体系中生成了 CO_2 ,应该为有机污染物的氧化裂解的结果。此外,850~1 650 cm^{-1} 范围内吸收峰的变化,说明等离子体放电对催化剂的键能产生了显著影响,可能导致了催化剂表面结构和化学组成的改变^[19]。



1— $\text{g-C}_3\text{N}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂;2— $\text{Mn-g-C}_3\text{N}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂;3— $\text{Co-g-C}_3\text{N}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂;
4— $\text{Cu-g-C}_3\text{N}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂

(a) 反应前 4 种催化剂的 FT-IR 图谱



1—反应前;2—反应后

(b) 反应前后 $\text{Cu-g-C}_3\text{N}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 FT-IR 图谱

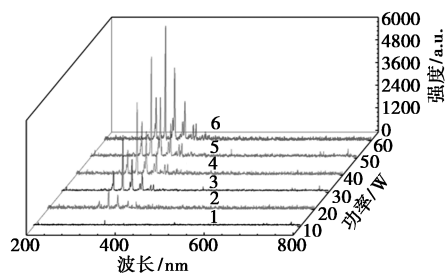
图 8 催化剂的 FT-IR 图谱

2.7 等离子体发射光谱分析

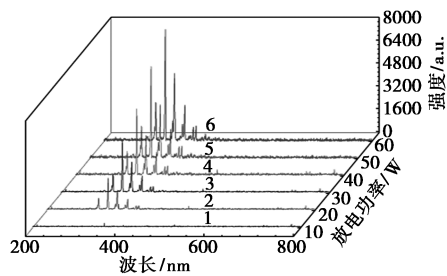
2.7.1 DBD 等离子体特征谱线强度的诊断

利用光谱仪对降解过程中等离子体放电产生的蓝紫光进行诊断。当放电功率为 60 W、甲苯初始浓度为 500 mg/m^3 、进气流量为 500 mL/min 时,仅使其固定 2 个参数,改变 1 个参数,其等离子体发射光

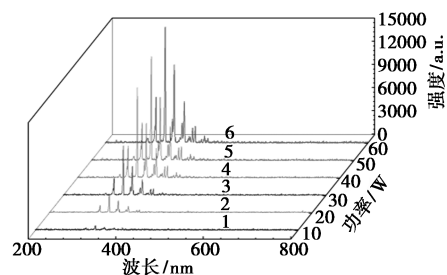
谱强度随反应器位置的变化规律见图 9。



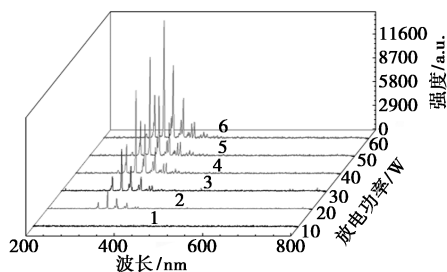
(a) 无催化剂填充



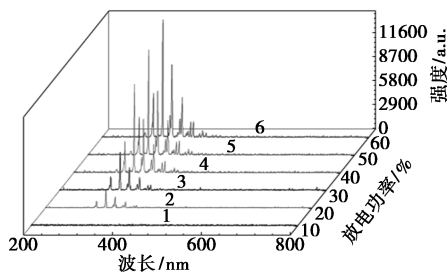
(b) 填充 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂



(c) 填充 $\text{Cu-g-C}_3\text{N}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂



(d) 填充 $\text{Mn-g-C}_3\text{N}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂



(e) 填充 $\text{Co-g-C}_3\text{N}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂

