

光催化氧化法处理染料中间体 H 酸水溶液*

祝万鹏 王 利 杨志华 余 刚

(清华大学环境工程系, 北京 100084)

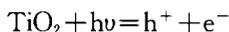
摘要 为了去除水中难氧化的有害染料中间体 H 酸, 研究以 TiO_2 、 ZnO 、 CdS 和 Fe_2O_3 为催化剂, 采用低压汞灯为光源, 对 H 酸水溶液进行光催化氧化实验. 结果表明: TiO_2 和 CdS 的催化效果最好. 采用 TiO_2 作催化剂, 光催化氧化 5 h 后, H 酸分解率可达 90%, 反应速率遵从 Langmuir-Hinshelwood 方程, $K=12.3 \text{ L/m mol}$, $k=25.2 \times 10^{-6} \text{ mol/h}$. 溶液中投加 10 mg/L 的 Fe^{3+} 或 Ag^+ , 可使反应时间缩短 2—3 h. 研究探讨了 pH、 TiO_2 投加量和 H 酸浓度对催化氧化过程的影响.

关键词 二氧化钛, 光催化氧化, H 酸.

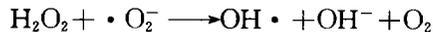
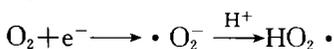
H 酸是重要的染料中间体之一, 主要用于生产直接、酸性、活性染料和偶氮染料, 也可用于制药工业. H 酸生产工艺流程长, 原料利用率低. 生产过程中排出的废液中, 往往含有大量萘的各种取代衍生物, 具有强烈的生物毒性, COD 高达 4×10^5 — $6 \times 10^5 \text{ mg/L}$, 是一种典型的高浓度难降解有机废水. 光催化氧化法对低浓度烃^[1]、卤代烃^[2]、羧酸^[3]、表面活性剂^[4]、染料^[5]、杀虫剂^[6]有良好的处理效果, 即使对臭氧难以氧化的多氯联苯^[7]也有很好的效果. 本研究主要用半导体紫外光催化氧化法处理低浓度的 H 酸水溶液, 以探讨该法应用于去除地面水中低浓度染料中间体的可行性.

1 光催化氧化的机理

当用能量大于带隙能量 E_g (TiO_2 的 E_g 为 3.2 eV) 的光照射半导体时, 就能将价带 (Valency Band) 上的电子激发到导带 (Conduction Band) 上, 形成高活性电子 (e^-), 在价带上产生带正电荷的空穴 (h^+) (以 TiO_2 为例)^[8]:



水和溶解氧分别与空穴、电子发生作用, 最终产生具有高活性的羟基自由基 $\text{OH}\cdot$:



$\text{OH}\cdot$ 是一种非选择性的氧化剂, 比臭氧有更强的氧化能力, 对各种有机物都有很高的氧化率.

2 实验方法

2.1 主要试剂和仪器

二氧化钛: 分析纯, 沈阳市试剂四厂产品, 比表面积 $55 \text{ m}^2/\text{g}$; H 酸单钠盐: 吉林化学工业公司染料厂产品.

主要仪器: 岛津 UV-250 型分光光度计 (日本岛津公司); pH-3B 数字式酸度计.

光源: 30 W 低压汞灯, 光谱主波长为 254 nm .

2.2 实验装置与方法

实验装置如图 1 所示.

将 H 酸单钠盐配成一定浓度的水溶液, 置于反应器中; 加入一定量的催化剂, 通入压缩空气作为氧源, 并保持粉末状催化剂成悬浮状态; 开启低压汞灯, 进行催化氧化反应; 每隔一定时间取样, 离心分离后, 将上清液 pH 调整为

