

doi:10.11835/j.issn.1000-582X.2019.10.003

负载型纳米二氧化钛光催化技术 处理含乙硫醇废气工艺探讨

刘楠¹, 李莹莹¹, 杨海龙¹, 邓瑞红², 刘杨², 赵继红³

(1. 郑州轻工业学院材料与化学工程学院 环境污染治理与生态修复河南省协同创新中心, 郑州 450001;
2. 中原环保五龙口水务分公司, 郑州 450001; 3. 许昌学院, 河南 许昌 461000)

摘要: 基于负载型纳米二氧化钛光催化氧化技术处理难降解乙硫醇为目标污染物, 为乙硫醇等恶臭气体的无害化处理探讨可行且高效的技术工艺。在 450 °C 下焙烧得到活性较高的锐钛矿型二氧化钛催化剂, 考察不同气体流量、光能密度、湿度、O₂ 体积分数等参数下反应器的降解效率, 得到体系最佳运行条件。结果表明: 乙硫醇的降解效果与废气流量呈负相关趋势, 在废气流量为 0.3 L/min、湿度为 45%、O₂ 体积分数为 30% 时, 乙硫醇降解效率最佳; 乙硫醇降解效率随光能密度的增大而逐渐上升, 考虑能耗问题, 将光能密度控制在 7 W/cm² 时乙硫醇的综合降解效果可达最优。通过显著相关性分析发现, 乙硫醇进气质量浓度、光能密度和乙硫醇降解效率之间呈显著正相关关系, 废气流量与乙硫醇降解效率之间呈显著负相关关系。

关键词: 乙硫醇; 纳米二氧化钛; 降解效率

中图分类号: X701

文献标志码: A

文章编号: 1000-582X(2019)10-022-09

Study on the treatment of ethyl mercaptan in exhaust gas by coated nano-tiO₂ photocatalytic technology

LIU Nan¹, LI Yingying¹, YANG Hailong¹, DENG Ruihong², LIU Yang², ZHAO Jihong³

(1. Henan Collaborative Innovation Center for Environmental Pollution Control and Ecological Restoration, College of Material and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, P. R. China; 2. Wulongkou Water Branch, Zhongyuan Environmental Protection Co., Ltd., Zhengzhou 450001, P. R. China;
3. Xuchang University, Xuchang 461000, Henan, P. R. China)

Abstract: With refractory ethanethiol being the target pollutant, the photocatalytic oxidation of the supported nano titanium dioxide is introduced as the treatment technology. Anatase-type titanium dioxide catalyst with high activity was obtained by calcination at 450 °C. The degradation efficiency was

收稿日期: 2019-05-08

基金项目: 河南省自然科学基金资助项目(182300410102); 国家科技支撑计划资助项目(2014BAC22C06); 河南省科技攻关资助项目(162102210055); 河南省科技厅院所专项资助项目(2014F10010)。

Supported by Natural Science Foundation of Henan, China (182300410102), National Key Technology Research and Development Program of the Ministry of Science and Technology of China (2014BAC22C06), Provincial Programs for Science and Technology Development of Henan, China (162102210055), Special projects of Academies and Institutions of Henan Science and Technology Commission (2014F10010).

作者简介: 刘楠(1982—), 男, 郑州轻工业学院讲师, 主要从事大气污染控制技术方面研究, (E-mail) lnan2008@zzuli.edu.cn。

investigated under different gas flow rate, light energy density, humidity and oxygen concentration to get the best operating condition of the system. The results showed that the degradation effect of ethylene thiol was negative correlated with the discharge of waste gas. When exhaust gas flow was 0.3 L/min, humidity was 45% and oxygen concentration was 30%, ethyl mercaptan has the best degradation effect. The degradation rate of ethylthiol increases gradually with the increase of light energy density. Taking energy consumption into consideration, the best degradation effect of ethyl mercaptan was achieved when the light energy density was controlled at 7 W/cm². Through significant correlation analysis, we found that there was a significant positive correlation between the concentration of ethyl mercaptan, the density of light energy and the degradation efficiency of ethanethiol, while there was a significant negative correlation between the flow rate of exhaust gas and the degradation efficiency of ethanethiol.

