

TiO₂ 光催化氧化苯酚动力学研究

胡 春 王怡中 汤鸿霄

(中国科学院生态环境研究中心, 环境水化学国家重点实验室, 北京 100085)

摘要 以中压汞灯为光源, 研究了苯酚在 TiO₂ 水悬浮液中的降解动力学. 考察了苯酚起始浓度、气相氧浓度、催化剂投加量(TiO₂)、光强度以及催化剂煅烧温度对苯酚光解速率的影响. 揭示了苯酚多相光催化氧化反应的特点, 反应过程符合表观一级动力学规律, 气相氧的影响为一级, 苯酚初始浓度的影响为负一级. 在一定光强度下, 催化剂的投加量存在一最佳值. 说明有效光强度、气相氧以及催化剂投加量是光催化氧化反应的关键因素. 适当地热处理可提高 TiO₂ 的催化活性. 建立的动力学公式能综合概括诸因素对反应速度的影响.

关键词 多相光催化降解, 动力学, 苯酚, TiO₂, 催化氧化, 光解速率.

利用半导体材料的多相光催化氧化法对环境中各种污染物的明显去除效果, 已引起世界关注^[1-5], 由于 TiO₂ 的价廉无毒以及太阳能利用可大幅度降低运转费用, 使该技术具有良好的应用前景. 有关反应机理以及反应过程中降解产物分布方面的研究工作^[6,7] 已经证明了该技术运用在废水处理过程中的安全性. 本文着重研究多相光催化氧化反应中有关反应速度的动力学规律, 以苯酚为典型化合物以便与其他氧化过程进行比较, 同时考察与反应速度有关的因素, 以求探索提高反应速度的途径, 建立相关的动力学方程, 提供进一步模拟放大所需要的工艺参数, 加快该技术工业化应用的进程.

1 实验条件及装置

1.1 光催化氧化反应

配制浓度为 100mg/L 的苯酚水溶液 410ml, 置于光反应器^[7] (南京长宁无线电厂制造) 中, 加入 1gTiO₂ 粉末(分析纯, 北京化工厂, 以锐钛矿结构为主, BET 法测定其比表面积为 10.88m²/g). 电磁搅拌 10min 后, 开启反应器中心的 500W 中压汞灯(上海亚明灯泡厂), 用玻璃外套循环冷却水控制反应液温度在 20±1℃, 经玻璃滤过(滤去紫外光防止直接光解), 可利用波长为 330-450nm, 通入空气 240ml/min 和高速磁力搅拌, 以提供充分的氧

和多相间的接触, 每间隔一定时间取样 8ml, 经离心分离和 0.45μm 微孔膜过滤, 进行分析测定.

1.2 不同浓度气相氧影响

由钢瓶压缩空气和高纯氮气(大于 99.99%) 按不同比例配成不同气相氧浓度的反应气(氧气的分压分别为 0、1.013、2.026、10.132 和 20.264kPa) 通入反应器内, 固定苯酚初始浓度为 100mg/L, 进行光解实验.

1.3 催化剂的热处理

把市售的 TiO₂ 分别在 250℃、350℃、500℃、600℃和空气条件下, 煅烧 2h, 然后进行苯酚光解实验, 考察其催化活性的变化.

1.4 分析方法

(1) 反应液中苯酚及中间产物的变化, 采用高效液相色谱仪(Shimadzu) LC-10A 分析, 二极管矩阵检测器, SOD 柱, 淋洗液为 50% MeOH 水溶液+ 0.2%醋酸, 流速 1.0ml/min.

(2) 反应过程中碳含量的变化, 通过总有机碳测定仪 TOC-500(Shimadzu) 测定.

