

# 附载二氧化钛光催化降解水中对氯苯胺(PCA)

冷文华, 张莉, 成少安, 张鉴清, 曹楚南(浙江大学化学系, 杭州 310027, E-mail: cncao@sun.zju.edu.cn)

**摘要:** 以紫外灯为光源, 附载在镍网上的  $TiO_2$  为催化剂, 研究水中 PCA 光催化降解动力学行为和机理. 结果表明, PCA 的降解符合准一级动力学方程; 初始 pH 4~11 对其反应速率影响较小; 增大氧气浓度能加快 PCA 的降解和脱氯速率; 外加电位能大幅度提高 PCA 的降解速率. 通过 GC-MS 技术确定其降解中间产物主要有苯胺、硝基苯、对氯硝基苯、偶氮苯、4,4'-二氯偶氮苯等, 它们最终矿化为  $NH_4^+$ 、 $Cl^-$ 、 $NO_3^-$  和  $CO_2$ . 光催化能有效地降解 PCA 但其矿化比降解需要更长的时间.

**关键词:** 光催化;  $TiO_2$ ; 对氯苯胺; 降解; 动力学; 矿化

中图分类号: X13 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2000)06-05-0046

## Photocatalytic Degradation of p-Chloroaniline in Water on Immobilized $TiO_2$

Leng Wenhua, Zhang Li, Cheng Shaoan, Zhang Jianqing, Cao Chunan (Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China E-mail: cncao@sun.zju.edu.cn)

**Abstract:** The photocatalytic degradation kinetics and mechanisms of p-chloroaniline (PCA) were investigated with UV as light source and titanium dioxide immobilized on nickel as catalysts. The results showed that the kinetic of photocatalytic degradation of PCA fitted quasi-first-order equation. The effect of pH in the range of 4~11 on the photocatalytic degradation of PCA was small and the increase of oxygen concentration can accelerate the degradation of PCA and the formation of chloride ions. The degradation rate can be improved largely by imposing external bias potential. The main immediate products of PCA were identified through GC-MS as aniline, nitrobenzene, 4-chloronitroaniline, azobenzene, 4,4'-dichloroazobenzene etc, which were mineralized to  $NH_4^+$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$  and  $CO_2$ . PCA can be degraded but its mineralization needs much longer time than disappearance.

**Keywords:** photocatalysis; titanium dioxide; p-chloroaniline; degradation; kinetics; mineralization

以粉末态半导体特别是以  $TiO_2$  为催化剂光氧化水中的有机污染物早期研究较多<sup>[1-6]</sup>, 后来提出了使催化剂固定的方法, 选用的载体有玻璃<sup>[7-9]</sup>、海砂<sup>[10,11]</sup>、硅胶<sup>[11]</sup>、陶瓷<sup>[12]</sup>、不锈钢<sup>[13]</sup>等等. Vindogal<sup>[7]</sup>等首次报道了外加电场能促进光生载流子的分离, 从而提高了对氯苯胺的降解速率. 对甲酸的降解亦有类似的结果<sup>[8]</sup>. 泡沫镍由于孔隙大, 导电性好而广泛作为电池电极材料的导电基底. 本实验在已有的工作基础上<sup>[14]</sup>将  $TiO_2$  固定在多孔的发泡镍做光催化剂, 一方面由于基底多孔便于三维扩散传质, 另一方面泡沫镍导电性好便于外加电场实现光电协同降解有机物.

环境中的对氯苯胺主要来源于农药、染料、

塑料等工业且它是一种优先控制的环境污染物, 采用过氧化氢<sup>[15]</sup>和电化学氧化<sup>[16,17]</sup>均有报道. 本研究首次采用光催化和光电结合研究了 PCA 的降解行为.

### 1 研究方法

#### 1.1 试剂和仪器设备

$TiO_2$  (锐钛型), 化学纯(上海化学试剂站分装厂); PCA, 化学纯(上海群力化工厂); 聚乙烯醇 124(PVA, 日本进口分装, 上海化学试剂站分装厂); 硝酸钾, 优级纯(上海化工高等专科学校)

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(29877024)

作者简介: 冷文华(1969~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为环境电化学.

