

DOI:10.3969/j.issn.1003-5060.2025.09.012

DBD 等离子体协同铈/菱铁矿催化降解气态氯苯

郑晓强^{1,2}, 朱承驻^{1,2}, 汪盼^{1,2}, 吴文娟^{1,2}, 马萌^{1,2}

(1. 合肥工业大学 资源与环境工程学院, 安徽 合肥 230009; 2. 合肥工业大学 大气环境与污染控制工程研究所, 安徽 合肥 230009)

摘要:文章以菱铁矿(siderite, Sid)为材料, 采用浸渍法制备铈(Ce)和菱铁矿复合催化剂, 并协同介质阻挡放电(dielectric barrier discharge, DBD)等离子体催化降解气态氯苯, 通过 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)仪、扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)和 BET 表面分析仪对 Ce/Sid 复合催化剂进行表征, 研究工艺参数(初始质量浓度、外施电压、气体流速)对于气态氯苯去除效率和能量产率的影响。结果表明: 当 Ce 与 Sid 的质量比为 0.6, 煅烧温度为 500 °C 时, 制备的 Ce/Sid 复合催化剂协同 DBD 等离子体催化降解气态氯苯具有最佳效果; 当氯苯初始质量浓度为 190 mg/m³, 气体流速为 0.7 m³/h, 外施电压为 7 kV 时, 与单独 DBD 系统相比, Ce/Sid/DBD 催化系统中的降解效率和矿化率分别提高 26.45% 和 16.20%, 臭氧质量浓度降低 65.02%。

关键词:介质阻挡放电(DBD); 氯苯; 铈; 菱铁矿; 催化降解

中图分类号:X511 **文献标志码:**A **文章编号:**1003-5060(2025)09-1228-06

Catalytic degradation of gaseous chlorobenzene via DBD plasma combined with cerium/siderite composite

ZHENG Xiaoqiang^{1,2}, ZHU Chengzhu^{1,2}, WANG Pan^{1,2}, WU Wenjuan^{1,2}, MA Meng^{1,2}

(1. School of Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China; 2. Institute of Atmospheric Environment and Pollution Control, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: In this paper, a composite catalyst of cerium(Ce) and siderite(Sid) was prepared by impregnation method using Sid as the material to catalyze the degradation of gaseous chlorobenzene with dielectric barrier discharge(DBD) plasma. The Ce/Sid composite catalyst was characterized by X-ray diffraction(XRD), scanning electron microscope(SEM) and BET surface area analyzer. The effects of process parameters(initial mass concentration, applied voltage, and gas flow rate) on the removal efficiency and energy yield of gaseous chlorobenzene were investigated. The results showed that the prepared Ce/Sid composite catalyst had the best effect on the catalytic degradation of gaseous chlorobenzene with DBD when the mass ratio of Ce to Sid was 0.6 and the calcination temperature was 500 °C. When the initial mass concentration of chlorobenzene was 190 mg/m³, the gas flow rate was 0.7 m³/h and the applied voltage was 7 kV, compared with the DBD system alone, the degradation efficiency and mineralization rate in the Ce/Sid/DBD catalytic system increased by 26.45% and 16.20%, respectively, and the ozone mass concentration decreased by 65.02%.

Key words: dielectric barrier discharge(DBD); chlorobenzene; cerium; siderite; catalytic degradation

氯苯类化合物具有高毒性、难降解、累积性等特点^[1-2], 可以扩散到土壤、水体和空气等环境介质中, 对人类和环境构成极大危害^[3-4]。介质阻挡

放电(dielectric barrier discharge, DBD)技术具有操作简单、反应时间短、能耗较低等优点^[5], 但具有易形成有害副产物、矿化率较低等问题^[6-7]。相

收稿日期:2023-06-07; 修回日期:2023-09-12

基金项目:合肥市关键共性技术研发资助项目(2021GJ064)

作者简介:郑晓强(1998—), 男, 安徽池州人, 合肥工业大学硕士生;

朱承驻(1967—), 男, 安徽太湖人, 博士, 合肥工业大学教授, 博士生导师, 通信作者, E-mail: czhu@hfut.edu.cn.

