

利用 UVC 去除低浓度苯的实验研究

王子东 马永亮*

(清华大学环境科学与工程系,北京 100084)

摘要 探讨了不同实验参数对苯的 UVC 去除效果的影响,获得了苯的去除率与苯的初始浓度、气体流量、相对湿度和氧气含量等参数之间的关系。数据表明,在实验条件范围内,苯的去除率的倒数与苯初始浓度、气体流量之间为线性关系;苯的去除率随相对湿度的增加呈现先升高后缓慢降低的关系,最佳相对湿度值在 30% ~ 50% 之间;苯的去除率随氧气含量的增加而缓慢增加;波长为 185 + 254 nm 的 UV 与 254 nm 的 UV 相比净化效果更为理想。还分析了苯降解产生的中间产物,探讨了苯的降解机理。

关键词 苯 短波紫外线 光解 机理

中图分类号 X701.7 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2009)07-1284-05

Experimental study on removal of low concentration benzene with UVC

Wang Zidong Ma Yongliang

(Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract Effects of different parameters on removal of low concentration benzene with UVC were experimented. Relations between removal efficiency and initial concentration, gas flow rate, RH, oxygen percentage were obtained. The results indicate that, under the experimental conditions, reciprocal of removal efficiency shows linear relations with initial concentration and gas flow rate. Removal efficiency of benzene increases rapidly at first and then decreases slowly while RH increases, the optimal RH is of 30% to 50%. Removal efficiency of benzene increases slowly while oxygen percentage gets higher. The effect of 185 + 254 nm UV is better than that of 254 nm. Moreover, based on the detection of intermediate species, the mechanism of benzene photolysis was discussed.

Key words benzene; UVC; photolysis; mechanism

挥发性有机物 (volatile organic compounds, VOCs) 对环境的污染给人类造成了巨大的危害。餐饮油烟中含有较多的 VOCs, 包括低碳烷烃、芳香烃、醛类和酯类等^[1,2], 浓度一般为几 mg/m^3 到十几 mg/m^3 。对于浓度达到几百 mg/m^3 至几千 mg/m^3 的工业 VOCs 污染源, 一般采用吸附、催化燃烧等方法处理, 已形成较为成熟的技术^[3,4]; 对于室内空气中微量的 VOCs 的净化, 也已有较多研究^[5,6]; 而对于餐饮油烟中 VOCs 控制的研究则鲜有报道。苯是餐饮油烟的重要组成成分, 谭晓风等^[7] 使用采样罐采集油烟并测定其组分的结果显示, 苯是油烟中含量最多的有机污染物。现有相关研究主要有以下几种: (1) 国外早期采用 185 nm 真空紫外光对苯在无氧状态下的降解的理论研究^[8]; (2) 对液相中苯的紫外光氧化和去除的研究, 其所采用的紫外光波长在 254 nm 以上^[9]; (3) 国内近年采用紫外光光催化降解气相苯的研究, 所采用的波长亦在 254 nm 以

上^[10,11]。采用涵盖 < 254 nm 紫外光的光源进行苯降解及氧化特性的研究尚未见报道。本实验以苯作为餐饮油烟中 VOCs 的代表物, 通过实验研究探讨不同参数对 185 + 254 nm 紫外光下苯降解的影响, 确定苯的去除率与苯的初始浓度、流量、相对湿度和氧气含量等参数之间的关系, 并通过中间产物的分析来探讨苯的降解机理, 为 UVC 方法在低浓度有机废气净化方面的进一步应用奠定基础。

1 材料与方法

1.1 实验装置

实验装置的结构示意图如图 1 所示, 主要包括

基金项目: 国家“863”高技术研究发展计划项目 (2006AA06A310)

收稿日期: 2008-09-20; 修订日期: 2008-11-03

作者简介: 王子东 (1983 ~), 男, 硕士研究生, 主要从事餐饮油烟及其中 VOCs 污染的研究与控制工作。

E-mail: wangzd02@mails.tsinghua.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: liang@tsinghua.edu.cn

配气、湿度调节、主反应器以及采样测试系统。主反应器为一不锈钢圆筒,内径 98 mm,高 470 mm。主反应器的有效体积为 3.54 L。紫外灯(广东雪莱特)置于圆筒中轴线上,主波长为 185 + 254 nm,对比实验的紫外灯主波长为 254 nm。2 种灯的外形相同,功率均为 23 W,总发光强度近似相等,均为 62 ~ 69 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 。实验用气采用苯的标气、 N_2 和 O_2 的钢瓶气按不同比例混合配制。混合后的气体分为

