

甲基橙溶液多相光催化降解研究^{*}

王怡中 符 雁 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 利用中压汞灯作为光源, 在 TiO_2 粉末悬浆体系内, 以甲基橙溶液光降解脱色速率为例, 探讨间歇式电光源圆柱形光化学反应器的运行情况 & 影响因素. 分别考察了使用 300W 和 500W 中压汞灯、石英和玻璃冷阱、甲基橙溶液温度在 20 或 50 、不同 TiO_2 催化剂以及不同催化剂投加量对甲基橙溶液脱色速率的影响. 从而得出在现有电光源圆柱形反应器的最佳运行条件下, 20mg/L 的甲基橙溶液光照 10min, 脱色率达 97.4%.

关键词 二氧化钛, 光催化氧化, 甲基橙溶液, 降解脱色.

Photocatalytic Degradation of Methyl Orange in TiO_2 Suspension

Wang Yizhong Fu Yuan Tang Hongxiao

(State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Centre for Eco-Environmental Sciences,
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085)

Abstract The photocatalytic decolorization of methyl orange in TiO_2 suspension irradiated by middle pressure mercury lamp was investigated with the typical bench annular photoreactor. The effects of different power of lamp, quartz and glass cooling wall, solution temperature, different types of TiO_2 catalyst and catalyst amount on the decolorization of methyl orange were investigated in detail. The results showed that 500 W Hg lamp, quartz cooling wall, Dugess P-25 TiO_2 , 1.0mg/L catalyst amount are the best operating conditions in the experiment. When the initial concentration of methyl orange was 20mg/L, after 10 min the solution colore removal achieved 97.4%.

Keywords photocatalytic oxidation, TiO_2 , methyl orange, decoloridation.

光催化氧化在 80 年代后期开始应用于环境污染控制领域. 由于该技术能有效地破坏许多结构稳定的生物难降解污染物, 与传统水处理技术中以污染物的分离、浓缩以及相转移等为主的物理方法相比, 具有明显的节能、高效、污染物降解彻底等优点^[1-5]. 染料废水是目前难降解工业废水之一, 对环境的危害日益严重, 已受到世界各国的普遍重视^[6, 7]. 笔者曾以氧化钛为催化剂考察了多种染料化合物光催化降解的规律, 证实了该技术用于染料废水处理工艺的可行能, 并从中比较出甲基橙是较难降解的化合物, 在酸性和碱性条件下的偶氮和醌式结构是染料化合物的主体结构, 因此, 以其作为染

料模型化合物具有一定的代表性^[8]. 本文将以甲基橙为例以实际应用为背景, 进一步深入考察反应过程中光源、反应器、反应液及催化剂等相关因素的影响, 为进一步模拟、放大和实际应用提供工艺条件及参数.

1 试验

1.1 光催化氧化反应

试验采用电光源圆柱形光化学反应器^[9],

^{*} 国家自然科学基金资助项目 (Project of Supported by National Natural Science Foundation of China) 批准号: 29637010, 59578015

王怡中: 女, 47 岁, 理学硕士, 副研究员

收稿日期: 1997-06-04

中心光源采用 300W 和 500W 中压汞灯,冷阱有玻璃和石英 2 种,用以控制滤过之后可利用波长分别为 330—450nm (以可见光为主)和 200—450nm(包括紫外和可见光),催化剂有北京化工厂生产 TiO₂ 试剂、德国 Dugess 公司 P-25 型 TiO₂ 和有色金属总院制备的纳米材料 TiO₂.通过调节冷凝水流量控制反应溶液的温度在 20 或 50 ,比较不同条件下,初始浓度为 20mg/L 的甲基橙溶液光降解脱色情况.

将配制的浓度为 20mg/L 的甲基橙溶液 410ml 及一定量的催化剂加入到圆柱形光化学反应器中,分别接通冷凝水和空气(240ml/min),开动磁力搅拌,待催化剂和反应液混合均匀后,开启汞灯并同时开始计时.每间隔一定时间取样 10ml,经离心分离和 0.45μm 微孔膜过滤后,进行分析测定.

1.2 分析方法

采用紫外分光光度计(DU-650,Beckman)在紫外和可见光区对样品进行全程扫描,并在可见光区最大波长下测定样品的吸光值,根据样品吸光值变化求得剩余色度,计算公式为:(样品吸光值 A / 初始吸光值 A_0) × 100%. 各组实验的光照情况通过 UV-A 型紫外辐照计(北

京师范大学光电仪器厂生产)测定波长范围在 320—400nm 的光强度.