关研究发现,将催化剂与 DBD 等离子体相结合,可以提高矿化率、降解效率及能量产率,同时减少了有害副产物的产生^[8-9]。文献[10]将 DBD 等离子体与过渡金属氧化物 ZnO、CuO 和 Fe₂O₃ 结合协同降解苯,结果发现填充介质材料的加入可以有效地改善放电均匀性,提高放电强度,从而提高苯的降解效率。文献[11]将 DBD 等离子体与 MnO₂-Co₃O₄ 相结合协同去除甲苯污染物,发现甲苯的去除效率、能量产率在催化剂的加入下都有所提升,并且臭氧(O₃)和二氧化氮(NO₂)的生成量得到有效抑制。

菱铁矿(siderite, Sid)的主要成分为碳酸亚铁^[12]。在空气条件下,经过 500 °C 煅烧后的菱铁矿会氧化分解成为氧化物,并且具有多孔结构^[13]。将菱铁矿和其他金属负载制作的改性催化剂比表面积更大,孔隙数量变多,催化活性有相应增强^[14]。

本文利用浸渍法合成铈(Ce)和菱铁矿复合催化剂,探讨其最佳制备条件,考察其与 DBD 等离子体联用降解典型气态挥发性有机化合物(volatile organic compound, VOC)氯苯的活性,分析其降解机制,以期工业化实践提供技术参考。

1 装置、材料与方法

1.1 原料与试剂

菱铁矿,取自安徽省铜陵市新桥矿;氯苯(99.5%,分析纯)购于国药集团化学试剂有限公司;硝酸铈(99.5%,分析纯)购于上海易恩化学技术有限公司;压缩空气购于江苏上元特种气体有限公司。

1.2 实验装置

DBD 催化降解实验系统原理如图 1 所示。

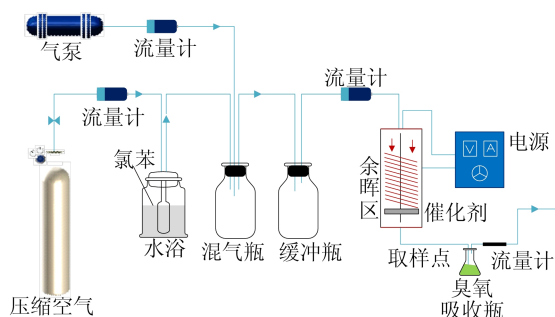


图 1 实验系统原理图

DBD 反应装置由石英管(外径和内径分别为 40、38 mm)和缠绕在石英管外部的铜箔(宽 8 mm)制成,铜箔以 1.5 mm 间隔缠绕在石英管外部

10 圈,作为外电极;同时在反应器中部放置 1 根外径为 3 mm 的铜棒作为内电极,并在余晖区放置催化剂(1.5 g)。使用空气作为载气,进而鼓吹氯苯溶液((30±1) °C,约 2.1 kPa(15.78 mmHg))得到气态氯苯,然后与鼓风机吹扫产生的气体进行混合稀释,所需质量浓度(100~400 mg/m³)的氯苯进入自制 DBD 反应器。

1.3 催化剂制备

向一定量的去离子水中加入一定量的硝酸铈并搅拌溶解,再向溶液中加入 5 g 菱铁矿粉末(120~180 目)并继续搅拌 2 h,接着在室温条件下陈化 24 h 后在 100~105 °C 下干燥 12 h,最后在马弗炉中空气条件下进行不同温度(300、400、500、600 °C)的煅烧;煅烧完成冷却至环境温度后,研磨筛分成 20~40 目的颗粒。这些复合催化剂记为铈/菱铁矿(Ce/Sid)。纯铈和菱铁矿分别用相同的方法进行制备,记为纯铈(Ce)和纯菱铁矿(Sid)。

