

微波无极灯光解模拟 CS₂ 废气

邵春雷, 夏兰艳, 顾丁红, 张仁熙, 侯惠奇*

(复旦大学环境科学研究所, 上海 200433)

摘要: 利用自行研制的微波无极灯对模拟二硫化碳废气进行光解. 结果表明, 微波无极灯光解 CS₂ 的效率随其初始浓度的增加而降低; 停留时间是影响 CS₂ 转化率的重要因素; 体系中水汽的增加有利于光解效率的提高. 当管道气体流速为 0.2 m/s, 初始浓度约 100 mg/m³, 湿度约 40% 时, 微波无极汞灯光解 CS₂ 的效率可达 75% 以上; 微波无极碘灯对 CS₂ 的光解效率亦达到 50% 以上. 同时探讨了 CS₂ 光解的反应机理, 主要是紫外光直接光解和 •OH 自由基氧化的共同作用.

关键词: 微波无极灯; 二硫化碳; 光解

中图分类号: X701 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)07-1627-05

Photolysis of Simulating CS₂ Malodorous Gas Using Microwave Electrodeless Lamps

SHAO Chun-lei, XIA Lan-yan, GU Ding-hong, ZHANG Ren-xi, HOU Hui-qi

(Institute of Environmental Science, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract: The photolysis of simulating carbon disulfide malodorous gas was studied under UV irradiation emitted by microwave electrodeless lamps. Experiments results show that the photolysis of carbon disulfide is determined by the initial concentration, residence time and gas humidity. When air velocity is 0.2 m/s, initial concentration is about 100 mg/m³, and gas humidity is about 40%, the conversion ratio of carbon disulfide can reach to 75% with microwave electrodeless mercury lamp and 50% with microwave electrodeless iodine lamp. The mechanism of carbon disulfide photolysis was further studied. It is concluded that the photolysis of carbon disulfide is probably a collective action of direct photolysis and •OH radical oxidation.

Key words: microwave electrodeless lamp; carbon disulfide; photolysis

二硫化碳(CS₂)广泛用于冶金、农药、橡胶、粘胶纤维等工业领域, 在生产和使用过程中易散发于空气中, 对环境和人体造成严重的污染和危害^[1]. 临床试验证明, CS₂ 对生殖、神经、心血管、消化等系统都有毒性作用^[2]. 我国《工作场所有害因素职业接触限值(GBZ2-2002)》规定车间 CS₂ 浓度不能超过 5 mg/m³, 但实际车间 CS₂ 浓度往往高于该限值, 由于工人长期低浓度接触 CS₂ 导致中毒的现象仍不乏见. 因此, 开发简便、高效的处理技术是当务之急.

微波无极灯作为一种独特的光源早在 30 多年前已有文献报道^[3], 其发光原理是利用微波发生器产生的高频电磁波激发灯内填充气体产生紫外光. 同普通紫外相比, 微波无极紫外光源由于没有电极, 不会产生由于电极氧化、损耗和封接密封问题引起的发黑现象, 而且具有制造容易、价格低廉、能耗小、光强大和反应器简单等优点. 近年来有学者尝试利用微波无极灯光解污染物. Bergmann 等报道了利用微波无极灯对饮用水进行杀菌消毒^[4]. Horikoshi 等通过微波无极灯和普通汞灯处理罗丹明-B(RbB)对比实验发现, 即使普通紫外灯的光强接近微波无极灯的 2 倍, 微波无极灯的脱色效果依然明显高于普

通紫外灯^[5]. 艾智慧等研究了微波辅助无极紫外灯(MW/UV)光化学降解 4-氯酚模拟废水, 发现 MW/UV 体系中 30 mg/L 4-氯酚反应 120 min 降解率可达 52.40%, 而紫外(UV)光解体系仅有 21.56%^[6]. Zhang 等研究了利用过氧化氢联合微波无极灯(H₂O₂/MWL)氧化降解酸性橙 7, 在反应体系中, 酸性橙 7 经 80 min 光照后被完全脱色, 经 150 min 被完全矿化^[7]. 同时他们也利用微波无极灯作光源, 以微波辅助光催化(TiO₂/MWL)降解高浓度活性艳红 X-3B. 结果表明, 400 mg/L 活性艳红 X-3B 光催化降解 180 min 后脱色率达 100%, TOC 去除率达 65%^[8]. Hong 等利用微波无极灯光催化降解含 TiO₂ 悬浮颗粒的亚甲基蓝溶液, 100 mg/L 的亚甲基蓝溶液经 15 min 光照后其矿化率为 45%^[9].