2 结果与讨论

2.1 多相传质速率对反应的影响

* 国家自然科学基金资助项目(批准号: 29637010, 59578015)
收稿日期: 1997-01-08

苯酚的光催化氧化是多相反应,其中包括气-固-液-固多相间的接触以及界面的反应.在本实验中首先排除传质因素对反应速率的影响,改变气体流速和搅拌速率,考察对苯酚降解的影响.从图 1、图 2 结果可以看出,空气流速在 60ml/min—200ml/min 范围内,苯酚的降解速率几乎不变,中速和高速搅拌条件下,对苯酚降解速率已没有影响.说明在本试验条件下,已排除了扩散影响.图 1 和图 2 中苯酚浓度随时间的变化都得到直线关系,证明苯酚光催化降解反应符合一级动力学规律.其速率方程可表示为:

$$\ln c_0/c_t = kt$$

(1)

式中, k 是表观速率常数, c_0 和 c_t 分别为苯酚初始浓度和瞬间浓度.

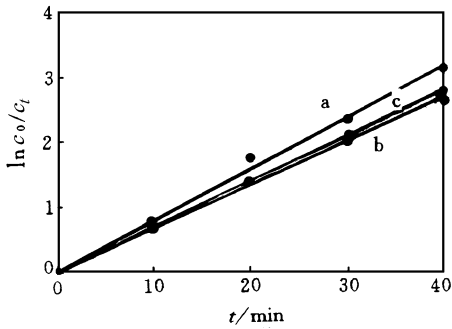


图 1 不同空气流速下苯酚的降解速率
a. 60ml/min b. 100ml/min c. 200ml/min

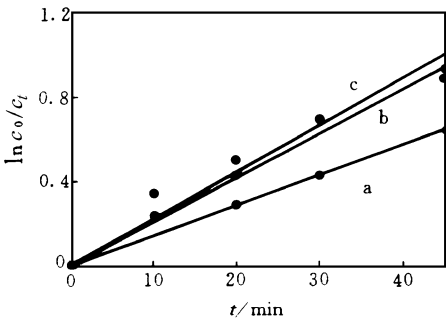


图 2 不同搅拌速度下苯酚的降解速率
a. 慢速搅拌 b. 中速搅拌 c. 快速搅拌

2.2 苯酚初始浓度对光解速率的影响

改变苯酚初始浓度在 20– 150mg/L 范围

内,固定其他条件同 1.1 所述,以苯酚浓度随时间变化为依据,考察苯酚光催化氧化反应速率及速率常数,实验结果如图 3 所示.根据一级动力学方程,可以分别求出不同苯酚初始浓度下的反应速度常数 k ,为了考察苯酚降解动力学常数 k 受苯酚初始浓度的影响,设

$$k = k_1 \times [c_0]^n$$

(2)

式中, n 为初始浓度对反应速度影响的方次数, k_1 为相关系数,经下列数学运算,可求出起始浓度对苯酚光解速率常数的影响程度.

$$\ln k = \ln k_1 + n \ln [c_0]$$

(3)

由表 1 列出的数据得: $\ln k = 0.8831 - 0.8768 \ln [c_0]$,由此得出 $n = -0.88$,线性相关系数为 $R = 0.999$.实验结果证明速率常数近似与溶液的初始浓度成负一级动力学关系.

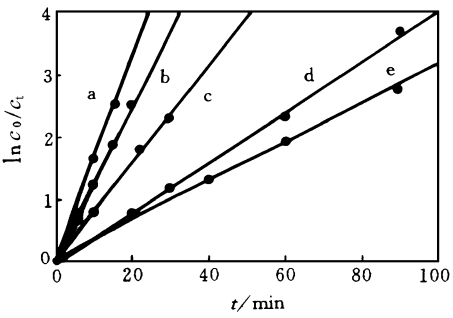


图 3 苯酚在不同起始浓度下的降解曲线
a. 20mg/L b. 30mg/L c. 50mg/L
d. 100mg/L e. 150mg/L

表 1 不同苯酚初始浓度下的动力学数据

$\ln [c_0]/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$\ln k/\text{min}^{-1}$
2.996	1.738
3.401	2.080
3.912	2.548
4.605	3.206
5.011	3.467

