

纳米 TiO₂ 等离子体放电催化空气净化技术的研究

杨学昌¹, 柯锐¹, 夏天¹, 周远翔¹, 赵大庆¹, 李明贤², 李汝南²

(1. 清华大学, 北京 100084; 2. 北京华怡净化科技研究所, 北京 100088)

Study on Air Cleaning Technology of Nanometer TiO₂ Catalysis under Plasma Discharge

YANG Xue-chang¹, KE Rui¹, XIA Tian¹, ZHOU Yuan-xiang¹, ZHAO Da-qing¹, LI Ming-xian², LI Ru-nan²

(1. Tsinghua University, Beijing 100084, China;

2. Beijing Huayi Institute of Purifying Science and Technology, Beijing 100088, China)

摘要: 提出了空气净化的新方法——纳米二氧化钛等离子体放电催化空气净化技术, 该技术是空气净化技术中最有前景的技术之一。进行了纳米二氧化钛等离子体放电催化降解甲醛的试验和杀灭芽孢杆菌的试验, 取得了令人满意的结果。

关键词: 空气净化; 等离子体放电催化; 纳米二氧化钛
中图分类号: O539 **文献标识码:** A

Abstract: It comes up with a new approach for air cleaning—the air cleaning technology of nanometer TiO₂ catalysis under plasma discharge, which is regarded as one of the most promising technologies in air cleaning. Experiments have been carried out on degrade of formaldehyde and elimination of bacillus by the nanometer TiO₂ catalysis under plasma discharge. The results prove it has an exciting effect on air cleaning.

Key words: air cleaning; plasma discharge catalysis; nanometer TiO₂

1 前言

随着农业生产的飞速发展和科技的进步, 空气污染问题越来越突出。非典型肺炎的传播已引起了人们对空气污染的高度重视。如何阻断 SARS 病毒的传播途径成为研究的焦点之一。为此, 笔者提出纳米 TiO₂ 等离子体放电催化空气净化技术来消灭空气中的病菌病毒这一思路。

目前市场上销售的空气净化器主要有 3 类: ①物理过滤和物理吸附型空气净化器, 它主要过滤和吸附空气中的浮尘, 没有杀菌消毒和分解有害气体的能力, 并且需要定期更换过滤材料和吸附剂。②光催化型空气净化器, 以紫外光作为光源作用于纳米二氧化钛产生羟基自由基来降解有机物和杀灭细菌

病毒。其缺点是羟基自由基产生量少, 处理空气流量小, 而且由于必须使用紫光灯进行电能到光能的转换, 能量利用效率很低。③前两类的组合型。纳米二氧化钛等离子体放电催化空气净化技术是在纳米二氧化钛光催化空气净化技术的基础上发展起来的。

2 放电形式和基本原理

纳米二氧化钛等离子体放电催化空气净化器的基本单元见图 1。

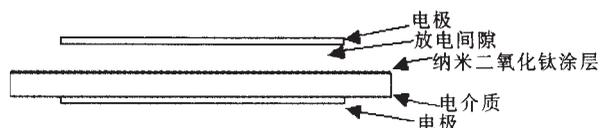
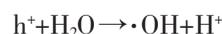
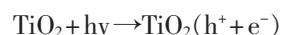


图 1 空气净化器基本单元示意图

在电极间加上合适的电压后, 间隙内会发生轻微的电晕放电, 产生低温等离子体。纳米二氧化钛在低温等离子体和晕光的共同作用下可产生大量的羟基自由基。在羟基自由基、等离子体、晕光的协同作用下, 可以对通过间隙的空气进行杀菌消毒、降解有害有机挥发物(VOC)和除臭除味等处理。

当等离子体放电产生的电子或光子能量大于纳米 TiO₂ 禁带宽度时, 会激发纳米 TiO₂ 的电子从价带跃迁至导带, 形成具有很强化学活性的电子-空穴对, 并进一步诱导一系列氧化还原反应的进行。其中产生的空穴具有很强的得电子能力, 可与纳米 TiO₂ 表面的 OH 和 H₂O 发生反应生成羟基自由基^[1]:



羟基自由基·OH 的氧化能力极强^[2], 其氧化还原电位为 2.80 V, 与自然界中氧化能力最强的氟(氧化还原电位为 2.87 V)相当, 它可以氧化包括 VOC 在内的许多有机物, 同时可以高效杀灭细菌病毒。等离子体放电产生的等离子体和紫外辐射, 也具有灭

收稿日期: 2003-08-04

基金项目: 清华大学防治“非典”科技攻关专项基金(03fd23)
北京市西城区科学技术委员会创业资金资助项目(200019)

菌消毒和分解有机物的能力。纳米 TiO₂ 等离子体放电催化技术是在羟基自由基、等离子体、紫外辐射等因素共同作用下对空气进行净化的技术。与纳米二氧化钛光催化相比,它不需要紫外光源,能够利用放电过程中的各种能量,同时产生大量羟基自由基,因此是一种新型的快速高效空气净化技术。

在搭建空气净化系统时,可以将图 1 所示的基本单元进行并联和(或)串联,以满足不同的流量、滞留时间等方面的需要。

3 纳米 TiO₂ 等离子体放电催化降解甲醛的试验研究

在纳米 TiO₂ 光催化降解 VOC 方面已有很多的研究^[3-5],为了检验纳米二氧化钛等离子体放电催化降解 VOC 的能力,对其进行了降解甲醛的试验。

3.1 降解甲醛的静态静止试验

将图 1 所示的净化器基本单元置于一合适容积的密闭容器中,容器中通入一定量的甲醛-空气混合气。在净化器基本单元上加上适当高压,开始纳米二氧化钛等离子体放电催化过程,按一定时间间隔在容器中取样,用气相色谱仪监测容器中甲醛的浓度变化。

图 2 为反应前容器中甲醛-空气混合气体的气相色谱图,其初始浓度为 137 μL/L;图 3 为反应 5 min 后容器中气体的气相色谱图。色谱图中横坐标为 144 s 处的峰表示甲醛,其峰面积对应了甲醛的浓度。

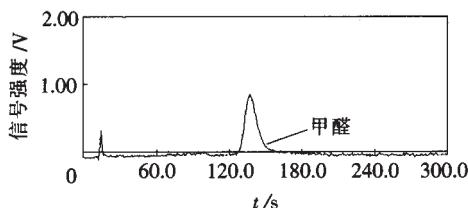


图 2 反应前试样气相色谱图(甲醛初始浓度 137 μL/L)

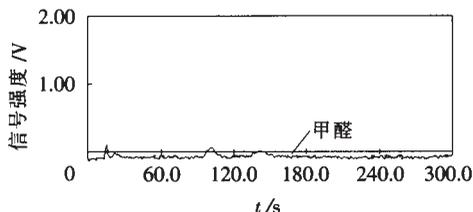


图 3 反应 5 min 后试样的气相色谱图(甲醛浓度 45 μL/L)

该试验表明,纳米二氧化钛等离子体放电催化作用 5 min 后,可以将静止试样中的甲醛降解 67.2%。

3.2 降解甲醛的静态流动试验

将图 1 所示的基本单元 6 个按照流量需要并联,组成试验用空气净化器。将该空气净化器置于容积为 1.7 m³ 的不锈钢密闭小室内,在净化器出气口处安装轴流风机,以保证小室内的气体不断循环流过净化器(空气流速 10 m/s,流量 73 m³/h)。密闭小室内安装风扇以保证其中气体成分均匀。小室内放置测量探头,探头连接到 1312 型气体检测器,实时

