

# 总有机碳分析仪高温反应单元研制

任洪亮

(华侨大学 信息科学与工程学院, 福建 厦门 361021)

**摘要:** 研制适用于高温燃烧氧化-非分散红外吸收法的总有机碳(TOC)分析仪高温反应单元. 该系统利用立式管式炉内侧的镍烙丝对石英管和石英管中的石英棉和催化剂进行加热, 炉内安置 K 型热电偶, 用于检测石英棉和催化剂的温度, 管式炉外径达到 130 mm, 以保证保温性能. 系统工作温度设定为 680 ℃, 以保证催化燃烧效果. 分别在蜂窝陶瓷上进行负载质量分数为 0.5% 的 Pd 和 0.07% 的 Pt 两种催化剂测试. 实验结果显示: 这两种催化剂都能完全催化氧化 TOC 质量浓度为 40 mg · L<sup>-1</sup> 的邻苯二甲酸氢钾和蔗糖有机物溶液; 对 TOC 质量浓度高达 1 000 mg · L<sup>-1</sup> 的试样, Pt 催化剂效果稍稍优于 Pd 催化剂.

**关键词:** 总有机碳; 分析仪; 高温反应; 催化剂; Pt; Pd

**中图分类号:** X 853

**文献标志码:** A

总有机碳(TOC)是评价水体有机物污染程度的综合性指标<sup>[1-2]</sup>, 唐静玥等<sup>[3]</sup>将气体-气溶胶收集仪与总有机碳分析仪联用, 开发了一套在线测量细粒子中水溶性有机碳的方法和设备, 并在珠江三角洲地区进行外场观测. de Troyer 等<sup>[4]</sup>将 TOC 分析仪和同位素比质谱计联用, 测定了土壤中碳的同位素. 这些研究显示了 TOC 分析仪在新领域的应用价值. Peterson 等<sup>[5]</sup>通过选用高灵敏度探测器等技术手段, 提高了 TOC 分析仪的性能. TOC 分析仪系统改善也依赖于各种有机物氧化效率的提高. 目前, 通过色谱/质谱联用仪等分析发现, 饮用水中可检出的有机污染物达 2 221 种<sup>[6]</sup>. 1817 年, Humphry<sup>[7]</sup>发现了煤气和氧气在铂丝上的无焰燃烧反应. 1949 年, 美国催化燃烧公司(现环球油品公司)研制出采用 Pt 和 Pd 作催化剂的废气净化系统<sup>[8-9]</sup>. 20 世纪 60 年代后, 科技人员进行了汽车尾气净化技术<sup>[10]</sup>和有机废气催化焚烧技术<sup>[8-9]</sup>的研究, 并发展成较为成熟的理论模型. 本文对 TOC 分析仪高温反应单元进行了热分析, 验证了 Pt 和 Pd 作为 TOC 分析仪催化剂的可行性.

## 1 高温反应单元基本结构

总有机碳分析仪高温反应单元, 如图 1 所示. 基于燃烧氧化-非分散红外吸收原理的 TOC 分析仪包括进样系统、高温反应单元、二氧化碳红外检测模块和数据处理系统. 高温反应单元主要是将内置催化剂的石英管装配在高温管式炉中. 催化剂上部安置少量石英棉, 以防止盐分等不可燃烧的杂物吸附到催化剂, 降低催化剂效率. 石英棉不能沾染有机物, 否则会导致 CO<sub>2</sub> 析出, 导致仪器基线偏移. 石英棉是高热惰性填料, 能对水样进行预热汽化. 石英管内径为 17 mm, 总高度为 320 mm. 管式炉为立式、中空, 中间安装石英管, 内侧绕上炉丝. 用其对石英管及其内部的催化剂和石英棉进行加热, 炉温监测点对应于催化剂和石英棉所在位置. 管式炉保的温材料为纤维材料, 外径为 130 mm, 具有足够的保温性能.