2.3 气相氧的浓度对苯酚光解反应的影响

改变气相氧的浓度(氧气分压分别为 0、1.013、2.026、10.132、20.264kPa),苯酚起始浓度 $c_0 = 100\text{mg/L}$, TiO_2 投加量 2.5g/L,其它条件固定不变,考察氧浓度对苯酚反应速率的

影响. 从图 4 结果可以看出, 随着气相氧浓度的增大, 苯酚降解速率明显增加. 根据半导体粒子光催化氧化反应机制^[8], 在半导体粒子表面光激发产生电子与空穴之后, 氧化反应继续进行的关键在于抑制电子与空穴的复合, 氧在其中的作用有光致电子的俘获剂、OH 的一个来源以及羟基化产物进一步氧化反应的氧化剂, 实验结果证实了氧是光催化氧化反应中不可缺少的重要因素. 为了求出气相氧浓度对反应速度的动力学级数, 设氧气浓度的级数为 m , 因此可得出关系式:

$$\ln c_0/c = k_2[O_2]^m t$$

(4)

对(4)式两边微分后得:

$$d(\ln c_0/c)/dt = k_2[O_2]^m$$

(5)

对(5)式两边分别取对数后得:

$$\ln k = \ln k_2 + m \ln [O_2]$$

(6)

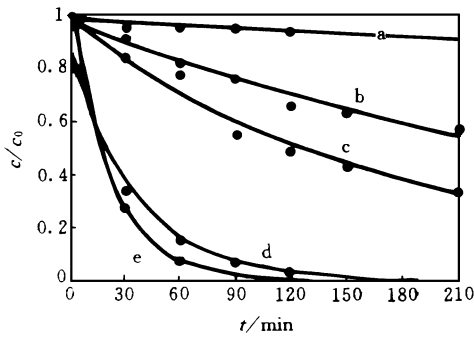


图 4 不同气相氧浓度下苯酚的降解速率

a. OK b. 1. 013kPa c. 2. 026kPa
d. 10. 132kPa e. 20. 264kPa

由表 2 的数据得 $\ln k = 0.955 \ln [O_2] - 1.4579$, $m = 0.955$, 其相关系数为 0.997. 由此证明气相氧浓度对苯酚降解反应速度的动力学级数近似为一级.

表 2 在不同气相氧条件下的速率常数

$\ln P_{O_2}/\text{kPa}$	$\ln k/\text{min}^{-1}$
0. 131	- 5.866
0. 706	- 5.323
2. 316	- 3.595
3. 009	- 3.105

2. 4 光强度对反应速率的影响

表 3 列出苯酚在不同功率的光源条件下降

解的情况. 很明显 500W 功率光照下的降解速率比 300W 功率光照下的快. 光反应的活化能来源于光子的能量, 可以视光子为反应物, 因此光源的能量分布及光强度的大小对反应速度都有明显的影响. 在本实验条件下, 由表 3 的数据可大致推算出 $k \propto I^{1/2}$.

表 3 在不同光强下苯酚降解速率常数

光源功率/W	k/min^{-1}
300	3.41×10^{-2}
500	4.05×10^{-2}

2. 5 催化剂投加量对苯酚降解速率的影响

改变催化剂投加量从 0g/L 至 6. 25g/L 的范围. 图 5 是在不同 TiO_2 投加量条件下苯酚的降解曲线. 苯酚的几个吸收峰都小于 300nm, 本实验利用的波长为 330nm—450nm 不能激发苯酚, 没有 TiO_2 的作用, 苯酚几乎不发生光催化反应. 随着催化剂量增加(从 0g/L 至 5g/L), 苯酚降解速率增大, 但当催化剂量增加到 6. 25g/L 时, 反应速度出现减小趋势. 说明适当增加 TiO_2 能产生更多的活性物种, 加快反应速度, 当 TiO_2 投加量过小, 有效光子不能被完全转化为化学能, 而 TiO_2 投加量过多, 会造成光散射, 降低光反应速度. 合适的催化剂投加量是光催化反应的一个重要因素. 在这组实验中, 催化剂投加量 2. 5—5g/L 为最佳范围. 当有效光强度增加时, 催化剂的量也要相应增加.

