

吸附光催化氧化处理甲苯恶臭气体的研究

张庆冬^{1,2}, 赵朝成¹, 郭绍辉², 赵东风¹, 马振芳¹

(1. 中国石油大学(华东)环境科学与工程系, 山东 青岛 266555;
2. 中国石油大学(北京)化学化工学院, 北京 102249)

摘要:以甲苯气体作为恶臭有机气体,采用二氧化钛型复合光催化剂对其进行光催化降解研究。通过对不同光催化剂的光催化性能、反应器中不同填充方式及甲苯初始浓度的测试比较发现,负载二氧化钛的活性炭纤维毡(TiO₂/ACF毡)具有良好的甲苯去除率,为加快光催化氧化治理恶臭有机气体的工业化进程提供参考依据。

关键词:甲苯;恶臭气体;二氧化钛;活性炭纤维毡;光催化剂

中图分类号:X51

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2010)10-0063-02

Treatment of malodor in toluene production process by adsorption and photocatalysis

ZHANG Qing-dong^{1,2}, ZHAO Chao-cheng¹, GUO Shao-hui², ZHAO Dong-feng¹, MA Zhen-fang¹

(1. Department of Environmental Science and Engineering, China University of Petroleum(East China), Qingdao 266555, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, China University of Petroleum, Beijing 102249, China)

Abstract: Toluene, used as malodor, is treated by different TiO₂-based photocatalysts in this paper. Through the analysis on the photocatalysis of different photocatalysts, different filling forms in reactor, and original concentration of toluene, activated carbon fiber felt loaded with TiO₂ is chosen to be a promising and excellent photocatalyst to degrade toluene, which offer an important reference for treating industrial malodors.

Key words: toluene; malodor; TiO₂; activated carbon fiber felt; photocatalyst

苯系化合物是当前石油石化行业产生的典型恶臭污染物之一^[1-2],毒性较大,是危害人类健康的“致癌、致畸、致突变”物质。目前常用的处理技术主要有催化燃烧技术、生物技术、光催化氧化技术、等离子体技术和膜基吸收技术等^[3]。其中光催化氧化技术作为一种新型绿色环保技术具有适用范围广、无次生污染、反应速率快、运行费用低等优点,受到人们越来越多的重视。笔者以甲苯作为苯系恶臭模拟污染物,在对光催化剂和光源的比较基础上,选取二氧化钛型复合光催化剂对该目标污染物气体进行光催化氧化处理,考察了不同二氧化钛型复合光催化剂、反应器中不同填充方式及甲苯初始浓度对处理效果的影响,以寻求高效可行的恶臭有机气体处理方法。

1 实验部分

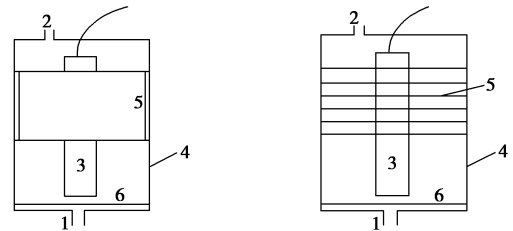
1.1 实验材料与仪器

负载二氧化钛的活性炭纤维毡(TiO₂/ACF毡),负载二氧化钛的活性炭纤维布(TiO₂/ACF布),负载二氧化钛的玻璃纤维布(TiO₂/玻璃纤维)。美国 Varian 公司 CP-3800 型气相色谱(测定气体中甲苯浓度)。

1.2 实验流程

选取功率 60 W、主波长 254 nm 的低压汞灯作为光催化光源。反应器内填料采取 2 种填充方式,如图 1 所示。图 1(a)中的填充方式 A 是光催化剂

层为一整块,围绕光源置于反应器的壁上;图 1(b)中的填充方式 B 是光催化剂层为同轴环形片状套在紫外灯外。该反应器同时考虑了光强与反应效率的关系、光催化剂的填充方式、光源几何形状以及光源与催化剂二者间相对位置等因素^[4-6],使光辐射与反应介质更好地接触,提高反应效率。



