

# Toluene Degradation by Non-thermal Plasma & Photocatalyst

Lin Ma, Wen-jun Liang, Jian Li

College of Environmental and Energy Engineering, Beijing University of Technology, Beijing, China, 100124  
Email: [qustlin@163.com](mailto:qustlin@163.com)

Received 2013

**Abstract:** Non-thermal plasma coupled with photocatalysis was employed to remove toluene which was a representative pollutant of volatile organic compounds (VOCs). The similarities and differences of catalyst-plasma reactor and empty (without catalyst) reactor on the toluene degradation performance were studied. Furthermore, the effect of discharge zone length, catalyst filling length, frequency, applied voltage and gas flow rate on the toluene degradation of catalyst-plasma reactor was investigated. Based on the experimental results, the optimal conditions of toluene degradation were determined.

**Keywords:** Non-thermal Plasma; Catalytic; BaTiO<sub>3</sub>; TiO<sub>2</sub>; Orthogonal Test; Toluene Degradation

## 低温等离子体-光催化联合技术处理甲苯的试验研究

马琳, 梁文俊, 李坚

北京工业大学环境与能源工程学院, 北京, 中国 100124  
Email: [qustlin@163.com](mailto:qustlin@163.com)

收稿日期: 2013

**摘要:** 以挥发性有机污染物 (VOCs) 代表物质甲苯为去除对象, 采用低温等离子体-光催化联合技术对其降解开展研究。比较了催化剂-等离子体反应器及空管 (不加催化剂) 反应器对甲苯的降解性能异同; 通过正交试验考察分析了放电区长度、催化剂填充长度、频率、电压和处理气量五个因素对催化剂-等离子体反应器的甲苯去除效果的影响, 确定了甲苯降解的最优工艺条件。

**关键词:** 低温等离子体; 光催化; BaTiO<sub>3</sub>; TiO<sub>2</sub>; 正交试验; 甲苯降解

### 1 引言

随着经济发展和人们环保意识的提高, 工业生产、交通运输和日常生活中排放出了大量的挥发性有机污染物 (VOCs), 这些有害物质由于其毒性或恶臭气味, 严重影响着人们的身体健康及周围的大气环境状况, 已引起世界各国的普遍重视<sup>[1]</sup>。而甲苯, 作为 VOCs 的代表物质, 对皮肤、粘膜有刺激性, 对中枢神经系统有麻醉作用, 长期接触还可导致神经衰弱综合症和白血病<sup>[2-3]</sup>。传统的甲苯气体净化技术包括了催化燃烧、膜分离、冷凝、吸附和生物过滤等技术, 其

存在投资大、周期长及运行费用高等缺点<sup>[4]</sup>, 且处理效果也难以满足日益严格的排放要求。

近年来, 利用低温等离子体-光催化降解挥发性有机污染物的过程已成为一种理想的环境治理技术<sup>[5-7]</sup>。该技术将低温等离子体技术和光催化净化技术有机地结合起来, 克服了两者的各自缺陷。研究发现<sup>[8-10]</sup>, 低温等离子体-光催化去除 VOCs 具有以下优点: (1) 能耗低; (2) 操作简单; (3) 二次污染少; (4) 不产生放射物; (5) 催化反应完全; (6) 尤其适于处理有气味及低浓度大风量的气体等。

本研究以挥发性有机物代表物质甲苯为研究对象, 采用低温等离子体-光催化技术处理甲苯, 将铁电

资助信息: 北京市教育委员会科研计划项目 KM201110005011

体材料  $\text{BaTiO}_3$  和光催化材料  $\text{TiO}_2$  混合运用于放电场中, 通过正交试验, 探讨了其对甲苯的处理效果, 并确定了最佳处理工艺。