2 实验结果与讨论

2.1 甲基橙溶液浓度与吸光值的关系

配制浓度分别为 5、10、15、20、30、40 和 50mg/L 的甲基橙溶液,采用分光光度计对溶液在紫外和可见光区进行全程扫描,然后在可见光最大吸收波长(490nm)下测定样品吸光值 A ,实验结果说明浓度 c 与吸光值 A 在 0—50mg/L 的浓度范围内成正比. ($A = 0.0791 \times c, R^2 = 0.9999$)

2.2 不同反应条件下甲基橙降解脱色速率常数

固定甲基橙溶液初始浓度为 20mg/L,分别考察光源功率、冷阱材料、光照强度、反应温度、催化剂种类及投加量变化对甲基橙溶液脱色速度的影响.根据反应物浓度与速度的一级动力学关系式($\ln(c_0/c) = Kt$),因溶液浓度与吸光度的正比关系,可以得到($\ln(A_0/A) = Kt$),采用线性回归分析可求得各种条件下甲基橙溶液光催化脱色表观反应速率常数 K ,详见表 1.

2.3 光源的影响

表 1 不同反应条件下甲基橙溶液脱色速率

序 号	初始浓度 / mg · L ⁻¹	光源功率 / W	冷 阱 材 料	光照强度 / W · m ⁻²	温 度 /	催 化 剂 种 类	催化剂量 / g · L ⁻¹	速率常数 K / min ⁻¹
1	20	500	石英	996	20	P-25	1.0	3.66×10^{-1}
2	20	500	石英	996	20	北京化工	1.0	6.96×10^{-2}
3	20	500	玻璃	519	20	北京化工	1.0	1.63×10^{-2}
4	20	500	石英	996	20	有色院	1.0	1.88×10^{-1}
5	20	500	石英	996	20	北京化工	0.5	2.90×10^{-2}
6	20	500	石英	996	20	北京化工	2.0	5.61×10^{-2}
7	20	500	石英	996	20	无	0.0	1.24×10^{-2}
8	20	300	石英	561	20	北京化工	1.0	2.94×10^{-2}
9	20	300	石英	561	50	北京化工	1.0	5.39×10^{-2}

本实验所采用的 500W 和 300W 中压汞灯,均为圆柱形光源,可近似认为沿光源径向所发出的光子能量分布相同,轴向略有差异.因此采用与之同心的圆柱形光化学反应器,可以充分利用光源发出的能量,同时反应器底部的电磁搅拌及通入的空气鼓泡,能进一步促使反应

器内气固液各相之间的均匀混合,确保多相光催化反应的进行.由此可见对于人工光源的光化学反应器,圆柱构形是较好的选择.图 1 显示出使用不同功率的汞灯 500W 和 300W 进行对比的结果,实验号分别为 2 和 8,条件详见表 1.从溶液的剩余色度随反应时间的变化曲线可以

看出,500W 功率条件下的甲基橙脱色情况明显高于300W 的.从表1数据可得2者功率比为1.7,光照强度比为1.8,速率常数比为2.4.说明采用500W 功率的汞灯比300W 更经济合算.

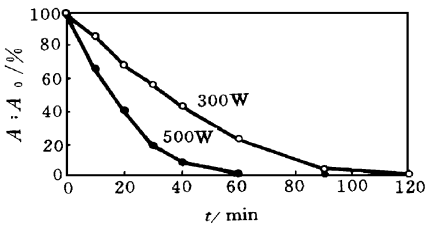


图1 光源功率对甲基橙光催化脱色的影响

2.4 冷阱材料的影响

由于TiO₂ 价带与导带之间的禁带宽度为3.2eV,只有≤387.5nm 的光才能使其激发,产生电子与空穴进而生成氧化与还原活性物质,因而设法增强≤387.5nm 的光强度会加快光催化氧化反应速度.一般光化学反应器首选透光材料为各种玻璃,如石英玻璃尽管材料价格比较高,但透过紫外光比普通硼硅玻璃多.图2列出了分别采用石英冷阱和玻璃冷阱的对比结果,实验序号为2和3,条件详见表1.采用石英冷阱的实验中甲基橙溶液脱色速率是玻璃冷阱的4.3倍.而透过2种冷阱的UV 光照强度之比仅为1.9.说明采用石英冷阱更能充分利用光源产生的光子能量.

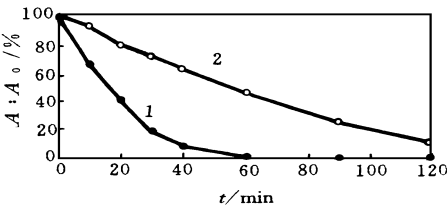


图2 石英和玻璃冷阱对甲基橙光催化脱色的影响
1. 石英 2. 玻璃

2.5 反应温度的影响

一般来讲,光催化反应的活化能比较小,温度对反应速率的影响不是很大,但继光反应之后的一系列氧化还原反应(属于暗反应),大多伴随着放热或吸热效应,因而受温度的影响是

不能忽视的.图3结果比较了反应溶液温度分别在20 和50 时甲基橙脱色情况.实验号分别为8和9,条件详见表1.实验结果表明,温度升高有利于脱色反应的进行, $K_{50}/K_{20}=1.8$,因此适当利用环境温度有利于脱色反应的进行.

