

试验研究

脉冲放电等离子体协同 TiO₂/沸石去除甲醛的实验研究

陈华盛^{1,2}, 刘晓来², 陈盈盈²

(1. 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092; 2. 台州市污染防治工程技术中心, 浙江台州 318000)

摘要: 脉冲放电等离子体和催化剂联用处理甲醛是一种新型的高级氧化技术, 实验采用线-筒式脉冲放电协同制备的负载型 TiO₂/沸石催化技术去除甲醛, 进行了脉冲放电分别协同沸石、TiO₂、TiO₂/沸石三种催化剂去除甲醛的对比实验, 实验结果表明: 在一定实验条件下, 采用溶胶-凝胶法制备负载型催化剂, 当焙烧温度为 450 °C, 焙烧时间为 2 h 时, 制备的负载型 TiO₂/沸石光催化剂具有更强的催化活性, 与脉冲放电等离子体协同效应加强, 对甲醛的去除率明显高于脉冲放电协同沸石、TiO₂ 的效率。

关键词: 脉冲放电; 催化剂; 反应器; 去除效率

中图分类号: R136.6+6

文献标识码: A

文章编号: 1006-8759(2016)01-0026-04

EXPERIMENTAL RESEARCH OF PULSED DISCHARGE PLASMA AND TiO₂/ZEOLITE COUPLING TECHNOLOGY FOR FORMALDEHYDE REMOVAL

CHEN Hua-sheng^{1,2}, LIU Xiao-lai², CHEN Ying-ying²

(1. College of Environmental and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China;

2. tai zhou shi wu ran fang zhi gong cheng ji shu zhong xin, Taizhou 318000, China)

Abstract: The pulse discharge plasma combining with catalyst to removal formaldehyde is one kind of novel advanced oxidation processes. In the present work, taking wire-tube pulsed discharge plasma and TiO₂/Zeolite coupling technology for formaldehyde removal. The studies have investigated the wire-tube reactor with zeolite, TiO₂, TiO₂/Zeolite for formaldehyde removal, respectively. Results show that in the optimal experimental conditions and the baking time is 120min, the baking temperature is 450°C, that TiO₂/Zeolite catalyst which made by sol-gel shows higher photocatalytic activity and efficiency. The pulse discharge with TiO₂/Zeolite catalyst for formaldehyde removal has higher removal efficiency than pulse discharge with zeolite or TiO₂. Therefore, pulse discharge plasma with TiO₂/Zeolite for the removal of formaldehyde can greatly increase the removal efficiency.

Key words: Pulsed discharge; Catalyst; Reactor; Removal efficiency

光催化技术、放电低温等离子体技术是当今最具活力的空气净化技术, 随着其应用研究的深

入开展, 它们在降解甲醛方面的作用及优越性逐渐被人们认识并成为环境保护领域中的研究热点^[1-7]。

目前, 新兴的脉冲放电等离子体协同催化剂处理室内有毒气体的技术^[8-9]与其他的传统处理方

法相比,设备简单,属于环境友好型,该技术几乎可以无选择的对污染物进行氧化,具有去除效率高,氧化速率快,二次污染少,并且催化剂可回收等优点,是一项很有应用前景的技术。

本研究采用溶胶-凝胶法制备 TiO₂/沸石负载型催化剂,并与线-筒式高压脉冲放电等离子体协同去除气态甲醛,主要研究了影响溶胶-凝胶法制备过程中的各种影响因素对负载型催化剂特性的影响,以及电参数等因素对甲醛去除率的影响。在一定实验条件下,进一步进行了脉冲放电等离子体协同 TiO₂/沸石负载型催化剂去除甲醛的研究,发挥催化剂与气相脉冲放电产生的低温等离子体、紫外光的协同作用去除甲醛。

1 实验装置及实验方法

1.1 实验装置

高压脉冲电源由大连理工大学静电与特种电源研究所提供。高压脉冲电源的主要电气参数为:脉冲为正极性;脉冲宽度 ≤ 500 ns;脉冲上升前沿 ≤ 100 ns;脉冲重复频率为 0-200 Hz 可调。

实验所设计的放电反应器为线-筒式反应器。反应器筒体采用不锈钢圆筒制作,内经 58 mm,外径 60 mm,长 310 mm。筒体为接地极,放电极为不锈钢星型线,线直径是 4 mm,线电极固定在圆筒的圆心处,接高压脉冲电源。