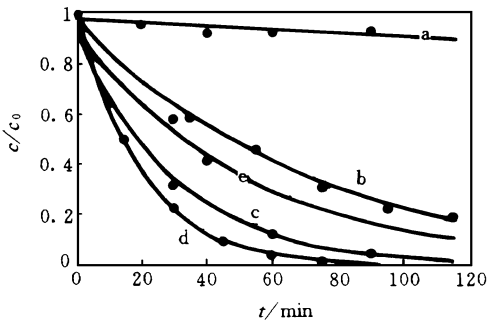


图 5 TiO_2 投加量对苯酚降解速率的影响

a. 0g/L b. 1. 25g/L c. 2. 5g/L
d. 5. 0g/L e. 6. 25g/L

2. 6 催化剂煅烧温度对苯酚降解速率的影响

煅烧之前的市售 TiO_2 粉末经 X 射线衍射

分析证明主要为锐钛矿晶型. 经 250℃、350℃、500℃、600℃空气条件下煅烧后 TiO₂ 催化活性见图 6. 其中经 350℃煅烧的 TiO₂ 活性最高, 在大于 350℃时, 苯酚降解速率随煅烧温度增加而减少, 在 600℃时苯酚降解速率锐减. 据文献报道 600℃时二氧化钛由锐钛矿型向金红石型转化, 金红石型结构具有较低的光催化活性. 在小于 600℃下, 煅烧温度可能会影响催化剂表面性能, 如表面吸附状况和比表面等, 因而影响催化活性.

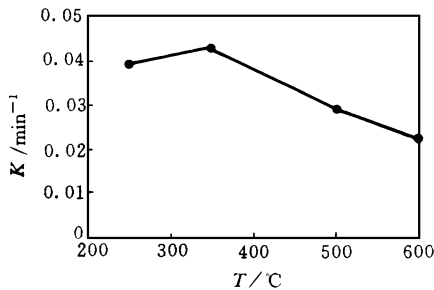


图 6 TiO₂ 焙烧温度对苯酚降解速度的影响

2.7 化学反应动力学

实验结果可以看出, 苯酚光催化氧化反应具有以下特点: ①反应的过程符合一级动力学规律, 反应速率依赖于苯酚的起始浓度、气相氧

的分压、TiO₂ 的量和光强度. ②初始浓度对苯酚降解反应的影响近似负一级. ③苯酚氧化速率与气相氧浓度成正比. ④光强度及催化剂的用量是关键因素. 由此可以得出下列动力学经验方程.

$$r = - dc/dt = KI^{1/2}[O_2][c][c_0]^{-1} \quad (7)$$

其中, K 为表观反应速率常数, 用这个公式可以综合概括苯酚光催化降解过程中各相关因素对反应速度的影响.

参 考 文 献

- 1 Ollis D F, Ezio Pelizzetti et al. . Environ. Sci. Technol. , 1991, **25**(9): 1523
- 2 Ollis D F, Al-Ekabi H (Editors). Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, Elsevier, 1993
- 3 Schiavello M (Editors). Photocatalysis and Environment Trends and Applications. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers. 1988
- 4 Hoffmann M R et al. Chemical Review, 1995, **95**(1) 6: 9-96
- 5 David A P and C P Hong. Water Res. , 1990, **24**(5): 543-550
- 6 胡春, 王怡中, 汤鸿霄. 环境科学进展, 1995, **3**(1): 54
- 7 王怡中, 胡春, 汤鸿霄. 环境科学学报, 1995, **15**(4): 472-479
- 8 Matthews R W. J. Phys. Chem. , 1987, **91**: 3328- 3333

