

基于柱状发光体悬浆式光催化反应器绝对量子产率的计算方法

沈迅伟^{1,2}, 袁春伟¹

(1. 东南大学教育部分子与生物分子电子学重点实验室, 南京 210096; 2. 南京工业大学过程装备及控制工程系, 南京 210009)

摘要:与均相体系不同, 多相光催化体系不能忽略催化剂颗粒对光子的散射, 但严格求解光辐射传递方程在数学上是很困难的. 通常采用的输入光强计算表观量子产率的方法往往低估了真实的光量子产率. 本文针对带有柱状发光体圆筒形悬浆体系反应器, 在做出一些合理的简化后, 提出了一种以二氧化钛为催化剂在近紫外光辐照下多相光催化绝对量子产率的计算方法. 以苯酚为模型化合物, 应用在典型反应器中光催化降解的实验结果, 求得局域体积光子吸收速率 (LVRPA) 在反应器内的分布, 计算了绝对光量子产率. 表观量子产率与绝对量子产率相差 7.08%, 约有 1.1% 输入光辐射从反应器筒壁上被淬灭. 本方法可用于评价不同催化剂或同一催化剂不同模型化合物的光催化效率, 也为光催化反应器的设计提供了依据.

关键词: 二氧化钛; 光催化; 量子产率; 光辐射; 苯酚

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2005)01-0204-05

Calculation Method of Absolute Quantum Yields in Photocatalytic Slurry Reactor Based on Cylindrical Light

SHEN Xun wei^{1,2}, YUAN Chun wei¹

(1. Key Laboratory of Molecular and Biomolecular Electronics, Ministry of Education, Southeast University, Nanjing 210096, China; 2. Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: Heterogeneous photocatalysis in slurry reactors have the particular characteristic that the catalyst particles not only absorb but also scatter photons so the radiation scattering can not be neglected. However, it is very difficult in mathematics to obtain the rigorous solution of the radiative transfer equation. Consequently present methods, in which the apparent quantum yields can be calculated by employing the incident radiation intensity, always underestimate quantum yields calculations. In this paper, a method is developed to produce absolute values of photocatalytic quantum yields in slurry reactor based on cylindrical UV light source. In a typical laboratory reactor (diameter equal to 5.6 cm and length equal to 10 cm) the values for the photocatalytic degradation of phenol are reported under precisely defined conditions. The true value of the local volumetric rate of photon absorption (LVRPA) can be obtained. It was shown that apparent quantum yields differ from true quantum yields 7.08% and that for the same geometric arrangement, vanishing fraction accounts for 1.1% of the incident radiation. The method can be used to compare reactivity of different catalysts or, for a given catalyst, reactivity with different model compounds and as a principle to design a reactor.

Key words: titanium dioxide; photocatalysis; quantum yields; radiation; phenol

光催化反应是具有一定能量的激发光辐照到二氧化钛半导体表面, 产生电子/空穴对并随后参与一系列氧化还原反应的过程. 光催化过程最重要的应用领域之一在于水和空气的净化^[1,2]. 在光催化降解有机物过程中, 除了传质限制以外, 初始降解速率是局域体积光子吸收速率 (LVRPA) 的函数, 因此, 必须清楚地知道 LVRPA 的表达式. 在许多情况下, 纳米级半导体固体催化剂颗粒悬浮分散在液相体系中, 属于非均相体系, 由于光辐射的吸收和散射共存, 计算光辐射在空间的分布就显得非常困难^[3~5].

仅仅测量进入反应器入射光强度, 即使对于均相体系来说也是很粗略的. 因为它既不能提供反应

体系中光子吸收的精确数量, 也不能提供光辐射吸收能量的空间分布信息^[6]. 光催化反应速率与局域体积光子吸收速率密切相关, 就其本质而言是不均匀的, 是时间与空间位置的函数. 在充分混合均匀的条件下, 通常采用模型污染物初始反应速率的体积均值来衡量光催化降解效率, 而反应速率的体积均值可以采用光子吸收速率的体积均值计算. 当然, 在非均相的光催化体系中, 需考虑光子的散射.

收稿日期: 2004-04-16; 修订日期: 2004-06-17

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (863 计划) 重点专项资助项目 (2002 AA302304)

作者简介: 沈迅伟 (1963 ~), 男, 博士生.

