

气相中甲苯的臭氧-光催化降解

梁夫艳, 张彭义*, 余刚, 陈清 (清华大学环境科学与工程系, 北京 100084, E-mail: zpy@mail.tsinghua.edu.cn)

摘要: 初步研究了气相中中低浓度 ($10 \sim 80 \text{ mg/m}^3$) 甲苯的臭氧-光催化联合降解, 考察甲苯初始浓度、气体流量和湿度对降解效率及去除负荷的影响, 并与单一光催化降解进行了比较。结果表明, 臭氧-光催化对甲苯的降解效率大大高于光催化的降解效率, 在较高浓度时效果更为显著; 甲苯浓度在 $10 \sim 40 \text{ mg/m}^3$ 范围时, 臭氧-光催化降解效率高达 90% 以上, 但随甲苯初始浓度升高而缓慢地线性下降; 湿度对甲苯的臭氧-光催化降解稍有影响, 但去除率变化不超过 2.5%。

关键词: 臭氧; 光催化降解; 甲苯

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2002)06-05-0017

Degradation of Toluene in the Gas Phase by Combined Ozone and Photocatalysis

Liang Fuyan, Zhang Pengyi, Yu Gang, Chen Qing (Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China E-mail: liangfuyan00@mails.tsinghua.edu.cn)

Abstract: The degradation of toluene ($10 \sim 80 \text{ mg/m}^3$) in the gas phase by combined ozone and photocatalysis was studied. The effect of the inlet concentration, air flow rate and humidity on the degradation efficiency and removal load was investigated. Then the efficiency of combined ozone and photocatalysis was compared with that of photocatalysis. The experiment results indicated that combination of ozone and photocatalysis was far more efficient than photocatalysis in degrading toluene, especially under high-level inlet concentration. When the inlet concentration was in the range of $10 \sim 40 \text{ mg/m}^3$, the degradation efficiency of combined ozone and photocatalysis was over 90% and dropped linearly and very slowly with the increase of inlet concentration of toluene. The degradation efficiency of combined ozone and photocatalysis was slightly affected by humidity with the efficiency difference less than 2.5%.

Keywords: ozone; photocatalysis; toluene

光催化氧化技术具有可在常温常压下进行、能量消耗低、对污染物的降解效率高、可降解多种污染物等特点, 是一种很有应用前景的空气净化方法^[1], 但是该技术存在光催化剂的失活问题^[2,3], 需要经常更换新的催化剂, 给光催化技术的应用带来了很大的局限性。臭氧-光催化复合, 一方面可以增强光催化的氧化作用, 避免催化剂的失活, 另一方面可以降低臭氧的出口浓度, 避免臭氧的危害。目前国内外对臭氧-光催化技术的研究多集中在液相^[4], 而对气相的研究则很少^[5,6]。本文利用实验室已有的动态气相臭氧-光催化氧化实验装置, 选用室内空气中典型的挥发性有机物之一甲苯作为模型化合物, 初步研究了影响甲苯臭氧-光催化降解的因素, 并与单独光催化进行了对比。

1 实验部分

1.1 实验装置

气相臭氧-光催化氧化实验装置如图 1 所示, 主要由 4 部分组成: 配气系统、臭氧发生装置、臭氧-光催化反应器和检测分析系统。其中配气系统用来产生一定浓度、一定流量、一定湿度的甲苯气体; 臭氧发生装置可产生一定产量 (10 mg/h) 的臭氧; 臭氧-光催化反应器为不锈钢圆柱, 总长 530 mm, 内径 64 mm, 有效体积 1.44 L, 外有冷却水套筒, 反应器内部中心为 15 W 紫外灯光源 (主波长 253.7 nm), 涂覆纳米

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (59908004, 50178038)