1—10 W; 2—20 W; 3—30 W; 4—40 W; 5—50 W; 6—60 W

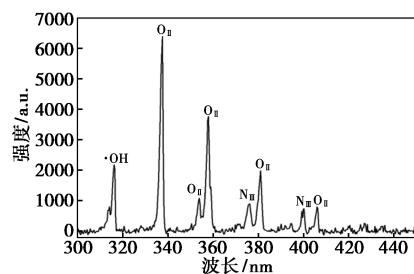
图 9 在放电功率下填充不同催化剂时等离子体发射光谱图

填充催化剂后,特征谱线的位置基本不变,但光谱强度明显增强。在实验过程中,可以明显观察到等离子体反应器中发出的光变得更加明亮。这主要

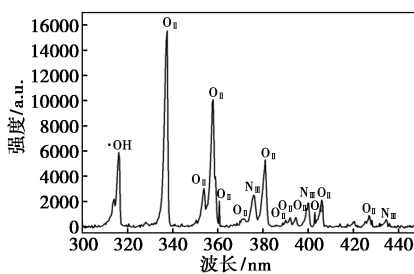
归因于催化剂的作用,它能有效降低反应的活化能,从而加速降解甲苯的反应速率^[20]。在此过程中,形成了更多的激发态分子,进一步促进了等离子体的生成,最终导致等离子体发射光谱的强度发生显著变化。

2.7.2 DBD 等离子体特征谱线的标定

对光谱图中不同位置出现的谱线进行分析,可以得出甲苯气体降解的活性粒子的类型。基于 NIST 标准数据库参照相关谱线信息,对包含各类催化剂的光谱图像进一步分析,表明谱线主要聚集在 300~450 nm 之间。所以在放电功率为 60 W、进气流量为 500 mL/min、初始浓度为 500 mg/m³ 条件下,波长范围在 300~450 nm 范围内的谱线进行标定,结果如图 10 所示。



(a) 无催化剂填充



(b) 填充 $\text{Cu-g-C}_3\text{N}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂

图 10 不同填充条件下发射光谱特征谱线标定

由标定结果可以知道,通过等离子体放电,生成了众多活跃的粒子,其中关键成分包括 OH 自由基谱线、O_{II} 谱线和 N_{III} 谱线。在未加入催化剂时特征谱线主要为 OH 自由基谱线(316.137 0 nm)、O_{II} 谱线(337.714 6、353.653 1、353.653 1、381.373 0、406.293 6 nm)、N_{III} 谱线(375.757 0、400.372 0 nm)。加入 $\text{Cu-g-C}_3\text{N}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂后,出现新的 O_{II} 谱线和 N_{III} 谱线;O 活性颗粒的发光强度增加幅度最大、数量最多。原因是由于高能电子可导致 N₂、O₂、H₂O、CO₂ 等背景气体发生激发、分解、电离等过程而释放大量的活性自由基及氧化物^[21];此过程亦直接对甲苯分子产生影响,导致其甲基与苯环中的 C—C 键断裂,生成苯基。这些生成物随后与 O·、

·OH、O₃ 等活性物质发生反应,进一步氧化,最终转化为苯甲醇、苯甲醛、苯甲酸等物质^[22]。

2.8 有机副产物分析

低温等离子体处理甲苯废气进口前的气体成分反应后有机副产物用气相色谱-质谱联用(GC-MS)来分析。未加催化剂时低温等离子体处理前后的 GC-MS 检测如图 11 所示。