2 支,一支流经加湿瓶加湿并与另外一支混合,通过调节 2 支气流的比例可以调节实验气体的湿度。采用智能温湿度传感器监测进入主反应器前气体的温度和相对湿度。气体自下而上通过主反应器,主反应器上方靠近出气口处插有温度计,用以监测主反应器内的温度。气体从主反应器流出后流经吸收瓶,并最终排出。反应器前后均设有采样口。

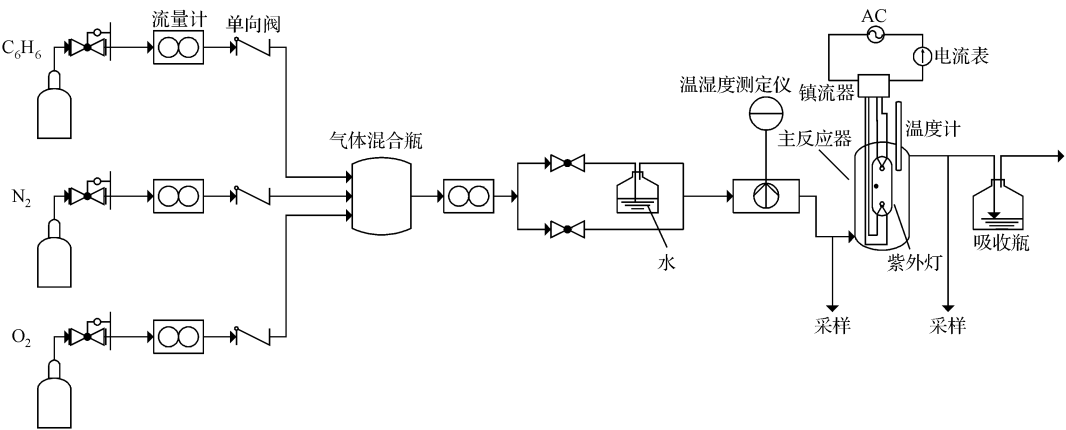


图 1 实验装置结构示意图
Fig. 1 Schematic diagram of experimental facility

1.2 分析方法

所采集的气体样品采用 GC-MS 联用仪(7890A GC System, 5975C VL MSD, Agilent Technologies)测定。样品气进入 GC-MS 前经过预浓缩仪(Pre-concentrator, Entech Model 7100A)预处理,采用 EPA TO15 方法。所使用的色谱柱型号为 Agilent 19091S-001(HP-PONA),规格为 50 m × 200 μm × 0.5 μm 。升温条件为: -20 $^{\circ}\text{C}$ 保持 1 min, 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 0 $^{\circ}\text{C}$, 保持 1 min, 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 100 $^{\circ}\text{C}$, 保持 1 min, 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 250 $^{\circ}\text{C}$, 保持 2 min。进样量为 200 mL。

2 结果与讨论

2.1 苯初始浓度的影响

为考察苯的初始浓度对净化效果的影响,改变苯的初始浓度,同时保持下列参数不变:紫外灯主波长为 185 + 254 nm,气体流量为 0.4 m^3/h ,相对湿度为 53% ~ 54%,氧气含量为 20%。实验结果表明(图 2),随着苯的初始浓度的增大,苯的去除率逐渐减小。若将苯去除率的倒数与初始浓度拟合,得到

线性关系(图 3)。

为解释这一关系,设 C_0 为苯的初始浓度; C_1 为苯反应后的浓度; v 为苯的反应速度; p 为苯的去除率; v 、 p 分别由式(1)、式(2)确定。

$$v = (C_0 - C_1) Q \tag{1}$$

$$p = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \tag{2}$$

可得:

$$p = \frac{v}{QC_0} \tag{3}$$

因 $1/p$ 与 C_0 成线性:

$$\frac{1}{p} = aC_0 + b \tag{4}$$

由于实验中 Q 保持不变,把式(3)代入式(4)可得:

$$v = \frac{QC_0}{aC_0 + b} \tag{5}$$

式(5)与图 3 表明的关系是等价的,式(5)中 v 为停留时间内反应的平均速度,单位为 mg/h 。 Q 单位为 m^3/h , C_0 单位为 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。由于是连续操作,可以用平均速度 v 来代替瞬时速度 v' 。