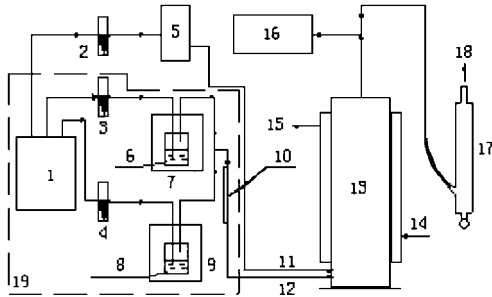
作者简介: 梁夫艳 (1977~), 女, 硕士研究生, 研究方向为室内空气污染控制。

收稿日期: 2001-11-06; 修订日期: 2002-02-04

* 联系人

颗粒添加剂改性的 TiO_2 光催化剂的铝片置于反应器的内壁,甲苯气体和臭氧均从反应器下端的侧面进入,并用布气小管均匀分布.检测分析系统主要由气相色谱仪(HP5890 II/FID)、六通阀、湿度计等组成,用于测定反应器入口和出口甲苯的浓度以及湿度等.

制备 TiO_2 光催化剂用到的仪器包括马福炉(SX2-12-10型,北京电炉厂)和超声波清洗器(CX250型,北京医疗设备二厂).



1. 空气发生装置 2, 3, 4 转子流量计 5. 臭氧发生装置
6. 水 7. 恒温槽 8. 甲苯(液态) 9. 恒温槽
10. 混合管 11. 臭氧 12. 甲苯气 13. 臭氧-光催化反
应器 14, 15 循环水 16. 气相色谱 FID 检测仪 17.
皂膜流量计 18. 放空 19. 配气系统

图 1 动态气相臭氧-光催化实验装置

Fig.1 Schematic diagram of the reaction system for degrading toluene in the gas phase by combined ozone and photocatalysis

1.2 实验方法

实验所用 TiO_2 光催化剂制作方法:将钛酸四丁酯、正丙醇、乙酰丙酮和水按一定的比例和顺序混合,然后将纳米颗粒添加剂加入到所得溶液溶液中,然后用超声波混合使颗粒分散均匀.将制得的溶液涂敷于经过预处理的铝板上,在室温下干燥,500℃高温热处理 2h 后自然冷却至室温,用清水冲洗催化剂表面,以洗去附着不牢的 TiO_2 粉末.重复上述步骤 7 次,每次涂敷前都要将溶液溶液用超声波震荡 30 min.

调节配气系统的一路得到一定流量且不含其它污染物的干燥空气,使其通过蒸馏水恒温槽中的具有一定温度的恒温水,从而得到一定湿度的空气.调节配气系统的另一路流量及甲苯恒温槽的温度,使该路气体与上述空气混合得到一定浓度、一定流量、一定湿度的甲苯气

体.该气体进入光催化反应器,待系统达到吸附平衡后打开紫外灯,同时检测反应器出口甲苯气体浓度,至浓度不再变化时,此时所能达到的去除效率为光催化的去除效率.然后打开臭氧发生器,使甲苯气体与臭氧在反应器内进行臭氧-光催化反应,至出口甲苯浓度不再变化,此时的去除率为臭氧-光催化联合去除率.然后关闭紫外灯,检测臭氧对甲苯的去除率.

1.3 分析方法

用气相色谱(氢火焰检测器)测定甲苯的浓度,通过六通阀直接进样,进样量 0.5 mL.色谱条件为:填充柱 AT OV101 (3 mm × 2 m),载气 (N_2) 压力 150 kPa,柱温 105℃,检测器温度 250℃,甲苯保留时间 0.9 min.臭氧浓度通过碘量法测定,相对湿度通过湿度计(Mannix Lam 880 D)在线测定.

2 结果与讨论

2.1 各方法对甲苯的降解比较

在浓度 20.8 mg/m³、相对湿度 35%、流量 3 L/min 下,甲苯的 UV(a)、 O_3 (b)、 TiO_2 (c)、 O_3/TiO_2 (d)、 O_3/UV (e)、 TiO_2/UV (f)与 $\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{UV}$ (g)的降解情况,结果如图 2 所示.在紫外灯照射下,基本上观察不到甲苯的光降解,即在实验条件下可忽略甲苯的光降解.对甲苯的 O_3 、 TiO_2 、 O_3/TiO_2 降解的研究结果表明,以上几种方式对甲苯的降解效率小于 5%.