* 国家“八五”科技攻关项目

收稿日期: 1995-09-29

5, 然后进行分析测定(为了消除溶液 pH 对吸收峰位置及高度影响而引起系统误差, 以下测定时均调整溶液 pH 为 5)。

H 酸在 348 nm 波长处有一特征吸收峰(pH = 5 时), 以 348 nm 波长紫外吸收值间接表示水中有机物含量。

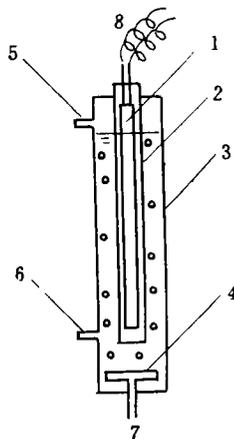


图 1 光催化氧化实验装置

- 1. 紫外灯管 2. 石英套管 3. 有机玻璃管 4. 布气头
- 5. 进样口 6. 取样口 7. 压缩空气入口 8. 电源连线

3 实验结果与分析

3.1 不同半导体催化剂催化效果的比较

本实验选用 ZnO, Fe₂O₃, TiO₂ 和 CdS 等 4 种半导体作催化剂, 在投加量为 3.0 g/L 的条件下, 比较它们对 H 酸光催化氧化分解的效果。图 2 为经不同时间光催化降解后紫外吸收值的变化。

由图 2 可以看出, CdS 的催化效果最好, 当

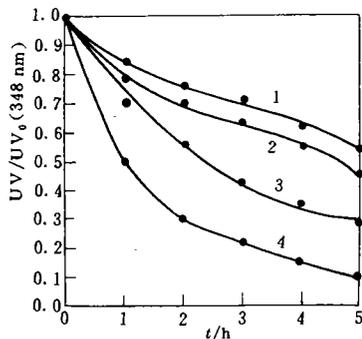


图 2 不同半导体物质的光催化氧化效果
1. ZnO 2. Fe₂O₃ 3. TiO₂ 4. CdS

反应时间为 5 h 时, 溶液中 H 酸的去除率可达 90%。TiO₂ 的催化效果次之。由于 CdS 在光照时不稳定, 易发生光腐蚀, 使出水中含有剧毒的 Cd²⁺。而 TiO₂ 化学稳定性高, 耐光腐蚀, 对人体无毒, 价廉易得, 实际水处理中宜选用 TiO₂ 作催化剂。

3.2 H 酸的光氧化与光催化氧化效果的比较

为了说明 TiO₂ 对 H 酸光氧化过程的催化效果, 在相同条件下, 分别进行了投加 TiO₂ 和不投加 TiO₂ 的实验。2 组实验中, 溶液的紫外吸收值随时间变化情况如图 3 所示。

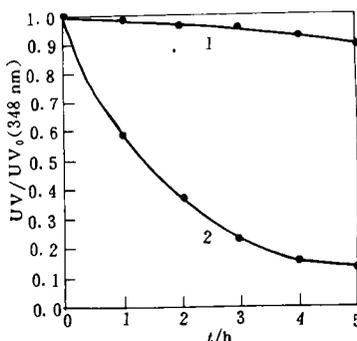


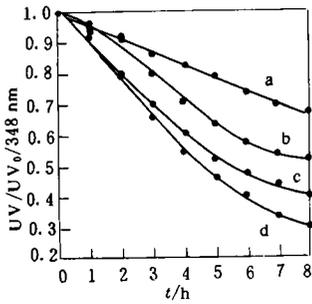
图 3 H 酸的光分解和光催化氧化效果比较
1. 不加 TiO₂ 2. 加 TiO₂

从图 3 可以发现, 单纯在紫外光的照射下, H 酸氧化分解极慢, 经 5 h 反应, 仅分解了 10%。而在有 TiO₂ 存在时, H 酸在 5 h 内分解了近 90%, 说明 TiO₂ 可显著加快 H 酸光氧化的速度。