反应速度与苯初始浓度间的这种关系与酶促反应动力学的米氏方程类似,它可以这样解释:在高浓度下,苯分子与光子相比处于足够多的地位,因此反应速度与 C_0 无关,达到某一最大值,此时的反应为零级反应;在低浓度下,光子充足而苯分子稀缺,因此反应速度与 C_0 成正比,反应相对于苯为一级反应;而在苯浓度处于中间范围时反应为混合级反应。这里的反应是指光化学初级反应,对于苯降解的总反应,则并不一定遵循上述规律。

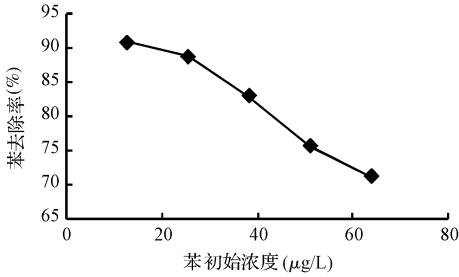


图 2 苯去除率与苯初始浓度的关系

Fig. 2 Relations between removal efficiency and initial concentration of benzene

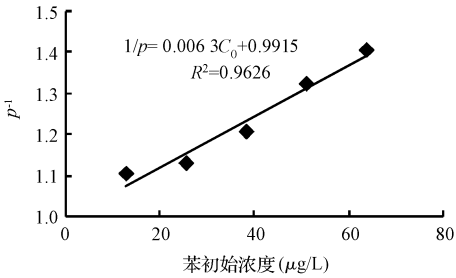


图 3 苯去除率的倒数与苯初始浓度的关系

Fig. 3 Relations between reciprocal of removal efficiency and initial concentration of benzene

2.2 气体流量的影响

图 4 展示了苯的去除效率随气体流量的变化。此时紫外灯主波长为 $185 + 254 \text{ nm}$,相对湿度维持在 $53\% \sim 54\%$,苯初始浓度 $75.2 \mu\text{g/L}$ (标况下),氧气始终为总流量的 20% 。当流量从 $0.15 \text{ m}^3/\text{h}$ 增加到 $0.75 \text{ m}^3/\text{h}$ 时,停留时间从 85 s 降至 17 s 。从图上可以看出,随着流量的增大,苯的去除率逐渐降低。将去除率的倒数与流量拟合得到图 5。这表明气体流量对苯的去除率的影响与苯初始浓度对去除率的影响类似。事实上,当气体流量减小而浓度保持不变时,单位时间内流入反应器的苯分子数就减少,这与降低苯的初始浓度而流量保持不变产生的

情况有所相似。当流量逐渐增大时,苯分子相对于光子在数量上经历了同样的由稀缺到富余的变化过程。这就是 2.2 的实验结果与 2.1 类似的原因。

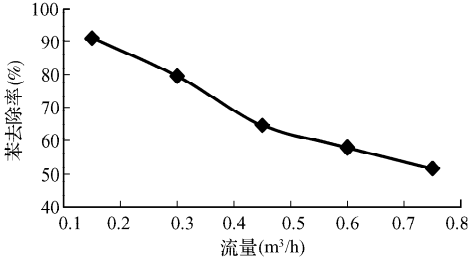


图 4 苯去除率与流量的关系

Fig. 4 Relations between removal efficiency of benzene and gas flow rate

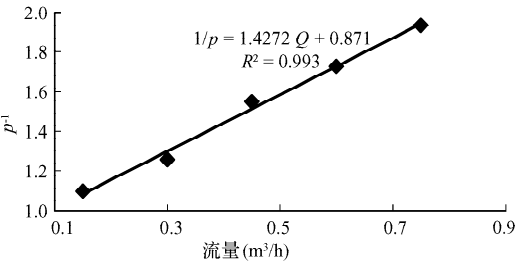


图 5 苯的去除率倒数与流量的关系

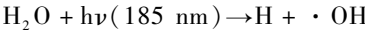
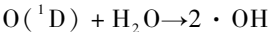
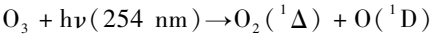
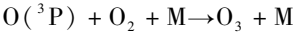
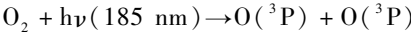
Fig. 5 Relations between reciprocal of removal efficiency of benzene and gas flow rate