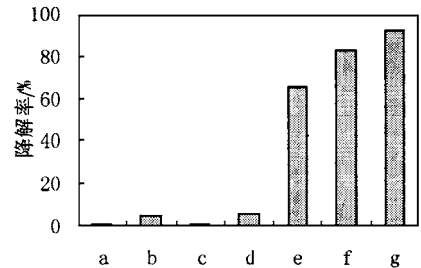


图 2 不同方法对甲苯的降解比较

Fig.2 Compare of degradation efficiency of different techniques on toluene

在紫外灯照射下,臭氧对甲苯有较好的降解.由图 2 可知,在实验条件下,甲苯的 O_3/UV 降解率为 65%,而 $\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{UV}$ 降解率可达到 92%,远远高于 O_3/UV 的降解率.并且研究中

通过测反应器进出口臭氧浓度可知,在臭氧进口浓度相同(为 47.2 mg/m^3) 的条件下, $\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{UV}$ 实验出口臭氧浓度(1.6 mg/m^3) 远低于 O_3/UV 的出口臭氧浓度(20.7 mg/m^3), 臭氧消耗率后者为前者的 58%, 说明臭氧-光催化联用技术一方面能促进甲苯的降解, 另一方面也能大大提高臭氧的消耗率, 显著降低出口臭氧浓度.

甲苯的 TiO_2/UV 和 $\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{UV}$ 降解研究表明, $\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{UV}$ 对甲苯的降解效果优于 TiO_2/UV (降解率为 83%) 的降解效果. 在一定湿度和气体流量条件下, 不同初始浓度甲苯的 TiO_2/UV 降解率与 $\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{UV}$ 降解率如图 3 所示, 图中在 200 min 附近出现的降解率突然上升是因为此时开始通入臭氧, 即在此之前的为 TiO_2/UV 降解率, 此后的为 $\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{UV}$ 降解率. 由图 3 可以看出, 当甲苯浓度在 $10\sim 40\text{ mg/m}^3$ 时, 甲苯的光催化降解效率保持在 76%~85% 之间, 而在较高浓度下, 甲苯的降解率迅速降低, 当甲苯浓度为 79.6 mg/m^3 时, 光催化降解率已降至 11.6%.

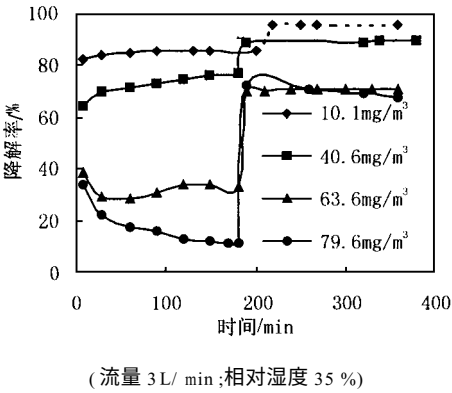


图 3 不同浓度甲苯的光催化及臭氧-光催化降解
Fig.3 The degradation of toluene with different concentration by photocatalysis and combined ozone and photocatalysis

Kazuhiko^[7]的研究指出, 在低浓度范围内 ($0.8\sim 4.9\text{ mg/m}^3$) 甲苯的光催化降解效率和初始浓度无关, 去除率较高, 而在高浓度下甲苯的光催化降解效率在反应一段时间后迅速降低. 本研究结果与 Kazuhiko 的报道基本一致.

这可能是由于甲苯浓度的升高, 导致催化剂表面活性点被甲苯和某些中间产物(如苯甲醛等) 部分或完全覆盖, 使催化剂出现失活现象, 进而降低降解效率. 而甲苯的 $\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{UV}$ 降解率一直维持很高, 当甲苯浓度为 10.1 mg/m^3 时, 出口甲苯浓度已经低于所用气相色谱的检测下限(0.6 mg/m^3), 即降解率大于 95%. 当甲苯浓度为 79.6 mg/m^3 时, 去除率依然可达到 67.1%, 比 TiO_2/UV 降解率(11.6%) 提高了 5 倍. 由此可见, $\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{UV}$ 技术比 TiO_2/UV 技术有更大的优势.