1 数学模型

1.1 量子产率定义和求解

光催化体系的一个典型性质就是量子产率 (ϕ), 定义为^[7]:

$$\phi = \frac{[\text{反应器内模型污染物反应速率体积均值}]}{[\text{反应器内光子吸收速率体积均值}]} = P_V / e_V^q \quad (1)$$

由于进入反应器的入射光强度能精确计量, 有时往往采用表观量子产率 ϕ^{app}

$$\phi^{app} = \frac{[\text{反应器内模型污染物反应速率}]}{[\text{进入反应器内入射光强度}]} = [P_V V] / [\langle q_A \rangle A] \quad (2)$$

式中, V 为反应器容积, A 为入射光表面积, $\langle q_A \rangle$ 为单位面积入射光强度.

利用传统的动力学实验来测量非均相光催化体系的光子吸收速率[式(1)的分母项]是困难的, 它需要精确测量入射光的光子以及同时从边界逃逸、淬灭的光子并且严格求解辐射传递方程(RTE). 针对一个简单的带有柱状发光体圆筒形悬浆式反应器, 本文根据化学和辐射工程学原理做出一些合理的简化后, 提出了一种新的较为简单的数学模型, 求解辐射传递方程并计算光子体积吸收速率的空间分布, 通过在典型反应器内苯酚的光催化降解速率实验数据, 可求解绝对量子产率. 该方法为相同类型的光催化反应器设计提供了依据.

1.2 圆筒形光催化反应器

圆筒形光催化反应器几何结构如图 1 所示, 柱状发光体(半径为 R_i) 置于反应器轴线上. 根据式(1), 本文提出的方法遵循下列步骤来计算绝对量子产率, ①根据实验结果, 测量苯酚的初始降解速率作为式(1)的分子项; ②通过建立基于柱状发光体的理论模型, 求解圆筒形反应器内辐射传递方程, 求得空间分布, 进而计算光子吸收速率的体积均值, 即式(1)分母项.

圆筒形反应器内光辐射传递的基本假设:

(1) 分母项.

(1) 光辐射传递方向垂直于柱状发光体轴线, 而且是轴对称的.

(2) 光辐射强度的衰减是轴对称的, 仅是半径 r 的函数.

(3) 仅考虑了弹性散射和向外散射.

(4) 不考虑液相的吸收.

(5) 不考虑气泡对光强分布的影响.

(6) 光辐射分布是稳态的, 仅是位置的函数.

1.3 光辐射传递方程

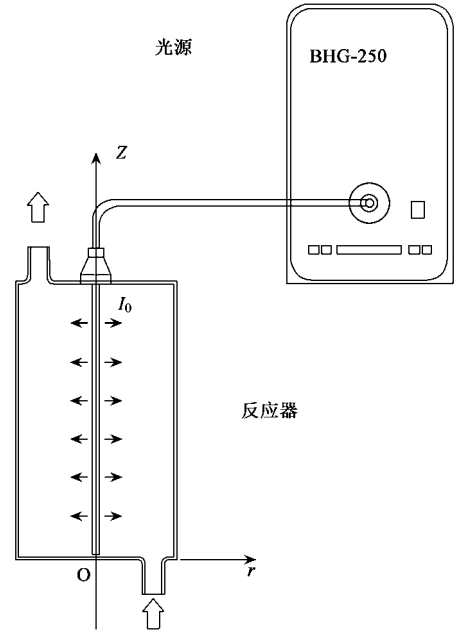


图 1 光催化反应器的几何结构

Fig. 1 Geometry of the photocatalytic reactor

光辐射在介质中传递时将产生吸收、发射和散射现象. 光子传递速率方程(沿 Ω 方向, 传递 S 距离)如下^[7]:

$$\frac{dI_{\Omega}(x, t)}{dS} = - \underbrace{K I_{\Omega}(x, t)}_{\text{ABSORPTION}} - \underbrace{\mathcal{O}_{\Omega}(x, t)}_{\text{OUT-SCATTERING}} + \underbrace{J(x, t)}_{\text{EMISSION}} + \underbrace{\frac{\sigma}{4\pi} \int_{\Omega' = 4\pi} p[\Omega' \rightarrow \Omega] I_{\Omega'}(x, t) d\Omega'}_{\text{IN-SCATTERING}} \quad (3)$$