2.3 气体相对湿度的影响

在有氧气和水参与的情况下,苯的降解可能有多种机理:

(1) 苯直接吸收高能量的光子并分解。由于苯中大 π 键的键能是 518 kJ/mol ,可算得使其断裂所需的最大光波长为 231.2 nm 。又苯在 187 nm 附近有极强的吸收峰,根据光化学第一定律, 185 nm 的紫外光能使苯分解。分解的产物可能继续发生其他反应,也可能直接排出。

(2) 苯被 O 或 $\cdot\text{OH}$ 氧化。所需的 O 或 $\cdot\text{OH}$ 来源于水或氧气^[12,13]:



可见,水对于反应的进行具有重要作用,若反应物中不存在水,则只能靠 O 氧化有机物,或 $\text{UV}(185 \text{ nm})$ 直接降解;反应物中有水存在时,则可以

产生大量 $\cdot\text{OH}$, 利用其强氧化性来氧化有机物。

采用 185 + 254 nm 紫外灯, 气体流量 $0.4 \text{ m}^3/\text{h}$, 氧气浓度保持为 20%, 苯的浓度为 $75.2 \mu\text{g}/\text{L}$ (标况下)。在此条件下相对湿度对苯的去除率的影响如图 6 所示。可知, 在相对湿度 $<40\%$ 时, 苯的去除率随湿度增加而快速上升, 证明了水对苯降解不可忽略的作用。当相对湿度 $>40\%$ 时, 苯的去除率则随湿度增加而缓慢降低, 其原因可能是当湿度过大时反应环境中的 $\cdot\text{OH}$ 已经足够多, 但过多的水却阻碍了苯对光子的吸收所致。使苯的降解率达到最高的最佳相对湿度位于 $30\% \sim 50\%$ 之间。这一结果与 Zhang 等采用真空紫外光降解甲苯的实验结果相似^[14]。

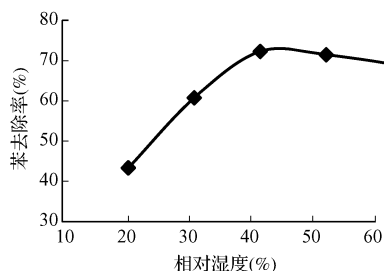


图 6 苯去除率与相对湿度的关系

Fig. 6 Relations between removal efficiency of benzene and RH

2.4 氧气含量的影响

为研究使用 185 + 254 nm 紫外灯时氧气含量对去除率的影响, 使氧气含量在 $0 \sim 40\%$ 范围内变化。其他参数保持不变: 相对湿度 $53\% \sim 54\%$, 苯浓度 $47.0 \mu\text{g}/\text{L}$ (标况下), 总流量 $0.6 \text{ m}^3/\text{h}$ 。实验结果如图 7 所示, 由图 7 可知, 随着氧气含量的增加, 苯的去除率缓慢增大, 由 53% 增加到 67% 。当氧气含量为 0 时, 苯的降解率仍然可达到 53% 。这表明, 波长为 185 + 254 nm 的紫外光在水存在的条件下不需要 O_2 (O_3 、 O) 的协助也能较高效地分解苯, 但若加入 O_2 (O_3 、 O), 则可提高降解率。此前, 文献中多认为 UV/ O_3 之间存在协同作用, 且 O_3 在有机物的降解中扮演了更重要的角色, 但这些研究都是采用了 254 nm 的紫外光^[15-17], 因此, 与本实验结果并不矛盾。综合 2.3 和 2.4 的结果, 可以确定紫外光、水和氧气在苯的降解中都具有重要作用。