Keywords: ethanethiol; nano-titanium dioxide; photocatalytic

随着中国工业化、城镇化进程加快,大气污染已成为难以回避的环境问题。在所有影响大气污染的因子中,作为 PM_{2.5} 前体物和导致光化学烟雾现象的挥发性有机污染物 VOCs (volatile organic compounds) 其排放日益受到关注,而乙硫醇是恶臭类含 VOCs 气体的典型污染物之一^[1]。该类物质主要来源于石油炼制、医药、化工及纸浆生产等工业部门,尤其是在污泥消化过程中会有含乙硫醇废气产生^[2],空气中乙硫醇质量浓度高于 0.7 μg/L 时即可导致人体不适,因此被列为含硫有机废气控制的重点,并已受到学界广泛关注^[3-5]。

目前,针对 VOCs 污染的处理技术主要有吸收法、吸附法、燃烧法及生物法^[6-9]。而光催化法作为一门具有广阔发展潜力的废气处理技术,具有反应条件温和、工艺简单等特点,已逐步成为有机硫化物处理的重要选择^[10-13]。而作为光催化技术的核心——催化剂的研究方面,目前主要有针对 TiO₂, ZnO₂, CdS, BiVO₄, WO₃ 等体系的研究,但这些催化剂多用于降解苯系物、烷烃类 VOCs。其中 TiO₂ 因具有催化效率高、化学性质稳定、廉价无毒及可重复使用等优点,被认为是较为理想的有机物光降解催化剂^[14]。但在运行过程中由于 TiO₂ 催化剂颗粒细小、质量轻,具有易团聚、难回收等缺点,在实际应用中成本高、损耗大^[15]。将 TiO₂ 固定在载体上,既可以克服悬浮相 TiO₂ 光催化剂稳定性差和易失活等缺点,又可以解决催化剂分离回收难等问题。另外,有研究利用新型高效复合材料对乙硫醇的光催化降解进行研究,如 e-HTiNbO₅/MO_x、KTiNbO₅ 等,但均存在制造成本昂贵的现实问题^[16-17]。因此,负载型 TiO₂ 光催化剂已成为该技术研究的热点之一^[18-19]。

针对当前光催化技术研究存在的问题,笔者基于负载型纳米 TiO₂ 光催化氧化法降解污泥消化废气中的乙硫醇,旨在找到成本低廉、可再生利用的高效催化剂,设计的处理装置的最大处理流量为 120 m³/h。根据文献^[20]和污泥厌氧消化实际工程监测数据,乙硫醇进气质量浓度考查范围控制在 4~7 mg/m³,经调试和工艺参数优化,探索出一套适合污泥消化废气处理,且投资、运行成本较低的技术工艺,以期获得良好的经济、社会效益,最终实现该技术推广应用。

1 实验部分

1.1 主要试剂与原料

钛酸四丁酯(C₁₆H₃₆O₄Ti, 分析纯);冰乙酸(CH₃COOH, 分析纯);无水乙醇(CH₃CH₂OH, 分析纯);高纯氮、O₂、乙硫醇标气(河南源正气体有限公司);玻璃弹簧二氧化硅载体。

1.2 催化剂制备

1.2.1 载体预处理

将玻璃弹簧用 0.1 mol/L 的氢氧化钠(NaOH)溶液浸泡 2 h,用大量清水冲洗至水为中性,然后用乙醇(CH₃CH₂OH)浸泡 1 h 后于 80 °C 烘干备用。

1.2.2 负载型纳米 TiO_2 催化剂制备

将 20 mL 钛酸四丁酯溶于 60 mL 无水乙醇中, 搅拌 30 min, 加入 5 mL 冰乙酸, 继续搅拌 20 min 后加入 0.5 mL 硝酸、8 mL 乙醇与去离子水混合溶液(1:5), 制备出透明溶胶。将预处理过的载体浸入制备出的溶胶中, 搅拌, 使玻璃弹簧与溶胶充分混合, 把浸渍负载后的弹簧载体放入烘箱中 80 °C 烘干, 烘干后的载体继续浸渍于凝胶中重复以上操作 3 次, 最后将负载纳米 TiO_2 的弹簧载体放入马弗炉中 450 °C 焙烧 2 h, 制备得到负载型纳米 TiO_2 光催化剂。

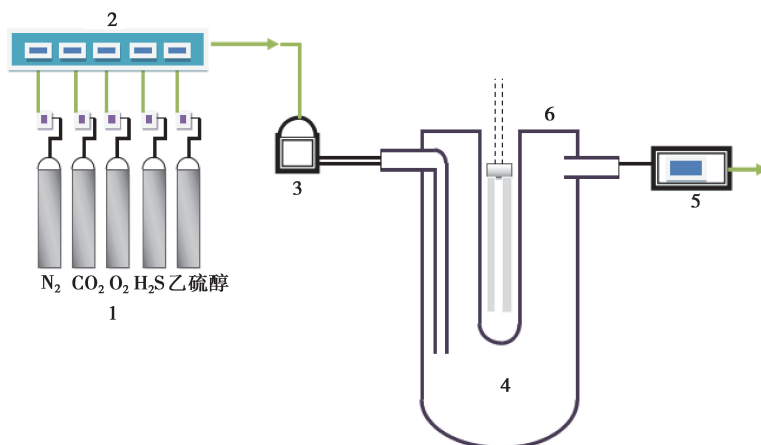
1.3 试验装置

本实验装置主要由气体配送系统、光催化反应系统和尾气检测系统 3 部分组成。

气体配送系统: 配置氮气(N_2)、乙硫醇、 O_2 等气体钢瓶, 通过气体流量计控制调制器模拟混合废气, 混合废气配送至光催化反应装置, 尾气经气相色谱仪(GC)检测。