但是, 前人的实验装置一般是利用微波炉改装而成, 将反应物和无极灯同置于炉腔中, 用在处理气相污染物的研究鲜见报道. 笔者在微波无极光源上

收稿日期: 2006-07-24; 修订日期: 2006-09-19

基金项目: 上海市科委创新基金项目(042312044)

作者简介: 邵春雷(1981~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为污染控制和环境化学.

* 通讯联系人, E-mail: fdesi@fudan.edu.cn

做了改进,实现了无极灯和微波腔的分离,从而利用微波无极灯处理气相污染物. 本实验利用微波无极汞灯和微波无极碘灯光解低浓度 CS_2 废气. 探讨了微波无极灯的性能、处理 CS_2 的工艺条件并分析了反应机理.

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

二硫化碳标准气,南京麦克斯南分特种气体有限公司;乙酸铜(分析纯),北京化工一厂;乙醇(分析纯),上海振兴化工一厂;三乙醇胺(分析纯),上海试剂一厂;乙酸铅、二乙胺、丙三醇(分析纯),中国医药集团化学试剂有限公司.

GSIIIB 大气采样器,上海宏宇环保应用研究所;冲击式大气采样管,上海市环境检测中心经营部;721 型分光光度计,上海精密科学仪器有限公司;CZR 型离心引风机,上海兴益风机厂;QDF-3 型热球式风速仪,北京市检测仪器厂;NEXUS470 型傅里叶变换红外光谱仪,美国 Nicolet 公司;Acton VM-505 真空紫外单色仪,美国 Acton Research 公司.

1.2 微波无极灯光解反应装置

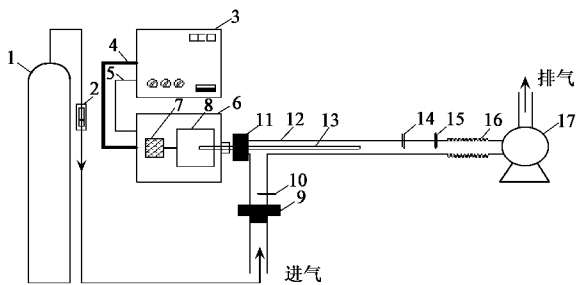
微波无极灯光解反应装置如图 1 所示. 通过可调式电源产生高压,经电缆传输到微波发生器内的磁控管转化成电磁波(微波),微波在谐振腔中汇集. 当微波达到一定强度时可使插入到谐振腔中的无极灯受激发光. CS_2 标准气经旋风进气装置与空气混合后进入到玻璃管(内径 40 mm)中,被无极灯光照分解后由引风机从玻璃管的另一端引出. 在光照区前后各设置 1 个采样口以测定光照前后 CS_2 的浓度. 反应区的气体流速通过 1 个插入到玻璃管中的插片挡板控制. 实验研究了 2 种无极灯(均为石英材质)作为光源的光解过程,分别为:直径 2 cm,长度 60 cm 的无极汞灯,内充 266.6 Pa 的氩气及少量的汞;直径 2 cm,长度 60 cm 的无极碘灯,内充 266.6 Pa 的氩及少量的碘.

1.3 实验方法

开启引风机,同时 CS_2 开始进气,待管道内 CS_2 浓度稳定后,打开无极灯,光照一定时间后,在采样口同时测定进气和出气的 CS_2 浓度. 反应前后 CS_2 浓度采用二乙胺分光光度法测定. 反应产物采用红外光谱仪分析.