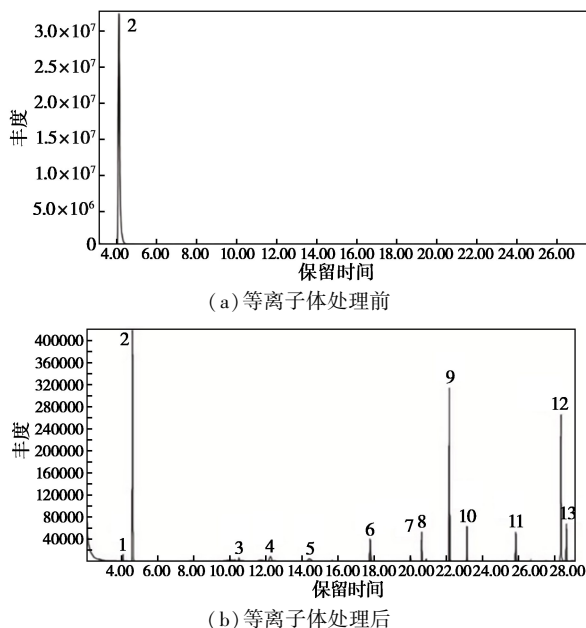


图 11 未加催化剂时等离子体处理前后 GC-MS 图

经 GC-MS 分析,甲苯废气经过低温等离子体

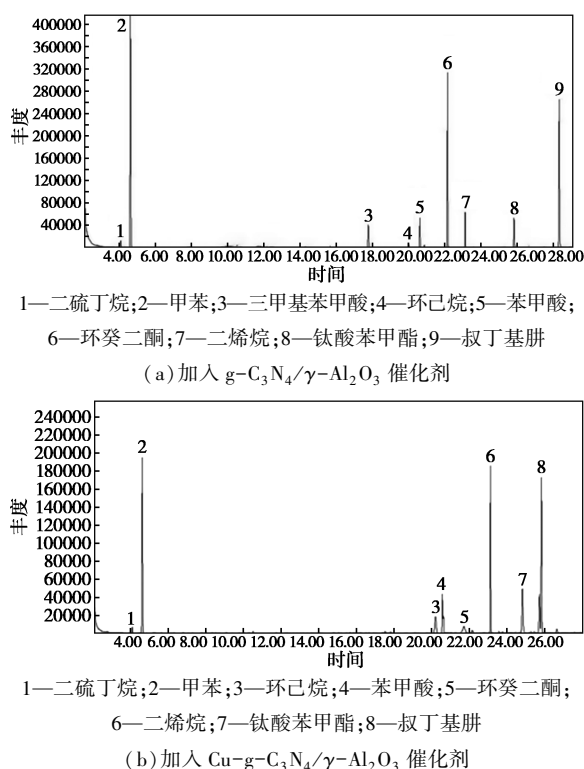


图 12 不同催化剂的气相色谱-质谱图

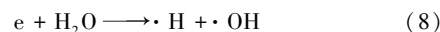
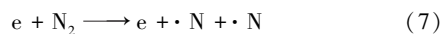
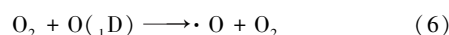
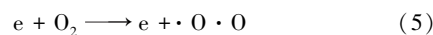
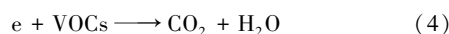
处理之后的中间产物较为繁多,包括醇、烷、酸、酯等物质,加入催化剂后中间副产物种类、数量都减少很多。加入不同催化剂的气相色谱质谱分析如图 12 所示。

由图 12 可知,加入催化剂后,有机副产物的种类和数量都减少,表明催化剂的加入可以使反应更彻底,从而减少副产物^[23]。

2.9 DBD 等离子体降解甲苯的机理分析

等离子体放电区内添加催化剂,能够改变其性质,加大电子的能量,产生活跃电子与高能电子。此外,等离子体放电还可以增大催化剂的活性,并使其分散到催化剂表面积小的颗粒中,这样更有利于增加催化剂的比表面积及其吸附性能^[24]。此外,低温等离子体结合催化处理甲苯废气,可有效分解产物中的有机副产物,还可破坏臭氧(O₃),释放活性物质还可以继续分解甲苯废气。总之,低温等离子体结合催化技术处理甲苯废气,极大提高了解析率和能源利用率,还大大降低了臭氧的产生数量,解析的产物也更为安全^[25]。

高能电子、活性粒子与甲苯废气反应过程主要如式(4)~(8)所示。



利用 GC-MS 检测分析和等离子体活性粒子的鉴定,低温等离子体协同催化降解甲苯的反应流程如图 13 所示。

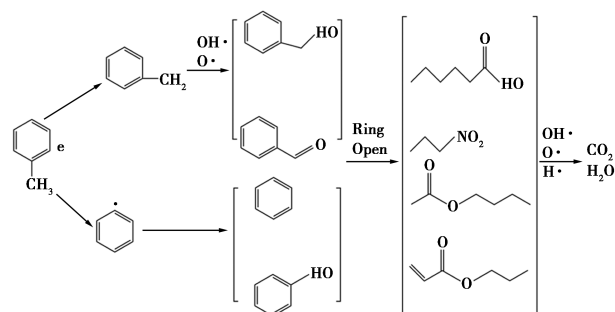


图 13 DBD 等离子体降解甲苯的机理

等离子体协同作用激活甲苯分子的分解反应,高能电子作用于甲苯分子上,上部的 C—H 键以及与甲基相连的 C—C 键易与甲苯分子发生碰撞导致断裂,形成苄基以及苯基等。进一步反应,由生成的新产物苄基以及苯基会分别与 O·及 OH·等自由基气体发生反应,生成苯甲醛、苯甲醇以及苯酚等物质。随后甲苯分子、中间产物以及放电形成的 O·、