光催化反应系统: 光催化反应器为同心圆筒型玻璃容器, 中心石英管内为额定功率 20 W、波长 254 nm 杀菌汞灯为光源。外围填装自制负载型纳米 TiO_2 催化剂。

尾气检测部分: 本实验测定乙硫醇质量浓度所采用的测定方法为气相色谱法^[20]。分析仪器为气相色谱仪(Agilent 7890), 进样口、检测器(FID)和柱温温度分别为 230 °C, 280 °C, 170 °C。本实验装置如图 1 所示。



1. 气体钢瓶; 2. 流量控制器; 3. 气体混合室(供气系统);
4. 光催化反应器与冷凝器; 5. 监测系统; 6. 汞灯光源

图 1 实验装置图

Fig. 1 Experimental device diagram

1.4 数据分析方法

数据处理采用 Origin 9.0 和 SPSS Statistics 24.0 进行分析。

2 结果与分析

2.1 XRD 分析

采用 X 射线衍射仪表征所制备的纳米 TiO_2 , XRD 谱图如图 2 所示。

TiO_2 主要有 3 种晶型结构, 分别为金红石型、锐钛矿型和板钛矿型^[21], 其中锐钛矿型的 TiO_2 光催化活性最高^[22]。从图 2 中可以看出, 谱图中 2θ 分别为 25.375°, 37.903°, 48.099°, 53.984°, 55.272°, 62.835°, 68.190°, 70.203° 和 75.344°, 与标准卡片 21-1272 一致^[21], 确认所制得的纳米 TiO_2 催化剂晶型是催化活性较高的锐钛矿型。

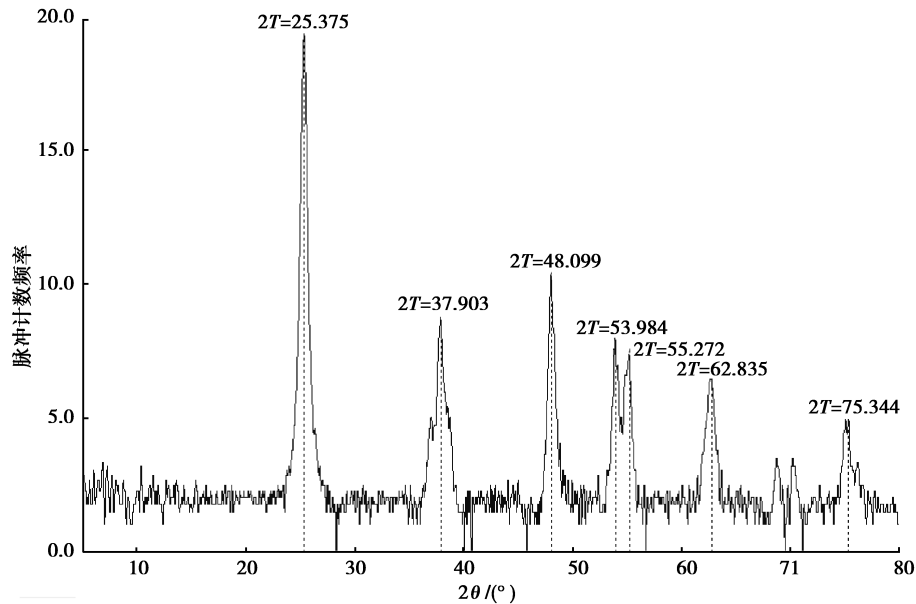


图 2 纳米二氧化钛 XRD 谱图

Fig. 2 XRD spectrum of nano titanium dioxide

2.2 废气流量对乙硫醇降解效果的影响

在进气乙硫醇质量浓度为 5.02 mg/m^3 , 光能密度为 7 W/cm^2 , 废气流量分别为 $0.3, 0.6, 1.2, 1.6$ 和 2.0 L/min 条件下, 比较不同废气流量对乙硫醇降解效果的影响, 实验结果如图 3 所示。