图 1 为整个实验系统图,系统由四部分构成,分别是高压脉冲电源、供气系统、反应器、检测仪器。

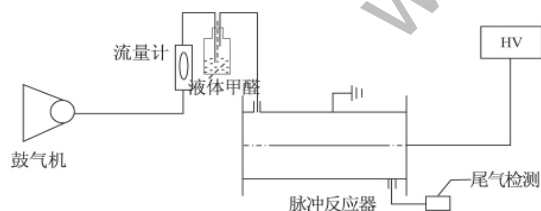


图 1 系统示意

1.2 实验仪器及试剂

1.2.1 仪器

XL30 扫描电子显微镜,荷兰飞利浦;Miniflex X 射线衍射仪,日本理学;AR2130 电子天平(0.001g),Ohaus Corp. Pine. Brook,NJ,USA;马弗炉,HZC4-LX-1;LZB-10 玻璃转子流量计,浙江余姚市振兴流量仪表厂;ACO-003 电磁式空气泵,广东日生集团公司;SM95 型甲醛检测仪,美

国。

1.2.2 试剂

甲醛溶液:分析纯,北京五星化工厂;二氧化钛:赣州市诚信化学商品直销社,粒径均为 10 nm 左右,BET 比表面积为 130 m²/g 左右,均为锐钛矿相二氧化钛;钛酸四丁酯:C₁₆H₃₆O₄Ti,化学纯,上海科丰化学试剂有限公司;无水乙醇:CH₃CH₂OH,分析纯,天津市大茂化学试剂厂;浓硝酸:HNO₃,分析纯,江西洪都生物化学有限公司;冰乙酸:C₂H₄O₂,分析纯,天津市化学试剂厂;沸石:国药集团化学试剂有限公司;去离子水:起水解作用,实验室自制。

1.3 实验方法

1.3.1 负载型二氧化钛制备

将人造沸石用去离子水冲洗,如此反复,直到上层溶液澄清。将沉淀置于 105 °C 恒温干燥 5 h。在使用前用去离子水浸泡 30 min 后离心备用。

取钛酸四丁酯 30 mL,缓慢加入 115 mL 无水乙醇中,再加入少量 1 mL 冰乙酸,人造沸石搅拌均匀配成溶液 A,搅拌 30 min。另取 7.5 mL 冰醋酸和 2.5 mL 浓硝酸作抑制剂,加入 52.5 mL 蒸馏水中,充分震荡,调节 pH=2,配成溶液 B。将溶液 A 滴加到溶液 B 中,大概 30 min,在磁力搅拌器作用下充分搅拌一天,静置水解 3 天,可以成功获得溶胶,淡黄色透明状。将胶体在一定温度(130 °C)干燥 2 h,完毕后碾碎,放置马弗炉内煅烧,调至 450 °C 即可形成 TiO₂/沸石催化剂。

1.3.2 甲醛去除率

实验处理对象是挥发的甲醛,通过精密流量计控制进气气流来控制进入反应器的甲醛的浓度,在气流达到稳定状态,反应器入口甲醛浓度为 C₀,气流经过放电处理后的出口甲醛浓度为 C。实验过程中测定进口和出口气体中甲醛的浓度,就可得到去除率:

$$\eta = \frac{C_0 - C}{C} \times 100\%$$

2 实验结果及分析

2.1 TiO₂/沸石结构表征

制备负载型光催化剂时,水浴温度为 30 °C,冰醋酸与钛酸四丁酯的体积比为 0.1,水与钛酸四丁酯的体积比为 0.15,硝酸与钛酸四丁酯的体积比为 0.1,乙醇与钛酸四丁酯的体积比为 4.0 时进

行实验,所制备的光催化剂在不同的温度(375℃、450℃、500℃)马弗炉中焙烧2h。之后对不同温度(375℃、450℃、500℃)煅烧的沸石/TiO₂光催化剂进行电镜扫描及X衍射表征研究。

