

VUV/O₃ 协同降解气态甲苯

卢峰¹, 李明玉^{1*}, 刘吉军¹, 莫爵亭¹, 何亮明¹, 李道荣^{2,3}

(1.暨南大学环境学院,广东 广州 510630; 2.河南工业大学化学化工与环境学院,河南 郑州 450000;
3.河南华荣环保科技有限公司,河南 郑州 450000)

摘要:采用 O₃、VUV 和 VUV/O₃ 体系对气态甲苯进行降解对比实验,考察了在 VUV/O₃ 体系下甲苯初始质量浓度、光照强度、O₃ 质量浓度、相对湿度和停留时间等因素对甲苯降解效率的影响,并对其反应动力学进行了初步探讨。结果表明,在这 3 种体系下,甲苯降解率由高到低的顺序为:VUV/O₃>VUV>O₃。当 VUV/O₃ 联合作用时,增大甲苯质量浓度,降解率降低;增大光照强度、延长停留时间,降解率升高;而提高 O₃ 质量浓度和相对湿度,降解率先升高后降低。在适宜的反应条件下,降解率高达 92.3%。另外,O₃ 和 VUV 对甲苯的降解存在协同作用,且该降解过程符合伪一级反应动力学。

关键词:甲苯;VUV/O₃;协同;降解;反应动力学

中图分类号:X511

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)03-0177-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.03.039

Synergistic degradation of gaseous toluene by VUV/O₃

LU Feng¹, LI Ming-yu^{1*}, LIU Ji-jun¹, MO Jue-ting¹, HE Liang-ming¹, LI Dao-rong^{2,3}

(1.School of Environmental, Jinan University, Guangzhou 510630, China;

2.School of Chemical Engineering and Environmental, Henan University of Technology, Zhengzhou 450000, China;

3.Henan Huarong Environmental Protection Technology Co., Ltd., Zhengzhou 450000, China)

Abstract: The degradation experiments of gaseous toluene are carried out by O₃, VUV and VUV/O₃ processes, respectively for comparison. The effects of initial concentration of toluene, illumination intensity, O₃ concentration, relative humidity and retention time on the degradation efficiency of toluene are investigated under VUV/O₃ process, and the reaction kinetics is also studied. The results show that the degradation rates of toluene by these three processes rank in the order of VUV/O₃>VUV>O₃. When using the integrated VUV/O₃ process, the degradation rate will decrease with the increase of toluene concentration, increase with the enhanced illumination intensity and prolonging retention time, and increase firstly and then decrease with the increases of O₃ concentration and relative humidity. The degradation rate can reach 92.3% under suitable conditions. In addition, it is found that synergistic effect exists between O₃ and VUV on the degradation of toluene, and the reaction process is in accordance with the pseudo-first order reaction kinetics.

Key words: toluene; VUV/O₃; synergy; degradation; reaction kinetics

甲苯作为有机溶剂被广泛用于印刷、涂装、制鞋和家具制造等行业,在生产过程中,其最终以有毒挥发性有机化合物(VOCs)的形式释放到空气中^[1],对大气环境和人体健康产生严重影响。在一定条件下,空气中的甲苯会形成有机气溶胶,造成城市光化学烟雾污染^[2]。人体长期暴露在甲苯含量超标的环境中,会产生恶心、头痛、神经衰弱等症状,甚至导致中枢神经中毒^[3]。

近年来,由于 UV/O₃ 氧化法具有反应快速、条件温和,且不需要催化剂等优势被广泛关注。UV/O₃ 是一种以 O₃ 为氧化剂,在紫外光照射作用下引

发一系列链式反应,利用反应产生的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)将污染物去除的高级氧化技术,已经成功降解了苯、甲苯、甲醛和氯乙烯等有机污染物^[4-8]。上述研究中使用的紫外灯的波长均为 254 nm,而使用波长为 185 nm 的真空紫外灯(VUV)的研究鲜有报道。相对于波长为 254 nm 的紫外灯,VUV 具有更高的能量,可以将空气中的水和氧气分解产生强氧化性 $\cdot\text{OH}$ ^[9],降解污染物的能力大大提高。