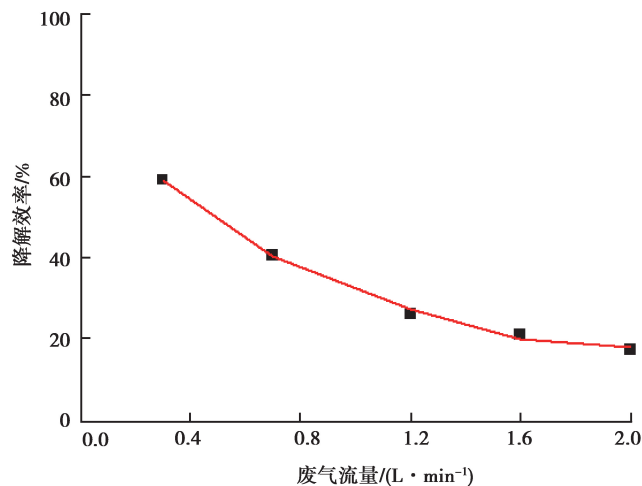


图 3 废气流量对乙硫醇降解效果的影响

Fig. 3 Effect of exhaust gas flow rate on the degradation of ethanethiol

由图 3 可知, 乙硫醇的降解效率与废气流量呈负相关关系, 当废气流量由 0.3 L/min 逐渐增至 2.0 L/min 的过程中, 乙硫醇降解率由 59.02% 逐渐降至 17.30% 。这与其他学者的研究结果类似。刘颖^[23]研究发现当乙硫醇质量浓度为 150 mg/m^3 , 气体流量由 8.3 L/min 增至 30.0 L/min 时乙硫醇在 UV 下的降解效率由 20.00% 降至 10.20% ; 张丽娜等^[24]发现当废气进气流量在 $0 \sim 4 \text{ L/min}$ 时, PAN-ACF 在极短时间内对乙硫醇吸附效率可达 100% 。本实验在废气流量为 0.3 L/min (最小) 时, 降解效果最好, 此时降解效率为 59.02% 。因在光能密度一定的条件下, 单位催化剂的催化容量亦为定值, 乙硫醇进气负荷随废气流量的增大而增大, 甚至已超过反应器中催化剂的催化容量。

2.3 光能密度对乙硫醇降解效果的影响

在乙硫醇进气质量浓度为 6.56 mg/m^3 , 气体流量为 0.7 L/min , 光能密度依次为 $4.8, 6.0, 7.0, 9.0$,

13.0 W/cm² 条件下,分别考察紫外汞灯光能密度对光催化降解乙硫醇的影响,结果如图 4 所示。

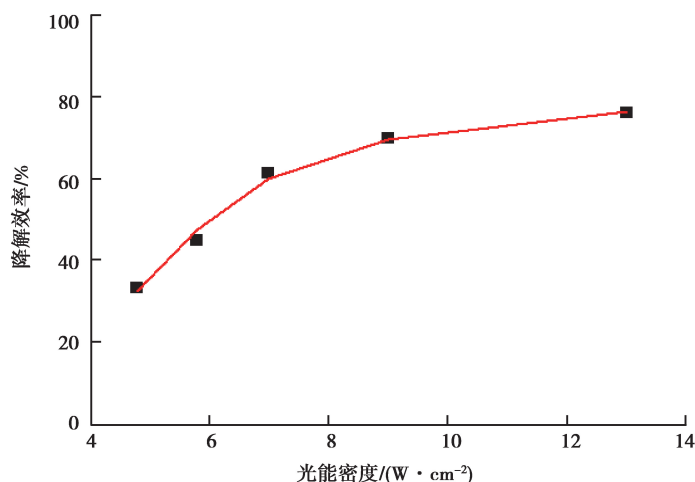


图 4 光能密度对乙硫醇降解效果的影响

Fig. 4 Effect of light energy density on the degradation of ethanethiol

由图 4 可知,乙硫醇降解效率随光能密度的增大而逐渐提高。光催化过程是催化剂 TiO₂ 纳米粒子受到大于禁带宽度能量的光子照射后,电子跃迁产生电子-空穴对后,空穴与催化剂表面的一OH 反应生成具有较高氧化活性的·OH 自由基。这类自由基可将难降解有机物氧化为 CO₂ 和 H₂O 等无机物,当光能密度不断增大时,产生的自由基越多,体系中氧化还原效应越强,从而能有效对底物实施降解^[25]。光能密度在较小范围内,乙硫醇降解效率的正向趋势较为明显。在光能密度由 4.8 W/cm² 提高至 7.0 W/cm² 时,乙硫醇降解效率由 33.20% 增至 61.29%,提高近 30 个百分点;随着光能密度的持续增大,乙硫醇降解效率的上升趋势趋于稳定。光能密度从 7.0 W/cm² 升至 13.0 W/cm² 的过程中,乙硫醇降解效率提高了 15 个百分点。因此将光能密度控制在 7.0 W/cm² 为最佳,且能在保证相当的降解效率前提下能耗不至于过大。有学者^[23] 在研究紫外光降解乙硫醇过程中也发现了相似的规律,降解效率和能量密度呈正相关关系。在能量密度为 10.0 W/cm² 时,乙硫醇降解效果为 75.00% 左右,和本研究的结果类似。

2.4 湿度对乙硫醇降解效果的影响

本实验在乙硫醇进气质量浓度为 6.56 mg/m³,气体流量为 0.7 L/min,紫外汞灯光能密度为 7.0 W/cm² 条件下,考察不同湿度对光催化降解效果的影响,实验结果如图 5 所示。