在环境光催化反应中, 辐射温度一般低于 200 °C, 所以可以忽略上式的发射项(EMISSION); 另外, 考虑到弹性散射, 且散射后, 光辐射传递方向不变, 因此忽略向内散射项(IN-SCATTERING). 考虑到催化剂浓度 c_{cat} 的影响, 令催化剂消光系数 ϵ 与催化剂浓度 c_{cat} 的乘积为吸收系数 κ 与散射系数 σ 之和, 即 $\epsilon_{cat} = \kappa + \sigma$, 式(3)可表达为:

$$\frac{dI(r)}{dr} = - \epsilon_{cat} I(r) \quad (4)$$

边界条件: $r = R_i, I(R_i) = I_0$

式(4)积分得:

$$I(r) = I_0 \exp[-\epsilon_{cat}(r - R_i)] \quad (r \geq R_i)$$

考虑到在无催化剂颗粒即 $c_{cat} = 0$ 时,

$$I^0(r) = I_0 R_i / r$$

因此得:

$$I_r = (I_0 R_i / r) \exp[-\epsilon_{cat}(r - R_i)] \quad (5)$$

1.4 局域体积光子吸收速率(LVRPA)与吸收速率的体积均值(VRPA)

在微元 dV 中局域体积光子吸收速率为该处一定数量的催化剂颗粒对光强为 I_r 的光辐射吸收,即 LVRPA 为:

$$e^a = \frac{d\rho}{dV} = \frac{I_r \varepsilon_{\text{cat}} 2\pi r H dr}{2\pi r H dr}$$

$$= I_0 \varepsilon_{\text{cat}} \frac{R_i}{r} \exp[-\varepsilon_{\text{cat}}(r - R_i)] \quad (6)$$

反应器容积内光子吸收速率的体积均值 VRPA 为:

$$e_V^a = \frac{1}{V} \int_V e^a dV = \frac{1}{\pi(R^2 - R_i^2)H} \times$$

$$\int_{R_i}^R I_0 \varepsilon_{\text{cat}} \frac{R_i}{r} \exp[-\varepsilon_{\text{cat}}(r - R_i)] 2\pi r H dr$$

$$= \frac{2 R_i I_0}{R^2 - R_i^2} \{1 - \exp[-\varepsilon_{\text{cat}}(R - R_i)]\} \quad (7)$$

式中, R 与 H 分别为反应器半径与高度, R_i 为柱状发光体半径。

假定消光系数 ε 不随位置(催化剂分布均匀)和时间(催化剂稳定)而变化,因此,由(7)式可计算式(1)的分母项。

1.5 光催化降解反应速率

圆筒形光催化反应器内混合是充分均匀且是等温的,在吸附平衡以后,根据反应物浓度变化实验结果,模型污染物初始降解速率计算如下:

$$P_V = \frac{T}{V} \frac{dc(t)}{dt} \Big|_T$$

$$= \frac{T}{\pi H (R^2 - R_i^2)} \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta c(t)}{\Delta t} \Big|_T \quad (8)$$

式中, T 为系统容积。

2 实验

2.1 材料

TiO_2 颗粒(P-25)由德国 Degussa 提供(锐钛相/金红石相约为 80/20,表面积 $\sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$,平均粒径约为 30 nm)。 O_2 为高纯氧。整个实验过程中采用去离子双蒸水、HCl 和 NaOH(上海化学试剂公司,分析纯)用来调节溶液 pH 值。

2.2 光催化反应器和光源

光催化反应器是由耐热玻璃制成的圆筒形容器,如图 1 所示。外表用 0.08 mm 厚的铝箔包覆,以防漏光。反应器容积为 246 cm^3 , (反应器高 10 cm,内径 5.6 cm)。置于反应器轴线位置的柱状发光体采用

液芯侧面发光光纤(南京玻璃纤维研究总院),通过耦合器与光源输出光纤连接^[8~10]。光源可以通过采集器的太阳光,也可以是人工光源。本实验中光源采用内置有滤光片的 Mejro Pecision BHG-250-UV(日本),光强可调,输出光波长为 365 nm。