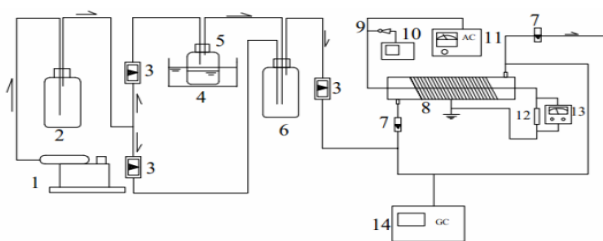
## 2 实验部分

### 2.1 实验流程

实验流程由图 1 可知, 实验装置由气体发生、气体处理和气体检测 3 部分组成。空气由空气压缩机进入管路, 经过缓冲瓶、质量流量计后分流: 一路鼓入甲苯液瓶中, 带动污染物气体分子的挥发进入混合瓶; 另一路直接进入混合瓶, 当两路气流在混合瓶混合趋于稳定后, 通过质量流量计调节两路气流的流量比, 使混合瓶中的甲苯气体浓度达到实验要求, 最后混合后的甲苯气体进入反应器。反应器进出口的气体由气相色谱仪进行分析。实验在常温常压条件下进行。反应器为线-管式结构, 外径 32 mm, 内径 29 mm, 外壁缠绕长 180 mm 的铁丝作为接地极, 放电极选用 0.8 mm 钨丝, 反应器材质为石英玻璃, 中间内置催化剂填料, 且填充紧密。另外, 本实验采用变频高压交流电源, 电压范围为 0~50 kV, 频率范围为 50~500 Hz。

### 2.2 实验方法及评价指标

(1) 采用 HP6890N 型气相色谱仪(安捷伦公司)测定甲苯浓度, 使用氢火焰离子化检测器(FID), 色谱柱为 HP-5 型毛细管柱(柱长 30.00 m, 内径 0.32 mm, 柱内涂膜厚度为 0.25  $\mu\text{m}$ )。检测条件为: 柱箱温度 50 $^{\circ}\text{C}$ , 检测器温度 300 $^{\circ}\text{C}$ , 进样口温度 100 $^{\circ}\text{C}$ 。采用静态配气法配制标准气体, 甲苯标准曲线方程为:



1. 空气压缩机; 2. 缓冲瓶; 3. 质量流量计; 4. 恒温水浴锅; 5. 甲苯液体瓶; 6. 混和瓶; 7. 转子流量计; 8. 等离子体反应器; 9. 高压探头; 10. 示波器; 11. 高压电源; 12. 电阻 20 k $\Omega$ ; 13. 万用表; 14. 气相色谱仪

Figure 1. Schematic diagram of the experimental system

图 1. 实验装置示意图

$$y = 32.181x + 13.719 \quad (1)$$

式中:  $y$  为甲苯质量浓度,  $\text{mg}/\text{m}^3$ ;  $x$  为峰面积。

(2) 甲苯的净化效果以降解率( $\eta$ ) 作为评价指标, 数学表达式如下:

$$\eta = \frac{C_{\text{进}} - C_{\text{出}}}{C_{\text{进}}} \times 100\% \quad (2)$$

式中:  $C_{\text{进}}$  和  $C_{\text{出}}$  分别为进、出口甲苯质量浓度,  $\text{mg}/\text{m}^3$ 。

## 3 结果与讨论

### 3.1 催化剂制备

载体: 4~6 mm 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒。

活性组分: 按一定质量比混合的纳米钛酸钡和二氧化钛粉末。

负载后的扫描电镜照片如图 2。其中, (a) 为催化剂表面放大 300 倍时的图片, (b) 为放大 1000 倍时的图片, 由此可知, 负载后的载体表面粉末分布较均匀, 得到了较理想的催化剂。

### 3.2 催化剂-等离子体反应器及空管反应器对甲苯的降解性能对比

将催化剂置于放电场中, 选取相同的实验条件与空管(不加催化剂)反应器作对比, 其甲苯处理效果的对比图见图 3。由图可知, 20 kV 时, 催化剂-等离子体反应器对甲苯的去除率为 56.12%, 高于空管反应器的 34.95%。因此, 放电场中加入此催化剂后可有效提高其对甲苯的处理效果。