2 结果与讨论

2.1 微波无极灯性能考察



1. CS_2 标准气钢瓶;2. 流量计;3. 高压电源;4. 电缆;5. 反馈信号线;6. 微波发生器;7. 磁控管;8. 谐振腔;9. 旋风进气装置;10. 采样口;11. 聚四氟乙烯接头;12. 玻璃管;13. 无极灯;14. 采样口;15. 插片挡板;16. 塑料伸缩管;17. 引风机

图 1 微波无极灯光解 CS_2 反应装置

Fig.1 Sketch of experimental photolysis reaction system

实验过程中采用了无极汞灯和无极碘灯 2 种光源,它们的光谱图如图 2 所示. 无极汞灯(信号放大电压 600 V)主要产生 185 nm 和 254 nm 的紫外光,其中 185 nm 占总辐射量的 12%. 无极碘灯(信号放大电压 800 V)主要在 178.5、183.1、206.3、253.2 nm 等处有辐射. 从 CS_2 的吸收光谱可见, CS_2 的特征吸收带为 178 ~ 230 nm 及 290 ~ 340 nm^[10]. 230 nm 的光子能量为 5.30 eV, 254 nm 的光子能量为 4.89 eV, 290 nm 的光子能量为 4.28 eV, SC—S 的键能为 4.46 eV, O—O 的键能为 5.11 eV. 实验表明, CS_2 在 254 nm 光照下不发生光解^[11]. 因此可认为对 CS_2 起作用的主要是 185 nm(对于无极汞灯)和 178.5、183.1、

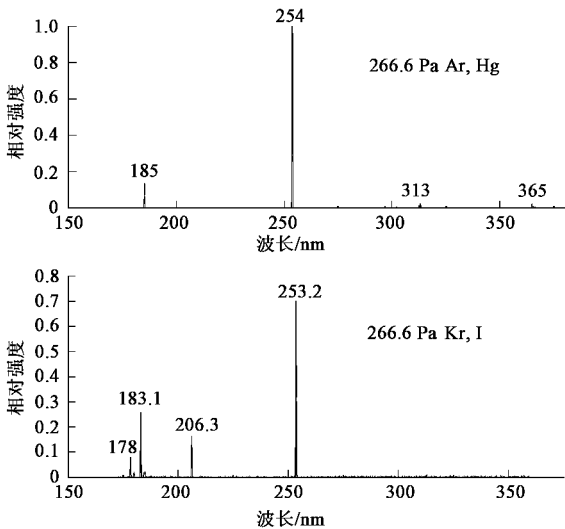


图 2 微波无极汞灯和无极碘灯的发射光谱

Fig.2 Emission spectrum of microwave electrodeless mercury lamp and iodine lamp

206.3 nm(对于无极碘灯)的紫外光.

CS₂ 吸收无极灯光辐射后发生解离和激发,同时空气中的氧气和水分会解离产生具有较高活性的氧原子和·OH 自由基.一部分 CS₂ 也能与这些活性基团发生反应,通过以上反应达到去除 CS₂ 的目的.

2.2 CS₂ 光解效率的影响因素

2.2.1 CS₂ 初始浓度对光解效率的影响

实验环境温度为室温,湿度 40%,保持管道内气体流速不变,改变 CS₂ 的浓度,采用微波无极汞灯得到不同浓度下 CS₂ 的转化率,如图 3 所示.从图 3 中可以发现,在管道内气体流速为 2 m/s 的条件下,CS₂ 的转化率随初始浓度的升高而降低.CS₂ 浓度从 2 mg/L 升高到 120 mg/m³ 左右时,其转化率从 62% 下降到 35% 左右.无极碘灯光解 CS₂ 的效率亦随初始浓度的升高而降低(如图 4).总体上无极碘灯的光解效果低于无极汞灯.

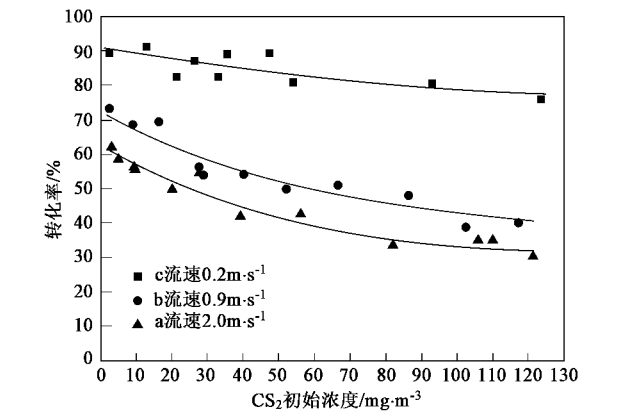


图 3 不同流速条件下微波无极汞灯光解 CS₂ 的效率随其初始浓度的变化曲线

Fig.3 Plots of CS₂ photolysis ratio as a function of its initial concentration in different air velocities with microwave electrodeless mercury lamp as a light source

显然,当 CS₂ 浓度增加时,由于无极灯产生的光子能量有限,所以单位 CS₂ 获得的光子能量减少,导致转化率降低.