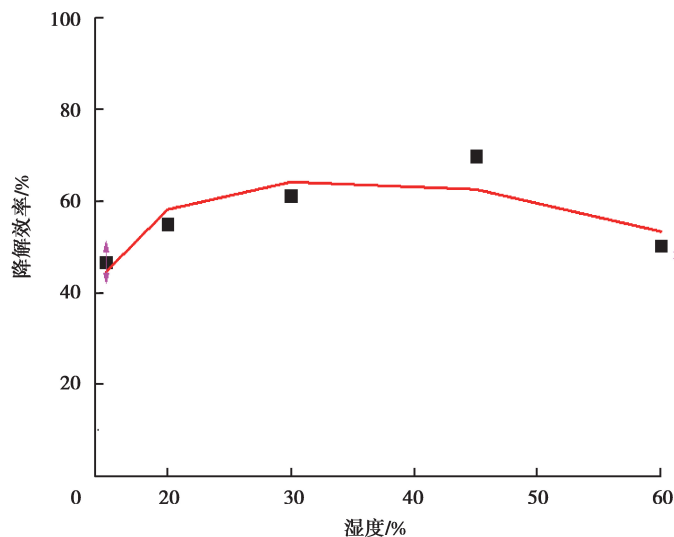


图 5 湿度对乙硫醇降解效果的影响

Fig. 5 Effect of humidity on the degradation of ethanethiol

由图 5 可知,湿度过高或过低均不利于乙硫醇降解。在湿度为 60% 时降解效率为 50.35%,而在湿度为 15% 时乙硫醇降解效率仅为 46.76%;本实验在湿度为 45% 时乙硫醇的降解效果达到最佳,其降解率为 69.87%。而有研究^[26]比较不同催化剂在等离子体催化氧化条件下对乙硫醇处理效果发现,在湿度为 25% 时,采用 Cu/ γ -Al₂O₃- 等离子耦合降解乙硫醇的去除效率仅 25.00% 左右。这是由于·OH 来源于光能在空气中转化过程导致的空穴作用,当反应体系引入过量水分子时,一部分水分子会覆盖在催化剂表面阻隔底物与催化剂接触,从而对底物降解造成不利影响^[27]。

2.5 O₂ 体积分数对乙硫醇降解效果的影响

当进气质量浓度保持在 6.31 mg/m³,气体进气流量为 0.7 L/min 时,考察 O₂ 体积分数分别为 15%, 20%, 30%, 35% 和 40% 条件下乙硫醇降解效果的影响,结果如图 6 所示。

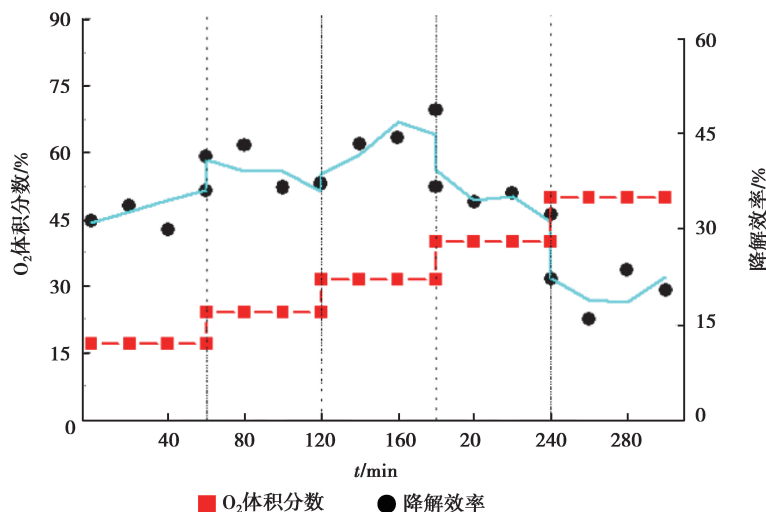


图 6 O₂ 体积分数对乙硫醇降解效果的影响

Fig. 6 Effect of O₂ concentration on the degradation of ethanethiol

从图 6 可知,随着 O₂ 体积分数的增大,装置对乙硫醇的降解效果呈先增大后减小的趋势。在 O₂ 体积分数为 30% 时降解效率达到 63.00% 左右。当 O₂ 体积分数升至 45% 时,降解效率仅 20.00%,效果最差。因此本装置在 O₂ 体积分数为 30% 时乙硫醇降解效果达到最佳。其原因为 O₂ 吸附在 TiO₂ 粒子表面,作为电子受体接受光生电子,形成 O²⁻ 等活性氧自由基,同时有效抑制了电子空穴复合^[28-29]。O₂ 同样作为氧化剂,可氧化已羟基化的反应物,由于体系中存在质子,O²⁻ 经质子化作用后,可产生·OH。因此随着 O₂ 体积分数的增大,乙硫醇的降解效率亦会提高,当 O₂ 体积分数大于 30% 时,乙硫醇的反应速率开始下降,这是由于氧分子在 TiO₂ 催化剂表面扩散形成单分子层,导致乙硫醇在催化剂表面的吸附达到饱和。随着 TiO₂ 催化剂上吸附点位的限制,过量 O₂ 反而影响反应物在催化剂表面的吸附,导致乙硫醇反应速率下降^[30]。而有研究^[31]表明氧气体积分数提高至 25% 时与较低体积分数条件相比,对提升光催化性能十分有限。