收稿日期: 1999-12-15

学校实验工厂)。其它药剂均为分析纯。实验用去离子重蒸水。

4×6W 紫外灯管为光源( $E_{\max} = 365\text{nm}$ ); 752 型紫外光栅分光光度计; pCL-1 型氯离子选择性电极(上海雷磁仪器厂) 301.7 型双液接参比电极(江苏电分析厂)。夹层圆柱型光反应器, 内置外径为 6.5cm 的 GG-17 玻璃管做紫外光源隔套, 反应液厚度为 0.5cm, 反应器最大可装 250ml 液体。

### 1.2 负载态 $\text{TiO}_2$ 的制备

将  $\text{TiO}_2$  粉末与 3% (W/V) PVA 按 3: 2 (V/V) 混合成糊状负载到洁净的 15cm×16cm 镍网单面上(光电时为双面)并于 60℃ 烘干, 辊压成 0.7mm  $\text{Ni/TiO}_2$ (下同)薄片即成。以不含  $\text{TiO}_2$  镍网做参比。它们之间差值即为负载的  $\text{TiO}_2$  量。

### 1.3 实验过程与分析方法

将  $\text{Ni/TiO}_2$  束缚在 GG-17 玻璃管外壁(有  $\text{TiO}_2$  的一面面对光源), 用前用大量水冲洗, 烘干后置于光反应器中。实验以间歇批量方式进行, 反应液体积为 180ml; 充气搅拌吸附至少 1h 后开启光源记时, 定点定时取样分析;  $\text{Ni/TiO}_2$  用后用饱和碳酸钠和水清洗后重用; NaOH 和  $\text{HClO}_4$  调节 pH; 除非注明外, 反应初始 pH 7.0±0.1, 反应温度为 25±1℃, 鼓空气, 气体流量均为 16L·h<sup>-1</sup>。

PCA 用比色法<sup>[18]</sup>分析, 发色时间为 2h; 氯离子用离子选择型电极法测定(0.001mol/L  $\text{NaClO}_4$  作支持电解质);  $\text{NO}_3^-$  和  $\text{NH}_4^+$  分别用酚二磺酸<sup>[19]</sup>和苯酚次氯酸盐<sup>[19]</sup>比色法分析。光解中间产物的鉴定步骤: 50mg/L 的 PCA, 悬浮态  $\text{TiO}_2$  为 5g/L, 鼓氧气, pH12, 光照 2h 后经离心分离和 0.45 $\mu\text{m}$  微孔膜过滤, 二氯甲烷萃取和蒸发浓缩进色-质联用仪分析。分析条件为石英毛细管色谱柱, 柱温以 6℃/min 的速度从 40℃ 升至 260℃, 氮气作载气, 质谱电子轰击源 70eV, 扫描 1 次/s。

为保证实验数据的可比性, 相同条件的实验在同一片镍网上进行。由于单位重量镍网上的  $\text{TiO}_2$  不同, 故文中不同条件下实验数据不具

备可比性。

## 2 结果与讨论

### 2.1 初始浓度的影响及降解动力学分析

在不同初始浓度下, PCA 的催化降解结果见表 1。实验发现空白镍网 PCA 的光降解可以忽略(8h 降解 7.5%), PCA 单纯的光分解亦很小(8h 降解 5%), 因为硼硅酸玻璃滤去了绝大部分远紫外光, 不能激发 PCA 的分解。而光和  $\text{TiO}_2$  存在下 PCA 降解较快, 故 PCA 的降解主要是由光催化引起的。由表 1 知以  $\ln(c_0/c)$ - $t$  作图的线形关系很好, 即在所研究的浓度范围内 PCA 的降解符合准一级反应。直线斜率即为表观一级反应速率常数, 它随浓度升高而降低可归因于反应产物在  $\text{TiO}_2$  表面上的吸附影响增大所致。

表 1 PCA 在不同初始浓度下表观速率常数  $k_{\text{app}}$  和线形相关度  $r$

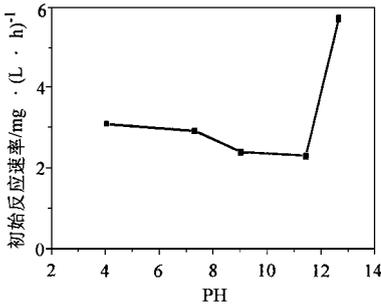
Table 1 Apparent first-order rate constant  $k_{\text{app}}$  and linear coefficient  $r$  of the photodegradation of PCAs at different initial concentrations

初始浓度( $c_0$ )/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$k_{\text{app}}\cdot 10^2/\text{h}^{-1}$	$r$
0.92	34.973	0.99051
6.46	32.049	0.99852
11.04	26.409	0.99664
21.37	17.768	0.99513
25.13	16.509	0.9969
52.69	10.843	0.99859
110.16	5.326	0.99751

### 2.2 初始 pH 的影响

溶液 pH 的改变将使  $\text{TiO}_2$  表面荷电和一些氧化还原电位发生变化, 从而影响有机物的吸附, 因此影响其反应速率。溶液初始 pH 对 PCA 初始反应速率  $r_0$  的影响见图 1。  $r_0$  随 pH 增加而增大可归因于 pH 增大而增加了  $\text{TiO}_2$  表面的  $\text{OH}^-$ , 从而增加了羟基自由基的量 ( $\text{OH}\cdot$  可以通过俘获光生空穴产生)。研究表明在  $\text{pH} \geq 11$  时, 羟基自由基为仅有的氧化剂, 而且其作用比在酸性和中性溶液大, 故在  $\text{pH} > 11$  时 PCA 的反应速率加快。然而在 pH 增大尤其是在  $\text{pH} 12$  以上时非离解的 PCA 挥发增大