检测小室内气体成分的变化。整个试验系统见图 4。

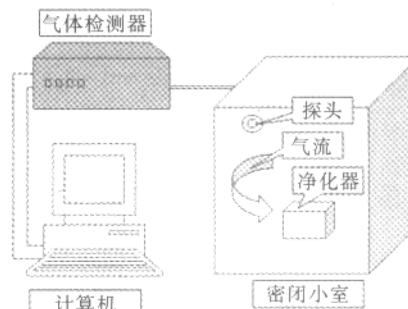


图 4 降解甲醛静态流动试验系统示意图

利用图 4 所示的试验系统进行了纳米二氧化钛等离子体放电催化降解流动甲醛的试验,得到了不同初始浓度下甲醛的降解曲线,见图 5。

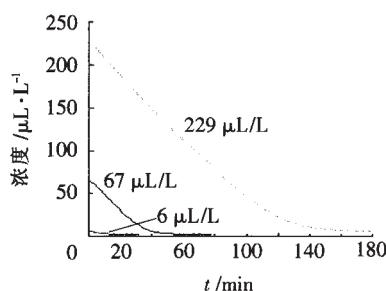


图 5 不同初始浓度下甲醛的降解曲线

从图 5 可以看出,在密闭的小室内,纳米二氧化钛等离子体放电催化可以有效地降解流动甲醛气体。

4 纳米 TiO₂ 等离子体放电催化杀灭芽孢杆菌的试验研究

关于纳米二氧化钛光催化灭菌效果的研究请参见文[1,6],为了检验纳米二氧化钛等离子体放电催化的灭菌效果,进行了杀灭芽孢杆菌的试验。

4.1 试验过程

先将成分为酵母粉 5 g/L,蛋白胨 10 g/L,氯化钠 5 g/L 的液体培养基在 121 °C 的灭菌锅中进行 15~20 min 的消毒处理,将少量芽孢杆菌接种至培养基中形成菌液,并将菌液在 37 °C 恒温的培养室内培养约 10 h 待用。取约 100 μL 的上述菌液均匀涂在已消毒的 0.15 mm 厚的玻璃片上静止一段时间,待水分蒸发后芽孢杆菌就留在玻璃片上。将该玻璃片放入图 1 所示基本单元的放电腔内,在纳米二氧化钛等离子体放电催化下处理 1 min。将处理 1 min 后的玻璃片置入 100 mL 的无菌水中进行 1 000 倍的稀释,充分摇匀后放置一段时间,以确保玻璃片上的芽孢杆菌充分进入水中,并得到处理后菌液。取 100 μL 这样的菌液均匀涂在成分为酵母粉 15 g/L,蛋白胨 10 g/L,氯化钠 5 g/L,琼脂 15 g/L 的固体培养基上,将培养基在 37 °C 恒温环境下培养 24 h,使固体培养基上的芽孢杆菌充分生长。

用同样的过程对未处理的菌液 (下转第 8 页)

在应用中需要注意的一点是,采用小波变换实现滤波,其频带是固定的,即只取决于每天的监测点数,因而在具体分析时,由于带宽限止,在滤除某一周期性分量的同时也可能滤除了另一需要保留的周期性分量,造成信息丢失;而采用形态滤波,结构元素的宽度选择是任意的,可以事先估计出抑制对象的周期,使结构元素的宽度略大于该周期宽度即可,不会影响到数据中周期更大的分量,因而处理较为灵活。但是,对于去除一些大的周期性因素影响,由于结构元素宽度要增大很多,使得处理运算量大大增加;而对于小波变换,分解计算量是逐层减半的,且频带的划分也较宽,更适合用于长期的趋势分析。

6 结语

笔者在研究介损在线监测数据规律性的基础上,提出采用滤波思想实现趋势提取。从频域分析的角度介绍了小波变换,从时域的角度介绍了形态滤波这两种方法,及其在介损在线监测数据趋势提取中的应用。通过对实际的介损在线监测数据进行处理,验证了两种方法的有效性。同时也对这两种方法本质上的联系与适用性进行了深入的探讨。

参考文献:

- [1] 尚勇,杨敏中,严璋,等. 高压电力设备绝缘状态检测判据选择[J]. 中国电力, 2001, 34(4): 53-56.
- [2] 史保壮. 在线监测电容型设备绝缘方法研究[J]. 高电压技术, 2002, 28(4): 24-25.
- [3] 黄新红,廖瑞金,胡雪松,等. “综合相对测量法”于介质损耗在线检测中的应用[J]. 高压电器, 2001, 37(12): 1-4.
- [4] 王楠,律方成. 基于小波变换的介损在线监测数据趋势提取[J]. 高电压技术, 2003, 29(3): 31-33.
- [5] 陈继东. 小波分析应用于在线监测中信噪分离的研究[J]. 电网技术, 1999, 23(11): 54.
- [6] 林湘宁,刘沛,刘世明. 电力系统超高速保护的形态学——小波综合滤波算法[J]. 中国电机工程学报, 2002, 22(9): 19-24.
- [7] 岳蔚,刘沛. 基于数学形态学消噪的电能质量扰动检测方法[J]. 电力系统自动化, 2002, 26(7): 13-17.
- [8] P Maragos, R W Schafer. Morphological Filters—Part II: Their Relations to Median, Order-statistics, and Stack Filters[J]. IEEE Trans. on Acoustics, Speech and Signal Processing, 1987, 35(8): 1170-1184.
- [9] 崔屹. 图象处理与分析——数学形态学方法及应用[M]. 北京: 科学出版社, 2000.

作者简介:王楠(1977-),男,河南洛阳人,博士研究生,主要从事电气设备在线监测与故障诊断方面的研究工作。

(上接第4页)

进行培养,用以与处理后的试样进行对比。

4.2 灭菌试验结果

上述处理后与未处理的试验在培养 24 h 后的菌斑见图 6。

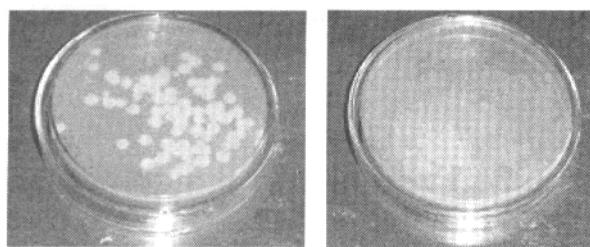


图 6 处理前后的菌液培养后的菌斑图(稀释 1000 倍)

图 6(a)的芽孢杆菌菌斑很多,芽孢杆菌数目为 10^5 数量级;图 6(b)则已无芽孢杆菌。也就是说,芽孢杆菌在经过纳米二氧化钛等离子体放电催化处理 1 min 后,其杀灭效率即达 100%。

5 结语

(1)纳米二氧化钛等离子体放电催化能有效降解甲醛。

(2)纳米二氧化钛等离子体放电催化能有效杀灭细菌,1 min 内对芽孢杆菌的杀灭率达 100%。

参考文献:

- [1] 马晓敏,王怡中. 二氧化钛光催化氧化杀菌的研究及进展[J]. 环境污染治理技术与设备, 2002, 3(5): 15-18.
- [2] 薛向东,金奇庭. 水处理中的高级氧化技术[J]. 环境保护, 2001(6):13-15.
- [3] 尚静,杜尧国,徐自力. TiO_2 纳米粒子气-固复相光催化氧化 VOCs 作用的研究进展[J]. 环境污染治理技术与设备, 2000, 1(3): 67-76.
- [4] 陈士夫,赵梦月,陶跃武,等. 玻璃纤维负载 TiO_2 光催化降解有机磷农药[J]. 环境科学, 1996, 17(4): 33-35.
- [5] 葛飞,易晨俞,陈鹏,等. TiO_2 固定膜光催化降解甲胺磷农药废水[J]. 中国给水排水, 2001, 17(10): 9-11.
- [6] Kayano Sunada, Yoshihiko Kikuchi, Kayuhito Hashimoto, et al. Bactericidal and Detoxification Effects of TiO_2 Thin Film Photocatalysts[J]. Environmental Science and Technology, 1998, 32(5): 726-728.

作者简介:杨学昌(1945-),男,博士,教授,博士生导师,主要从事电力系统与设备状态监测和故障定位以及电工环保技术。