2.6 工艺参数相关性分析

通过相关性分析以表征各工艺参数间相关度,以及工艺参数对光催化降解乙硫醇效果的影响程度。将光催化系统各工艺参数和降解效率数据进行 Pearson 相关性分析结果如表 1 所示。由表 1 可知,乙硫醇进气质量浓度、光能密度与降解效率的相关系数分别为 0.901 和 0.920,呈显著正相关关系;而废气流量和降解效率的相关系数为-0.909,呈显著负相关关系;湿度和 O₂ 体积分数与降解效率之间无显著相关性。说明乙硫醇进口质量浓度、废气流量和光能密度 3 个参数对乙硫醇的降解具有近似线性影响,而湿度和 O₂ 体积分数对乙硫醇降解在一定范围内有正向作用,但湿度>30%,O₂ 体积分数>35% 后则会对其产生副作用。

表 1 各工艺参数和降解效率间相关性分析

Table 1 Correlation analysis between process parameters and degradation efficiency

相关性	工艺参数				
	乙硫醇进气质量浓度	废气流量	光能密度	湿度	O ₂ 体积分数
Pearson 相关性	0.901	-0.909	0.920	0.120	-0.425
显著性(双侧)	0.043*	0.033*	0.027*	0.847	0.476

说明: * 表示在 0.05 水平(双侧)上显著相关。

在乙硫醇进气质量浓度为 6.56 mg/m³、废气流量为 0.7 L/min、光能密度为 13 W/cm²、湿度为 45% 及 O₂ 体积分数为 30% 条件下, 改变其中一个参数条件, 验证上述参数条件相关性, 其结果如图 7 所示。

由图 7 可知, 在不考虑湿度和 O₂ 体积分数的前提下, 每次仅改变乙硫醇进气质量浓度、废气流量和光能密度一个参数时, 乙硫醇降解率与上述参数的线性相关性与理论分析结果基本一致。且在乙硫醇进气质量浓度为 6.56 mg/m³、废气流量为 0.7 L/min、光能密度为 13.0 W/cm²、湿度为 45% 及 O₂ 体积分数为 30% 条件下, 所制备锐钛矿型纳米 TiO₂ 催化剂对乙硫醇的降解效率达到 81.2%。

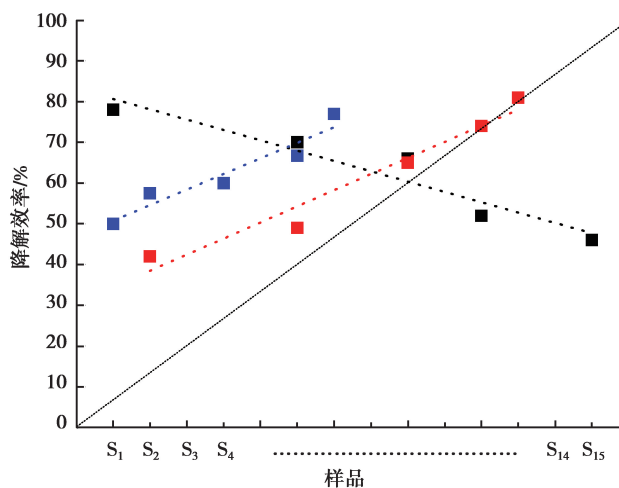


图 7 工艺参数相关性验证

Fig. 7 Verification of the process parameters

3 结 论

1) 当前已报道的降解乙硫醇催化剂主要为不同载体条件下的金属负载型及纳米 NiO 等, 这些催化剂虽然对乙硫醇的催化效率在一定条件下高于本研究所制备催化剂, 但其运行条件苛刻, 普遍制备工艺复杂, 成本较高, 例如纳米 NiO 的制备成本是纳米 TiO₂ 的 6 倍左右, 且在制备过程中易产生二次污染。而本试验所制备锐钛矿型纳米 TiO₂ 催化剂对乙硫醇的最大降解效率达 81.20%, 可有效降低工程成本, 具有一定前景。

2) 当系统乙硫醇进气质量浓度为 6.56 mg/m³、废气流量为 0.7 L/min、光能密度为 13.0 W/cm²、湿度为 45% 及 O₂ 体积分数为 30% 时, 本体系对乙硫醇的降解效果及能量利用效率最佳。

