

脉冲电晕放电降解 CFC-113 和 CCl_4 *

季金美 M. Arif Malik 姜玄珍* *

(浙江大学化学系, 杭州 310027)

摘要 催化降解 CFC-113 和 CCl_4 难度较大. 采用脉冲电晕与吸附相结合, 在电晕反应器中加入吸附剂(如 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), 显著提高了降解效果. 实验结果揭示吸附剂的比表面与孔径大小显著影响 CFC-113 和 CCl_4 的降解反应活性以及副产物臭氧浓度. 本研究开发出一种 Al_2O_3 - 吸附剂, 它的比表面为 $94.4\text{ m}^2/\text{g}$, 孔径 $< 0.05\mu\text{m}$, 当它与高压脉冲电晕放电相结合时, 一方面提高了降解率, 另一方面抑制了臭氧生成, 达到净化目的.

关键词 脉冲电晕放电, CFC-113, CCl_4 , 降解, 吸附剂.

Destruction of CFC-113 and CCl_4 by Pulsed Corona Discharges *

Ji Jinmei Muhammaed Arif Malik Jiang Xuanzhen

(Department of Chemistry, University of Zhejiang, Hangzhou 310027, China)

Abstract Addition of adsorbents ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) into the corona reactor can enhance decomposition efficiency compared with the case of no packing. The experimental results revealed that surface area and porosity of adsorbent will remarkably affect the destruction efficiency of CFC-113 and CCl_4 as well as ozone generation. In this study, it was developed that an adsorbent (Al_2O_3 -) which has primarily smaller pores of diameter $< 0.05\mu\text{m}$ and relative large surface area of $94.4\text{ m}^2/\text{g}$ demonstrated higher plasma destruction reactivity and lowering ozone generation; while the other adsorbent (Al_2O_3 -) which has lower surface area ($20.5\text{ m}^2/\text{g}$) and higher macroporous (pores of diameter $0.1 \sim 0.1\mu\text{m}$) performed slightly lower destruction efficiency and simultaneously higher ozone generation activity compared with Al_2O_3 -. These information are valuable for the new technique of pulsed corona discharges combined with appropriate adsorbent for the destruction of toxic volatile organic compounds (VOCs).

Keywords pulsed corona discharges, destruction, adsorbent, CFC-113, CCl_4 .

近几年来, 国外用非平衡等离子体技术降解空气中少量的 CFC-113 和 CCl_4 污染物^[1~4], 有的在电晕反应器中还填加了铁电体, 如钛酸钡, 以提高去除率^[5,6], 但由于 CFC-113 和 CCl_4 在化学上十分稳定, 解离能高, 降解效果还不高. 本文在电晕反应器中加入了一种 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 提高了对 CFC-113 与 CCl_4 的降解反应活性, 且抑制了臭氧的生成, 达到了净化目的.

1 实验部分

1.1 试剂

含低浓度 CFC-113 与 CCl_4 的模拟废气, 经稳压稳流调节的压缩空气流经盛有 CFC-113 或 CCl_4 液体的鼓泡瓶, 用冰水浴调节鼓泡瓶内的蒸气压来控制空气中 CFC-113 或 CCl_4 的含量, 其浓度用气相色谱的外标法测定. 2 种吸附

剂 Al_2O_3 - 与 Al_2O_3 - 均由浙江大学材料系提供, 并用 X-射线分析其物相为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 制成直径为 $\Phi 2 \sim 3\text{mm}$ 的颗粒状吸附剂.

1.2 仪器与装置

高压脉冲电晕放电的实验装置见文献[7], 颗粒状的 Al_2O_3 充满反应器, 与反应系统相连的气相色谱仪 1102G, 氢火焰检测器(FID), 检测流经电晕反应器前后模拟废气浓度变化, 算出 CFC-113 和 CCl_4 的转化率(降解率)^[7].

Al_2O_3 的比表面与孔径由 Autopore-9220 压汞孔径仪测定. 另外, 反应所生成的臭

* 国家自然科学基金资助项目(Project Supported by the National Natural Science Foundation of China): 29576261
季金美: 女, 34 岁, 讲师, 青海教育学院化学系访问学者

* * 通讯联系人
收稿日期: 1998-11-18

氧浓度用标准的化学分析方法^[8]测定。

1.3 实验步骤

CFC-113 和 CCl₄ 的浓度变化范围为 3μmol/L ~ 38μmol/L, 模拟废气的流速控制在 400ml/min。直流高压选用 45kV, 平均功率 7.4W。实验在室温常压下进行。不存在吸附剂的情况下测定上述模拟废气中 CFC-113 或 CCl₄ 的降解率, 以及流出反应器尾气中的臭氧含量; 在电晕反应器中分别充填 Al₂O₃- 和 Al₂O₃- 进行降解试验, 当反应器中存在吸附剂时, 与模拟废气的吸附平衡往往须 ~ 6h 左右才能建立, 由气相色谱检测吸附平衡的程度, 当数据重现性好, 启动脉冲电晕装置, 进行降解反应。