2.5 不同波长紫外灯的对比

为进一步验证 185 + 254 nm 和 254 nm 紫外灯的不同, 改用波长为 254 nm 的紫外灯, 其余条件与

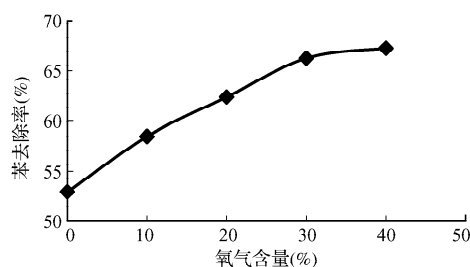


图 7 苯去除率与氧气含量的关系

Fig. 7 Relations between removal efficiency of benzene and oxygen percentage

2.2 中所述实验相同。在 $0.15 \sim 0.75 \text{ m}^3/\text{h}$ 的不同流量下, 仅得到 $<8\%$ 的苯去除率。可见, 采用单纯 254 nm 的紫外灯收到的去除效果很差。这一结果与文献^[15-17]中是一致的, 表明 185 + 254 nm 的紫外灯降解效果比单纯 254 nm 的紫外灯好很多。当然这并非完全是光子的降解效果不同, 还与 185 nm 紫外光产生了大量 O 和 $\cdot\text{OH}$ 有关。254 nm 的紫外光不能从水和氧气中直接得到 O 和 $\cdot\text{OH}$, 其对有机物的去除通常只能依靠进气中的臭氧产生的 O 和 $\cdot\text{OH}$ 。在无臭氧条件下, 254 nm 光子的能量不足以使苯分子直接裂解。考虑到苯在 254 nm 处有一个弱吸收峰, 苯的少量降解可能是由于紫外光将苯分子激发, 激发态的苯分子与其他苯分子或氧气发生缓慢反应所致。

2.6 苯的降解机理分析

多次对比苯在 185 + 254 nm 紫外灯照射下降解前、降解后的样气 GC-MS 图谱, 发现从尾气排出的中间产物主要为丙酮, 其色谱柱保留时间为 9.575 min。对丙酮的定量结果显示, 被去除的苯转化为丙酮的百分比在 $5.7\% \sim 60\%$ 之间波动, 且出气口处丙酮的含量对反应条件变化的依赖并不规律, 而是呈现一定的随机性。当进气中苯的含量为 $13.9 \sim 75.2 \mu\text{g}/\text{L}$ 之间时, 出口丙酮的浓度可能达到 $2.6 \sim 44.3 \mu\text{g}/\text{L}$ 。在 254 nm 紫外灯照射后的产物中, 则没有发现丙酮, 也没有发现其他明显的中间产物。

苯在紫外光和氧气存在情况下的降解过程至今尚未完全清楚。现有文献资料^[9,18,19]研究了 254 nm 紫外光与氧气协同降解液相或气相苯、以及等离子体降解苯的机理, 认为苯先通过在苯环上加成一 O 、一 OH 或 H_2O 形成苯酚, 再降解为其他物质。但新近的研究也证实了非苯酚路径的存在^[20]。由

于苯分子吸收不同波长的光子产生的异构化现象不同^[21]:吸收 254 nm 光子产生盆烯或富烯,吸收 185 nm 光子可产生杜瓦苯或棱晶烷,这使得在 185 + 254 nm 紫外光条件下苯的降解可能不经过苯酚这一步骤。由于丙酮在实验条件下难以发生进一步反应,可以认定为终产物。又由于丙酮的生成量与反应参数之间无明显相关,这表明丙酮很可能只是苯降解过程中一种途径的产物,即苯在几种反应途径间的选择是随机的。结合实验结果和文献资料推断,苯降解的主要过程可能是:苯分子首先吸收光子发生异构化产生杜瓦苯或棱晶烷,杜瓦苯或棱晶烷迅速与 $\cdot\text{OH}$ 反应产生丙酮,丙酮再进一步氧化,最终氧化为二氧化碳。反应中产生的 H 可能形成氢气排出,也可能与 $\cdot\text{OH}$ 最终结合为水。但要确证这一降解过程,还需要做进一步的研究。

3 结 论

(1) 在实验条件范围内,苯的去除率的倒数与苯初始浓度、气体流量之间为线性关系。

(2) 苯的去除率随相对湿度的增加呈现先急剧升高后缓慢降低的关系,最佳相对湿度值在 30% ~ 50% 之间;苯的去除率随氧气含量的增加而缓慢增加,当没有氧气时,也可达到较高去除率。

(3) 波长为 185 + 254 nm 的 UV 对苯的净化效果比 254 nm 的 UV 更为理想,后者对 O 的依赖性更强。

(4) 苯在 185 + 254 nm 紫外光下的降解过程中产生了中间产物丙酮。被去除的苯转化为丙酮的百分比在 5.7% ~ 60% 之间变化,且出气口处丙酮的多少对反应条件变化的依赖并不规律,而是呈现一定的随机性。