3.3 TiO₂ 投加量对光催化氧化效果的影响

测定不同 TiO₂ 投加量条件下, 光催化氧化过程中溶液在 348 nm 处吸光值随时间变化情况, 结果如图 4 所示。

实验结果表明, 随 TiO₂ 投加量增加, H 酸的分解速度先是逐渐加快, 在投加量为 3 g/L 时, 分解速度达到最大, 此后, 随 TiO₂ 投加量的增加, 分解速度反而减小。说明 TiO₂ 投加量多, 固然可使光催化活性位置增多, 从而提高了反应速度, 但 TiO₂ 为不溶性物质, 水中量过多, 会阻挡紫外光的透射深度, 使光催化效果下降。

图 4 TiO₂ 投加量对处理效果的影响

a. 1.0 g/L b. 2.0 g/L c. 4.0 g/L d. 3.0 g/L

3.4 溶液 pH 值对催化效果的影响

研究发现, pH 值的变化对不同反应物光催化氧化过程的影响不同, 其原因是复杂的. 图 5 为一定浓度 H 酸水溶液, 以 TiO₂ 为催化剂, 在不同 pH 值条件下的初始反应速率变化情况.

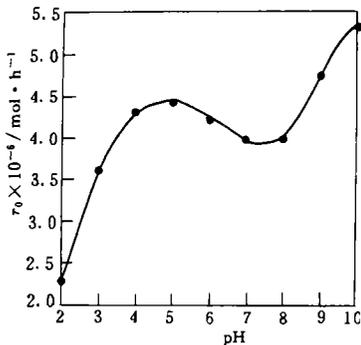


图 5 pH 值对初始反应速率的影响

图 5 表明, 初始反应速率随 pH 的升高而增大; 在 pH < 4 和 pH > 8.5 范围, 反应速率随 pH 值提高迅速增大, 而在 pH = 4—8 之间, 反应速率变化比较平缓并维持在一个较高水平上. 据此可知, 在实际用光催化氧化法处理受 H 酸污染的水时, 一般不必调节水的 pH 值.

3.5 H 酸溶液浓度的影响

H 酸分解速率(r)可用下式表示:

$$r = \frac{dc}{dt} = \frac{d(a/\epsilon b)}{dt} = \frac{1}{\epsilon b} \frac{da}{dt}$$

式中, c 为废液中 H 酸的浓度 (mol/L); a 为废液的吸光度; ϵ 为摩尔吸光系数 (L/mol · cm); b 为光程 (cm). 所以, 吸光值计算的反应速率可

转换为以反应物浓度表示的反应速率. 图 6 是由不同浓度的 H 酸溶液光催化氧化实验结果计算的初始反应速率 r_0 随 H 酸浓度变化曲线.

由图 6 可知, 随 H 酸水溶液浓度的增加, 初始反应率先是迅速上升, 然后逐渐趋向于一定值. 因此, 在实际水处理过程中, H 酸浓度低时, 反应速度较慢, 宜适当延长反应时间. 从上述结果可知, H 酸浓度以不小于 0.15 mol/L (即 50 mg/L 左右) 为好.

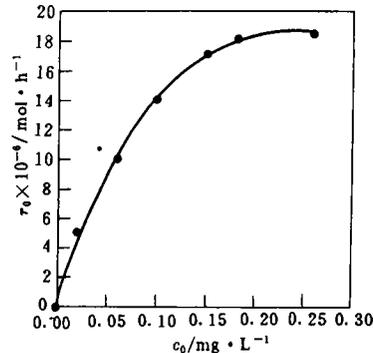


图 6 初始反应速率与溶液 pH 值的关系

研究表明, 以 TiO₂ 为催化剂的光催化氧化反应速率受基质在催化剂表面吸附速率控制, 反应速率 r 可用 Langmuir-Hinshelwood 公式描述:

$$r_0 = \frac{kKc}{1 + Kc}$$

也即:

$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{kK} \frac{1}{c} + \frac{1}{k}$$

式中, c 为反应物浓度 (mmol/L); K 为表观吸附平衡常数 (L/mmol); k 为表面反应速率常数 (mol/h). 由图 6 的结果, 以 $1/r_0$ 对 $1/c$ 进行线性回归, 可得一条线性关系相当好的直线 (相关系数 $r = 0.998$):

$$\frac{1}{r_0} = 0.00323 \frac{1}{c} + 0.03968$$

并可求得 $K = 12.3$ L/mmol, $k = 25.2 \times 10^{-6}$ mol/h.