2.2.2 停留时间(管道流速)对光解效率的影响

实验中采用的 60 cm 长度的无极灯有 40 cm 插入到玻璃管中,可认为管道中反应区的长度为 40 cm.在管口加上塑料挡板改变管道内的气体流速,借此来改变停留时间.

图 3 中 a~c 代表管道内流速分别为 2.0、0.9 和 0.2 m/s(停留时间分别为 0.2、0.44 和 2 s)时,微波

无极汞灯光解 CS₂ 的效率随其初始浓度的变化曲线.由图 3 可以看出,当管道内二硫化碳停留时间增加后,其转化率相应提高.初试浓度为 120 mg/m³ 时,当停留时间从 0.2 s 增加到 2.0 s,CS₂ 的转化率从 35% 增加到 75% 左右.图 4 是不同流速条件下微波无极碘灯光解 CS₂ 的效率随其初始浓度的变化曲线,可以发现 CS₂ 的转化率随停留时间的增加也有明显的提高.这充分说明,二硫化碳停留时间是影响本实验光解效果的重要因素.一般来说,管道内废气的停留时间越长(流速越小),光解效果就越好.但是停留时间过长,废气的处理流量也就越小,处理相同流量的废气的时间也越长,处理速度缓慢,能耗也相应增加.故实际应用时,一般要结合废气的初始浓度、目标处理量、装置的处理能力及设计成本等各项参数和要求进行综合考虑,选择合理的停留时间.

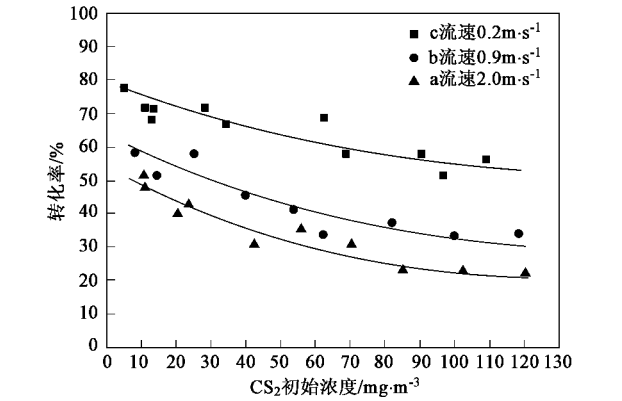


图 4 不同流速条件下微波无极碘灯光解 CS₂ 的效率随其初始浓度的变化曲线

Fig.4 Plots of CS₂ photolysis ratio as a function of its initial concentration in different air velocities with microwave electrodeless iodine lamp as a light source

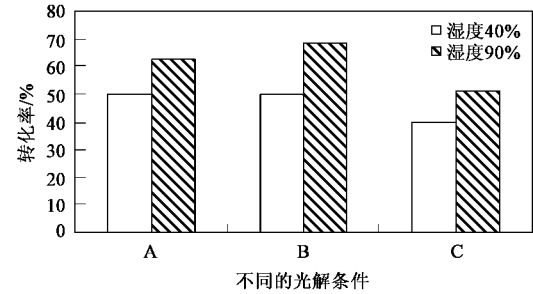
2.2.3 水汽对 CS₂ 光解效率的影响

由于在实际处理过程中,二硫化碳废气中的水气含量会随空气湿度而改变,而水气会对 185 nm 光有较强的吸收,因此有必要考察流动态条件下其对二硫化碳光解的影响.图 5 是在室温条件下湿度分别为 40% 和 90% 的 CS₂ 转化率的比较.从图 5 中可以发现,90% 的湿度条件下 CS₂ 的转化率比 40% 的湿度条件下均高出 10% 以上,说明体系中的水汽的增加有利于转化率的提高.

2.3 微波无极汞灯和微波无极碘灯比较

比较图 3 和图 4 可以发现,微波无极汞灯光解

CS₂ 的效果优于微波无极汞灯.在管道气体流速为 0.2 m/s,初始浓度不高于 120 mg/m³时,汞灯的光解效率比碘灯高出 10% 以上.对于无极汞灯,实验表明 253.7 nm 对于 CS₂ 光解没有贡献,能够光解 CS₂ 的是 185 nm.本实验研制的微波无极灯 185 nm 的辐射占总辐射量的 12%,远高于普通汞灯的 7%,故能够显著提高 CS₂ 转化率.