### 3.3 正交试验设计方案及测试结果分析

实验过程中, 影响甲苯处理效果的因素主要有放电区长度、催化剂填充长度、频率、电压和处理气量, 为了分析低温等离子体-光催化联合技术处理时各因

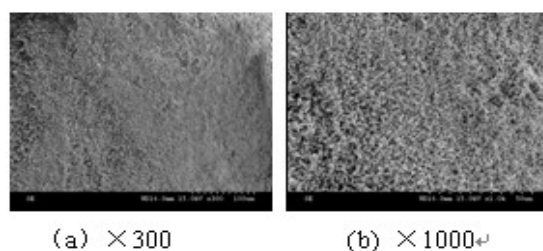


Figure 2. SEM of aluminum oxide particles after loading

图 2. 负载后的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  扫描电镜图

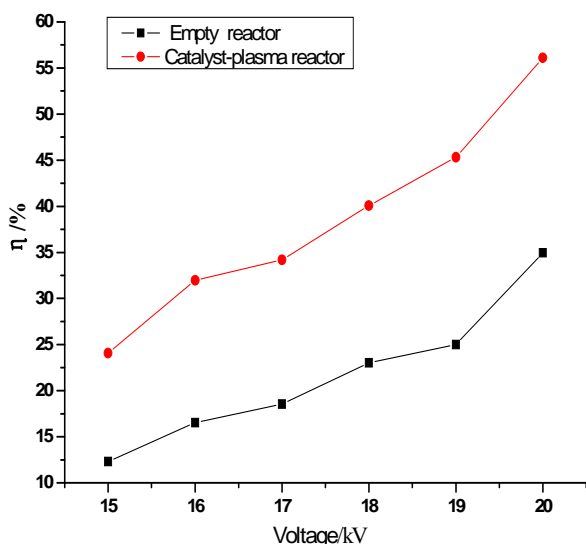


Figure 3. Effect contrast of reactors

图 3. 催化剂-等离子体反应器及空管反应器对甲苯降解性能

素的影响趋势, 根据实际情况, 选取了各个因素的 4 个水平, 具体值如表 1 所示。表 2 为正交试验结果及极差分析。

由表 2 和图 4 可知, 催化剂填充长度、频率、电压、处理气量对甲苯去除率的影响远大于放电区长度的影响; 各因素对甲苯去除效率的影响顺序为: 催化剂填充长度, 处理气量, 电压, 频率, 放电区长度。其中, 甲苯的去除效率都随着催化剂填充长度、频率、电压的增加而升高, 随着处理气量的增加而降低, 而随着放电区长度的增加, 甲苯去除率有少许波动, 先升高后降低再升高。

鉴于以上结果, 在本实验条件下, 选取甲苯降解的最优工艺条件为: 催化剂填充长度 220 mm, 处理气量 0.3 m<sup>3</sup>/h, 电压 19 kV, 频率 350 Hz, 放电区长度 100 mm。且甲苯去除率最高达 82.18%。

Table 1. Orthogonal test factors level  
表 1. 正交试验因素水平表

因素	(A) 放电区长度 (mm)	(B) 催化剂填充长度 (mm)	(C) 频率 (Hz)	(D) 电压 (kV)	(E) 处理气量 (m <sup>3</sup> /h)
水平 1	100	40	200	16	0.3
水平 2	140	60	250	17	0.4
水平 3	180	80	300	18	0.5
水平 4	220	100	350	19	0.6

Table 2. Orthogonal test results and range analysis  
表 2. 正交试验结果及极差分析

序列号	放电区长度 (mm)	催化剂填充长度 (mm)	频率 (Hz)	电压 (kV)	处理气量 (m <sup>3</sup> /h)	实验结果 (去除率%)
1	100	40	200	16	0.3	27.96
2	100	60	250	17	0.4	40.48
3	100	80	300	18	0.5	47.16
4	100	100	350	19	0.6	52.86
5	140	40	250	18	0.6	31.36
6	140	60	200	19	0.5	38.95
7	140	80	350	16	0.4	46.43
8	140	100	300	17	0.3	58.29
9	180	40	300	19	0.4	40.81
10	180	60	350	18	0.3	53.13
11	180	80	200	17	0.6	31.33
12	180	100	250	16	0.5	38.72
13	220	40	350	17	0.5	37.22
14	220	60	300	16	0.6	38.16
15	220	80	250	19	0.3	65.65
16	220	100	200	18	0.4	47.44
K <sub>1</sub>	168.46	137.35	145.68	151.27	205.03	
K <sub>2</sub>	175.03	170.72	176.21	167.32	175.16	
K <sub>3</sub>	163.99	190.57	184.42	179.09	162.05	
K <sub>4</sub>	188.47	197.31	189.64	198.27	153.71	
k <sub>1</sub>	42.12	34.34	36.42	37.82	51.26	
k <sub>2</sub>	43.76	42.68	44.05	41.83	43.79	
k <sub>3</sub>	41.00	47.64	46.11	44.77	40.51	
k <sub>4</sub>	47.12	49.33	47.41	49.57	38.43	
极差 R	6.12	14.99	10.99	11.75	12.83	
因素主次顺序			B > E > D > C > A			
优水平	A <sub>4</sub>	B <sub>4</sub>	C <sub>4</sub>	D <sub>4</sub>	E <sub>1</sub>	
优组合			A <sub>4</sub> B <sub>4</sub> C <sub>4</sub> D <sub>4</sub> E <sub>1</sub>			82.18