3) 通过显著相关性分析发现, 乙硫醇进气质量浓度、光能密度和乙硫醇降解效率之间呈显著正相关关系, 废气流量与乙硫醇降解效率之间呈显著负相关关系。说明乙硫醇进气质量浓度、废气流量和光能密度 3 个工艺参数对乙硫醇的降解具有近似线性影响, 而湿度和 O₂ 体积分数为对乙硫醇降解在一定范围内有正向作用, 但湿度 > 30%, O₂ 体积分数 > 35% 时则会对其产生副作用。

参考文献:

- [1] 姜安玺, 刘波, 程养学, 等. 利用黄单胞菌 *He4* 和排硫杆菌 *Au16* 固定化生物滴滤技术去除乙硫醇臭气[J]. 高技术通讯, 2003, 13(1): 85-88.
JIANG Anxi, LIU Bo, CHENG Yangxue, et al. Use of xanthomonas sp *He4* and thiobacillus thioeparus *Au16* immobilized in the trickle-bed biofilter to remove ethanethiol[J]. High Technology Letters, 2003, 13(1): 85-88. (in Chinese)
- [2] An T C, Wan S G, Li G Y, et al. Comparison of the removal of ethanethiol in twin-biotrickling filters inoculated with strain RG-1 and B₃₅₀ mixed microorganisms[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 183(1/2/3): 372-380.
- [3] 刘峰, 何德东, 陆继长, 等. 尿素研磨燃烧法合成 Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ 固溶体对乙硫醇催化分解的研究[J]. 中国稀土学报, 2018,

- 36(1): 53-60.
- LIU Feng, HE Dedong, LU Jichang, et al. $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ solid solution rapidly synthesized by urea grind combustion method with ethylmercaptan($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$) catalytic decomposition[J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2018, 36(1): 53-60. (in Chinese)
- [4] Kasakura T, Tatsukawa K. On the scent of a good idea for odour removal [J]. Water Quality International, 1995, 2(2): 24-27.
- [5] Ma Y X, Shi L K, Liu Y L, et al. Effects of neutralization, decoloration, and deodorization on polycyclic aromatic hydrocarbons during laboratory-scale oil refining process[J]. Journal of Chemistry, 2017, 2017: 1-9.
- [6] Bahri M, Haghighat F, Rohani S, et al. Metal organic frameworks for gas-phase VOCs removal in a NTP-catalytic reactor[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 320: 308-318.
- [7] Jantschak A, Daniels M, Paschold R. Biofilter technology: an innovative and cost-effective system to remove VOC[J]. IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing, 2004, 17(3): 255-260.
- [8] Montebello A M, Fernández M, Almenglo F, et al. Simultaneous methylmercaptan and hydrogen sulfide removal in the desulfurization of biogas in aerobic and anoxic biotrickling filters[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 200/201/202: 237-246.
- [9] Jasim A M, Hoff S E, Xing Y C. Enhancing methanol electrooxidation activity using double oxide catalyst support of tin oxide clusters on doped titanium dioxides[J]. Electrochimica Acta, 2018, 261: 221-226.
- [10] Demeestere K, Dewulf J, Ohno T, et al. Visible light mediated photocatalytic degradation of gaseous trichloroethylene and dimethyl sulfide on modified titanium dioxide[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2005, 61(1/2): 140-149.
- [11] 郑洁, 吴思奇, 王小艳, 等. 管状光催化反应器的设计及其净化效果分析[J]. 重庆大学学报, 2016, 39(2): 146-152.
ZHENG Jie, WU Siqi, WANG Xiaoyan, et al. The design of a tubular photocatalytic reactor and its purification effect analysis[J]. Journal of Chongqing University, 2016, 39(2): 146-152. (in Chinese)
- [12] Daghrir R, Drogui P, Robert D. Modified TiO_2 For environmental photocatalytic applications: A review[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(10): 3581-3599.
- [13] 刘楠, 滕富华, 陆建海, 等. 光催化-吸收法处理家具涂装废气中试试验[J]. 浙江大学学报(工学版), 2017, 51(2): 393-398.
LIU Nan, TENG Fuhua, LU Jianhai, et al. Treatment of exhaust gas from spray paint process using photocatalytic-absorption method[J]. Journal of Zhejiang University(Engineering Science). 2017, 51(2): 393-398. (in Chinese)
- [14] 张伟红, 李苗苗, 解立平, 等. 负载型 $\text{TiO}_2/\text{MCM-41}$ 催化剂在光催化-膜分离耦合工艺中的性能[J]. 环境工程学报, 2017, 11(3): 1533-1539.
ZHANG Weihong, LI Miaomiao, XIE Liping, et al. Performance of load type $\text{TiO}_2/\text{MCM-41}$ catalyst in coupling process of photocatalytic-membrane separation[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2017, 11(3): 1533-1539. (in Chinese)
- [15] 陈建军, 陈晓春, 李庆余, 等. Sol-Gel 法制备纳米二氧化钛凝胶的工艺优化[J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(S1): 84-87.
CHEN Jianjun, CHEN Xiaochun, LI Qingyu, et al. Optimization of nano-meter TiO_2 powders preparation by Sol-gel[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2000, 10(S1): 84-87. (in Chinese)
- [16] 胡丽芳. 铌基复合催化剂的构建及对有机硫污染物的脱除研究[D]. 淮南: 安徽理工大学, 2017.
HU Lifang. Construction of Nb-based composite catalysts and their applications on organic sulfur pollutants removal[D]. Huainan, China: Anhui University of Science & Technology, 2017. (in Chinese)
- [17] Min Q H, Li S Y, Chen X Q, et al. Magnetite/ceria-codecorated titanoniobate nanosheet: A 2D catalytic nanoprobe for efficient enrichment and programmed dephosphorylation of phosphopeptides[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(18): 9563-9572.
- [18] Kim J R, Kan E. Heterogeneous photocatalytic degradation of sulfamethoxazole in water using a biochar-supported TiO_2 photocatalyst[J]. Journal of Environmental Management, 2016, 180: 94-101.
- [19] 黄佳木, 朱小红, 蔡小平. 铂铬共掺杂纳米 TiO_2 薄膜的制备及其光催化性能[J]. 重庆大学学报, 2008, 31(9):