笔者以甲苯为目标污染物,分别采用 O₃、VUV 和 VUV/O₃ 体系对其进行降解对比实验,并考察了 VUV/O₃ 对甲苯降解效果的各种影响因素。结果表

收稿日期:2017-11-01

作者简介:卢峰(1992-),男,硕士研究生,研究方向为大气污染控制技术,1443087455@qq.com;李明玉(1964-),男,博士,教授,主要研究方向为水处理工程与技术、水处理材料研究与应用及工业固体废物资源化治理技术等,通讯联系人,limingyu2000@163.com。

明,在适宜的反应条件下,VUV/O₃ 对甲苯具有较好的降解效果。

1 实验部分

1.1 实验装置

VUV/O₃ 降解甲苯的实验装置如图 1 所示。该装置由配气系统、反应系统和尾气吸收系统 3 部分组成。配气系统由臭氧发生器、空气压缩泵、甲苯发生瓶、湿度调节瓶、气体混合瓶以及转子流量计组成。反应系统是一个由不锈钢制造,容积约为 10 L 的圆柱体反应器。其内部安装有 5 支功率为 28 W 的真空紫外灯。每支紫外灯均有独立开关,通过控制紫外灯开启的数量得到不同的光照强度。尾气吸收系统由液体洗涤瓶和活性炭吸附瓶组成,防止反应后尾气及剩余 O₃ 污染空气。

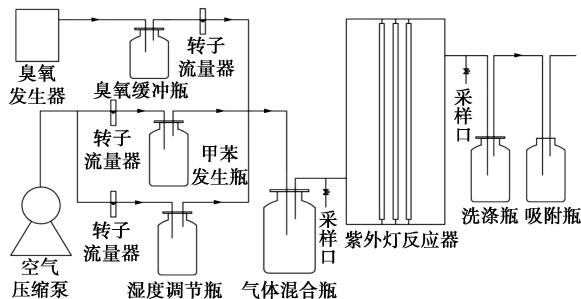


图 1 实验装置示意图

1.2 实验方法

将一定体积的甲苯溶液置于甲苯发生瓶中,打开空气压缩泵和臭氧发生器。调节好各路气体流量,使混合气体从反应器底端流入,顶端流出,最后流至尾气吸收系统。待反应器进出口浓度达到平衡时,取样测定反应前的甲苯浓度,然后开启紫外灯,开始进行降解反应。每隔一定时间测定反应器出口浓度,当出口浓度不再变化时,测定反应后的甲

苯质量浓度。每次改变反应条件时,待反应系统稳定运行 10 min 后再开始实验。每次实验平行重复 3 次。

1.3 分析方法

甲苯质量浓度采用美国 RAE Systems 的 PGM-7360 型 VOCs 检测仪进行测定;O₃ 质量浓度采用深圳元特 SKY-2000 型臭氧检测仪进行测定;相对湿度用德国 Testo-605i 型湿度计进行测定;气体流量用振兴 LZB-4WB 型玻璃转子流量计进行测定。计算甲苯的降解率:

$$\eta = [(C_0 - C_t) / C_0] \times 100\% \quad (1)$$

式中: η 为降解率; C_0 、 C_t 分别为反应前后的甲苯质量浓度,mg/m³。

2 结果与讨论

2.1 不同氧化体系对甲苯的降解效果

为考察在单独氧化体系和联合氧化体系作用下甲苯的降解情况,并从中选取降解效果最好的体系,分别在 O₃、VUV 和 VUV/O₃ 体系下,保持甲苯质量浓度为 300 mg/m³,O₃ 质量浓度为 500 mg/m³,光照强度为 84 W,相对湿度为 50%,停留时间恒定为 30 s,对甲苯进行降解效果对比实验,结果如表 1 所示。

表 1 不同氧化体系对甲苯的降解效果对比

实验编号	1	2	3
氧化体系	O ₃	VUV	VUV/O ₃
降解率/%	2.4	41.5	67.6

由表 1 可以看出,在这 3 种体系作用下,甲苯降解率由高到低的顺序为:VUV/O₃ > VUV > O₃。当 O₃ 单独作用时,降解率仅为 2.4%,说明单独 O₃ 氧

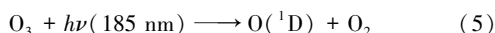
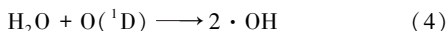
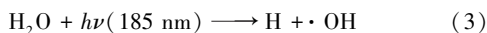
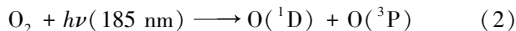
(上接第 176 页)