整个循环系统如图 2 所示,除了光催化反应器外还包括一个玻璃制成的储罐,容积约为 $1\,000 \text{ cm}^3$ 。液体通过蠕动泵在封闭管线中流动。循环系统和储罐可以实现:①充分混合以降低传质限制;②取样和温度测量;③连续向系统内输入一定压力下的氧气。

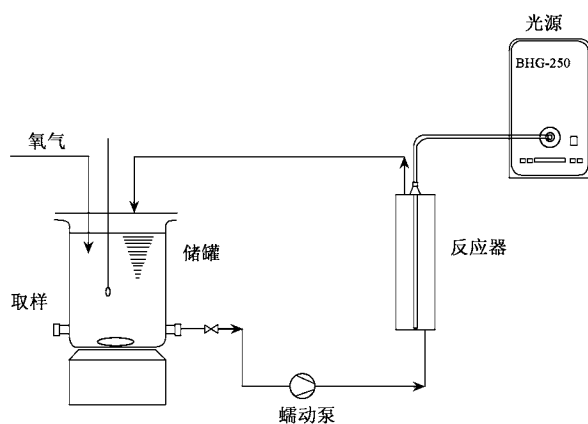


图2 实验装置流程

Fig.2 Flow process of the experimental device

2.3 实验方法

配制浓度为 $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的苯酚水溶液 $1\,000 \text{ mL}$ 置于反应系统中。开启光源前通氧,打开电磁搅拌和循环泵充分混合 30 min,使得溶液中溶氧饱和。取样测得初始浓度。称取 1 g TiO_2 (P-25)配制成水溶液,超声 30 min 后加入反应系统中。充分混合 4 h,达到吸附/脱附平衡后,取样测得反应开始浓度。显然,考虑到苯酚的吸附,反应开始浓度低于初始浓度。每次反应的操作条件包括流速、温度等均保持恒定。实验条件如表 1 所示^[11]。

在每个规定的时间间隔取样 3 mL,离心分离后用微孔滤膜($0.2 \mu\text{m}$)过滤,考虑到滤膜对溶液的吸附,丢弃最初的 5 滴滤出液,保留剩余的滤出液用作各种分析测试。

苯酚浓度随时间的变化采用 UV-VIS8500 Spectro photometer(上海天美科学仪器公司)。苯酚在 $\lambda_{\text{max}} = 270 \text{ nm}$ 处具有特征吸收峰。紫外光强度的测量采用紫外辐照计(365 nm,北京师范大学光电仪器厂)。

表 1 实验条件

项目	条件值
温度/ K	298
初始 pH	5.5
苯酚初始浓度, $c_0/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	1.0×10^{-3}
二氧化钛	De gussa P-25
催化剂浓度, $c_{\text{cat}}/\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	1.0
柱状发光体表面辐射强度, $I_0(\lambda=365\text{ nm})$ / $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$	0.025
二氧化钛水溶液($1.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)消光系数, ε / $\text{L}\cdot(\text{g}\cdot\text{cm})^{-1}$	1.76
柱状发光体半径, R_i/cm	0.25
圆筒形反应器半径, R/cm	2.8
圆筒形反应器高, H/cm	10.0
反应器容积, V/cm^3	246
系统容积, T/cm^3	1000

3 结果与讨论

苯酚浓度变化如图 3 所示.在近紫外光辐照条件下,没有 TiO_2 (曲线 c)情况时,苯酚浓度的降低非常缓慢;与此相比较, TiO_2 存在时(曲线 a),苯酚的降解遵循表观一级反应动力学,其半衰期 $t_{1/2}=208\text{ min}$.作为对比,在没有近紫外光辐照条件(曲线 b)下,除了平衡吸附外,在苯酚和 TiO_2 水溶液中没有任何降解发生.