1.4 分析方法

使用 D/max-Rb 型 X 射线衍射仪(X-ray diffractometer, XRD)观察催化剂晶相。通过 SU8020 扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)表征样品形貌。通过 BET 表面分析仪测量样品的比表面积、孔体积和孔径。通过 Vertex 70 傅里叶变换红外光谱仪(Fourier transform infrared spectrometer, FTIR)检测 CO₂ 质量浓度。采用文献[15]中的碘量法检测产物中的 O₃ 质量浓度。使用配备氢火焰离子化检测器的 Trace 1300 气相色谱仪(Thermo Fisher Scientific)检测气态氯苯质量浓度。

氯苯降解效率(η)、矿化率(M)和能量产率(E)计算公式为:

$$\eta = \frac{\rho_{in} - \rho_{out}}{\rho_{in}} \times 100\% \quad (1)$$

$$M = \frac{\rho(\text{CO}_2)/44}{6\rho_{in}/113} \times 100\% \quad (2)$$

$$E = \frac{\rho_{in} Q \eta}{P} \quad (3)$$

其中: ρ_{in} 、 ρ_{out} 分别为氯苯的初始质量浓度和最终质量浓度; $\rho(\text{CO}_2)$ 为反应后的 CO₂ 质量浓度; Q 为气体流速; P 为输入功率。

2 结果与讨论

2.1 复合催化剂制备条件的优选

催化剂制备条件对氯苯降解的影响如图 2 所示。由图 2a 可知,在氯苯质量浓度为 190 mg/m³、

气体流速为 $0.7 \text{ m}^3/\text{h}$ 时, Ce 与 Sid 的质量比为 0.6 时降解效率达到最高, 达到 60.30%, 之后开始下降。O₃ 可以在催化剂表面分解产生活性氧, 参与催化剂表面氯苯催化反应的进行^[10]。随着 Ce 与 Sid 的质量比增加, O₃ 在催化剂表面占据的活性空位增多, 但质量比增大到一定程度时, 催化剂之间的相互覆盖导致活性空位减少, 因此降解效率下降。

Ce 与 Sid 的质量比为 0.6 时不同煅烧温度的影响如图 2b 所示, 结果表明, 500 °C 是最佳煅烧温度。当煅烧温度上升时氯苯的降解效率从 49.63% 上升到 60.30%, 而后下降到 56.93%。菱铁矿在煅烧后会形成大量的孔隙结构, 在催化剂表面提供了更多的活性位点, 当煅烧温度逐渐升高时, 菱铁矿晶体会变大, 导致催化剂比表面积降低, 提供给 O₃ 和活性物质的活性位点减少, 导致气态氯苯的降解效率降低^[13]。因此, 本研究采用 Ce 与 Sid 的质量比为 0.6、煅烧温度为 500 °C 的 Ce/Sid 复合催化剂。