- [6] Kroonblawd M, Goldman N. Improving density functional tight binding predictions of free energy surfaces for peptide condensation reactions in solution[J]. Bulletin of the American Physical Society, 2017, 62:4.
- [7] Han S Y, Kim Y A. Recent development of peptide coupling reagents in organic synthesis [J]. Tetrahedron, 2004, 60 (11): 2447-2467.
- [8] Benoiton N L. Chemistry of peptide synthesis [M]. Boca Raton, FL, United States: CRC Press, 2016.
- [9] Khattab N S, El-Faham A, Albericio F. Peptide coupling reactions

[J]. J Mol Pharm Org Process Res, 2015, 3: e119.

- [10] Tulla-Puche J, El-Faham A, Galanis A S, et al. Peptide chemistry and drug design [M]. USA, NJ: John Wiley & Sons, Inc, 2015: 11-73.
- [11] Jensen K J. Peptide synthesis [M]. Boca Raton: Taylor & Francis, 2013.
- [12] Carpino L A, El-Faham A, Albericio F. Racemization studies during solid-phase peptide synthesis using azabenzotriazole-based coupling reagents [J]. Tetrahedron Letters, 1994, 35 (15): 2279-2282.
- [13] Fields C G, Lloyd D H, Macdonald R L, et al. HBTU activation for automated Fmoc solid-phase peptide synthesis [J]. Peptide Research, 1991, 4 (2): 95-101. ■

化对甲苯的降解效果较差;当 VUV 单独作用时,降解率升至 41.5%。因为 VUV 的能量较强,相当于 6.7 eV,可以将混合气体中的 O₂ 和 H₂O 分解产生·OH 降解甲苯,如式(2)~(4)所示^[9-11]。当 VUV/O₃ 联合作用时,降解效果最好,降解率为 67.6%。因为 VUV 可以将 O₃ 分解产生 O(¹D),再与 H₂O 反应产生更多的·OH,如式(4)~式(5)所示^[11]。



当采用 O₃、VUV 和 VUV/O₃ 3 种不同体系对甲苯进行氧化降解时,VUV/O₃ 体系对甲苯具有最好的降解效果。

2.2 O₃ 和 VUV 之间的协同作用

针对 VUV/O₃ 氧化体系进行进一步的实验研究发现,在保持甲苯质量浓度为 300 mg/m³,光照强度为 84 W,相对湿度为 50%,停留时间为 30 s,改变 O₃ 质量浓度的条件下,VUV/O₃ 联合作用与单独的 O₃ 或 VUV 作用相比,均具有最高的降解率,具体数据如表 2 所示。

表 2 不同质量浓度 O₃ 条件下各种氧化体系对甲苯降解效果的比较

实验编号	O ₃ 质量浓度/(mg·m ⁻³)	O ₃ 降解率/%	VUV 降解率/%	VUV+O ₃ 降解率/%	VUV/O ₃ 降解率/%
1	300	1.8	41.5	43.3	56.8
2	500	2.4	41.5	43.9	67.6
3	700	3.3	41.5	44.8	75.3
4	900	4.6	41.5	46.1	81.2
5	1100	4.8	41.5	46.3	79.1

由表 2 可以看出,在上述 5 组实验中,VUV/O₃ 的降解率均高于单独 VUV 和单独 O₃ 的降解率之和。可见,当采用 VUV/O₃ 对甲苯进行降解时,VUV 与 O₃ 二者之间具有协同促进作用。后续实验仅对 VUV/O₃ 协同氧化体系进行研究。

2.3 甲苯初始质量浓度的影响

甲苯作为降解目标污染物,其质量浓度的大小直接影响甲苯降解效率的高低。为考察不同甲苯初始质量浓度下甲苯的降解情况,在保持光照强度为 84 W,O₃ 质量浓度为 500 mg/m³,相对湿度为 50%,停留时间恒定为 30 s,改变甲苯质量浓度为 100~500 mg/m³ 的条件下,进行降解实验,结果如图 2 所示。