- 1018-1022.
- HUANG Jiamu, ZHU Xiaohong, CAI Xiaoping. Preparation and photocatalytic properties of Pt and Cr co-doped Nano-TiO₂ films[J]. Journal of Chongqing University, 2008, 31(9): 1018-1022. (in Chinese)
- [20] 刘峰, 何德东, 陆继长, 等. 尿素研磨燃烧法合成 Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ 固溶体对乙硫醇催化分解的研究[J]. 中国稀土学报, 2018, 36(1): 53-60.
- LIU Feng, HE Dedong, LU Jichang, et al. Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ solid solution rapidly synthesized by urea grind combustion method with ethylmercaptan(CH₃CH₂SH) catalytic decomposition[J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2018, 36(1): 53-60. (in Chinese)
- [21] 唐振宁. 钛白粉的生产与环境治理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- TANG Zhenning. Production and environmental control of titanium dioxide[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2001. (in Chinese)
- [22] Kamat P V. Photochemistry on nonreactive and reactive (semiconductor) surfaces[J]. Chemical Reviews, 1993, 93(1): 267-300.
- [23] 刘颖. 介质阻挡放电诱发 185 nm 紫外光降解乙硫醇和氧化亚氮模拟废气[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2015.
- LIU Ying. Decomposition of ethanethiol and N₂O using dielectric barrier discharge combined with 185 nm uv-light[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2015. (in Chinese)
- [24] 张丽娜. 乙硫醇废气的 ACF-O₃ 吸附氧化处理工艺研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2007
- ZHANG Lina. Study on adsorption and oxidation process of ACF-O₃ for ethyl mercaptan waste gas[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2007. (in Chinese)
- [25] Hisanaga T, Tanaka K. Photocatalytic degradation of benzene on zeolite-incorporated TiO₂ film[J]. Journal of Hazardous Materials, 2002, 93(3): 331-337.
- [26] 王萌萌. 低温等离子体氧化及催化氧化乙硫醇恶臭气体的研究[D]. 天津: 天津大学, 2008.
- WANG Mengmeng. Catalytic oxidation of ethanethiol using nonthermal plasma [D]. Tianjin: Tianjin University, 2008. (in Chinese)
- [27] Kim J S, Lee T K. Effect of humidity on the photocatalytic degradation of trichloroethylene in gas Phase over TiO₂ thin films treated by different conditions[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2001, 18(6): 935-940.
- [28] Subramanian M, Kannan A. Effect of dissolved oxygen concentration and light intensity on photocatalytic degradation of phenol[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2008, 25(6): 1300-1308.
- [29] Wang K H, Hsieh Y H, Lin C H, et al. The study of the photocatalytic degradation kinetics for dichloroethylene in vapor phase[J]. Chemosphere, 1999, 39(9): 1371-1384.
- [30] 唐玉朝, 胡春, 王怡中. TiO₂ 光催化反应机理及动力学研究进展[J]. 化学进展, 2002, 14(3): 192-195.
- TANG Yuchao, HU Chun, WANG Yizhong. Recent Advances in Mechanisms and Kinetics of TiO₂ Photocatalysis[J]. Progress in Chemistry, 2002, 14(3): 192-195.
- [31] 毛灵爱. 低温等离子体协同催化氧化苯的研究[D]. 杭州: 浙江工商大学, 2018.
- MAO Ling'ai. Study on plasma-catalytic oxidation of benzene[D]. Hangzhou: Zhejiang Gongshang University, 2018. (in Chinese)

(编辑 张 苹)