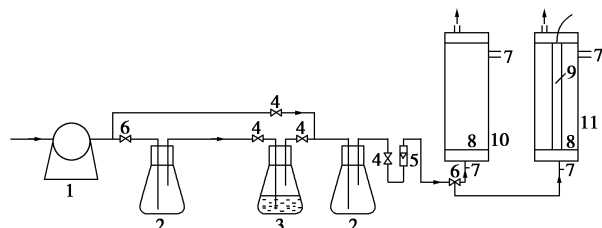
(a)填充方式 A

(b)填充方式 B

1—气体进口;2—气体出口;3—紫外灯;4—有机玻璃反应器;
5—光催化剂填料;6—布气板

图 1 光催化剂填料在反应器中填充方式

实验流程如图 2 所示,空气为载气,通过鼓泡法产生含有甲苯的混合气体,从空气压缩机排出的空气经过缓冲瓶后分成 2 路,一路进入甲苯气体发生器,而后与另一路空气稀释气汇合,经过缓冲瓶充分混合后形成一定浓度的甲苯恶臭气体,从反应器底部经过布气板进入反应器。通过调节空气和甲苯混合气体流量比改变进入反应器的甲苯气体浓度。在反应器前后均有气体采样口,用于取样进行甲苯浓度的测定。



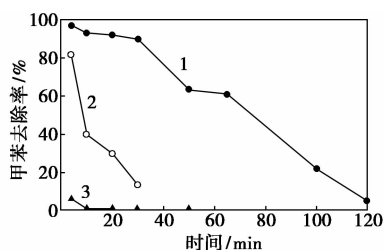
1—空气压缩机;2—缓冲瓶;3—甲苯气体发生器;4—阀门;
5—玻璃转子流量计;6—三通阀;7—取样口;8—布气板;
9—紫外灯;10—吸附反应器;11—光催化反应器

图 2 实验装置工艺流程图

2 结果与讨论

2.1 不同光催化剂的吸附性能比较

考察了不同光催化剂在无光照情况下对甲苯混合气体的吸附性能,吸附曲线如图 3 所示。从图 3 可以看出,TiO₂/ACF 毡的吸附性能明显优于 TiO₂/ACF 布和 TiO₂/玻璃纤维。这主要是由于 TiO₂/ACF 毡具有较为疏松的纤维编织结构和较高的比表面积,有利于气固之间充分接触与传质;ACF 布相对较为致密,负载 TiO₂ 后自身微孔结构堵塞较为严重,从而降低了传质效率和比表面积;而玻璃纤维作为载体与活性炭材料相比,比表面积更小,吸附性能最差,不适合用于后续实验。



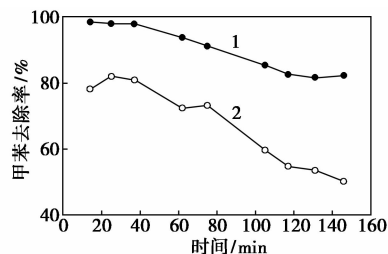
1—TiO₂/ACF 毡;2—TiO₂/ACF 布;3—TiO₂/玻璃纤维

图 3 不同光催化剂在无光照情况下对甲苯混合气体的吸附曲线

2.2 填充方式对光催化效果的影响

利用吸附性能最好的 TiO₂/ACF 毡作为光催化剂,采用图 1 所示的 2 种填充方式分别将光催化剂置于反应器中,考察不同填充方式对光催化效果的影响,实验结果如图 4 所示。

从图 4 可以看出,填充方式 B 的甲苯去除率明显高于填充方式 A。其原因主要有 2 个方面:一是在动态处理气体过程中,甲苯气体容易在填充方式 A 的光催化剂表层形成快速吸附饱和而使内层的光催化剂无法发挥作用,特别是在大流量条件下,更容易形成甲苯气体只与表层光催化剂接触的现象,