A. 微波无极汞灯光照,流速 0.9 m/s, CS₂ 初始浓度 52 mg/m³;
B. 微波无极汞灯光照,流速 2 m/s, CS₂ 初始浓度 21 mg/m³;
C. 微波无极碘灯光照,流速 2 m/s, CS₂ 初始浓度 20 mg/m³

图 5 不同湿度条件下光解 CS₂ 的效率比较
Fig.5 CS₂ photolysis ratio comparison under different moisture percentage condition

在相同放大电压(600 V)下利用真空紫外单色仪测量微波无极汞灯和无极碘灯的辐射强度,发现无极碘灯在 253.2 nm 的辐射强度只有无极汞灯在 253.7 nm 的辐射强度的 10% 左右.虽然无极碘灯在 178.5、183.1、206.3 nm 均有辐射且占总辐射量的比例也不低,但由于光强较低,其光解效率也低于无极汞灯.

同利用普通紫外光源光解 CS₂ 的实验^[12]相比,微波无极灯光解 CS₂ 有明显更高的转化率.推测原因,谐振腔的微波有一部分经无极灯管传输到反应管道中,并与紫外辐射协同作用于 CS₂,提高了 CS₂ 的光解效率.艾智慧等亦发现在 MW/UV 体系中 MW 和 UV 对降解 4-CP 有很好的协同作用^[6].

2.4 微波无极灯光解 CS₂ 反应机理

在室温条件,湿度为 40%,管道气体流速 0.2 m/s,采用微波无极汞灯光解 CS₂,收集光解后气体作红外分析.产物的红外吸收谱图如图 6 所示.从图 6 中可以看到原料峰为 CS₂ (a: 1 522 ~ 1 538 cm⁻¹),产物峰为 SO₂ (b: 1 348 ~ 1 373 cm⁻¹, 1 135 ~ 1 164 cm⁻¹), CO₂ (c: 2 345 ~ 2 358 cm⁻¹, 669 cm⁻¹), CO (d: 2 204 cm⁻¹, 2 115 cm⁻¹), COS (e: 2 069 cm⁻¹, 2 051 cm⁻¹).

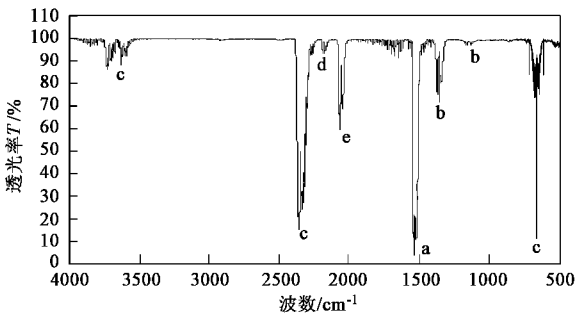
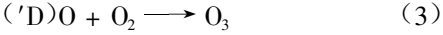
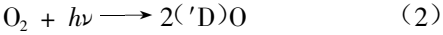
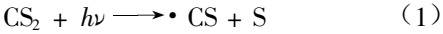


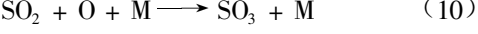
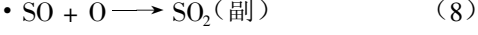
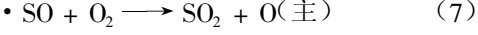
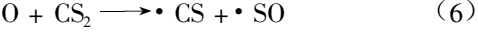
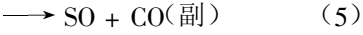
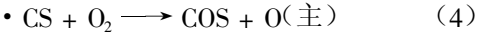
图 6 微波无极汞灯光解 CS₂ 的产物红外吸收光谱
Fig.6 Infrared absorption spectroscopy of CS₂ photolysis products irradiated by microwave electrodeless mercury lamp

本实验课题组已对普通紫外光源光解 CS₂ 的机理作了研究^[13,14],推测微波无极汞灯光解 CS₂ 机理类似于普通紫外光源:

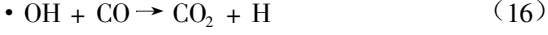
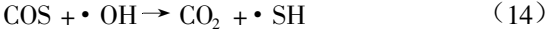
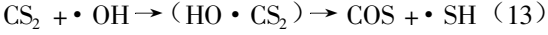
首先,CS₂ 在 185 nm 光照下产生·CS:



产生的·CS 可与 S 复合生成 CS₂,或继续与 O₂ 发生如下反应:



在有 H₂O 的情况下,在 185 nm 光照下 H₂O 可以直接光解产生·OH 和氢原子;H₂O 也可以与体系中产生的 O 原子反应,产生·OH,·OH 可以与 CS₂ 和 COS 发生反应:



对于微波无极碘灯光解 CS₂ 的产物做红外分析也有相似的结果.可以认为其光解 CS₂ 的反应机理与无极汞灯基本相同.

3 结论

(1)采用微波无极灯光解技术可以有效去除低浓度 CS₂ 废气.在室温条件下,湿度 40%,管道气体流速 0.2 m/s,初始浓度 100 mg/m³时,微波无极汞灯光解 CS₂ 的效率可达 75% 以上;微波无极碘灯对 CS₂ 的光解效率亦达到 50% 以上.微波和紫外辐射对 CS₂ 的光解有协同作用.

(2)体系中水汽的含量的增加能显著提高 CS₂ 的转化率.CS₂ 的光解主要是紫外光直接光解和 OH 自由基氧化的共同作用.

参考文献:

[1] 金谷大. 化纤行业废气的污染及治理[J]. 环境保护, 1994, 15(10): 19 ~ 21.

[2] 王莹, 顾祖维, 张胜年, 等. 现代职业医学[M]. 北京: 人民卫生出版社, 1996. 232 ~ 233.

[3] Mansfield J M, Bratzel M P, Norgordon H O, *et al.* Experimental investigation of electrodeless discharge lamps as excitation sources for atomic fluorescence flame spectrometry[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 1968, 23(6):389 ~ 402.

[4] Bergmann H, Iourtchouk T, Schöps K, *et al.* New UV irradiation and direct electrolysis-promising methods for water disinfection[J]. Chemical Engineering Journal, 2002, 85(2-3), 111 ~ 117

[5] Horikoshi S, Hidaka H, Serpone H N. Environmental remediation by an integrated microwave/UV-illumination method II: Characteristics of a novel UV-VIS-microwave integrated irradiation

device in photodegradation processes[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2002, 153(1-3): 185 ~ 189.

[6] 艾智慧, 姜军清, 杨鹏, 等. 水溶液中 4-氯酚的微波辅助光化学降解[J]. 环境科学, 2004, 25(4): 100 ~ 104.

[7] Zhang X W, Li G T, Wang Y Z, *et al.* Microwave electrodeless lamp photolytic degradation of acid orange 7[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2006, 184(1-2):26 ~ 33.

[8] Zhang X W, Li G T, Wang Y Z. Microwave assisted photocatalytic degradation of high concentration azo dye Reactive Brilliant Red X-3B with microwave electrodeless lamp as light source[J]. Dyes and Pigments, 2007, 74(3):536 ~ 544.

[9] Hong J, Sun C, Yang S G, *et al.* Photocatalytic degradation of methylene blue in TiO₂ aqueous suspensions using microwave powered electrodeless discharge lamps[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 133(1-3): 162 ~ 166.

[10] Rabalais J W, Mcdonald J M, Scherr V, *et al.* Electronic spectroscopy of isoelectronic molecules[J]. Chemical Reviews, 1971, 71(1): 91 ~ 93.

[11] 王晓, 吴洪波, 陈建民. 常压和真空下 CS₂ 的光氧化反应[J]. 环境科学, 2005, 26(2): 45 ~ 49.

[12] 房豪杰, 吴奇方, 朱承驻, 等. 低浓度废气的光降解研究及工艺设计[J]. 环境污染治理技术与设备, 2006, 7(3): 80 ~ 83.

[13] 张仁熙, 潘循哲, 董文博, 等. CS 自由基与 O₂ 的反应研究[J]. 环境化学, 2002, 21(4): 336 ~ 343.

[14] 房豪杰, 欧阳彬, 朱承驻, 等. CS₂ 与亚硝酸水溶液复相体系的激光闪光光解[J]. 高等学校化学学报, 2004, 25(10): 1893 ~ 1896.