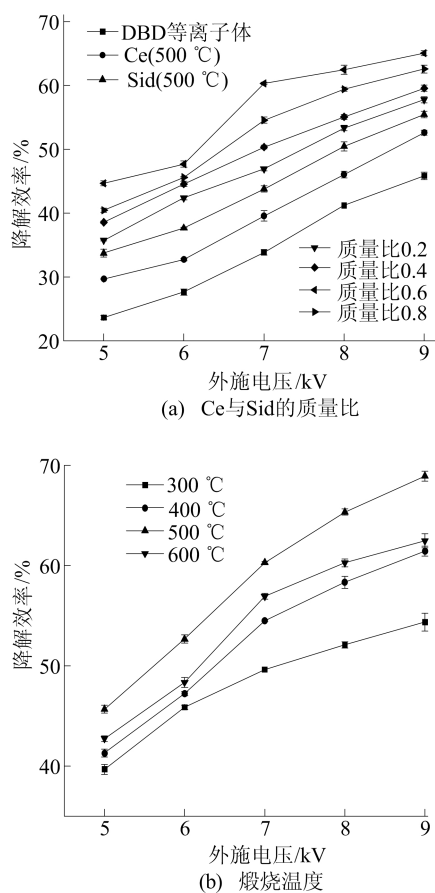


图 2 催化剂制备条件对氯苯降解的影响

2.2 催化剂性能表征

2.2.1 XRD 图谱

Ce/Sid 复合催化剂的 XRD 图谱如图 3 所

示。菱铁矿和铈在煅烧之后的特征衍射峰与 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 CeO_2 的特征衍射峰符合^[16-17]。纯菱铁矿中的衍射峰主要归属于 FeCO_3 ; 随着煅烧温度升高, 菱铁矿中的 FeCO_3 特征衍射峰强度减弱; 在 400 °C 煅烧时, 出现了 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 特征衍射峰; 菱铁矿在经过 500 °C 煅烧后, FeCO_3 几乎全部转变为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ^[18]; 同时随着煅烧温度的升高, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶体的直径会不断变大, 这说明煅烧温度的升高有助于 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶体生长^[19]。

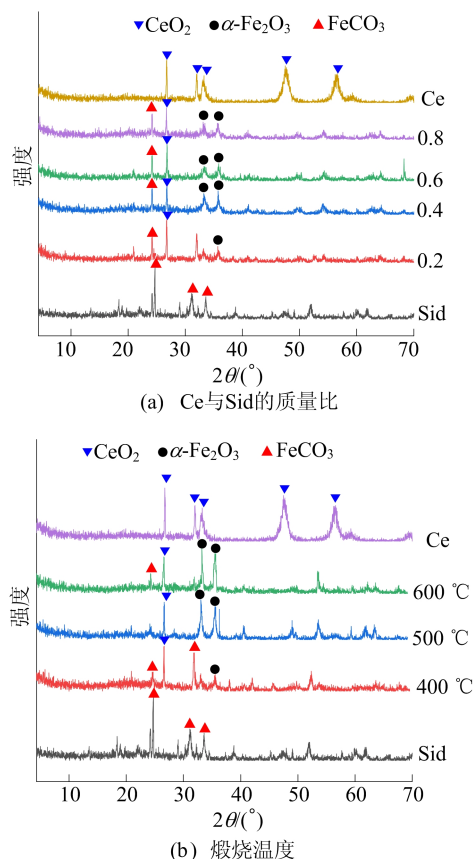


图 3 Ce/Sid 复合催化剂的 XRD 图谱

2.2.2 BET 表面分析结果

纯 Ce、纯 Sid 和 Ce/Sid 催化剂的 BET 表面分析结果见表 1 所列。

表 1 纯 Ce、纯 Sid 和 Ce/Sid 催化剂的 BET 表面分析结果

催化剂	比表面积/ (m^2/g)	孔容/ ($10^{-2} \text{ cm}^3/\text{g}$)	孔径/ nm
Ce	64.42	0.27	15.21
Sid	61.79	0.08	5.28
Ce/Sid	45.98	0.10	7.55

由表 1 可知: 相比于纯 Ce 和纯 Sid, Ce/Sid 催化剂的比表面积减小 25% 左右; 与纯 Sid 相比,

Ce/Sid 的孔容和孔径略有增大。这可能是由于 CeO₂ 覆盖在 α-Fe₂O₃ 表面堵塞了 α-Fe₂O₃ 的部分孔洞。

2.2.3 SEM 图像

纯 Ce、纯 Sid 和 Ce/Sid 催化剂的 SEM 图像如图 4 所示。图 4c 中,Ce/Sid 为块状结构,在 Ce/Sid 催化剂中,Sid 中的孔道被 CeO₂ 所占据,形成了更多的细小孔道,导致其孔容比 Sid 大。