亦可使测量的结果偏大。类似地,随 pH 降低,  $TiO_2$  表面的  $OH^-$  减少,羟基自由基的数量减少,反应速率下降。在不同 pH 下溶液中的组分如质子、 $OH^-$ 、非离解的 PCA 和有机离子等在  $TiO_2$  表面的竞争吸附程度不同亦影响光催化反应速率。故在 pH 4~ 9 范围内  $r_0$  改变不大应是上述各种因素影响的综合结果。



实验条件:  $c_0 = 11.04 \text{ mg/L}$ ;  $TiO_2 = 1.48 \text{ g/g(Ni)}$

图 1 溶液初始 pH 对初始反应速率的影响

Fig. 1 Effect of the initial pH on the initial rate of PCA in photocatalytic degradation

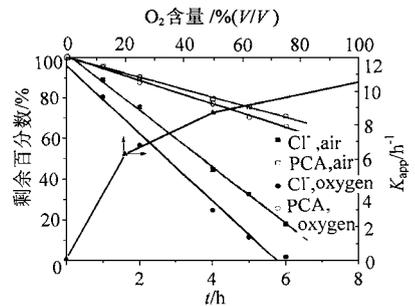
### 2.3 氧气浓度的影响

在不同氧气浓度下, PCA 光催化结果见图 2。由图 2 可见氧对光催化反应是必不可少的且随氧气浓度的增加 PCA 的反应速率增大。已经证明<sup>[1-3]</sup>  $TiO_2$  颗粒表面吸附氧的得电子反应是光催化共轭反应的半反应,没有氧的存在水中的光氧化反应不能进行。增大氧的浓度能提高反应速率是因为吸附态的氧能通过一系列的反应产生更多的羟基自由基及加快羟基化过程<sup>[2]</sup>。胡春等用悬浮态 ZnO 降解苯胺<sup>[3]</sup>和  $TiO_2$  等降解苯酚<sup>[2]</sup>均发现类似的规律。实验还发现无论充空气或氧气时,氯离子生成速率均比 PCA 的降解速率快得多且充氧气比充空气氯离子生成速率要大。German Millis 等人<sup>[4]</sup>在降解五氯酚时亦发现类似情况但未作出解释。

### 2.4 无机离子的形成

为确定 PCA 能否完全矿化,进行了 PCA 的光催化氧化试验(结果见图 3)。由图 3 可见当光照 10h 时, PCA 完全消失并分别有 51.0% 和 20.0% 的  $NH_4^+$  和  $NO_3^-$  生成,这表明在此时

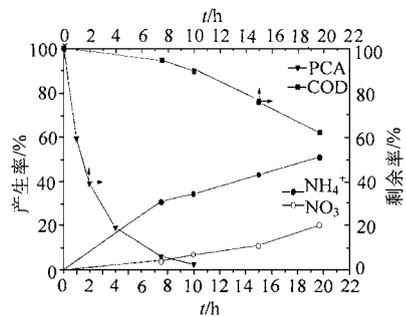
还存在其它形式的含氮化合物。反应前期  $NH_4^+$  的生成速率比较快,7.5h 开始变慢,而  $NO_3^-$  的生成随反应进行不断增加,说明  $NO_3^-$  可能是通过中间产物  $NH_3$  或  $NO_2$  而形成,类似的含氮化合物如吡啶的光催化降解亦发现该情况<sup>[5,6]</sup>。从图 3 中还可见,氧化反应的 COD 降低是一个非常慢的过程。为确认该结果,用 PCA 为  $47.40 \text{ mg/L}$ ,充氧气进行光催化实验( $Ba(OH)_2$ 吸收反应过程中释放的  $CO_2$ )。结果表明光照 19.5h 时只有理论含量 18.10% 的  $CO_2$  生成。这些说明 PCA 完全矿化比其完全降解需要更长的反应时间。这主要是由于反应中间产物的影响造成的。需要指出的是本实验由于光源较弱故需要较长的反应时间。



实验条件:  $c_0, 112.41 \text{ mg/L}$ ;  $TiO_2 = 1.98 \text{ g/g(Ni)}$

图 2 氧气的影响

Fig. 2 Effect of the oxygen concentration on the photocatalytic degradation of PCA



(实验条件:  $c_0 = 22.70 \text{ mg/L}$ ; pH 8.70;  $TiO_2 = 2.05 \text{ g/g(Ni)}$ ; 鼓氧气)