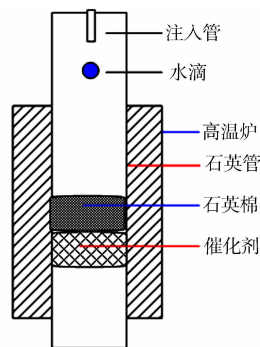


图 1 高温反应单元  
Fig. 1 Temperature catalytic oxidation reactor

**收稿日期:** 2013-10-08

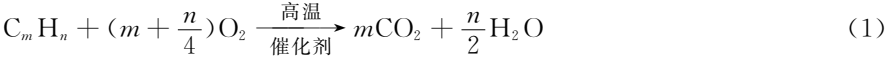
**通信作者:** 任洪亮(1980-), 男, 副教授, 主要从事光电检测及光学微操控仪器研发的研究. E-mail: renhongliang@hqu.edu.cn.

**基金项目:** 福建省泉州市科技计划资助项目(2012Z95)

TOC 分析仪测量过程:将经酸化曝气吹除无机碳后的测试水样注入到高温石英管中,使有机物在催化剂的作用下转化为 CO<sub>2</sub>;红外检测模块测定载气中 CO<sub>2</sub> 质量浓度,并将 CO<sub>2</sub> 质量浓度信号输入到数据处理系统,进行数据处理、显示、存储和通信.

2 燃烧催化剂分析

样品中的有机物被燃烧氧化成二氧化碳的反应机理表示为



燃烧催化剂在工业废气净化和汽车尾气净化等方面已经取得了极大的成果,其中,以 Pt 和 Pd 为代表的贵金属催化剂被称之为完全氧化催化剂<sup>[11-12]</sup>,而不同的贵金属催化剂的活性具有较大差异<sup>[10-11]</sup>.含苯、甲苯和二甲苯等有机物的工业废气催化燃烧实验发现: Pd, Pt 对各种常见燃料的燃烧均具有很好的完全氧化活性; Pd 较适用于 CO、天然气、CH<sub>4</sub> 和烯烃类燃料; Pt 则适用于长链烷烃(*n*<sub>C</sub>>3)燃料;而对芳香族有机物的氧化,两者相当<sup>[11-13]</sup>.目前,汽车尾气净化用三效催化剂 Rh, Pd 和 Pt 等为催化剂,其中, Rh 是用于催化 NO 还原, Pd 和 Pt 用于促进 CO 和未燃烧的烃类有机物完全氧化,净化后尾气排放能达到国四标准<sup>[14]</sup>.因此,本研发工作中初步选用 Pd 和 Pt 作为高温燃烧催化剂.

以纯粹的颗粒状或者蜂窝状贵金属作为催化剂,造价昂贵.目前一般将贵金属催化剂涂覆到高比表面载体上,以获得较大的活性表面,同时减少高温烧结.贵金属燃烧催化剂常用的载体材料有 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和堇青石(2MgO · 2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 5SiO<sub>2</sub>)等<sup>[15-16]</sup>.Pt 的氧化物与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的表面相互作用较小,易形成大颗粒金属结晶,因此,本 TOC 分析仪采用蜂窝状圆柱堇青石陶瓷作为载体.该陶瓷贯穿着许多直通道,相比颗粒式载体,蜂窝状载体气路压降更低,导热性能更好,且具有热膨胀系数小、耐热性好、机械强度大、耐冲击等优点<sup>[15-16]</sup>.设计两种催化剂,载体皆为蜂窝陶瓷,分别负载质量分数为 0.5% 的 Pd 和 0.07% 的 Pt.

3 高温反应单元热分析

贵金属催化剂 Pt 和 Pd 对有机物的起燃温度和完全燃烧温度有较大差异,但催化转换曲线一般都显示对苯、甲苯等有机物的起燃温度只有 200 ℃ 左右,达到 90% 的转化率也只需 300 ℃ 左右<sup>[17-18]</sup>.贵金属催化剂 Pd 的使用温度不能超过 800 ℃<sup>[19]</sup>.为保留一定的安全余量,本 TOC 分析仪高温反应单元温度设定为 680 ℃,降低了贵金属的挥发性,保护高温炉内的石英管和贵金属催化剂,延长了石英管和贵金属的使用寿命,从而保证有机物的催化转换效果.相比有些厂家所用的 900 ℃ 或者更高温度,其能耗有所降低.