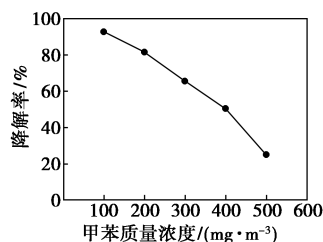


图 2 甲苯质量浓度对甲苯降解效率的影响

由图 2 可以看出,随着甲苯初始质量浓度的增大,降解率不断降低。当质量浓度为 100 mg/m³ 时,降解率为 92.3%;而质量浓度增大到 500 mg/m³ 时,降解率降至 25.1%。因为甲苯主要是依靠 O₃ 和 VUV 的结合产生·OH 而被降解。由于光照强度和湿度等条件保持不变,则·OH 的产生量基本不变,而甲苯质量浓度增加,单位体积气体中甲苯的质量浓度增大,则体系中的·OH 不足以降解更多的甲苯^[12],导致降解率降低。可见,甲苯质量浓度是影响甲苯降解效率的一个重要因素。

2.4 光照强度的影响

VUV 作为降解反应的条件之一,其光照强度将影响降解反应的进行程度。故保持甲苯质量浓度为 300 mg/m³,O₃ 质量浓度为 500 mg/m³,相对湿度为 50%,停留时间为 30 s 等条件恒定,考察 VUV 的光照强度对甲苯降解效率的影响,结果如图 3 所示。

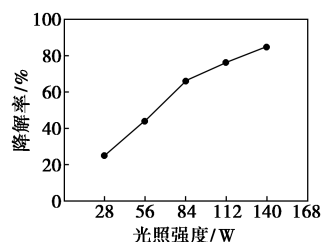


图 3 光照强度对甲苯降解效率的影响

由图 3 可以看出,增大 VUV 的光照强度,甲苯的降解率提高。从 28 W 的 25% 升高至 140 W 的 84.7%。这是因为光照强度越强,VUV 提供的能量越多,单位时间内产生的光子数量增多^[13]。促使反应式(3)、式(5)向右进行,导致反应体系中产生·OH 的量增多,降解甲苯的能力增强,所以降解率提高。可见,VUV 的光照强度是甲苯在 VUV/O₃ 体系下进行降解反应的关键因素。

2.5 O₃ 质量浓度的影响

由 2.1 的降解对比实验可知,O₃ 的加入促进了甲苯的降解,提高了降解效率。为进一步考察 O₃ 质量浓度对甲苯降解效率的影响,在保持甲苯质量浓

度为 300 mg/m^3 , 光照强度为 84 W , 相对湿度为 50% , 停留时间恒定为 30 s , 改变 O_3 质量浓度的条件下进行降解实验, 结果如图 4 所示。

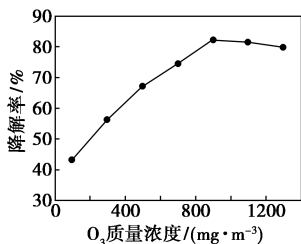


图 4 O_3 质量浓度对甲苯降解效率的影响

由图 4 可以看出, O_3 质量浓度在 $100 \sim 900 \text{ mg/m}^3$ 范围内, 随着 O_3 质量浓度的增大, 降解率不断升高, 但 O_3 质量浓度大于 900 mg/m^3 时, 降解率却缓慢降低。当 O_3 质量浓度较低时, 增大 O_3 质量浓度, 促使反应式(5)向右进行, 体系中 $\text{O}(^1\text{D})$ 的量增多, 其与 H_2O 反应生成 $\cdot\text{OH}$ 的量也增多, 促进了甲苯的降解, 故降解率升高。但 O_3 质量浓度过高时, 多余的 O_3 会与 $\cdot\text{OH}$ 发生反应, 生成氧化性比 $\cdot\text{OH}$ 更弱的 $\cdot\text{HO}_2$ ^[8,11], 反应体系的氧化能力下降, 所以降解率降低。因此, 当采用 VUV/ O_3 降解甲苯时, O_3 作为氧化剂, 应控制其投加质量浓度, 以确保实现较高的甲苯降解效率。

2.6 相对湿度的影响

由式(3)可知, 混合气体中水分子的数量将影响反应体系中 $\cdot\text{OH}$ 的产生量, 进而影响甲苯降解效率。为考察相对湿度对甲苯降解效率的影响, 在保持甲苯质量浓度为 300 mg/m^3 , 光照强为 84 W , O_3 质量浓度为 500 mg/m^3 , 停留时间恒定为 30 s , 改变相对湿度的条件下, 进行甲苯降解实验, 结果如图 5 所示。