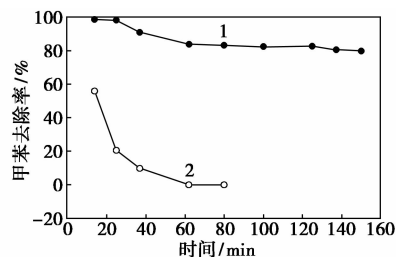
1—填充方式 A;2—填充方式 B

图 4 TiO₂/ACF 毡在不同填充方式下的光催化效果

气固传质效果差;二是填充方式 A 中光催化剂受到的光照面积小于填充方式 B 中光催化剂受到的光照面积,造成填充方式 A 中 TiO₂/ACF 毡的透光性能不好,继而也影响了光催化效果。因此,后续实验中均采用填充方式 B。

2.3 不同光催化剂的光催化性能比较

对 TiO₂/ACF 布和 TiO₂/ACF 毡的光催化氧化效率进行了考察,结果如图 5 所示。



1—TiO₂/ACF 毡;2—TiO₂/ACF 布

图 5 不同光催化剂对甲苯混合气体的光催化氧化效率

由图 5 可以看出,TiO₂/ACF 毡对甲苯混合气体的处理效果要远远好于 TiO₂/ACF 布的处理效果。在单纯的吸附实验中,TiO₂/ACF 毡在 120 min 后已接近吸附饱和,无法再进行甲苯的有效处理。但在光催化实验中,当处理时间接近 150 min 时,甲苯光催化去除效率仍可以保持在 80%。这表明 ACF 毡的吸附作用与 TiO₂ 的光催化作用之间具有协同作用,使甲苯去除率得以保持。因此选择 TiO₂/ACF 毡作为后续实验的光催化剂。

2.4 甲苯初始浓度对光催化效果的影响

考察了甲苯初始浓度对光催化效果的影响,结果如图 6 所示(气体流量 100 L/h)。从图 6 可以看出,随着甲苯初始浓度增大,甲苯去除率减小。在甲苯初始质量浓度 200 ~ 500 mg/m³ 内,甲苯去除率下降得比较缓慢,在甲苯初始质量浓度 1 400 mg/m³ 时甲苯去除率已经下降至 30.25%。产生这种现象

(下转第 66 页)

V(水)(含1%甲酸):V(乙腈)=80:20。

柱温:40℃;流速:300 μL/min;进样量:10 μL。

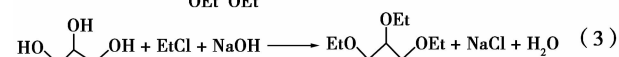
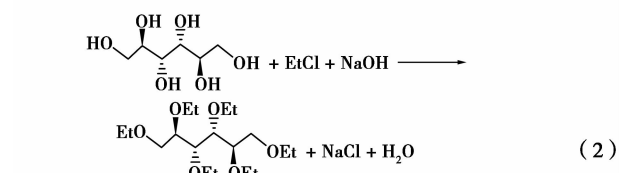
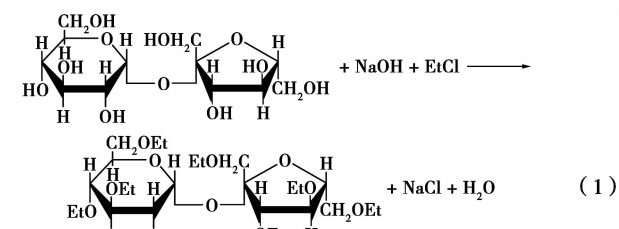
1.4 理化性质的测定

各理化性质参照生物柴油国家标准修改稿对应的检验标准进行测定。

2 结果与讨论

2.1 反应机理

在醚化反应中,蔗糖、甘露醇、甘油分子上的羟基(—OH)被乙氧基(—OCH₂CH₃)取代生成乙基化蔗糖、乙基化甘露醇、乙基化甘油。各化学反应式如下:



该醚化反应首先是高浓度的氢氧化钠与蔗糖、甘露醇、甘油反应,使得蔗糖、甘露醇、甘油醇钠化,然后醇钠化的蔗糖、甘露醇、甘油与一氯乙烷在较高温下发生取代反应,生成乙基化蔗糖、乙基化甘露醇、乙基化甘油。随着反应的进行,醚化后的乙基化产物不溶于碱溶液,与碱溶液分层,促进反应向右进行。但反应中水的存在会影响醚化反应的程度,提高碱浓度会消耗更多的醚化剂。

2.2 乙基化蔗糖的 LC-MS 图谱

由图1结合质谱图2、图3、图4、图5可以得出,保留时间5.36、8.25、10.40、10.39、11.98、14.38 min 所对应色谱峰为蔗糖不同位置的羟基被5个乙基取代的蔗糖;保留时间17.84、19.33、20.22、21.90、22.99、24.65 min 所对应的色谱峰为蔗糖不同位置的羟基被6个乙基取代的蔗糖,保留时间31.50、32.55、35.06、37.69、38.13、39.58 min 所

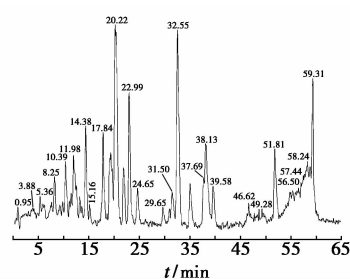


图1 乙基化蔗糖的 LC-MS 总离子流图谱

(上接第64页)

的主要原因是:在甲苯光催化过程中,对于光催化剂、光照面积、气体流量和光源等条件相同的情况下,光催化剂产生的电子空穴数量一定,即光催化反应一定量。所以随着甲苯初始浓度增大,降解速率降低。但是在一定范围内,随着甲苯初始浓度增加,光催化效果变化不是很大,所以在实际应用中可以在此范围内选择相对大的甲苯初始浓度。在后续实验中选择 500 mg/m³ 作为甲苯初始质量浓度。

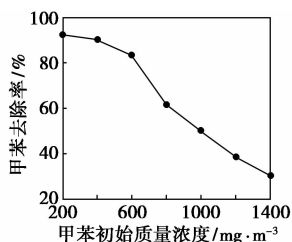


图6 甲苯初始浓度对光催化效果的影响

3 结语

通过对不同二氧化钛基复合光催化剂的吸附性

能、填充方式及催化性能的比较,选择了 TiO₂/ACF 毡对甲苯进行光催化氧化降解处理;随着甲苯初始浓度的增加,甲苯去除率呈下降趋势,在甲苯初始质量浓度小于 500 mg/m³ 时,甲苯降解率为 90% 以上且浓度的变化对降解率的影响不大。

参考文献

- [1] 田森林,宁平.有机废气治理技术及其新进展[J].环境科学动态,2000(4):23-28.
- [2] 申开莲,曾向东.炼油厂恶臭污染状况调查与评价[J].炼油设计,2000,30(4):56-60.
- [3] 汪涵,郭桂悦,周玉莹,等.挥发性有机废气治理技术的现状与进展[J].化工进展,2009,28(10):1833-1841.
- [4] 戴智铭,陈爱平,古宏晨,等.气固相光催化氧化反应动力学分析[J].化工学报,2002,53(6):578-582.
- [5] Sauer M L, Ollis D F. Acetone oxidation in a photocatalytic monolith reactor[J]. J Catal, 1994, 149:81-91.
- [6] Peral J, Ollis D F. Heterogeneous photocatalytic oxidation of gas-phase organics for air purification: Acetone, 1-butanol, butyraldehyde, formaldehyde, and m-xylene oxidation[J]. J Catal, 1992, 136(3):554-565. ■