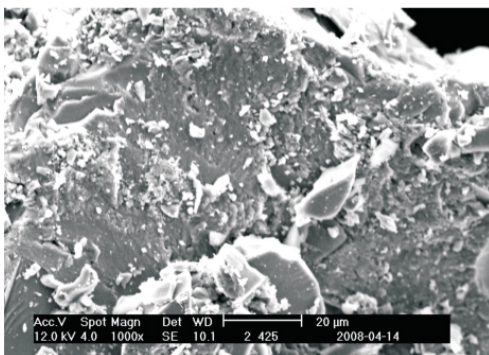


图2 450℃的TiO₂/沸石电镜图

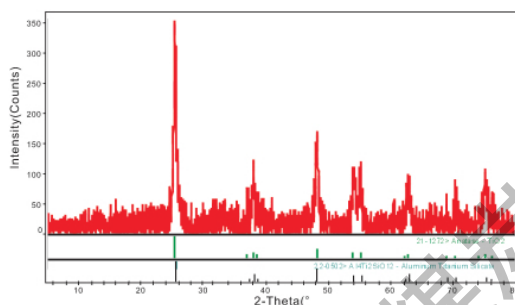


图3 450℃的TiO₂/沸石衍射图

运用XL30扫描电镜分别对不同温度煅烧下的催化剂的表征进行观察,从图2可以看出,载体表面具有一层白色物质,可知TiO₂较好的负载了载体上。且负载型TiO₂催化剂的比表面积较大,从而增加了单一催化剂的比表面积,因而增大了活性。X衍射表征显示,制备温度对TiO₂的晶型、相组成影响很大。在溶剂相同的条件下,煅烧温度在450℃之间的时候,反应120分钟可以得到TiO₂晶体,可以生成纯的锐钛矿型TiO₂。载体上的锐钛矿型TiO₂结晶状态良好,相对含量最大(特征峰25°最高)(见图3)。

2.2 脉冲放电等离子体协同TiO₂/沸石光催化剂去除甲醛

2.2.1 脉冲电压对甲醛去除率的影响

如图4所示,随着电压的增加,甲醛的去除率也在增加,当电压为30kV时,去除率为43.32%,当电压达到35kV,甲醛的去除率上升到46.93%。在该实验中甲醛去除率在电压为35kV到37.5kV时去除率的增加量有所减缓。因为放电电压越高能耗越大,但在大能耗条件下去除率增加

不多,所以在该实验中,去除甲醛的电压最佳值为35kV。

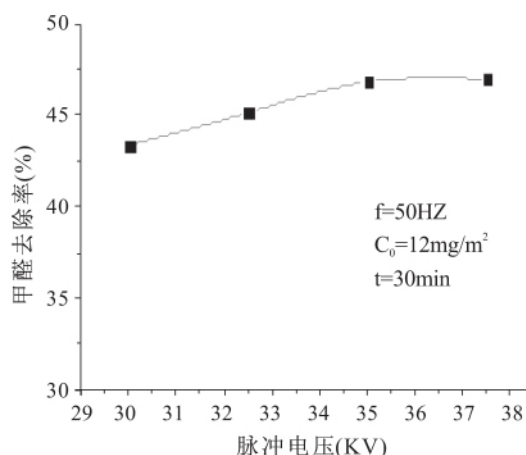


图4 脉冲电压对甲醛去除率的影响

2.2.2 脉冲频率对甲醛去除率的影响

如图5所示,随着脉冲频率的增加,甲醛的去除率先增大再减小。当脉冲频率为50Hz时,放电处理30min后甲醛的去除率为46.78%,当频率增大到70Hz时,在相同的条件下去除率达到50.21%。这是因为脉冲频率的增加,意味着放电频率的增加,单位时间内放电的次数增加,提高脉冲频率使得反应器单位时间内放电产生的高能电子数量增加,因而产生的氢氧自由基等活性物种浓度增加,从而导致去除率升高。但当脉冲频率过高时,单位脉冲放电时间缩短,致使脉冲电源成形电容的能量在短时间不能迅速泄放,从而能量利