2.2 甲苯初始浓度对其 $\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{UV}$ 降解的影响

实测室内空气的湿度通常为 20%~45%, 因此本实验选择在 35% 的相对湿度下研究甲苯的臭氧-光催化降解情况. 图 4 为甲苯降解率与初始浓度之间的关系. 由图 4 可见, 当甲苯浓度在 $10\sim 40\text{ mg/m}^3$ 范围内时, 甲苯的臭氧-光催化降解率保持在 90% 以上, 并且当甲苯浓度在此区间内变化时, 降解率变化范围在 90%~95% 之间, 且随浓度的升高略有降低, 降解率与浓度之间的关系近似为直线关系.

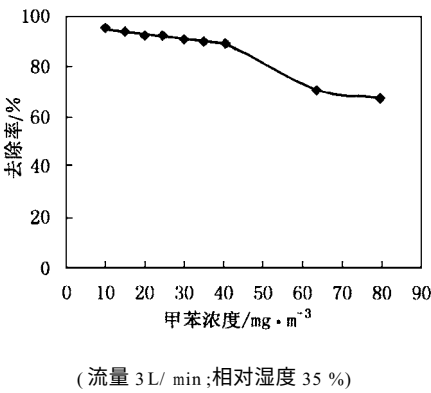


图 4 甲苯浓度对甲苯臭氧-光催化降解的影响
Fig.4 The effect of the concentration of toluene on the degradation efficiency by combined ozone and photocatalysis

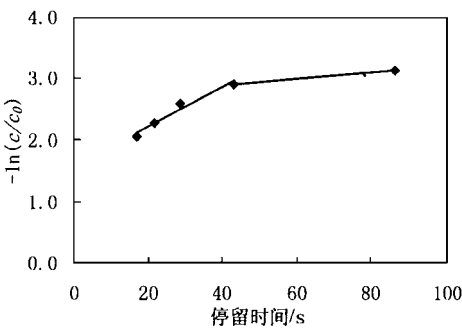
而当甲苯浓度进一步升高时, 降解率下降较快, 与低浓度范围趋势不完全一致. 当甲苯浓度为 63.6 mg/m^3 时, 降解率将为 70.1%, 浓度升高至 79.6 mg/m^3 时, 降解率为 67.1%. 这可

能是因为:在低浓度时,一方面光催化剂表面活性点尚未被完全占满,另一方面臭氧并未被完全消耗掉,反应取决于有机物从气相主体向催化剂表面的传质和臭氧-甲苯气之间的混合程度;而当浓度增大时,有机物从气相向催化剂表面以及臭氧与甲苯气之间的传质加快,从而使得反应受催化剂表面反应和臭氧浓度的控制,而此时臭氧消耗率已经达到 98 % 以上,臭氧出口浓度很低,不足以将甲苯完全氧化,从而使得降解率相对较低.

2.3 流量对甲苯 O₃/TiO₂/UV 降解的影响

在同样的浓度下,气体流量对甲苯的 O₃/TiO₂/UV 降解率有很大影响.图 5 为停留时间与 $-\ln c/c_0$ 之间的关系,不同的停留时间对应于不同流量,流量与停留时间之间的关系为: $t = V/Q = 1.44 \times 60/Q = 86.4/Q$, 单位为 s.由图 5 可以看出, $-\ln c/c_0$ 随停留时间的增大而增加,即甲苯的降解率随流量的增大而降低.当流量在 2 ~ 5 L/min 之间变化时(即停留时间在 17 ~ 43s 之间), $-\ln c/c_0$ 与停留时间 t 近似为直线关系,线性拟合公式为:

$$-\ln c/c_0 = 0.0333 t + 1.533 \quad R^2 = 0.9652$$



(浓度 20.8 mg/m³;相对湿度 35 %)

