

低浓度甲苯的气相光催化降解研究

张彭义, 梁夫艳, 陈清, 余刚, 祝万鹏 (清华大学环境科学与工程系, 北京 100084, E-mail: zpy@tsinghua.edu.cn)

摘要:研究了较低浓度的甲苯在较短停留时间时(17s ~ 83s)的光催化降解,考察了甲苯初始浓度、停留时间、湿度、光源和催化剂载体等因素的影响,并分析了光催化处理降解能力随甲苯负荷的变化。研究表明,在较短停留时间时,甲苯降解率随进口浓度的增大而下降,且停留时间越短,随进口浓度增大而下降的越快;在某一停留时间范围内,甲苯的降解近似遵循一级反应动力学,动力学常数随浓度的增大而增大;低浓度时甲苯的光催化降解受湿度影响较小;低压汞灯为光源时甲苯的光催化降解率显著高于黑光灯为光源时的降解率;涂覆在不锈钢网状上的光催化剂性能随载体目数的增加而提高,但不及涂覆在铝板上的光催化剂。

关键词:光催化降解;甲苯;挥发性有机物

中图分类号:X511 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2003)06-05-0054

Photocatalytic Degradation of Low Level Toluene in the Gas Phase

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

Abstract: Photocatalytic degradation of low level toluene in the gas phase at low retention time (17s ~ 83s) was studied. The effects of the inlet concentration, retention time, relative humidity, ultraviolet wavelength and carrier of the catalyst were investigated, as well as the change of the photocatalytic degradation capability with the load. It was showed that the degradation rate of toluene at low retention time decreased with increase of inlet concentration, and it decreased more significantly at shorter retention time. Within a range of retention time, the degradation of toluene followed with first order kinetics approximately, and the reaction rate constant increased with inlet concentration. The relative humidity affected the degradation rate a little when the inlet concentration was low. The photocatalytic degradation rate when irradiated with low-pressure mercury lamp (254nm) was significantly higher than that irradiated with black light lamp having same power. The photocatalyst coated on the stainless steel mesh showed higher activity while it was on the mesh with higher number, however it was not as good as the photocatalyst coated on the aluminum plate.

Keywords: photocatalytic degradation; toluene; volatile organic compounds

光催化氧化技术是目前最具有应用前景的空气净化技术之一,它能在常温常压下降解室内空气中多种挥发性有机物^[1,2],并有效地杀灭细菌、病毒等微生物^[3,4]。甲苯是室内空气中浓度最高的挥发性有机物(Volatile Organic Compounds, VOCs)之一,被美国ASHRAE推荐为测试气体过滤净化设备性能的模式化合物之一^[5]。因此,甲苯的光催化降解一直是气固相光催化降解研究的热点^[6~9]。已有的研究大多甲苯浓度较高,或者停留时间较长,而对中低浓度甲苯在较大反应器内的光催化降解研究较少。本文利用自行设计的气相光催化实验装置,研究较低浓度(4 ~ 79 mg/m³)甲苯的光催化降解,

考察初始浓度、相对湿度(RH)、停留时间、光源和催化剂负载方式对其光催化降解的影响。

1 实验部分

1.1 实验装置

气相光催化实验装置由配气系统、光催化反应器和检测分析系统3部分组成,如图1所示。

配气系统(自制)用于提供恒定流速的甲苯气体,通过针形阀和调节恒温槽的温度来控制甲苯的浓度和湿度。光催化反应器为圆柱状不

基金项目:国家自然科学基金资助项目(59908004)

作者简介:张彭义(1970~),男,博士,副教授,主要从事水和室内空气污染控制研究。

收稿日期:2003-02-15;修订日期:2003-05-17

锈钢管,内壁进行抛光处理,总长 530 mm,内径 64 mm,壁厚 3 mm,有效体积 1.44 L,外有冷却水套筒.光源(15 W,低压汞灯或黑光灯;如不特别说明,均使用主波长为 254 nm 的低压汞灯)置于反应器中央.碳黑改性 TiO_2 光催化剂负载在铝片或不锈钢网上,载体长宽为 440 mm \times 201 mm,采用溶胶-凝胶法经过 6 次涂覆与高温热处理制备^[10],卷绕后置于反应器的内壁(如不特别说明,所用催化剂均负载在铝片上).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.