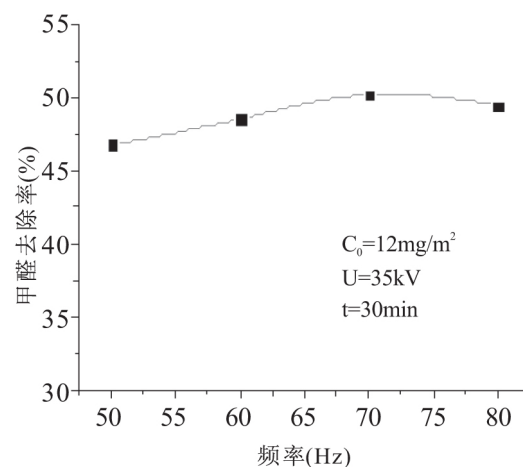


图5 脉冲频率对甲醛去除率的影响

用效率有所降低,导致甲醛去除率降低。在该实验条件下,当脉冲频率为70Hz时,去除甲醛的效果最好。

2.2.3 脉冲放电协同沸石及 TiO₂ 去除甲醛

实验先在脉冲放电反应器中分别加入 3.0 mg 的锐钛型 TiO₂ 和沸石, 在实验条件一定的条件下, 在不同时间下测试甲醛气体的去除率, 分析脉冲放电等离子体分别协同 TiO₂ 和沸石对甲醛的去除效果。

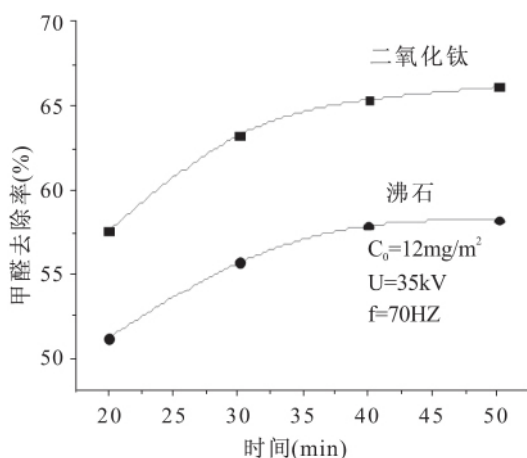


图 6 脉冲放电协同沸石和 TiO₂ 去除甲醛

从图 6 中可以看出在不同添加物条件下, 甲醛气体的去除率都随着处理时间的增加而升高, 当处理时间为 40 min 时, 添加沸石催化剂时的去除率为 57.87%, 而添加 TiO₂ 催化剂时的去除率为 65.34%, 明显高于添加沸石催化时的去除率。这是因为光催化剂被脉冲放电产生的紫外光激发后产生高活性光生电子和光生空穴, 形成氧化还原体系, 经过一系列的反应后产生大量的高活性自由基·OH。同时, 放电产生的等离子体也会激发催化剂的活性。而添加沸石时, 沸石对甲醛只起吸附作用, 把甲醛集聚在沸石表面, 增大了脉冲放电等离子体的氧化机会, 但沸石和脉冲放电等离子体却没有实质的协同作用, 所以去除效率要低于脉冲放电等离子体和光催化剂 TiO₂ 的协同效果。因此经过该实验研究, 得出脉冲放电等离子体协同光催化剂 TiO₂ 时具有协同效应, 放电产生的等离子体及紫外光激发光催化剂的活性, 从而增强脉冲放电去除甲醛的效率。

2.2.4 脉冲放电协同 TiO₂ 及 TiO₂/沸石去除甲醛

在脉冲放电反应器中分别加入 3.0 mg 的锐钛型 TiO₂ 和 TiO₂/沸石, 在实验条件一定的条件下, 在不同时间下测试甲醛气体的去除率, 分析脉冲放电等离子体分别协同 TiO₂ 和 TiO₂/沸石对甲醛的去除效果。