TOC 分析仪高温反应单元的管式电炉选用镍铬丝作为炉丝.镍铬丝能耐 1 100 ℃ 的高温,远高于本 TOC 分析仪设定的 680 ℃ 工作温度,具有足够的安全余量,可以防止炉丝熔断,保证高温炉寿命和使用安全性,并有助于保证控温准确性.热敏电阻一般温在 100 ℃ 以下使用,即使是 Pt 电阻温度计,一般也只适用于 200 ℃ 以下.因此,本 TOC 分析仪选择适用于 0~1 300 ℃ 的镍铬-镍硅(K 型)热电偶测温炉温.

TOC 分析仪测试的水样常常选取体积为 30 μL,半径为 1.93 mm,表面积为 46.7 mm<sup>2</sup>.由于表面张力的作用,水滴为球体.水样注入管和石英棉相距 180 mm,水滴滴落时间 *t* 为 0.19 s.石英管温度为 680 ℃ (*T*<sub>1</sub>=953.15 K),假设水样从注入管滴落时温度为室温(*T*<sub>2</sub>=300 K),由于 *T*<sub>1</sub>>*T*<sub>2</sub>,由斯蒂芬-玻耳兹曼定理和兰贝特定律可导出石英管和水滴间辐射传热功率为

$$W_{1,2} = \epsilon c_0 ((\frac{T_1}{100})^4 - (\frac{T_2}{100})^4) \varphi_{1,2} S_1 = \epsilon c_0 ((\frac{T_1}{100})^4 - (\frac{T_2}{100})^4) \varphi_{2,1} S_2. \tag{2}$$

式(2)中:黑体的辐射系数 *c*<sub>0</sub>=5.67 W · (m<sup>2</sup> · K<sup>4</sup>)<sup>-1</sup>;  $\epsilon$  为黑度,即石英管和水滴实际辐射能力与同温度下黑体的辐射能力之比,  $\epsilon = \frac{2}{\varphi_{1,2} (\frac{1}{\epsilon_1} - 1) + 1 + \varphi_{2,1} (\frac{1}{\epsilon_2} - 1)}$ ;石英管的  $\epsilon_1 \approx 0.94$ ,水的  $\epsilon_2 \approx 0.96$ ,  $\varphi_{1,2}$  为石英管对水滴的角系数,  $\varphi_{2,1}$  为水滴对石英管的角系数; *S*<sub>1</sub> 为石英管面积; *S*<sub>2</sub> 为水滴面积.由于石英管

包围水滴,  $\varphi_{2,1}=1, \varphi_{1,2}S_1=\varphi_{2,1}S_2=S_2$ . 由于  $S_2/S_1\approx 0, \epsilon\approx\epsilon_2$ .  $W_{1,2}$  近似为  $W_{1,2}\approx\epsilon_1c_0((\frac{T_1}{100})^4-(\frac{T_2}{100})^4)S_2$ . 由于  $\epsilon_2\leq 1, W_{1,2}$  最大值为  $W_{1,2,max}=c_0((\frac{T_1}{100})^4-(\frac{T_2}{100})^4)S_2$ , 从而水滴下落过程中最大吸热量为  $Q_{12,max}=W_{12,max}t\leq c_0((\frac{T_1}{100})^4-(\frac{T_2}{100})^4)S_2t=0.4\text{ J}$ .  $30\text{ }\mu\text{L}$  室温下的水汽化所需要的热量  $Q_2$  为  $9.2\text{ J}$ , 远大于水滴下落过程中吸收的辐射热  $0.4\text{ J}$ , 水滴在滴落过程中不会汽化. 当催化剂上部安置  $2\text{ g}$  石英棉, 假设水滴升温所需要的热量全部来自于吸收石英棉, 水样和石英棉温度平衡后, 石英棉温度下降不到  $12\text{ }^\circ\text{C}$ , 可以认为催化剂温度基本保持恒定, 能够保证催化性能的稳定性.