3.6 投加电子掩蔽剂对光催化氧化过程的影响

由于光催化过程中, 半导体催化剂中产生的电子-空穴会重新复合, 影响氧化效率. 研究表明, 在特定催化剂表面担载高活性的贵金属

及金属氧化物,有利于光激电子向外部迁移^[9],防止电子-空穴的复合。

本实验在溶液(调整 pH 为 5)中投加一定量的金属离子 Ag^+ 或 Fe^{3+} , 浓度为 10 mg/L, 然后进行光催化氧化试验, 结果如图 7 所示。

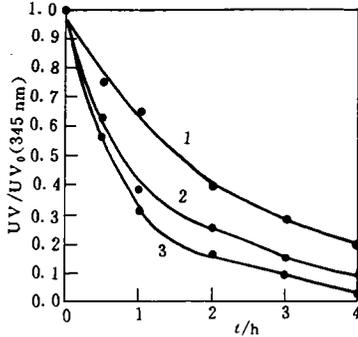


图 7 投加电子掩蔽剂对光催化氧化过程的影响

1. 只加 TiO_2 2. 加 TiO_2 和 Fe^{3+} 3. 加 TiO_2 和 Ag^+

从图 7 可见, 投加金属离子(不一定是贵金属), 能有效地提高催化氧化效率, 与图 3 对照可发现达到同样效果, 反应时间可缩短 2—3 h. 其原因有待进一步研究。

实验结果表明, Ag^+ 和 Fe^{3+} 都能提高催化效果(前者更好)。由于 Ag^+ 有毒, 价高, 而 Fe^{3+} 为常用水处理混凝剂, 无毒价廉, 故实际使用以 Fe^{3+} 为佳。

4 结论

(1) 以 TiO_2 为催化剂(投加量为 3 g/L),

空气为氧化剂的光催化氧化法能有效地分解几乎不能光降解的 H 酸, 当 H 酸初始浓度为 50 mg/L 左右时, 反应 5 h 后, H 酸分解率可达 90%;

(2) 对 H 酸溶液, 在常用半导体催化剂中, CdS 和 TiO_2 效果较好。 TiO_2 稳定、无毒、价廉, 可在实际中使用;

(3) 高 pH 值, 有利于提高光催化氧化效率。在 pH=4—8 范围内, 催化效率变化平缓, 且维持在较高水平。

(4) 催化剂投加量存在一个最佳范围(本实验条件下, TiO_2 投加量约为 3 g/L), 过高过低均不利于提高反应速率;

(5) 溶液中投加 Ag^+ 和 Fe^{3+} 可有效提高催化效率, 在投加量为 10 mg/L 条件下, 达到同样效果, 反应时间可缩短 2—3 h。

参 考 文 献

- 1 Hashimoto K J. Phys. Chem., 1984, **88**: 4083
- 2 Pelizetti E. Chemosphere, 1988, **17**(3): 499
- 3 Bidean M. et al. J. Photochem., 1987, **37**: 107
- 4 Hidaka H et al. J. Photochem., 1986, **35**: 219
- 5 Gary K C et al. Environ. Sci. Techn., 1991, **25**: 460
- 6 Herrman J M et al. The Fifth International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy (Book of Abstracts). Osaka, 1984: 155
- 7 Pelizetti E. Environ. Sci. Techn., 1990, **24**
- 8 Matthews R W. J. Catal., 1988, **111**: 264
- 9 Gerisher H et al. J. Phys. Chem., 1991, **95**: 5261