2 结果与讨论

2.1 氧化铝的比表面与孔径

表 1 列出 2 种 Al₂O₃ 吸附剂的比表面与孔径的测试结果。从表 1 中可看出, Al₂O₃- 具有较大的孔径而比表面较小, Al₂O₃- 具有较大的比表面, 而孔径较小。当它们在电晕反应器中存

在时, 将表现出对有机物分子的不同降解活性。

表 1 2 种 Al₂O₃ 的比表面与孔径的测试结果

吸附剂	比表面/ m ² · g ⁻¹	孔径/ μm
Al ₂ O ₃ -	20.5	0.1 ~ 1.0
Al ₂ O ₃ -	94.4	< 0.05

2.2 吸附剂对降解活性的影响

电晕反应器中填充了 Al₂O₃- , Al₂O₃- 与不存在吸附剂的对比试验, 其对 CFC-113 与 CCl₄ 的降解率分别示于图 1。从图 1 中明显看出: 吸附剂的存在显著地提高了降解活性, 而比表面较大、孔径较小的 Al₂O₃- 比孔径较大, 比表面小的 Al₂O₃- 的降解反应活性更高。如在图 1(a) 中, 当 CFC-113 的浓度为 10μmol/L, 无吸附剂时, 转化率为 ~ 80%, Al₂O₃- 存在下转化率为 ~ 92%, 当 Al₂O₃- 存在下的转化率为 ~ 95%, 其降解活性次序为 Al₂O₃- > Al₂O₃- > 无吸附剂。对 CCl₄ 的降解反应活性, 类似的情形可在图 1(b) 中观察到。

在脉冲电晕放电时, 使迁移率很大的电子在自由程内受到突发性强电场的加速而获得

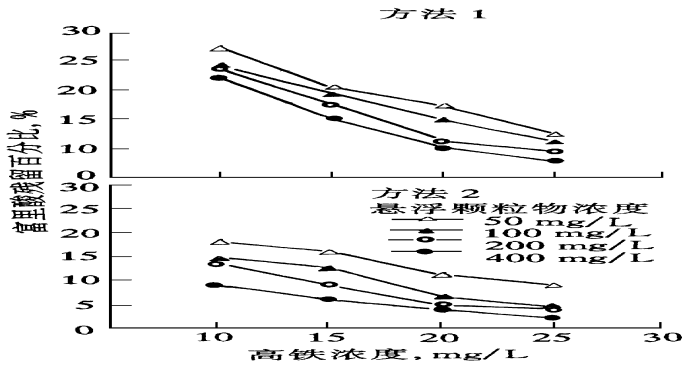


图 1 电晕反应中模拟废气的转化率比较 (气体流速 400ml/min, 电压 45kV, 平均功率 7.4W)

较高的能量(2eV ~ 10eV) 成为荷能电子, 这些荷能电子在电晕反应器中与气体分子发生弹性碰撞与非弹性碰撞, 后者激励了气体分子 (包括反应物分子), 同时形成了不少化学活性物种, 如自由基 O·, OH·, N₂· 以及臭氧 (O₃), 这些自由基在气相中降解了有机物分子^[9], 降解反应也可能发生在吸附剂表面, 在表面降解物的浓度比在气相中高, 这很可能是电晕反应器中填加了吸附剂, 提高降解率的原

因。另外, 自由基的寿命十分短, 扩散到小孔中的几率相当小, 主要停留在吸附剂表面, 于是具有较大比表面的吸附剂, 如 Al₂O₃- , 能提高对 CFC-113 和 CCl₄ 的降解反应活性。对 CFC-113 与 CCl₄ 的降解产物进行了检测, 分别为 HCl、HF、Cl₂、F₂、CO、CO₂ 及 HCl、Cl₂、CO、CO₂ 等与文献资料^[10, 11] 报道相一致。

2.3 吸附剂对产生臭氧的影响

脉冲电晕放电产生了荷能电子, 化学活性

物种(自由基和臭氧),因此在降解 CFC-113 和 CCl_4 有机物分子的过程中,同时产生了寿命相对比自由基长得多的臭氧,臭氧的形成可以认为是氧分子与自由基氧的结合(即 $\text{O}_2 + \text{O} \cdot \rightarrow \text{O}_3$)^[12], $\text{O} \cdot$ 有可能扩散到吸附剂的大孔中与氧分子反应生成 O_3 ,而对于孔径相当小的吸附剂,扩散作用进行十分缓慢,因而短寿命的 $\text{O} \cdot$ 要扩散到吸附剂的小孔内形成臭氧分子的可能性就小得多.图 2(a)正是证实这一看法.在较大孔径的 Al_2O_3 - 存在下,尾气中的臭氧浓度要比 Al_2O_3 - 存在时高 3 倍左右.这一差异是在 CFC-113 的浓度变化 ($3\mu\text{mol/L} \sim 38\mu\text{mol/L}$) 时,始终能观察到的.当电晕反应器中不存在吸附剂时, O_3 浓度几乎测不出来,因而无法图示.可是在图 2(b)