图 5 气体流量对甲苯臭氧-光催化降解的影响

Fig.5 The effect of the air flow rate on the degradation efficiency by combined ozone and photocatalysis

在相同有机物进口浓度、不同流量(即不同停留时间)条件下, $\ln c/c_0$ 对停留时间 t 作图作为一直线.由实验结果和一级反应动力学特征可以看出,在实验流量(2 ~ 5 L/min)、浓度(10 ~ 40 mg/m³)范围内,甲苯的臭氧-光催化降解基

本为一级反应,而当流量继续增大时,臭氧-光催化降解不再符合一级反应,其原因与增大甲苯浓度时基本类似.

2.4 湿度对甲苯 O₃/TiO₂/UV 降解的影响

湿度对低浓度甲苯的 O₃/TiO₂/UV 降解影响实验结果如图 6 所示.由图 6 可知,在实验条件下,湿度对甲苯臭氧-光催化降解的影响不显著.当湿度从 20 % 增至 35 % 时,降解率略有提高,提高 2.5 %;当湿度进一步增加到 55 % 时,甲苯的降解率反而略有降低,约降低 1.5 %.而对于甲苯的 UV/TiO₂ 降解,在低浓度下降解率基本不受湿度影响,而中等浓度下(100.8 mg/m³)有一明显的最佳湿度,此时降解率最高.Obec^[8]等人的研究表明,湿度对低浓度甲苯的光催化降解影响不大,而浓度升高后湿度对甲苯的光催化降解作用有一定影响.这与本研究的结果是一致的.

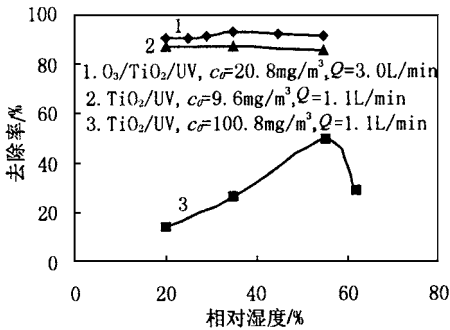


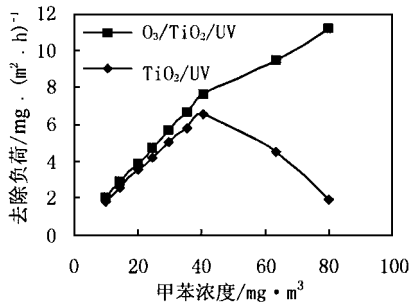
图 6 湿度对甲苯 TiO₂/UV 和 O₃/TiO₂/UV 降解影响

Fig.6 The effect of the humidity on the degradation efficiency by combined ozone and photocatalysis

对于甲苯的光催化降解,湿度对降解率的影响主要是通过影响催化剂活性来实现的.在低浓度下不会出现催化剂的失活现象,因此湿度基本上对降解率没有影响.中等浓度下,会出现催化剂的失活现象,而合适的湿度可以增加羟基自由基和活性氧的产生,促进甲苯及其中间产物的进一步氧化,而当湿度继续增加时有利于水分子在催化剂表面与污染物的竞争吸附,从而导致降解率的下降.