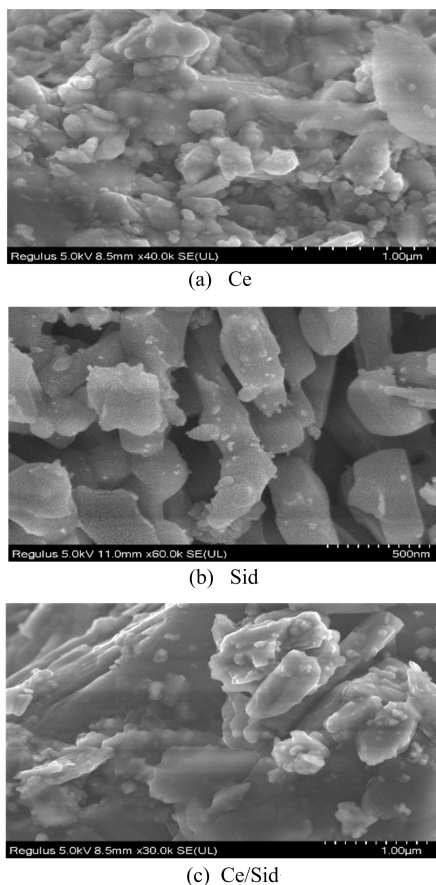


图 4 纯 Ce、纯 Sid 和 Ce/Sid 催化剂的 SEM 图像

2.3 工艺参数对气态氯苯降解的影响

工艺参数变化对氯苯降解的影响如图 5 所示。当氯苯初始质量浓度为 190 mg/m³,气体流速为 0.7 m³/h,外施电压为 7 kV 时,Ce/Sid 复合催化剂的降解效率为 60.30%,与单独 DBD 系统相比,降解效率提高 26.45%。

由图 5a 可知,在气体流速为 0.7 m³/h 和外施电压为 7 kV 时,在 Ce/Sid/DBD 催化体系中,随着氯苯初始质量浓度增加,降解效率从 62.56% 下降到 48.15%,能量产率从 2.45 g/(kW·h) 增加到 4.58 g/(kW·h)。在外施电压和气体流速不变的情况下,当进入反应器内的氯苯质量浓度增大,氯苯分子数量也会增多,但反应系统中活性电子

和物质数量固定,导致其降解效率降低^[20]。随着氯苯分子数量的增多,活性物质与其碰撞反应的概率增加,从而导致能量产率的提升^[1]。

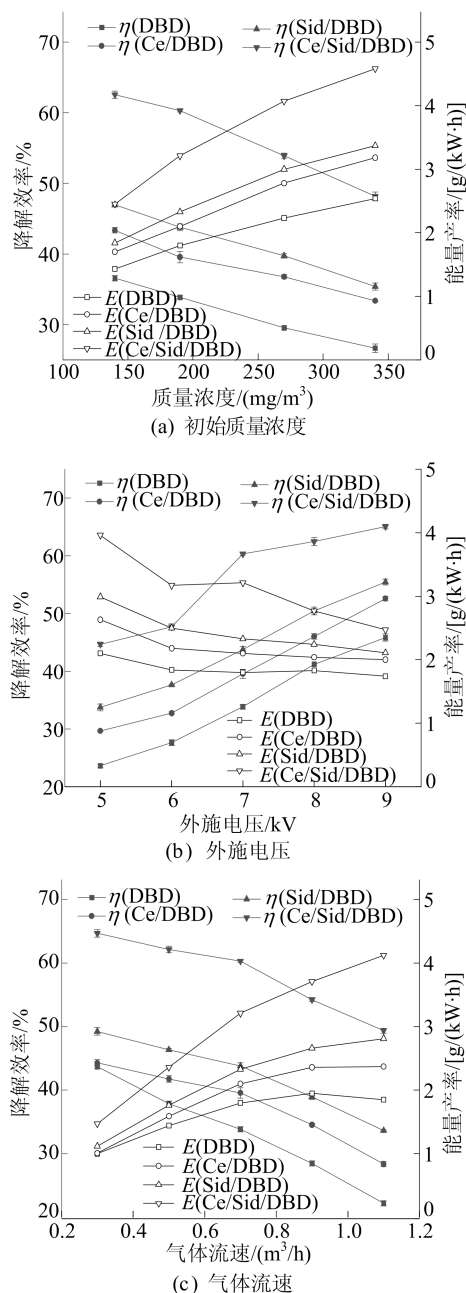


图 5 工艺参数变化对氯苯降解的影响

由图 5b 可知,在质量浓度为 190 mg/m³ 和气体流速为 0.7 m³/h 时,对于 Ce/Sid/DBD 催化体系,随着外施电压增大,氯苯降解效率从 44.65% 增加到 65.05%,能量产率从 3.96 g/(kW·h) 降低到 2.47 g/(kW·h)。随着外施电压的升高,产生的高能电子和活性物质的数量也会增加,从而与气态氯苯分子发生碰撞反应的概率增大,导致其降解效率增加,同时随着外施电压的不断增