(5) 推测苯的降解过程是苯分子首先吸收光子并裂解,苯环打开并进而产生含 3 个碳原子的物质;此种物质被 O 或 $\cdot\text{OH}$ 氧化为丙酮,再进一步氧化,最终氧化为二氧化碳,并可能产生氢气和水。

参 考 文 献

- [1] 王凯雄,朱杏冬. 烹调油烟气的成分及其分析方法. 上海环境科学, **1999**, 18(11): 526 ~ 528
- [2] 刘中文,孙咏梅,裴蓁革. 烹调油烟雾中有机成分的分析. 中国公共卫生, **2002**, 18(9): 1046 ~ 1048
- [3] 吴永文,李忠,奚红霞,等. VOCs 污染控制技术与吸附催化材料. 离子交换与吸附, **2003**, 19(1): 88 ~ 95
- [4] 张广宏,赵福真,季生福,等. 挥发性有机物催化燃烧消

- 除的研究进展. 化工进展, **2007**, 26(5): 624 ~ 631
- [5] 陈清,余刚,张彭义,等. 室内空气中挥发性有机物的污染及其控制. 上海环境科学, **2001**, 20(12): 616 ~ 628
- [6] 韩旭,茅靳丰,耿世彬,等. 利用 O_3 -UV- H_2O 协同作用消除室内化学污染的研究. 暖通空调, **2005**, 35(5): 18 ~ 22, 11
- [7] 谭晓风,孙晓钰,刘德全,等. 厨房烹调油烟的有机物定性定量 GC/MS 分析. 质谱学报, **2003**, 24(1): 270 ~ 274
- [8] Harold R. Ward, John S. Wishnok. The vacuum ultraviolet photolysis of benzene. Journal of the American Chemical Society, **1968**, 25: 5353 ~ 5357
- [9] Irion M. P., Fub W., Kompa K. L. UV-Laser induced photo-oxidation of aqueous benzene solutions: Formation of phenol. Appl. Phys. B, **1982**, 27: 191 ~ 194
- [10] 刘洋,尚静,王忠. TiO_2 纳米粒子光催化降解室内挥发性有机污染物苯的研究. 环境污染治理技术与设备, **2006**, 7(10): 43 ~ 46
- [11] 王金鹤,黄丽华,薛华欣,等. TiO_2 薄膜光催化氧化降解苯的研究. 复旦学报(自然科学版), **2004**, 43(4): 628 ~ 632
- [12] Hideo Okabe. Photochemistry of Small Molecules. New York: John Wiley and Sons, **1978**
- [13] 戴树桂. 环境化学. 北京:高等教育出版社, **1997**
- [14] Pengyi Zhang, Juan Liu, Zhongliang Zhang. VUV photocatalytic degradation of toluene in the gas phase. Chemistry Letters, **2004**, 33(10): 1242 ~ 1243
- [15] Zhang Pengyi, Liang Fuyan, Yu Gang, et al. A comparative study on decomposition of gaseous toluene by O_3 /UV, TiO_2 /UV and O_3 / TiO_2 /UV. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, **2003**, 156: 189 ~ 194
- [16] 雷乐成,汪大群. 水处理高级氧化技术. 北京:化学工业出版社, **2001**
- [17] 童少平,褚有群,马淳安,等. 紫外光在臭氧降解不同有机物过程中的协同作用. 环境科学学报, **2005**, 25(8): 1041 ~ 1045
- [18] Harald Suhr. Application of nonequilibrium plasmas in organic chemistry. Plasma Chemistry and Plasma Processing, **1983**, 3(1): 1 ~ 61
- [19] Torsten Berndt, Olaf Boge. Formation of phenol and carbonyls from the atmospheric reaction of OH radicals with benzene. Physical Chemistry Chemical Physics, **2006**, 8: 1205 ~ 1214
- [20] E. Gomez Alvarez, Viidanoja J., Munoz A., et al. Experimental confirmation of the dicarbonyl route in the photo-oxidation of toluene and benzene. Environmental Science and Technology, **2007**, 41(24): 8362 ~ 8369
- [21] 姜月顺,李铁津. 光化学. 北京:化学工业出版社, **2005**