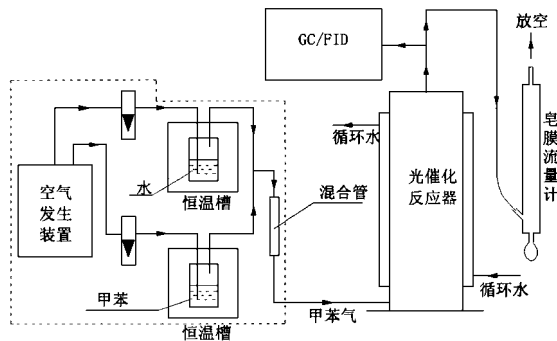


图 1 气相光催化实验装置

Fig.1 Experimental set-up of photocatalysis in the gas phase

1.2 实验方法

通过调节配气系统中甲苯恒温槽的温度 (- 20 $^{\circ}\text{C}$) 得到所需浓度的甲苯气体,调节蒸馏水恒温槽的温度得到所需浓度的水蒸汽,控制流量比得到一定湿度的中低浓度甲苯气体.打开针形阀使甲苯气体进入光催化反应器,并用皂膜流量计标定气体流量.待反应器进出口甲苯浓度相同时(用气相色谱测定),打开紫外灯,每隔一定时间在反应器出口取样分析,直至出口浓度稳定,计算甲苯的去除率.

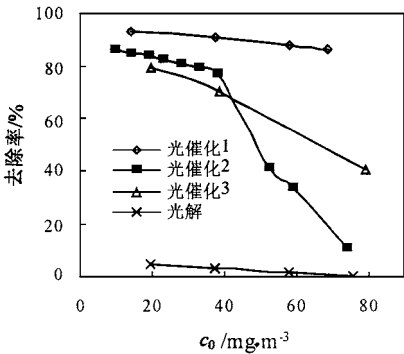
1.3 分析方法

用气相色谱(氢火焰检测器 FID)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:AT OV101 填充柱(3 mm \times 2 m),载气(N_2)压力 150 kPa,柱温 105 $^{\circ}\text{C}$,检测器温度 250 $^{\circ}\text{C}$,甲苯保留时间 1.6 min.湿度通过湿度计(Mannix Lam 880 D)在线测定.

2 结果与讨论

2.1 初始浓度的影响

进气中甲苯初始浓度对其光催化和光解的影响见图 2.由图 2 可知,当流量为 1.1 L/min 时,甲苯的光催化降解率随浓度升高而缓慢下降.这与一般文献报道的在低浓度时挥发性有机物的光催化降解率不随浓度变化(即呈一级反应动力学特征)的现象不同,这主要是由于反应停留时间变短的缘故.而当流量增大到 3 L/min,即反应停留时间更短时,光催化降解率则随浓度增大下降的趋势更为明显,在相对湿度为 35 %,更是明显地分为 2 段,降解率快速下降的一段就是一般所说的催化剂失活所引起的.笔者认为,这时催化剂并没有真正地失活,是“表观失活”,只不过其表面覆盖了一层光催化降解速率比甲苯慢的中间产物,从而使得对原始反应物甲苯的降解率降低.“失活”后的催化剂在低浓度时仍有良好的活性,这也证明是“表观失活”,而不是真正的失活.



光催化 1 : 1.1 L/min, RH35 % 光催化 2 : 3 L/min, RH35 % 光催化 3 : 3 L/min, RH20 % 光解 : 3 L/min, RH35 %

图 2 甲苯去除率随初始浓度的变化

Fig.2 Variation of toluene removal rate with initial concentration

此外,还可以看到,光催化对甲苯的降解率远远高于直接紫外光解(没有光催化剂时),直接光解不到 5 %,尤其是在甲苯初始浓度较小时两者的去除率差别更大.这一点与在较小体积反应器^[11]内直接光解率有时高达 80 %不同,其主要原因是反应器体积增大、停留时间变短

后,一定功率低压汞灯所发射的光子不足以降解更多的有机物,所以光解率降低.