$\text{N}\cdot$ 、 $\text{OH}\cdot$ 、 $\text{H}\cdot$ 自由颗粒吸附在催化剂的表面并经过一系列的反应,将小分子有机化合物断开成环,进而将其氧化成 CO_2 和 H_2O ^[25]。

3 结论

本文主要探讨了 DBD 等离子体协同 4 种催化剂降解甲苯废气的研究。研究表明,等离子体协同催化表现在分解速率高、耗能低、所生成有害物质少、产臭氧量低等方面;探讨了放电功率、初始浓缩量、气体通入速率等因素对甲苯去除率及能耗效率的影响。利用光纤光谱仪对等离子体降解甲苯反应过程中产生的蓝紫光进行诊断与分析,并考察了不同影响因素对光谱结果的作用。通过 NIST 数据库中的标准谱线及加入催化剂前后谱图确定等离子体发射过程的主粒物质并基于 GC-MS 结果预测等离子体分解甲苯过程中形成的副产物以及甲苯的分解机制。

(1) 当设定 $500\text{ mg}/\text{m}^3$ 作为起始物质质量浓度、 $500\text{ mL}/\text{min}$ 为气流速度、放电功率为 60 W 时, $\text{Cu-g-C}_3\text{N}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂对于甲苯的去除率达到 93.21% 。

(2) 能量密度在 $6.08\text{ kJ}/\text{L}$ 时臭氧浓度有极大值,随着能量密度的升高,臭氧浓度降低。这一现象的原因在于,当能量密度达到一定阈值后,臭氧浓度趋于饱和,同时更多的臭氧分子被用于氧化甲苯,从而导致生成的臭氧浓度随能量密度的增加而减少。填充 $\text{Cu-g-C}_3\text{N}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂对臭氧的抑制效果最显著,当放电功率为 30 W 时,臭氧浓度为 $35.63\text{ mg}/\text{m}^3$,与无催化剂相比下降了 11.48% 。

(3) 放电功率对光谱强度的影响结果分析表明初始浓度、进气流量对光谱强度的影响较放电功率影响小,随着放电功率的增大,光谱强度呈现逐渐增强趋势。在填充催化剂后,光谱强度普遍提升。此外,通过特征谱线的标定可知,填充催化剂以后生成更多活性颗粒。

(4) 通过分析 GC-MS 谱图可知:等离子体处理可能使甲苯分子遭到破坏,受高能电子和活性粒子的轰击,甲苯发生分步化学反应,生成甲醛、甲酸等中间产物,并进一步氧化生成 CO_2 、 H_2O 。

参考文献

- [1] 王健,张学佳,赵文静,等.低温等离子体协同催化处理 VOCs 研究进展[J].现代化工,2022,42(3):52-57.
- [2] Han F L, Li M Y, Zhong H R, et al. Product analysis and mechanism of toluene degradation by low temperature plasma with single dielectric barrier discharge[J]. Journal of Saudi Chemical Society, 2020, 24(9): 673-682.
- [3] 韩丰磊,朱一凡,贾继磊,等.低温等离子体耦合催化剂降解