4 有机物催化燃烧转化率

标准 HJ 501—2009《水质 总有机碳的测定 燃烧氧化-非分散红外吸收法》规定邻苯二甲酸氢钾 (KHP) 作为有机碳标准测试液, 本实验利用邻苯二甲酸氢钾和蔗糖, 分别制备了 TOC 质量浓度为  $40, 1\text{ }000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的测试溶液, 测试本 TOC 分析仪的有机物转化率及系统实用性. 红外检测模块检测到的  $\text{CO}_2$  质量浓度曲线经平滑降噪后, 取曲线峰高作为二氧化碳质量浓度测量值, 曲线底部平坦部分作为基线.

根据本 TOC 分析仪石英管体积, 可以估算当 TOC 质量浓度分别为  $40, 1\text{ }000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时,  $\text{CO}_2$  质量浓度理论峰值分别为  $138, 2\text{ }762\text{ Gg}\cdot\text{L}^{-1}$ . KHP 和蔗糖溶液测试结果, 如表 1 所示. 表 1 中: TOC 转化率  $\eta=\frac{\text{峰值}-\text{基线}}{\text{理论峰值}}\times 100\%$ .

由表 1 可以知道: 没有使用催化剂时, 有机物不能被全部氧化; 使用催化剂后, TOC 质量浓度为  $40\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的水样中有机物基本全部被氧化转化为  $\text{CO}_2$ ; 而通过 TOC 质量浓度为  $1\text{ }000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的水样测试显示, Pt 催化剂效果稍稍优于 Pd 催化剂, 并且 KHP 比蔗糖更容易氧化. Pt 催化剂的质量分数虽然低于 Pd 催化剂的质量分数, 但实验显示, Pt 对于 KHP 和蔗糖的催化转效率更高. 可能由于 KHP 和蔗糖中碳的质量分数相对较高.

TOC 质量浓度为  $1\text{ }000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的水样在日常生产和生活中并不多见, 可据此测试本 TOC 分析仪对高质量浓度有机物的氧化转化率. 结果显示: 本分析仪能够氧化含高质量浓度有机物的水样, 系统具有较强的实用性. 有机物转化率大于  $100\%$ , 主要由于基线扣除的不足, 或者系统电子学噪声的影响.

表 1 KHP 和蔗糖溶液测试结果  
Tab. 1 KHP and sugar solutions test using TOC analyzer

测试样品	$\eta(\text{KHP 标准液})/\%$		$\eta(\text{蔗糖})/\%$
	$\rho(\text{TOC})=40\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$\rho(\text{TOC})=1\text{ }000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$\rho(\text{TOC})=1\text{ }000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$
无催化剂	66	25	9
Pd 催化剂	99	98	92
Pt 催化剂	100	101	98

5 结束语

根据燃烧氧化-非分散红外吸收法, 研制了 TOC 分析仪的高温反应单元, 实现催化性能的稳定. 系统工作温度设定为  $680\text{ }^\circ\text{C}$ , 降低了能耗, 延长了石英管和贵金属催化剂的使用寿命. 实验结果显示: 这两种催化剂都能较好地催化氧化 TOC 质量浓度为  $40\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的 KHP 和蔗糖溶液. 对 TOC 质量浓度为  $1\text{ }000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的 KHP 和蔗糖溶液, Pt 催化剂效果稍稍优于 Pd 催化剂效果, 表明具有完全催化氧化效果的 Pt 催化剂也适用于高 TOC 质量浓度的水样, 下一步拟实验测试石英管最佳体积.

参考文献:

[1] 马康, 谷雪蓓, 黎朋. 总有机碳 (TOC) 分析技术及仪器的计量标准现状[J]. 中国计量, 2011(5): 94-96.  
[2] 王德明. 水体 TOC 与  $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 、 $\text{BOD}_5$ 、 $\text{COD}_{\text{Mn}}$  相关性研究[J]. 化学分析计量, 2010, 19(3): 61-64.