2.2 停留时间的影响

停留时间对甲苯去除率的影响见图 3.由图 3 可见,在初始浓度为 4 mg/m^3 、相对湿度为 35 % 时,停留时间对甲苯的降解率影响很不显著:停留时间从 17.3 s 增加到 43.2 s 时,相应的去除率只从 86.2 % 上升到 88.8 %.从反应动力学知识可知,如果反应是零级,去除率应随停留时间线性增加,所以此时反应随停留时间的变化没有呈现零级反应的特征;而用一级反应动力学拟合,同样没有得到好的拟合结果.

而当初始浓度为 20 mg/m^3 、相对湿度为 35 % 时,停留时间 17.3 ~ 28.8 s 范围内,甲苯的降解率随停留时间的增加而线性上升,呈现零级反应特征;而当停留时间进一步增加时,甲苯降解率并没有明显变化,与 4 mg/m^3 时的情况相似.这与相对干燥条件下较高浓度 ($40 \sim 120\text{ mg/m}^3$) 甲苯降解率随停留时间(在 2 ~ 7.65 min 范围)增加而明显增加^[11]的情况不同.

同样地,甲苯的光解率随停留时间增加而上升的幅度也不大.

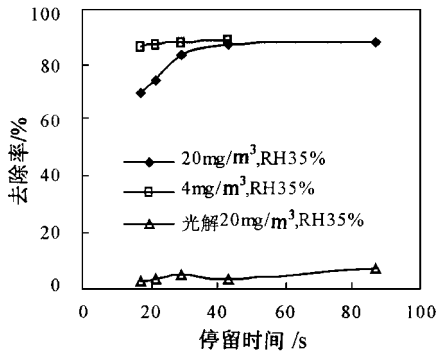


图 3 甲苯去除率随停留时间的变化

Fig.3 Variation of toluene removal rate with retention time

2.3 湿度的影响

湿度对甲苯去除率的影响见图 4.由图 4 可见,对于低浓度的甲苯,相对湿度对其降解也有一定影响,相对湿度在 20 % ~ 55 % 之间变化时,初始浓度 19 mg/m^3 、流量 3 L/min 甲苯的降解率为 78.8 % ~ 83.2 %,初始浓度 9.5 mg/m^3 、

流量 1.1 L/min 甲苯的降解率为 85.5 % ~ 93 %.从机理上分析,气体中一定的水分是光催化反应所必需的;而过多的水分则会影响反应物在催化剂表面的吸附,即与反应物竞争吸附而影响反应物的降解,因此相对湿度过高时光催化降解率下降.此外,对于低浓度光催化剂不失活的情况下,最佳湿度均为 35 %.

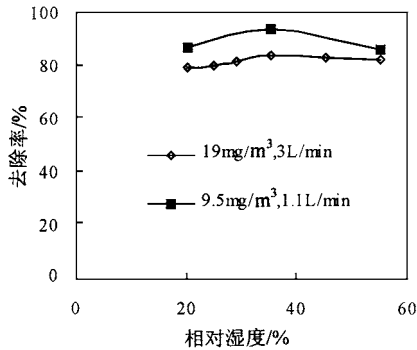


图 4 甲苯去除率随湿度的变化

Fig.4 Variation of removal rate of toluene with relative humidity

2.4 不同波长紫外光的影响

黑光灯和低压汞灯对甲苯光催化降解的影响如图 5 所示.由图 5 可见,初始浓度和流量相同的甲苯分别以同样功率的黑光灯和低压汞灯为光源时,主波长为 365nm 的黑光灯远远低于主波长为 254nm 的低压汞灯为光源时的情况.由于在低压汞灯时的直接光解率不高,两者的差距只能是光催化所造成的.其原因或是 254nm 波长比 365nm 波长更有效,或是同样电功率的黑光灯所发射的紫外光功率小,具体原因尚需进一步研究.不过,黑光灯作用下的光催化降解也大大高于低压汞灯的直接光解.由于黑光灯不象低压汞灯那样对人体有害,如从安全性方面考虑,黑光灯也可作为光催化的光源.

2.5 催化剂载体的影响

光催化剂应用于实际的空气净化器时,光催化剂形状有可能采用网状,以使得与气态污染物有更多的接触.因此,笔者采用改性溶胶-凝胶法制备了负载在不锈钢网上的光催化剂.不同目数不锈钢网状催化剂对甲苯的去除率以

及与负载在铝片上催化剂的比较见图 6 .