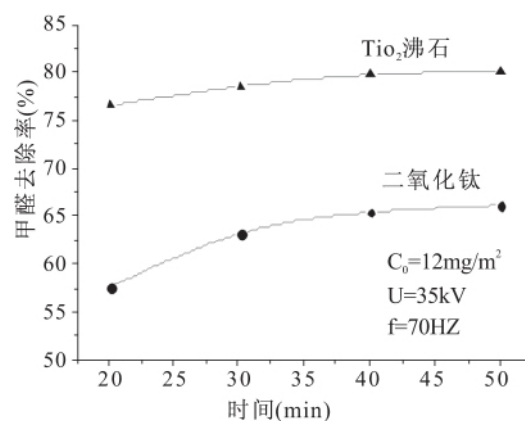


图 7 脉冲放电协同 TiO₂ 和 TiO₂/沸石去除甲醛

图 7 显示脉冲放电协同负载型光催化剂去除甲醛的效率明显高于脉冲放电协同 TiO₂ 的作用。这是因为放电紫外光和负载型 TiO₂/沸石催化剂直接均匀接触, 发挥了光催化的作用, 且脉冲放电等离子体产生自由基和活性物种与负载型 TiO₂/沸石催化剂产生协同效应, 增强了甲醛的去除率。另外, 脉冲放电场可以阻止催化剂电子-空穴对复合, 提高催化剂效果, 同时, 可以改变催化剂能带宽度和形状, 加速电子在导带上速度, 当光照射时, 容易激发电子-空穴对的数目。再者, 以沸石为载体, 通过吸附和表面富聚, 可为 TiO₂ 提供高浓度甲醛的光催化反应环境, 加快甲醛光催化降解反应的速率。通过扩散作用使被载体吸附的甲醛向 TiO₂ 表面迁移, TiO₂ 分解吸附在载体上的甲醛, 使载体实现原位再生。所以说, 脉冲放电等离子体协同 TiO₂/沸石的催化去除甲醛时, 能充分发挥放电等离子体、紫外光和光催化剂的耦合作用, 提高了甲醛的去除率。

3 结论

采用溶胶-凝胶法制备了负载型 TiO₂/沸石光催化剂: 无水乙醇与钛酸四丁酯的体积比为 4.0, 冰醋酸与钛酸四丁酯的体积比为 0.1, 水与钛酸四丁酯的体积比为 0.15, 硝酸与钛酸四丁酯的体积比为 0.1, 焙烧温度为 450 °C, 焙烧时间为 2 h, 制备的负载型 TiO₂/沸石催化剂光催化特性较好。

脉冲电压、脉冲频率对甲醛去除率有很大影响, 在一定范围内, 随着脉冲电压、频率的增大, 去除率增大。当脉冲电压、频率到一定值后继续增加时, 甲醛去除率增加不明显或降低。

(下转第 36 页)

- [2] 田文达. 苇田河蟹养殖技术[J]. 现代农业科技, 2008 (8): 189-189.
- [3] 于长斌. 盘锦芦苇湿地河蟹养殖现状及发展对策[J]. 现代农业科技, 2009 (23): 294-295.
- [4] Nora'aini A, Wahab Mohammad A, et al. Treatment of aquaculture wastewater using ultra-low pressure asymmetric polyethersulfone (PES)membrane[J]. Desalination, 2005, 185(1): 317-326.
- [5] Tango M S, Gagnon G A. Impact of ozonation on water quality in marine recirculation systems[J]. Aquacultural engineering, 2003, 29(3): 125-137.
- [6] Virkutyte J, Jegatheesan V. Electro-Fenton, hydrogenotrophic and Fe²⁺ ions mediated TOC and nitrate removal from aquaculture system: Different experimental strategies[J]. Bioresource technology, 2009, 100(7): 2189-2197.
- [7] Sánchez O I A, Matsumoto T. Hydrodynamic characterization and performance evaluation of an aerobic three phase airlift fluidized bed reactor in a recirculation aquaculture system for Nile Tilapia production[J]. Aquacultural Engineering, 2012, 47: 16-26.
- [8] Eding E H, Kamstra A, Verreth J A J, et al. Design and operation of nitrifying trickling filters in recirculating aquaculture: a review [J]. Aquacultural engineering, 2006, 34(3): 234-260.
- [9] 陈林, 吴雅红, 余坚, 等. 聚乙烯醇胶的改性及性能测试[J]. 化学与生物工程, 2012, 29(4): 15-17.
- [10] Gimenez V, Mantecon A, Ronda J C, et al. Poly (vinyl alcohol) modified with carboxylic acid anhydrides: crosslinking through carboxylic groups [J]. Journal of applied polymer science, 1997, 65(8): 1643-1651.
- [11] Wu Z L, Yang H, Jiao F P, et al. Carbon nanoparticles pillared multi-walled carbon nanotubes for adsorption of 1-naphthol: Thermodynamics, kinetics and isotherms [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2015, 470: 149-160.
- [12] Wang S, Ma Q, Zhu Z H. Characteristics of coal fly ash and adsorption application[J]. Fuel, 2008, 87(15): 3469-3473.
- [13] Sun D, Zhang X, Wu Y, et al. Adsorption of anionic dyes from aqueous solution on fly ash [J]. Journal of hazardous materials, 2010, 181(1): 335-342.
- [14] 滕宗焕, 陈建中. 改性粉煤灰的吸附机理及其在废水处理中的应用[J]. 西南给排水, 2007, 29(4): 23-27.
- [15] 姜霞, 周小宁, 丁明玉, 等. 天然沸石及改性沸石去除低浓度氨氮的研究[J]. 环境科学研究, 2008, 21(5): 37-42.
- [16] 郑越, 刘方, 吴永贵. 粉煤灰对工业废水中氨氮的吸附性能研究[J]. 环境科学与技术, 2011 (1): 4-7.
- [17] Sharifnia S, Khadivi M A, Shojaeimehr T, et al. Characterization, isotherm and kinetic studies for ammonium ion adsorption by light expanded clay aggregate [J]. Journal of Saudi Chemical Society, 2012.
- [18] U?urlu M, Karao?lu M H. Adsorption of ammonium from an aqueous solution by fly ash and sepiolite: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2011, 139(1): 173-178.
- [19] 左卫元, 仝海娟, 史兵方. 改性活性炭对废水中铬离子的吸附[J]. 环境工程学报, 2015, 9(1): 45-50.
- [20] 郎印海, 王慧, 刘伟. 柚皮生物炭对土壤中磷吸附能力的影响[J]. 中国海洋大学学报, 2015, 45(4): 78-84.
- [21] Wu F C, Tseng R L, Juang R S. Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics [J]. Chemical engineering journal, 2009, 153(1): 1-8.
- [22] 刘咏, 刘娅, 任越琳, 等. 金属离子改性腐植酸钠吸附剂的制备及其除氟性能[J]. 中国环境科学, 2014, 34(4): 942-950.
- [23] Liu Q, Guo H, Shan Y. Adsorption of fluoride on synthetic siderite from aqueous solution [J]. Journal of Fluorine Chemistry, 2010, 131(5): 635-641.
- [24] Alshameri A, Yan C, Al-Ani Y, et al. An investigation into the adsorption removal of ammonium by salt activated Chinese (Hulaodu) natural zeolite: Kinetics, isotherms, and thermodynamics [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2014.
- [25] Dizge N, Aydinler C, Demirbas E, et al. Adsorption of reactive dyes from aqueous solutions by fly ash: Kinetic and equilibrium studies[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 150(3): 737-746.