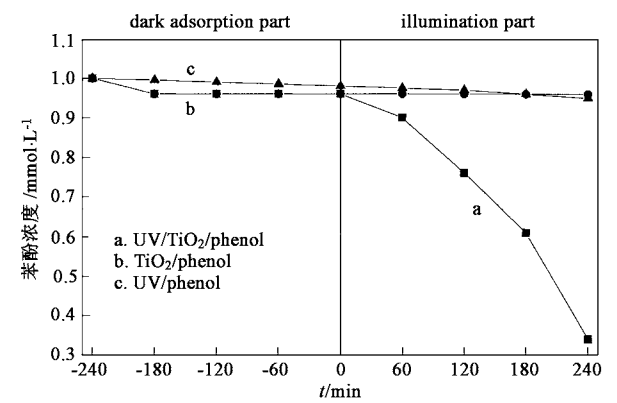


图 3 柱状发光体圆筒形悬浆式反应器中苯酚的光催化降解
Fig.3 The photodegradation of phenol in slurry reactor employing cylindrical light source (Experimental conditions: O_2 saturated; pH 5.5; $I_0=25\text{ m W}\cdot\text{cm}^{-2}(\lambda=365\text{ nm})$; phenol: $c_0=1.0\times10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; TiO_2 : $c_{\text{cat}}=1.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)

绝对量子产率和表观量子产率如表 2 所示.发光体表面辐射强度较高时,无论是绝对量子产率还是表观量子产率的值均较低;在相同的发光体表面辐射强度情况下,绝对量子产率比表观量子产率的值高约 7.08 %.文献[7]针对点状输入光,采用一维

模型,在假定相函数 $p=1$ 的前提下,求解辐射传递方程,计算出了在给定输入光强度(波长为 365 nm)时,苯酚的绝对量子产率和表观量子产率.本文的结果与文献[7]基本吻合.

表 2 绝对量子产率和表观量子产率

Table 2 The results of absolute and apparent quantum yield		
发光体表面辐射强度 / $\text{m W}\cdot\text{cm}^{-2}$	绝对量子产率 / $\text{mol}\cdot\text{Einstein}^{-1}$	表观量子产率 / $\text{mol}\cdot\text{Einstein}^{-1}$
15	0.01674	0.01555
25	0.01495	0.01389
35	0.01196	0.01111

局域体积光子吸收速率(LVRPA)沿反应器半径分布如图 4 所示.衰减非常快, $r=2.8\text{ cm}$ 时的 e^a 值仅为 $r=0.25\text{ cm}$ 时的 0.1 %.因此,反应器筒体半径较大时,应考虑布置多个柱状发光体,以使得反应器内 LVRPA 的分布趋于均匀[12].

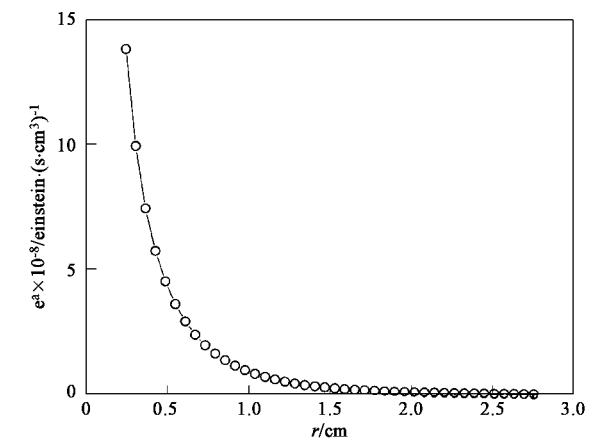


图 4 圆筒形反应器内局域单位体积光子吸收速率随半径的变化
Fig.4 Variation of LVRPA with radius in cylindrical reactor

反应器筒壁上损失的光辐射($\lambda=365\text{ nm}$)问题往往被忽视.从式(5)可以看出,在本实验用反应器几何结构和催化剂浓度条件下,约有 1.1 %的输入光辐射从筒壁上损失.

4 结论

对带有柱状发光体的圆筒形悬浆体系反应器做合理简化后,本文提出一种新的较为简单的数学模型,并求解了辐射传递方程.通过典型反应器内苯酚光催化降解速率的实验数据,计算出了反应器内光子体积吸收速率的分布曲线,求得绝对量子产率.发光体表面辐射强度较高时,无论是绝对量子产率还

是表观量子产率的值均较低;在相同的发光体表面辐射强度下,绝对量子产率比表观量子产率的值高约 7.08 %。在本实验用反应器几何结构和催化剂浓度条件下,约有 1.1 % 的输入光辐射从筒壁上损失。该方法为相同类型的光催化反应器设计提供了依据。

参考文献:

- [1] Fujishima A, Rao T N, Tryk D A. Titanium dioxide photocatalysis [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2000, 1: 1 ~ 21.
- [2] Bhatkhande D S, Pangarkar V G, Beenackers A A. Photocatalytic degradation for environmental application——a review [J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2001, 77: 102 ~ 116.
- [3] Brandi R J, Alfano O M, Cassano A E. Evaluation of radiation absorption in slurry photocatalytic reactor. 2. Experimental verification of the proposed method [J]. Environmental Science and Technology, 2000, 34(12): 2631 ~ 2639.
- [4] Serpone N, Salinalo A. Terminology, relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis. Part I: Suggested protocol [J]. Pure and Applied Chemistry, 1999, 71(2): 303 ~ 320.
- [5] Meng Y B, Xia Huang X, Wu Y X, *et al.* Kinetic study and

modeling on photocatalytic degradation of para-chlorobenzoate at different light intensities [J]. Environmental Pollution, 2002, 117: 307 ~ 313.

- [6] Xie Y B, Yuan C W. Calculation method of quantum efficiency to TiO₂ nanocrystal photocatalysis reaction [J]. Journal of Environmental Science, 2002, 14(1): 70 ~ 75.
- [7] Brandi R J, Citroni M A, Alfano O M, *et al.* Absolute quantum yields in photocatalytic slurry reactors [J]. Chemical Engineering Science, 2003, 58: 979 ~ 985.
- [8] Joo H, Jeong H, Jeon M, *et al.* The use of plastic optical fibers in photocatalysis of trichloroethylene [J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2003, 79: 93 ~ 101.
- [9] Wang W, Ku Y. The light transmission and distribution in an optical fiber coated with TiO₂ particles [J]. Chemosphere, 2003, 50: 999 ~ 1006.
- [10] Choi Y S, Kim B W. Photocatalytic disinfection of *E. coli* in a UV-TiO₂ immobilized optical-fiber reactor [J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2002, 75: 1145 ~ 1150.
- [11] Chen D, Ray A K. Photocatalytic kinetics of phenol and its derivatives over UV irradiated TiO₂ [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 1999, 23: 143 ~ 157.
- [12] Xie Y B, Shen X W, Yuan C W. A novel multi-tube photoreactor with UV light and immobilized TiO₂ thin film for water treatment [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2003, 11(1): 27 ~ 32.

第七届 3R 循环经济国际会议及工业展览会 (R' 05)

由中国科学院 (CAS)、国家环境保护总局 (SEPA) 和瑞士工程院 (SATW) 联合主办的第七届 3R 循环经济国际会议及工业展览会 (7th World Congress on Recovery, Recycling and Re-integration (with Exhibition) —— R' 05) 将于 2005 年 9 月 25 ~ 29 日在北京召开。国家环境保护总局局长解振华担任会议名誉主席,中国科学院副院长李静海院士担任会议主席。

1993 年在瑞士日内瓦召开了首届“3R 国际会议及工业展会”,又相继于 1995(瑞士)、1997(瑞士)、1999(瑞士)、2000(加拿大)、2002(瑞士)召开该系列会议。本届会议是首次在亚洲举办,会议主题是 3R 循环经济,会议专题/领域包括:资源管理与环境保护政策、化石资源/能源的综合利用、矿产及冶金工业过程、再生资源及新能源、废弃物(包括电子废弃物)回收及循环利用、绿色工业过程、工业循环经济等。

大会将邀请来自美国、日本、欧洲及国内的著名专家学者做高水平的特邀报告,论文交流和成果展示将采用主题报告、分会报告、墙报等形式进行。

欢迎投稿及参加会议,希望能通过 <http://www.ipe.ac.cn/R05/englishindex.htm> 在线投递摘要,也可投递至 r05@home.ipe.ac.cn,投稿截止日期 2005 年 4 月 30 日。

本次会议将同时举办资源-生态-环境工业技术展览会,欢迎各相关公司和企业参加展览。详情请关注会议网站。

联系地址:北京市海淀区中关村北二条 1 号中国科学院过程工程研究所会务组

邮 编:100080

联 系 人:张锁江 张香平

联系电话:010-82627080,62550850

传 真:010-82627080

E-mail: r05@home.ipe.ac.cn

网 址: <http://www.ipe.ac.cn/R05/>, <http://www.R05.org/>