广大读者切记订阅 1997 年《环境科学》。国内邮发代号: 2-821, 双月刊, 全年订价 48 元。订购处: 全国各地邮电局。

Abstracts

Degradation of CF₂ClBr by Spark Plasma. Liu Zhengchao et al. (Environ. Sci. Institute, Fudan University, Shanghai 200433); Pan Xunxi et al. (The Second Dept. of Physics, Fudan University, Shanghai 200433); *Chin. J. Environ. Sci.*, 17(4), 1996, pp. 1-3

In this investigation a preliminary study of spark plasma for the degradation of CF₂ClBr was studied. The products were analysed mainly by gas chromatography. At the pressure of 2.67×10^3 Pa the degradation rate of CF₂ClBr is about 90%. The main products of degradation are CF₃Cl, Br₂, CF₄, CF₂Cl₂. In addition, the products were discussed on the thermodynamic view-point. The conclusion showed that the production process can always make the system more stable.

Key words: CF₂ClBr, spark plasma, degradation.

Study on Purification of Smelting-Gases Containing SO₂ in Low Concentration by Liquid-Phase Catalytic Oxidation Method. Sun Peishi et al. (Dept. of Environ. & Chem. Eng., Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093); *Chin. J. Environ. Sci.*, 17(4), 1996, pp. 4-6

In order to approach an applicable method of purifying smelting-gases containing SO₂ in low concentration for China, the experimental research of catalytic oxidizing SO₂ in smelting-gas by Mn²⁺, Fe²⁺ and Zn²⁺ in liquid-phase was performed in a copper smelter. The optimum proportion of metal ions in the absorption solution was obtained by the orthogonal experiment. The solution with mixed metal ions offered a better purification ability to smelting-gases, when the concentration of H₂SO₄ in the solution rose to 20%, the purification efficiency of SO₂ still could be maintained above 85%. The method is applicable for the waste gas treatment in the smelter of nonferrous metals.

Key words: liquid-phase catalytic oxidation, smelting-gases containing SO₂ in low concentration, purification of waste gases.

Photocatalytic Oxidation of H-acid in Aqueous Solution. Zhu Wanpeng et al. (Dept. of Envi-

ron. Eng., Tsinghua Univ., Beijing 100084); *Chin. J. Environ. Sci.*, 17(4), 1996, pp. 7-10

Photocatalytic oxidation of H-acid in aqueous solution was investigated by irradiating with a 30 watts low pressure mercury lamp and using TiO₂, ZnO, CdS, Fe₂O₃ as catalysts. The results indicated that TiO₂ and CdS have higher catalytic activity than ZnO and Fe₂O₃. H-acid in aqueous solution can be degraded more than 90% during a period of 5 hours irradiation when TiO₂ is used as catalyst. The rate of photocatalytic oxidation can be expressed by Langmuir-Hinshelwood Equation, the constants *K* and *k* were found by experiment to be *K* = 12.3 L/mmol and *k* = 25.2 × 10⁻⁶ mol/h respectively. The reaction time can be shortened 2-3 hours when 10 mg/L Fe³⁺ or Ag⁺ is added in H-acid solution. The effects of dosage of catalyst, pH and concentration of H-acid in the solution on photocatalytic oxidation of H-acid were also studied.

Key words: titanium dioxide, photocatalytic oxidation, H-acid.

Emission of N₂O from Burning Coal in China. Zhao Ruilan et al. (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085); *Chin. J. Environ. Sci.*, 17(4), 1996, pp. 11-13

In this paper the actual emission of N₂O from power station boilers, other industrial boilers, industrial kilns and civil coal fired furnace was measured. The concentration of N₂O in flue gases was in range of 1.5-57.4 mg/m³. After analyzing coal to be burned and determining carbon content of the slags and ashes, the efficiencies of coal combustion in different boilers were estimated and the flux of the flue gases were calculated. From these data the N₂O emission factor was obtained. According to the coal consume profile of our country, the total emission of N₂O from burning coal in China was 35.69 Gg/a (N₂O-N).

Key words: nitrous oxide, emission source, emission factor.

Dye Intermediate Wastewater Pretreatment by Metal Oxide Catalyzed Ozonation. Zhang Pengyi