图 3 无机离子的形成

Fig. 3 Formation of inorganic ions

### 2.5 外加电压的影响

外加电压对 PCA 光催化的影响见表 2。实



### 3 结论

以镍载  $TiO_2$  为催化剂, 光催化能有效降解 PCA. 降解中间产物主要有苯胺、硝基苯、对氯硝基苯、偶氮苯等, 它们最终矿化为  $NH_4^+$ 、 $Cl^-$ 、 $NO_2^-$  和  $CO_2$ . 外加电位可大幅度提高降解速率. 附载型  $Ni/TiO_2$  物理化学性质稳定, 制备简单, 使用后用碳酸钠浸泡可消除降解产物吸附的影响(重复性实验表明催化剂活性可完全恢复, 前后误差小于 5%), 并且可通过外加电位提高光催化效率, 这为光电研究及其降解有机物提供了一种有效的方法.

#### 参考文献:

- 1 郑红, 汤鸿霄, 王怡中. 有机污染物半导体多相光催化氧化机理及动力学研究进展. 环境科学进展, 1996, 4(3): 1~18.
- 2 胡春, 王怡中, 汤鸿霄.  $TiO_2$  光催化氧化苯酚动力学研究. 环境科学, 1997, 18(14): 1~4.
- 3 胡春, 刘星娟, 李爽. ZnO 催化剂对苯胺光降解的研究. 环境科学学报, 1998, 18(5): 81~85.
- 4 German M, Hoffman M R. Photocatalytic degradation of pentachlorophenol on  $TiO_2$  particles: identification of intermediates and mechanisms of reaction. Environ. Sci. Technol., 1993, 27: 1661~1689.
- 5 Lew G K C, McEvoy S R, Matthews R W. Formation of nitrate and ammonium ions in titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of organic compounds containing nitrogen atoms. Environ. Sci. Technol., 1991, 25: 460~467.
- 6 Pramauero E, Vincenti M, Augugliaro V, Palmisano L. Photocatalytic degradation on monuron in aqueous  $TiO_2$  dispersions. Environ. Sci. Technol., 1993, 27: 1790~1795.
- 7 Vinodgopal K, Hotchandani S, Kamat P V. Electrochemically assisted photocatalysis.  $TiO_2$  Particulate film electrodes for photocatalytic degradation of 4-chlorophenol. J. Phys. Chem., 1993, 97: 9040~9044.
- 8 Dong Hyun Kim, Anderson A. Photoelectrocatalytic degradation of formic acid using a porous  $TiO_2$  thin-film electrode. Environ. Sci. Technol., 1994, 28: 479~483.
- 9 Sergej P, Krichevskaya M, Kharchenko A. Photocatalytic oxidation of aromatic amines in abandoned military bases. Wat. Sci. Technol., 1997, 35(4): 265~272.
- 10 Matthews R W. Photooxidation degradation of coloured organics in water using supported catalysts  $TiO_2$  on sand. Wat. Res., 1991, 25(10): 1169~1176.
- 11 Matthews R W, McEvoy S R. Destruction of phenol in water with sun, sand, and photocatalysis. Solar Energy, 1992, 49(6): 507~513.
- 12 Tunesi S, Anderson M A. Influence of chemisorption on the photodecomposition of salicylic acid and related compounds using suspended membranes. J. Phys. Chem., 1991, 95: 3399~3405.
- 13 Fernandez, Lassaletta G, Jimenez V M. Preparation and characterization of  $TiO_2$  photocatalysis supported on various rigid supports (glass, quartz and stainless steel)-comparative studies of photocatalytic activity in water purification. Appl. Catal. B: Environmental, 1995, 7: 49~63.
- 14 Liu Hong, Cheng Shao'an, Zhang Jianqing et al. Titanium dioxide as photocatalyst on porous nickel: adsorption and the photocatalytic degradation of sulfosalicylic. Chemosphere, 1999, 38(2): 283~292.
- 15 Enrique B, Bastida R M, Llosa E et al. Electrochemical destruction of aniline and 4-chloroaniline for wastewater treatment using a carbon-PTFE- $O_2$ -fed cathode. J. Electrochem. Soc., 1995, 142: 1733~1741.
- 16 Wawzonek S, McIntyre T W. Electrolytic oxidation of aromatic amines. J. Electrochem. Soc., 1967, 114: 1025~1029.
- 17 Bacon J, Adams R N. Anodic oxidations of aromatic amines. III. Substituted anilines in aqueous media. J. Am. Chem. Soc., 1968, 90: 6596~6599.
- 18 Daniel J W. The determination of aromatic amino-compounds. Analyst, 1961, 86: 640~643.
- 19 环境污染分析方法科研协作组. 环境污染分析方法, 第一卷, 无机物分析(第二版). 北京: 科学出版社, 1987