大, DBD 反应器的内部温度会上升, 部分能量会以热能形式散发出去, 进而导致了 DBD 反应系统的热量损失, 从而使 DBD 催化系统的能量产率下降^[21]。

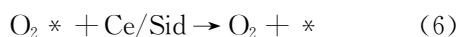
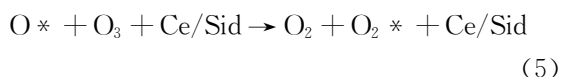
由图 5c 可知, 在质量浓度为 190 mg/m^3 和外施电压为 7 kV 时, 随着气体流速增大, Ce/Sid 对于氯苯的降解效率从 64.45% 降到 49.34% , 而能量产率从 $1.47 \text{ g}/(\text{kW} \cdot \text{h})$ 增加到 $4.12 \text{ g}/(\text{kW} \cdot \text{h})$ 。在外施电压和氯苯初始质量浓度不变的情况下, 气体流速增大导致氯苯在 DBD 系统中停留时间变短, 与活性分子之间的碰撞概率变小, 导致其降解效率降低。并且在气体流速达到较高时, 氯苯分子可以直接通过放电等离子体反应器而不发生反应^[22]。停留时间较长会使单位时间内处理的目标气体量减少, 导致能量产率降低^[23]。

2.4 二氧化氮、臭氧质量浓度及矿化率分析

在气体流速为 $0.7 \text{ m}^3/\text{h}$ 和氯苯初始质量浓度为 190 mg/m^3 时, 外施电压对二氧化氮、臭氧质量浓度和矿化率的影响如图 6 所示。

由图 6a 可知, 在外施电压为 7 kV 时, 单独 DBD 系统中的 NO_2 质量浓度比 Ce/Sid/DBD 催化体系高 8.91 mg/m^3 。其原因可能是 NO_2 在催化剂的表面发生反应被氧化成 NO_3 , 导致系统中的 NO_2 含量降低^[24]。

从图 6b 可以看出, 随着外施电压的增大, DBD 反应器的温度上升, 会导致臭氧发生反应分解的速度加快, 造成系统中臭氧的质量浓度下降。在 Ce/Sid/DBD 催化体系中, 臭氧质量浓度从 160.74 mg/m^3 下降到 102.45 mg/m^3 ; 在外施电压为 7 kV 时, 与单独 DBD 系统相比, 臭氧质量浓度降低 65.02% 。其可能的原因是臭氧分子在催化剂的表面分解成 O_2 和活性氧物质, 导致催化系统臭氧量下降, 催化剂表面的反应方程^[25]为:



其中, * 为催化剂表面的活性位点。

由图 6c 可知, 随着外施电压的增大, DBD 催化系统的矿化率也会随之升高。在外施电压为 7 kV 时, Ce/Sid/DBD 的矿化率为 53.43% , 比单独 DBD 系统提高 16.20% 。增大外施电压可以使系统内产生的电子数量和自由基的数量增加, 与氯苯气体分子发生碰撞反应的概率更大, 进而