(上接第 29 页)

脉冲放电等离子体协同光催化剂 TiO₂ 时具有协同效应, 放电产生的等离子体及紫外光激发光催化剂的活性, 从而增强脉冲放电去除甲醛的效率。

所制备的负载型 TiO₂/沸石光催化剂具有更强的催化活性, 与脉冲放电等离子体协同效应更强, 对甲醛的去除率明显高于脉冲放电协同 TiO₂ 的作用。

参考文献

- [1] Lakshmi S, Renganathan R, Fujita S. Study on TiO₂-mediated photocatalytic degradation of methylene blue [J]. Journal of Photo-Chemistry and Photobiology A: Chemistry, 1995, 88: 163
- [2] Amirov R H. Nanosecond corona discharge for decomposition of gas phase formaldehyde [C]. The second international conference on applied electrodynamics. Beijing, 1993: 139-143

- [3] Mizuno A, Kisanuki Y, Noguchi M, et al. Indoor air cleaning using a pulsed discharge plasma [J]. IEEE Transaction on Industry Applications, 1999, 35 (6) : 1284-1288
- [4] Oda T, Takahashi T, Yamaji K. Nonthermal plasma processing for dilute VOCs decomposition [J]. IEEE Transaction on Industry Applications, 2002, 38(3): 873-878
- [5] 杨庆, 郭奋, 等. TiO₂ 多孔性薄膜光催化降解低浓度甲醛. 环境科学, 2005, 26(4): 35-39
- [6] 何正浩, 丁留华, 邓东, 瞿晶晶, 李劲, 胡辉, 叶齐政. 应用介质阻挡放电处理甲醛气体. 高电压技术, 2005, 31(12): 37-39
- [7] 杨学昌, 周飞, 高得力. 等离子体放电催化降解甲醛的试验研究. 高电压技术, 2007, 33(6): 30-36
- [8] Sumaeth Chavadej, Witan Kiatubolpaiboon, et al. A combined multistage corona discharge and catalytic system for gaseous benzene removal. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2007, 263: 128-136
- [9] 黄碧纯, 杨岳, 张晓明, 叶代启. 介质阻挡放电-光催化降解甲苯的实验研究. 华南理工大学学报 (自然科学版), 2008, 36(12): 56-60