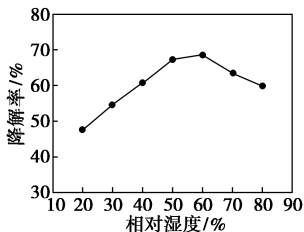


图 5 相对湿度对甲苯降解效率的影响

由图 5 可以看出, 相对湿度在 $20\% \sim 60\%$ 范围内, 降解率随相对湿度的增大而升高; 但湿度大于 60% 时, 降解率反而下降。由反应式(2)、式(3)可知, 当相对湿度较低时, 随着混合气体中水分子的增多, 紫外光分解产生的 $\cdot\text{OH}$ 也增多, 降解反应增强,

降解率得到提高; 而相对湿度过高时, 体系中过量的水分子会与甲苯竞争吸收紫外光, 紫外光的利用率下降, 甲苯的链式反应被减缓, 故降解率下降^[14]。因此, 混合气体的相对湿度应维持在一个适宜的范围, 以确保得到较高的甲苯降解效率。

2.7 气体停留时间的影响

在光化学氧化反应过程中, 紫外光的光照时间是影响氧化反应进程的重要因素。为考察 VUV 光照时间对甲苯降解效率的影响, 在保持甲苯质量浓度为 300 mg/m^3 , 光照强度为 84 W , O_3 质量浓度为 500 mg/m^3 , 相对湿度恒定为 50% 的条件下, 气体停留时间对甲苯降解率的影响如图 6 所示。

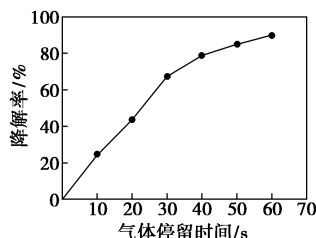


图 6 气体停留时间对甲苯降解效率的影响

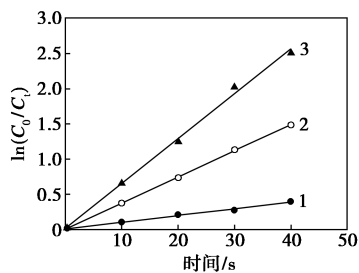
由图 6 可以看出, 随着甲苯气体在反应器中停留时间的延长, 降解率不断升高。当停留时间为 10 s 时, 降解率为 26.8% ; 停留时间延长至 60 s 时, 降解率升高至 90.3% 。这是因为当停留时间延长时, 甲苯气体接受紫外光照射的时间增加, 紫外光发射的光子数增多, 产生的 $\cdot\text{OH}$ 数量增多, 所以降解率升高。此外, 当停留时间大于 40 s , 继续延长停留时间, 甲苯降解率提高的幅度不断减小。故采用 VUV/ O_3 降解甲苯时, 应合理选择气体停留时间。

2.8 甲苯降解反应动力学分析

由 2.4 的实验结果可知, VUV 的光照强度是影响甲苯降解反应的关键因素。为了研究在不同光照强度下甲苯的降解反应动力学情况, 在光照强度分别为 $28, 84, 140 \text{ W}$, 保持甲苯质量浓度为 300 mg/m^3 , O_3 质量浓度为 500 mg/m^3 , 相对湿度恒定为 50% , 改变停留时间为 $0 \sim 40 \text{ s}$ 的条件下, 对甲苯进行降解实验。将实验结果根据对数方程 $\ln(C_0/C_t) - t$ 进行处理, 结果如图 7 和表 3 所示。结果发现, 曲线线性度拟合良好, 相关系数均达到 0.99 以上。因此, 提出甲苯降解反应过程符合式(7)所示的伪一级反应动力学方程^[13]。

$$r = -dC/dt = kC_t \quad (7)$$

式中: r 为反应速率, $\text{mg}/(\text{s} \cdot \text{m}^3)$; k 为表观速率常数, s^{-1} 。



1—28 W; 2—84 W; 3—140 W

图7 不同光照强度下降解反应 $\ln(C_0/C_t)$ 与 t 的关系

表3 不同光照强度下甲苯的反应动力学参数

光照强度/W	$\ln(C_0/C_t) = kt$	R^2	降解率(40 s)/%
28	$\ln(C_0/C_t) = 0.0096t$	0.9937	30.6
84	$\ln(C_0/C_t) = 0.0367t$	0.9992	78.3
140	$\ln(C_0/C_t) = 0.0632t$	0.9964	91.2