作 者 需 知

为了进一步促进环境科学学术交流和科研成果的应用与推广, 《环境科学》自 1997 年第 1 期开始入编《中国学术期刊(光盘版)》, 凡在《环境科学》上发表的论文, 将同时在《中国学术期刊(光盘版)》上刊载.《中国学术期刊(光盘版)》免收作者版面费, 不再给作者发稿酬, 并免费提

供作者论文被引用率统计资料(联系地址: 北京清华大学立斋 学术电子出版物编辑部, 邮编: 100084, 电话: 62595612 或 62545086)。凡不同意自己论文在《中国学术期刊(光盘版)》上刊载的作者, 请在来稿上注明。

《环境科学》编辑部

Kinetics of Photocatalytic Oxidation of Phenol on TiO_2 . Hu Chun, Wang Yizhong, Tang Hongxiao (State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Centre for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(4), 1997, pp. 1—4

The kinetics of the photodegradation of phenol were studied in TiO_2 aqueous suspensions under mercury lamp irradiation. The effects of initial concentration (c_0) of phenol, oxygen partial pressure (P_{O_2}), light intensity (I), the amount of catalyst and calcination temperature of catalyst on photodegradation of phenol have been investigated. The characteristics of photocatalytic oxidation of phenol were verified, the reaction apparently proceeded according to the first-order kinetics with the apparent rate constant dependencing on c_0 , P_{O_2} , I and $[\text{TiO}_2]$. Photocatalytic activity can be improved by suitable calcination. The experimental results indicates that the oxygen partial pressure, light intensity and dose of catalysts were important parameters in the degradation process. A chemical kinetic equation was proposed, which could be in agreement with experimental results.

Key words: photocatalytic, kinetics, phenol, TiO_2 , photocatalytic oxidation.

Research on Basic Theory of Determining Critical Loads for Acid Deposition with Steady-state Mass Balance Method. Xie Shaodong, Hao Jiming, Zhou Zhongping (Dept. of Environ. Eng., Tsinghua Univ., Beijing 100084): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(4), 1997, pp. 5—9

Some basic conceptions were clearly stated in the theory of determining critical loads for acid deposition. Basic formula to calculate critical loads for acid deposition was obtained by establishing steady-state mass balance equation for alkalinity production in leaching solu-

tion. From this basic formula, mathematical expressions to calculate critical loads for acidity, potential acidity, sulfur deposition and nitrogen deposition were derived. The methods of calculating critical alkalinity leaching by means of critical chemical values that will not cause harmful effects on a selected indicator organism were also studied. Therefore, a complete and systematic theory for steady-state mass balance method was presented in the paper.

Key words: acid deposition, critical load, ecosystem, soil, steady-state mass balance method.

Water-Particulate Distribution Coefficient of Heavy Metal and Application in Sediment Quality Criteria in China River. Huo Wenyi and Chen Jingsheng. (Dept. of Urban and Environmental Sciences, Peking University, Beijing 100871): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(4), 1997, pp. 10—13

Water-particulate distribution coefficient of heavy metal was calculated in natural condition (both physical and chemical) in China rivers. Due to difference of grain size composition, distribution coefficient of heavy metal in the Changjiang (Yangtze River) is greater than it in the Huanghe (Yellow River). For the Changjiang, that distribution coefficient estuary is greater than it in Wuhan station mainly reflects effect of ion intensity. Based on preceding data, sediment quality criteria was proposed in the study.

Key words: water-particulate distribution coefficient, heavy metal, sediment quality criteria, Yangtze River, Yellow River.

The Application of Bacterial Luminescent Biosensor in Rapid Determination of Acute Toxicity of Pollutants. Huang Zheng et al. (Institute of Environ. Medicine, Tongji Medical Univ. Wuhan 430030): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(4), 1997, pp. 14—16