提高了氯苯的降解效率, 同时提高了系统的矿化率^[26]。

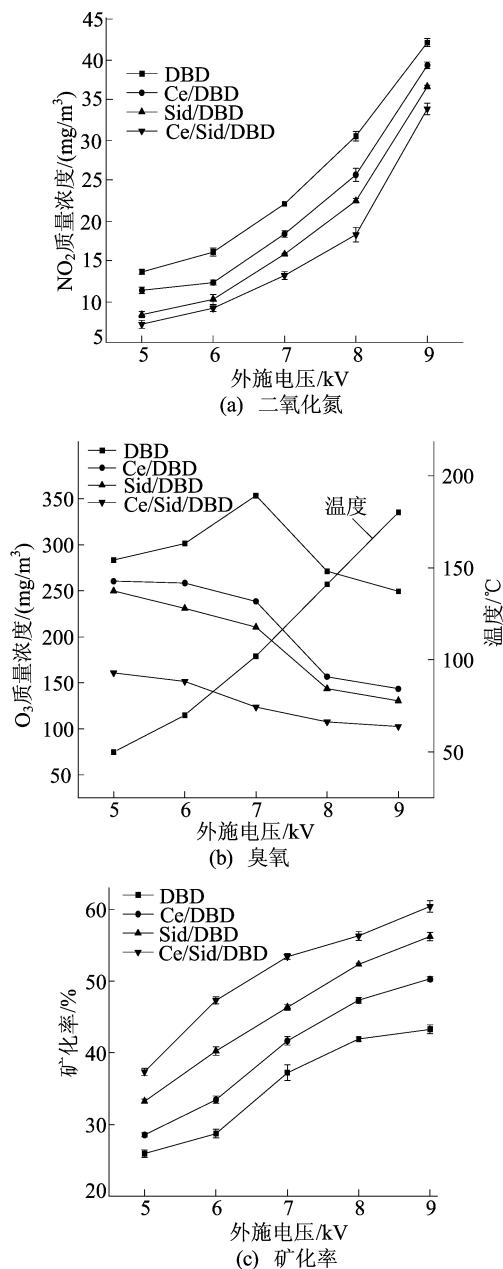


图 6 外施电压对二氧化氮、臭氧和矿化率的影响

3 结 论

1) 当 Ce 与 Sid 的质量比为 0.6, 煅烧温度为 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 时制得的 Ce/Sid 复合催化剂对于气态氯苯降解具有最佳催化效果。

2) 当氯苯初始质量浓度为 190 mg/m^3 , 气体流速为 $0.7 \text{ m}^3/\text{h}$, 外施电压为 7 kV 时, Ce/Sid 复合催化剂的降解效率和矿化率分别为 60.30% 和 53.43% , 与单独 DBD 系统相比, 降解效率和矿化率分别提高 26.45% 和 16.20% 。

3) DBD 等离子体与催化剂结合可以有效降低 O_3 和 NO_2 的质量浓度,菱铁矿负载活性组分 Ce 对臭氧生成量的抑制作用明显,说明 Ce/Sid 复合催化剂分解 O_3 能力较好。

[参 考 文 献]