中,情形有所不同,只有在低浓度 CCl_4 时 ($5\mu\text{mol/L} \sim 10\mu\text{mol/L}$),生成臭氧的浓度与图 2(a)情形类似,即 Al_2O_3 - $>$ Al_2O_3 - $>$ 无吸附剂,但是当 CCl_4 浓度增大至 $\sim 20\mu\text{mol/L}$ 时,臭氧浓度的差异不复存在了,这可能与十分稳定的非极性的四氯化碳分子有关,有待进一步探索.用脉冲电晕放电治理有机废气,要求有机物的降解率高而臭氧浓度尽可能地低.本研究说明电晕反应器中加入如 Al_2O_3 - 这一类的吸附剂,能达到上述要求, Al_2O_3 - 填充到电晕反应器中,能显著提高对 CFC-113 与 CCl_4 的降解反应活性,并抑制了臭氧的生成.至于 Al_2O_3 在脉冲电晕放电降解 CFC-113 和 CCl_4 过程中起着吸附剂还是催化剂的作用,尚待进一步探讨.

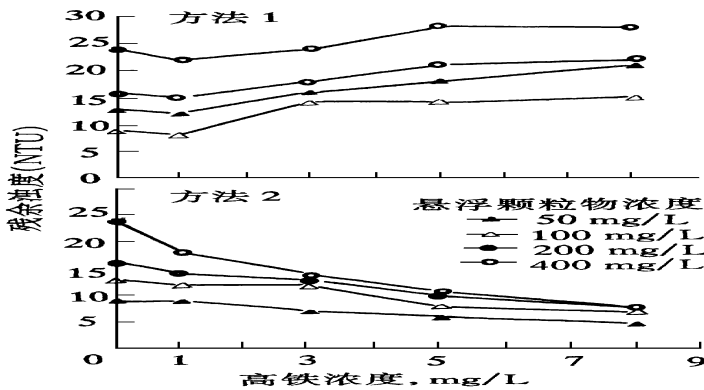


图 2 反应尾气中的臭氧浓度比较(气体流速 400ml/min, 电压 45kV, 平均功率 7.4W)

3 结语

(1) 用脉冲电晕放电与吸附剂相结合,提高对化学上相当稳定的 CFC-113 与 CCl_4 的降解率成为可能.

(2) 置于电晕反应器中的吸附剂的比表面与孔径大小,会显著地影响其降解活性与生成臭氧的浓度.

(3) 研究表明比表面较大 ($\sim 100^2\text{m}^2/\text{g}$), 孔径较小 ($< 0.05\mu\text{m}$) 的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 与电晕放电相结合,一方面提高了对 CFC-113 与 CCl_4 的降解率,另一方面抑制了臭氧的形成.

参 考 文 献

1 Penetrante B M, Hsiao M C et al. Phys. Lett. A., 1995,

209: 69

- 2 Penetrante B M, Hsiao M C et al. Pure & Appl. Chem., 1996, **68**(5): 1083
- 3 Oda T, Yamashita R, Takahashi et al. IEEE Trans Appl., 1996, **32**(2): 227
- 4 Plaks, Ramsy G H. IEEE Trans. Ind. Appl., 1992, **28**(3): 528
- 5 Tonkyn R G, Barlow S E et al. J. Appl. Phys., 1996, **80**(9): 4877
- 6 Yamamoto T Y, Jang W L. IAS '96' Conf. Record of 1996 IEEE IA Conf 31st IAS Annual Meeting, Sandiego, CA, USA, Oct. 1996, **3**: 1830
- 7 Malik M A, Jiang X Z. J. Environ. Science, 1998, **10**(3): 276
- 8 Snell F D, Ette L S. Encyclopedia of industrial chemistry analysis. 16, USA, John Wiley & Sons Inc, 1972. 546
- 9 Yamamoto T, Mizuno K et al. IEEE Trans Ind Appl., 1996, **32**(1): 100
- 10 Sano N, Tamon H et al. Ind. Eng. Chem. Res., 1998, **37**(4): 1428
- 11 Falkenstein Z. J. Adv. Oxid. Technol., 1997, **2**(1): 223
- 12 Szalowski K S. Ozone Science & Engineering, 1996, **18**: 41