由图7和表3可以看出,在不同的光照强度下,甲苯的降解反应过程均符合伪一级反应动力学方程。且随着光照强度的增大,表观速率常数 k 不断增大,甲苯降解率也不断升高。这与张宇飞^[13]、Vincent等^[15]所得结论一致。可见,当采用VUV/O₃协同体系对甲苯进行降解时,其降解反应过程符合伪一级反应动力学方程,且表观速率常数与光照强度呈正相关关系。

3 结论

(1)采用O₃、VUV和VUV/O₃体系对甲苯进行降解对比实验中发现,VUV/O₃体系对甲苯的降解效果最好,且O₃与VUV存在协同作用。

(2)当采用VUV/O₃协同体系对甲苯进行降解时,随着甲苯初始质量浓度的增大,降解率不断降低;增强光照强度,延长气体停留时间,降解率升高;而增大O₃质量浓度,提高相对湿度,降解率呈先上升后下降的趋势。当甲苯质量浓度为100 mg/m³,光照强度为84 W,O₃质量浓度为500 mg/m³,相对湿度为50%,停留时间为30 s时,甲苯的降解率高达92.3%。

(3)VUV/O₃协同降解甲苯的反应过程符合伪

一级反应动力学,且表观速率常数与光照强度呈正相关关系。

参考文献

- [1] 刘金凤,赵静,李滔滔.我国人为源挥发性有机物排放清单的建立[J].中国环境科学,2008,28(6):496-500.
- [2] Hurley M D, Sokolov O, Wallington T J, et al. Organic aerosol formation during the atmospheric degradation of toluene[J]. Environmental Science & Technology, 2001, 35(7): 1358-1366.
- [3] 任振华,李光武.甲苯神经毒性对小鼠神经行为功能的影响[J].环境与职业医学,2006,23(3):264-266.
- [4] Shen Y S, Ku Y. Treatment of gas-phase volatile organic compounds (VOCs) by the UV/O₃ process[J]. Chemosphere, 1999, 38(8): 1855-1866.
- [5] 孙剑峰,王智化,刘建忠,等.臭氧/紫外联合降解甲醛的试验研究[J].环境工程学报,2009,3(3):506-510.
- [6] Shen Y S, Ku Y. Decomposition of gas-phase chloroethenes by UV/O₃ process[J]. Water Research, 1998, 32(9): 2669-2679.
- [7] Shen Y S, Ku Y. Treatment of gas-phase trichloroethene in air by the UV/O₃ process[J]. Journal of Hazardous Materials, 1997, 54(3): 189-200.
- [8] Zhang P, Liang F, Gang Y, et al. A comparative study on decomposition of gaseous toluene by O₃/UV, TiO₂/UV and O₃/TiO₂/UV[J]. Journal of Photochemistry & Photobiology A Chemistry, 2003, 156(1): 189-194.
- [9] Zhang P, Liu J, Zhang Z. VUV Photocatalytic degradation of toluene in the gas phase[J]. Chemistry Letters, 2004, 33(10): 1242-1243.
- [10] Kibanova D, Cervinisilva J, Destailats H. Efficiency of clay-TiO₂ nanocomposites on the photocatalytic elimination of a model hydrophobic air pollutant[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(5): 1500-1506.
- [11] 张春洋,马永亮.UV_{254 nm+185 nm}光照降解气态甲苯的实验研究[J].中国环境科学,2011,31(6):898-903.
- [12] 张忠良,罗吉敏,张彭义,等.真空紫外光解—活性炭吸附去除甲苯及副产物臭氧[J].中国环境科学,2006,26(1):56-60.
- [13] 张宇飞,朱燕群,王树荣,等.甲苯的光氧化降解试验研究[J].环境科学学报,2015,35(09):2759-2765.
- [14] 武江波,曾祥英,李桂英,等.紫外光照射下甲苯光化学降解的初步研究[J].地球化学,2007,36(3):328-334.
- [15] Vincent G, Marquaire P M, Zahraa O. Photocatalytic degradation of gaseous 1-propanol using an annular reactor: Kinetic modelling and pathways[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 161(2-3): 1173-1181. ■