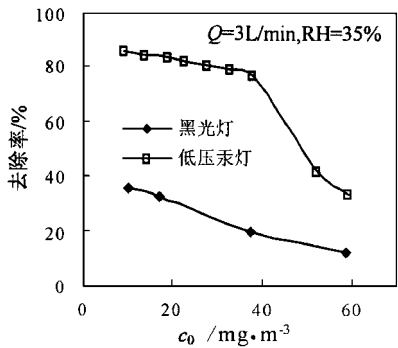


图 5 黑光灯和低压汞灯对甲苯光催化降解率的比较

Fig. 5 Comparison of photocatalytic degradation rate of toluene by black light lamp or by low-pressure mercury lamp

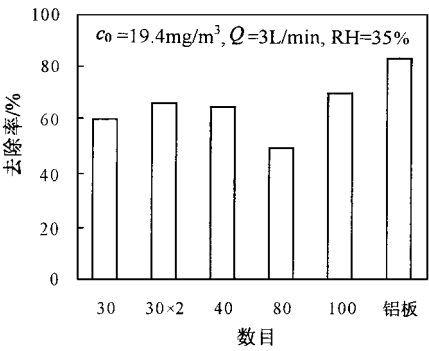


图 6 不锈钢网状和铝板作催化剂载体的比较

由图 6 可见,除 80 目的不锈钢网外,30、40 和 100 目不锈钢网状催化剂随目数的增加,对甲苯的去除率从 60.5 % 上升到 70 % .而且 2 层 30 目 (图中 30 × 2) 的网状催化剂对甲苯的去除率比 1 层 30 目的提高了 6 个百分点,也高于 40 目的去除率.不过,即使 100 目的不锈钢网状催化剂的去除率也比铝片催化剂低 13 个百分点.这可能是由于网状催化剂受光辐射面积小于铝片催化剂,也可能是载体不同导致催化剂性能的不同.80 目不锈钢网状催化剂的性能较低,甚至低于 30 目网的原因,主要也是 80 目网的不锈钢类型不同于其它目数的不锈钢网 (外观有明显区别).因此,若要选用不锈钢网作催化

剂载体,一是要选择合适的种类,此外应对其制备过程进一步优化,以获得更高性能的网状催化剂.

2.6 甲苯去除量随负荷的变化

前面已有阐述,随着甲苯浓度的增大或者停留时间的缩短,甲苯的光催化去除率均有一定程度的降低.图 7 和图 8 显示了甲苯去除量随负荷 (甲苯初始浓度 × 流量) 的变化.

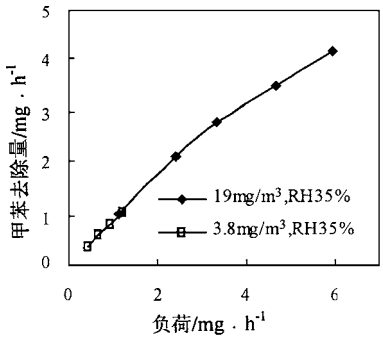


图 7 去除量随负荷 (流量引起) 的变化

Fig. 7 Variation of removed amount with load caused by flow rate

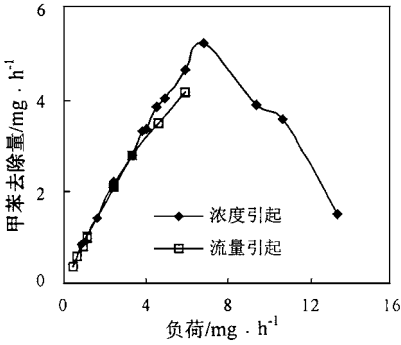


图 8 去除量随负荷 (浓度或流量引起) 的变化

Fig. 8 Variation of removed amount with load caused by toluene concentration or flow rate

图 7 中负荷的变化是由流量引起的,即浓度不变,流量变化.从图 7 可以看到,3.8 mg/m^3 和 19 mg/m^3 时甲苯去除量随负荷变化的曲线正好连在一起.而且在实验范围内,去除量随负荷持续上升,即随着气体流量的增加,甲苯的去除量也相应增加.但随负荷升高,去除量增加的幅度减小.从图 8 中可以看到,由浓度引起的负荷增大到一定程度时,甲苯的去除量反而随负

荷的增加而下降,这是由于超过催化剂的处理能力而导致催化剂失活的缘故.此外,还可以看到,在较低的负荷阶段,流量变化引起的去除量变化曲线与浓度变化引起的去除量变化曲线几乎重叠在一起.但随负荷的升高,2条曲线分离,且流量变化引起的去除量变化曲线在另一曲线的下方,这表明流量增大对去除量变化的影响大于浓度增大的影响.如按此趋势推测,即使在低甲苯浓度下,流量的进一步增大也可能导致催化剂的失活.关于低浓度、更大流量下光催化的去除能力及催化剂活性变化的研究正在进行.