[3] 唐静玥,曾立民,董华斌.一种在线测量颗粒物中 WSOC 的新方法及其应用[J].环境科学学报,2010,30(5):908-914.

[4] de TROYER I,BOUILLON S,BARKER S,et al. Stable isotope analysis of dissolved organic carbon in soil solutions using a catalytic combustion total organic carbon analyzer-isotope ratio mass spectrometer with a cryofocusing interface[J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry,2010,24(3):365-374.

[5] PETERSON M L,LANG S Q,AUFDENKAMPE A K,et al. Dissolved organic carbon measurement using a modified high-temperature combustion analyzer[J]. Marine Chemistry,2003,81(1):89-104.

[6] 刘洋,李阳. 饮用水源地水有机物污染现状及检测技术分析[J]. 黑龙江科技信息,2010(32):3.

[7] HUMPHRY D. Some researches on flame[J]. Philosophical Transactions of the Royal Society of London,1817(107):45-76.

[8] SUTER H R. Catalytic fume incineration;U S Patent 2658742[P]. 1953-11-10.

[9] 徐锦航. 铂族金属燃烧催化剂应用于废气治理[J]. 环境保护科学,1978(2):38-48.

[10] GANDHI H S,GRAHAM G W,MCCABE R W. Automotive exhaust catalysis[J]. Journal of Catalysis,2003,216(1):433-442.

[11] 袁强. 氧化铝为载体的负载型钨催化剂对甲烷催化燃烧反应性能的研究[D]. 厦门:厦门大学,2001:19-20.

[12] SPIVEY J J. Complete catalytic oxidation of volatile organics[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research,1987,26(11):2165-2180.

[13] 李鹏,童志权. 三苯系 VOCs 催化燃烧催化剂的研究进展[J]. 工业催化,2006,14(8):1-6.

[14] 陈耀强,王健礼,史忠华,等. 机动车尾气净化催化剂的研究进展[J]. 中国科学基金,2008,22(1):8-12.

[15] 金凌云,何迈,鲁继青,等.  $Y_2O_3$  涂层负载 Pd 整体式催化剂的制备和催化性能[J]. 催化学报,2007,28(7):635-640.

[16] 官芳,卢哈锋,张燕,等. 蜂窝陶瓷型  $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$  催化剂 VOCs 催化燃烧反应活性[J]. 浙江工业大学学报,2009,37(1):22-26.

[17] 曹国起,胡克季,薛志元,等. 易挥发有机化合物在 Pt/ $Al_2O_3$ -Si 纤维催化剂上的低温氧化[J]. 环境化学,1997,16(3):197-203.

[18] 易灵. 有机废气治理技术的研究进展[J]. 四川环境,2011,30(5):103-107.

[19] KIRCHNEROVA J. Materials for catalytic gas combustion[J]. Korean Journal of Chemical Engineering,1999,16(4):427-433.

# Temperature Catalytic Oxidation Reactor of Total Organic Carbon Analyzer

REN Hong-liang

(College of Information Science and Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China)

**Abstract:** Temperature catalytic oxidation reactor of total organic carbon (TOC) analyzer using temperature catalytic oxidation technique and non-dispersive infrared absorption method is developed. Quartz tube, quartz wool and noble catalysts are heated by nickel wire, which is embedded in a high temperature tube furnace ( $D=130\text{ mm}$ ). The operation temperature is set to  $680\text{ }^{\circ}\text{C}$  in order to ensure the catalytic efficiencies and the temperatures are monitored by K type thermocouple. 0.5% (mass fraction) Pd and 0.07% (mass fraction) Pt loaded on honeycomb ceramics are selected as noble catalysts. The experiments show that KHP and sucrose can be fully oxidized by either Pd or Pt catalyst when TOC concentration is  $40\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Pt catalyst is more effective than Pd catalyst when TOC concentration is  $1\text{ }000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

**Keywords:** total organic carbon; analyzer; high-temperature reactor; catalyst; Pt; Pd

(责任编辑: 陈志贤      英文审校: 刘源岗)