注: 1. K<sub>1</sub>、K<sub>2</sub>、K<sub>3</sub>、K<sub>4</sub> 为因素 A、B、C、D、E 的水平 1、水平 2、和水平 3 所在的试验中考察指标甲苯去除率之和。2. k<sub>1</sub>、k<sub>2</sub>、k<sub>3</sub>、k<sub>4</sub> 分别为 K<sub>1</sub>、K<sub>2</sub>、K<sub>3</sub>、K<sub>4</sub> 的平均值。3. R 为极差, 一列(因素)中 k<sub>1</sub>、k<sub>2</sub>、k<sub>3</sub>、k<sub>4</sub> 四个数值中的最大者减去最小者所得的差值。

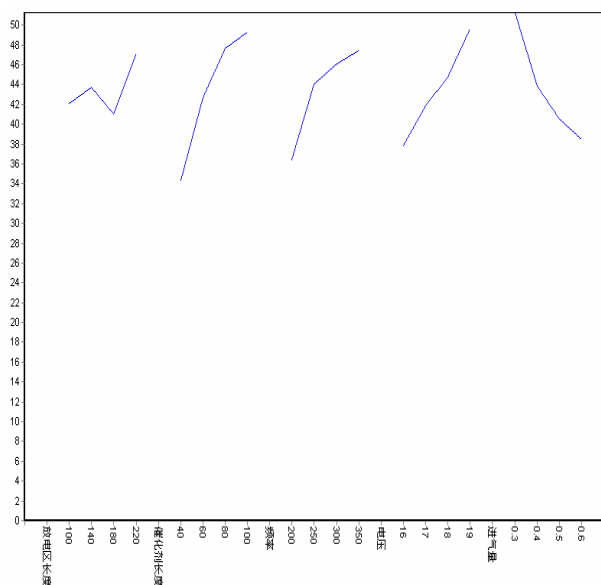


Figure 4. Tendency of factors level  
图 4. 因素水平趋势图

## 4 结论

(1) 将催化剂置于放电场中，其对甲苯的去除效率高于空管（不加催化剂）反应器。

(2) 加入催化剂后，各因素对甲苯去除效率的影响顺序为：催化剂填充长度，处理气量，电压，频率，放电区长度。

(3) 在本实验条件下，甲苯降解的最优工艺条

件为：催化剂填充长度 220 mm，处理气量 0.3 m<sup>3</sup>/h，电压 19 kV，频率 350 Hz，放电区长度 100 mm。

(4) 采用低温等离子体-光催化技术可有效提高甲苯处理效果。为了使此联合技术能尽早在工业上得到推广应用，研究人员还需更加努力对其进行更深入的研究。

## 参考文献 (References)

- [1] 秦张峰, 关春梅, 王浩静, 等. 有害废气的低温等离子体催化净化应用研究[J]. 燃料化学学报, 1999, 12 (27) : 179-185.
- [2] 黄碧纯, 杨岳, 张晓明, 等. 低温等离子体结合光催化剂 TiO<sub>2</sub> 去除甲苯[J]. 华南理工大学学报, 2008, 36(11): 27-32.
- [3] 李晶欣, 李坚, 梁文俊, 等. 低温等离子体联合光催化技术降解甲苯的实验研究[J]. 环境污染与防治, 2011, 33(3): 69-73.
- [4] 宁晓宇, 陈红, 耿静, 等. 低温等离子体-催化协同空气净化技术研究进展[J]. 科技导报, 2009, 27(6): 97-101.
- [5] T. Zhu, J. Li, Y. Q. Jin, *et al.* Decomposition of benzene by non-thermal plasma processing: photocatalyst and ozone effect. *Inter.J. Environmental. Science. Technology.* 2008,5(3): 375-384.
- [6] 赵雷, 周中平. 低温等离子体技术净化空气中的甲苯[J]. 环境科学研究, 2006, 19(4): 70-73.
- [7] 邱作志, 叶代启. 放电等离子体驱动光催化降解甲苯研究[J]. 工业催化, 2008, 16(6): 69-74.
- [8] A. Rousseau, O. Guaitella, L. Gatilova, *et al.* Photocatalyst activation in a pulsed low pressure discharge. *Applied Physics Letters*, 2005, 87(22): 221-501.
- [9] Maryamossadat Bozorgtabar, Mehdi Salehi, Rahimpour, *et al.* Photo-catalytic activity and Photo-absorption of Plasma-sprayed Nano-structured TiO<sub>2</sub> Coatings. *International Journal of Modern Physics*, 2010, 24(31): 6115-6127.
- [10] T. Oda. Non-thermal plasma processing for environmental protection: Decomposition of dilute VOCs in air. *Journal of Electrostatics*, 2003, 57(3-4): 293-311.