3 结论

(1)在较大流量下,即使较低浓度的甲苯的光催化降解率也随浓度的上升而缓慢下降;当浓度进一步增大时,催化剂出现“表观失活”,光催化降解率迅速下降.

(2)气相中低浓度甲苯的光催化降解率受停留时间变化的影响不很显著,不符合一级或零级反应动力学.

(3)湿度对甲苯的光催化降解率有影响,存在一个最佳湿度,对于较高浓度甲苯光催化降解的影响大于低浓度的影响.

(4)相同功率的黑光灯作光催化的光源时,甲苯的去除率远低于低压汞灯作光源时,但这不是直接光解的贡献.

(5)不锈钢网状催化剂对甲苯的光催化降解率一般随不锈钢网目数和层数的增加而增大,但性能不及负载在铝片上的光催化剂.

(6)甲苯的去除量随负荷增加而上升,但上升趋势逐渐变缓,流量和浓度变化逐渐导致不同的去除量变化;随负荷的进一步增加,甲苯的光催化去除量可能反而下降.

参考文献:

1 Jacoby W A, Blake D M, Fennell J A et al. Heterogeneous

photocatalysis for control of volatile organic compounds in indoor air. *J AIR WASTE MANAGE*, 1996, **46**(9): 891 ~ 898.

2 Alberici R M, Jardim W E. Photocatalytic destruction of VOCs in the gas-phase using titanium dioxide. *APPL CATAL B ENVIRON*, 1997, **14**(1,2): 55 ~ 68.

3 Jacoby W A, Maness P C, Wolfrum E J et al. Mineralization of bacterial cell mass on a photocatalytic surface in air. *ENVIRON SCI TECHNOL*, 1998, **32**(17): 2650 ~ 2653.

4 Zheng Huang, Pinching Maness, Daniel M Blake, Edward J Wolfrum, Sharon L Smolinski, William A Jacoby. Bactericidal mode of titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2000, **130**:163 ~ 170.

5 Douglas W VanOsdell. Evaluation of test methods for determining the effectiveness and capacity of gas-phase air filtration equipment for indoor air applications-phase I: literature review and test recommendations. *ASHRAE Transactions*, 1994, **100**(2): 511 ~ 523.

6 A J Maira, K L Yeung, J Soria, J M Coronado, C Belver, C Y Lee, V Augugliaro. Gas Phase Photo-Oxidation of Toluene Using Nanometer-Size TiO_2 Catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2001, **29**:327 ~ 336.

7 Rafael MeÂndez-RomáÑo, Nelson Cardona-MartóÑez. Relationship between the formation of surface species and catalyst deactivation during the gas-phase photocatalytic oxidation of toluene. *Catalysis Today*, 1998, **40**(4): 353 ~ 365.

8 Vincenzo Augugliaro, Salvatore Coluccia, Vittorio Loddo, Leonardo Marchese, Gianmario Martra, Leonardo Palmisano, Mario Schiavello. Photocatalytic oxidation of gaseous toluene on anatase TiO_2 catalyst: mechanistic aspects and FT-IR investigation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1999, **20**:15 ~ 27.

9 Ibusuki T, Takeuchi K. Toluene oxidation on UV-irradiated titanium dioxide with and without O_2 , NO_2 or H_2O at ambient temperature. *Atmos. Environ.*, 1986, **20**(9): 1711 ~ 1715.

10 陈中颖,余刚,张彭义,蒋展鹏.碳黑改性 TiO_2 薄膜光催化剂的结构性质. *环境科学*, 2002, **23**(2):55 ~ 59.

11 陈清.低浓度挥发性有机物的光催化降解研究.清华大学工学硕士学位论文,2001.6.