2.5 甲苯的 TiO₂/UV 和 O₃/TiO₂/UV 去除负荷比较

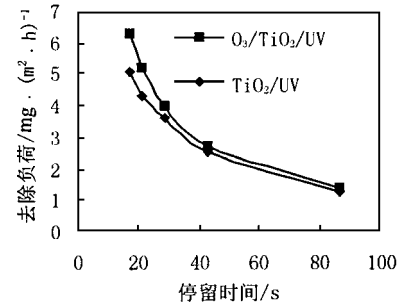
实验条件下甲苯的光催化和臭氧-光催化去除负荷* 如图 7 和图 8 所示.由图 7 可以看出,随着甲苯浓度的增大,甲苯的光催化去除负荷先增大后又减小,说明随着浓度的增大出现催化剂的失活现象,从而导致去除负荷的降低.而对于臭氧-光催化来说,在低浓度下,去除负荷与光催化差别不大,但在高浓度下,尤其在催化剂出现失活之后,其去除负荷继续保持增加,远大于光催化的去除负荷.图 8 的结果表明,在较低的流量下,光催化和臭氧-光催化的差别不大,但是随着流量的增大,臭氧-光催化的去除负荷增加速率远大于光催化的去除负荷增加速率,流量越大,两者的差别越大.综合考虑浓度和流量的影响,在高浓度、大流量的条件下,臭氧-光催化的去除负荷远高于光催化的去除负荷,说明臭氧-光催化技术比光催化技术有更广阔的应用前景.



(流量 3 L / min ;相对湿度 35 %)

图 7 甲苯浓度对去除负荷的影响

Fig.7 The effect of the concentration of toluene on the removal load



(浓度 20.8 mg/ m³ ;相对湿度 35 %)

图 8 停留时间对去除负荷的影响

Fig.8 The effect of the reaction time on the removal load

3 结论

- (1) 臭氧-光催化对甲苯的降解效率大大高于 O₃/ UV、TiO₂/ UV 的降解率,在较高浓度下效果更显著;当甲苯浓度在 10 ~ 40 mg/ m³ 范围内时,甲苯的臭氧-光催化降解率在 90 %以上.
- (2) 甲苯初始浓度和气体流量对降解率有影响,降解率随甲苯初始浓度的升高和气体流量的增大而下降.
- (3) 湿度对低浓度甲苯的臭氧-光催化降解有一定影响,但不显著,相对湿度在 20 % ~ 50 % 范围内时,降解率维持在 90 % ~ 92.5 %之间.
- (4) 在高浓度、大流量条件下,臭氧-光催化的去除负荷远大于光催化的去除负荷.

参考文献:

1 William A, Jacoby et al. Heterogeneous Photocatalysis for Control of Volatile Organic Compounds in Indoor Air. J. of Air and Waste Management Association, 1996, **46**: 891 ~ 898 .

2 Alberici R M, Wilson F Jardim. Photocatalytic Destruction of VOCs in the Gas-Phase Using Titanium Dioxide. Appl. Catal. B: Environ. , 1997, **14**: 55 ~ 68 .

3 Larson S A, Falconer J L. Initial Reaction Steps in Photocatalytic Oxidation of Aromatics. CATALYSIS LETTERS, 1997, **44**(1,2): 57 ~ 65 .

4 Klare M, Waldner G, Bauer R, Jacobs H. Degradation of Nitrogen Containing Organic Compounds by Combined Photocatalysis and Ozonation. Chemosphere, 1999, **38**(9): 2013 ~ 2027 .

5 Hay Stephen O, Obee Timothy N. The augmentation of UV photocatalytic oxidation with trace quantities of ozone. J. Adv. Oxid. Technol. , 1999, **4**(2): 209 ~ 212

6 Alberici Rosana M, Jardim Wilson F. Gas-phase destruction of VOCs using TiO₂/ UV and TiO₂/ O₃/ UV. J. Adv. Oxid. Technol. , 1998, **3**(2): 182 ~ 187

7 Kazuhiko Sakamoto et al. Decomposition of Trace-amount of VOC Using UV-Light and Photocatalyst. Proceedings: Contamination Control. Phoenix, Arizona: Institute of Environmental Sciences and Technology, 1998, 52 ~ 57 .

8 Timothy N Obee et al. TiO₂ Photocatalysis for Indoor Air Applications: Effects of Humidity and Trace Contaminant Levels on the Oxidation Rates of Formaldehyde, Toluene and 1,3- Butadiene. Environ. Sci. Technol. , 1995, **29**: 1223 ~ 1231 .

* 去除负荷:单位时间内,单位催化剂面积上甲苯的去除量,单位: mg/ (m² · h).催化剂总面积 0.86 m².