- [1] 石秀娟,梁文俊,尹国彬,等. 低温等离子体协同 Mn 基催化剂降解氯苯研究[J]. 化工学报,2022,73(10):4472-4483.
- [2] 刘乐,张国良,王芳,等. 氯苯类化合物污染现状及其修复技术研究进展[J]. 湖北农业科学,2022,61(5):91-97.
- [3] 陈芳,王奕奕,周姗,等. 污水处理厂挥发性有机污染物特征研究[J]. 科技通报,2017,33(11):261-265.
- [4] 吴迪,杜青平. 室内环境中氯苯对人体健康危害的研究进展[J]. 河北农业科学,2009,13(2):73-74,78.
- [5] WANG R, REN J Z, WU J Y, et al. Characteristics and mechanism of toluene removal by double dielectric barrier discharge combined with an $Fe_2O_3/TiO_2/\gamma-Al_2O_3$ catalyst[J]. RSC Advances,2020,10(68):41511-41522.
- [6] SHAO T, WANG R X, ZHANG C, et al. Atmospheric-pressure pulsed discharges and plasmas: mechanism, characteristics and applications[J]. High Voltage,2018,3(1):14-20.
- [7] MA S M, ZHAO Y C, YANG J P, et al. Research progress of pollutants removal from coal-fired flue gas using non-thermal plasma[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews,2017,67:791-810.
- [8] MEI D H, LIU S Y, WANG S, et al. Plasma-enabled liquefaction of lignocellulosic biomass: balancing feedstock content for maximum energy yield[J]. Renewable Energy,2020,157:1061-1071.
- [9] WANG Y L, CRAVEN M, YU X T, et al. Plasma-enhanced catalytic synthesis of ammonia over a Ni/Al_2O_3 catalyst at near-room temperature: insights into the importance of the catalyst surface on the reaction mechanism[J]. ACS Catalysis,2019,9(12):10780-10793.
- [10] LI Y W, YUAN H, ZHOU X F, et al. Degradation of benzene using dielectric barrier discharge plasma combined with transition metal oxide catalyst in air[J]. Catalysts,2022,12(2):203.
- [11] CHANG T, SHEN Z X, HUANG Y, et al. Post-plasma-catalytic removal of toluene using $MnO_2-Co_3O_4$ catalysts and their synergistic mechanism[J]. Chemical Engineering Journal,2018,348:15-25.
- [12] 胡虹,宋春燕,胡桂渊. 菱铁矿基础烧结性能研究[J]. 矿产综合利用,2018(6):85-89.
- [13] CHEN Y X, YANG C, JIU S W, et al. Magnetic properties and washability of roasted suspended siderite ores[J]. Materials,2022,15(10):3582.
- [14] KATABATHINI N, MAKSOD I H A E, MOKHTAR M. Cu, Fe and Mn oxides intercalated SiO_2 pillared magadiite and ilerite catalysts for NO decomposition[J]. Applied Catalysis A: General,2021,616:118100.
- [15] 住房和城乡建设部标准定额研究所. 水处理用臭氧发生器: CJ/T 322—2010 [S]. [出版地不详: 出版者不详],2010.
- [16] YAO G H, WEI Y L, GUI K T, et al. Catalytic performance and reaction mechanisms of NO removal with NH_3 at low and medium temperatures on Mn-W-Sb modified siderite catalysts[J]. Journal of Environmental Sciences,2022,115:126-139.
- [17] UTARA S, HUNPRATUB S, PINTISOONTORN S, et al. Characterization and magnetic performance of pure CeO_2 nanoparticles via an ozonolysis reaction[J]. Results in Physics,2021,30:104890.
- [18] WEI Y L, GUI K T, LIU X X, et al. Performance of Mn-Ce co-doped siderite catalysts in the selective catalytic reduction of NO_x by NH_3 [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology,2019,47(12):1495-1503.
- [19] BATOOL S, HASAN M, DILSHAD M, et al. Green synthesis of Cordia myxa incubated ZnO, Fe_2O_3 , and Co_3O_4 nanoparticle: characterization, and their response as biological and photocatalytic agent[J]. Advanced Powder Technology,2022,33(11):103780.
- [20] 姜理英,曹书岭,朱润晔,等. 介质阻挡放电对氯苯的降解特性及其产物分析[J]. 环境科学,2015,36(3):831-838.
- [21] LI Z M, GUO X L, TAO F, et al. New insights into the effect of morphology on catalytic properties of MnO_x-CeO_2 mixed oxides for chlorobenzene degradation[J]. RSC Advances,2018,8:25283-25291.
- [22] ZHANG Q Y, XIE L X, LU J, et al. Catalytic removal of gaseous styrene using DBD combined with $NiO/Pyrite$ composite[J]. Solid State Sciences,2020,102:106167.
- [23] XIA D H, LI Z Y, XIE Y L, et al. Kinetic simulations of volatile organic compounds decomposition by non-thermal plasma treatment[J]. Water, Air and Soil Pollution,2016,227:463.
- [24] CAI S X, ZHANG D S, ZHANG L, et al. Comparative study of 3D ordered macroporous $Ce_{0.75}Zr_{0.2}M_{0.05}O_{2-\delta}$ ($M=Fe, Cu, Mn, Co$) for selective catalytic reduction of NO with NH_3 [J]. Catalysis Science & Technology,2014,4(1):93-101.
- [25] MUSTAFA M F, ABBAS Y, AJMAL M, et al. Application of non-thermal plasma (NTP) for volatile compounds (VCs) removal at sewage sludge composting facility[J]. Journal of Cleaner Production,2022,379:134504.
- [26] 肖俊,陈荣,雷宇,等. 介质阻挡放电诱发 185 nm 紫外光结合 Bi_2WO_6/NMO 催化降解 CS_2 [J]. 合肥工业大学学报(自然科学版),2019,42(10):1404-1410.

(责任编辑 张淑艳)