- VOCs 的研究进展[J].油气田环境保护,2022,32(6):6-12.
- [4] Chang T, Shen Z X, Huang Y, et al. Post-plasma-catalytic removal of toluene using $\text{MnO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$ catalysts and their synergistic mechanism[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 348: 15-25.
- [5] Dong S L, Wang Y F, Zhang G J, et al. Performance and mechanism analysis of degradation of toluene by DBD plasma-catalytic method with $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst[J]. Fuel, 2022, 319: 123721.
- [6] Zhu D, Chen Z, Li J, et al. Evaluation of $\text{Au}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ nanocatalyst for plasma-catalytic decomposition of toluene[J]. Chemosphere, 2021, 285: 131474.
- [7] Woroszył-Wojno J, Młotek M, Ulejczyk B, et al. Toluene decomposition in plasma-catalytic systems with nickel catalysts on $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ carrier[J]. Catalysts, 2022, 12(1): 635.
- [8] Lee D H, Song Y H, Kim K T, et al. Current state and perspectives of plasma applications for catalyst regeneration[J]. Catalysis Today, 2019, 337: 1-12.
- [9] Chen B, Wang B, Sun Y, et al. Plasma-assisted surface interactions of Pt/CeO_2 catalyst for enhanced toluene catalytic oxidation[J]. Catalysts, 2018, 9(1): 2.
- [10] 刘蓉蓉,秦彩虹,姜超超,等.低温等离子体耦合 Fe^{2+} 均相催化降解甲苯和丙酮[J].中国环境科学,2024,44(2):670-678.
- [11] Li M, Li D, Zhang Z, et al. Study on the performance and mechanism of degradation of toluene with non-thermal plasmas synergized supported $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(5): 106000.
- [12] Liu J B, Zhang F, Sun X Z, et al. Non-thermal plasma coupled with $\text{CM}/\text{Z5}$ catalyst for toluene removal[J]. Environmental Pollutants and Bioavailability, 2022, 34(1): 171-179.
- [13] Wang B, Wang N, Sun Y, et al. Dielectric barrier discharge plasma modified Pt/CeO_2 catalysts for toluene oxidation: Effect of discharge time[J]. Applied Surface Science, 2023, 6(14): 156-162.
- [14] 陈雨润,席剑飞,李广,等.不同低温等离子体反应器降解 VOCs 的研究进展[J].南京师范大学学报,2024,24(1):10-17.
- [15] 袁圆,孙冉,侯剑源,等.低温等离子体技术在 VOCs 治理中的应用及局限性[J].中国环保产业,2023,11:75-78.
- [16] Li S, Yu X, Dang X, et al. Double dielectric barrier discharge incorporated with $\text{CeO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst for toluene abatement by a sequential adsorption-discharge plasma catalytic process[J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 340: 130794.
- [17] Yang J, Liu S Y, He T Y, et al. Degradation of toluene by DBD plasma-catalytic method with $\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{CeO}_N$ catalysts: Characterization of catalyst, catalytic activity and continuous test[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(6): 106361.
- [18] Liang W J, Sun H P, Shi X J, et al. Abatement of toluene by reverse-flow nonthermal plasma reactor coupled with catalyst[J]. Catalysts, 2020, 10(5): 511.
- [19] Baudys M, Paušová Š, Praus P, et al. Graphitic carbon nitride for photocatalytic air treatment[J]. Materials, 2020, 13(13): 3038.
- [20] Hu G T, Ma Y C, Hao Q L, et al. Plasma-catalytic oxidation of toluene over $\text{MCoZrO}_x/\text{TiO}_2$ ($\text{M}=\text{Cu}, \text{Mn}, \text{Ni}$ and Co) catalysts using a dielectric barrier discharge reactor[J]. New Journal of Chemistry, 2024, 48(6): 2815-2823.
- [21] Long Y P, Yuan C C, Wang X M, et al. Dielectric barrier discharge plasma-assisted modification of $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2\text{-NRs}$ composite enhanced photoelectrocatalytic activity[J]. Journal of Environmental Sciences, 2021, 104: 113-127.
- [22] Liu R Q, Song H, Xiang L, et al. Simultaneous removal of toluene and styrene by non-thermal plasma-catalysis: Effect of VOCs interaction and system configuration[J]. Chemosphere, 2021, 263: 127893.
- [23] Liu R Y, Trinh M M, Chang M B, et al. Photocatalytic removal of toluene with $\text{CdIn}_2\text{S}_4/\text{CNFs}$ catalyst: Effect of ozone addition[J]. Sustainable Environment Research, 2022, 32(1): 10.
- [24] Shen Y J, Chen Y, Fang S K, et al. Plasma-modified graphitic C_3N_4 @Cobalt hydroxide nanowires as a highly efficient electrocatalyst for oxygen evolution reaction[J]. Heliyon, 2022, 8(11): e11573.
- [25] Liu T, Yan H M, Xu J W, et al. Promoting $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts for toluene combustion by DBD plasma treating in different working gas atmospheres[J]. Catalysis Today, 2023, 421: 114177. ■