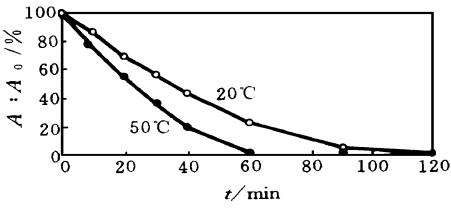


图3 反应液温度对甲基橙光催化脱色的影响

2.6 不同催化剂的影响

选用3种不同的TiO₂ 催化剂,德国Dugess公司的P-25型TiO₂、有色金属研究院制备的纳米材料TiO₂和北京化工厂生产的TiO₂试剂,在相同条件下比较甲基橙溶液的脱色速率,实验号分别为1、4和2,条件详见表1.图4结果表明,催化剂不同光化学反应速率相差很大.相同反应条件下,采用德国P-25型催化剂,仅10min 甲基橙脱色率达97.4%;采用有色院制备的纳米TiO₂,10min 甲基橙脱色率为78.0%,20min 甲基橙脱色率达98.3%;而北京化工厂的试剂TiO₂,10min 仅脱色33.8%,40min 甲基橙脱色率达90%.3种催化剂的甲基橙脱色速率比为 $K_{P-25} : K_{有色院} : K_{北化} = 5.3 : 2.7 : 1$.因此选用高活性催化剂,可以较大幅度提高反应速率.

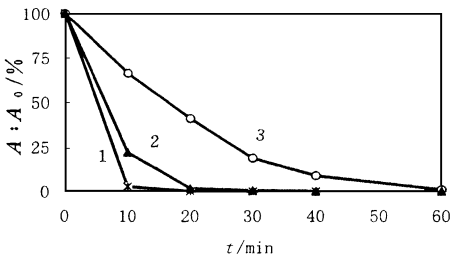


图4 不同催化剂对甲基橙光催化脱色的影响
1. Dugess P25 2. 有色院 3. 北京化工厂

2.7 催化剂投加量的影响

选用北京化工厂生产的TiO₂ 试剂,催化剂

投加量分别为 0. 0g/L、0. 5g/L、1. 0g/L、2. 0g/L, 相同条件下比较甲基橙脱色速率, 实验号分别为 7、5、2 和 6, 条件详见表 1. 图 5 结果表明, 催化剂量太少时光源产生的光子能量不能被充分利用, 反应速度慢, 而催化剂量过多时会引起光散射, 影响溶液的透光率, 也将减慢反应速度, 在该组实验中 1. 0g/L 是最佳催化剂投加量, 甲基橙的脱色速率最快.

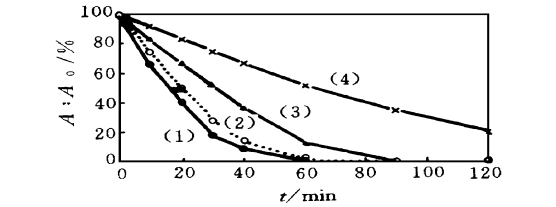


图 5 不同催化剂投加量对甲基橙光催化脱色的影响
(1) 1. 0g/L (2) 2. 0g/L (3) 0. 5g/L (4) 0. 01g/L

3 结论

- (1) 在电光源圆柱形光化学反应系统中, 甲基橙溶液浓度对脱色反应表现为一级动力学关系, 表观反应速率常数 K 值可作为不同条件下脱色反应比较的定量依据.
- (2) 与甲基橙光催化脱色速率相关的因素

有电光源功率、反应器材质、反应溶液温度、催化劑种类及催化劑投加量, 其中催化劑活性和光照强度是影响反应速率的关键.

(3) 本文试验条件下的最佳运行参数为: 采用 500W 中压汞灯及石英冷阱, 常温条件下, 德国 P-25 型催化劑投加量 1. 0g/L, 初始浓度为 20mg/L 的甲基橙溶液, 光照 10min 脱色率达 97. 4% .

参 考 文 献

- 1 Ollis D F, Al-Ekabi H(Editor). Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air. Elsevier, 1993
- 2 Serpone N, Pelizzetti E(Editor). Photocatalysis Fundamentals and Applications. New York: Jcha Wiley & Sens, 1989
- 3 Schiavello M (Editors). Photocatalysis and Environment: Trends and Applications Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1988
- 4 Hoffmann M R et al.. Environmental Applications of Semiconductor photocatalysis. Chem. Rev., 1995, **95**(1): 69—96
- 5 胡春, 王怡中, 汤鸿霄. 多相光催化氧化的理论与实践进展. 环境科学进展, 1995, **3**(1): 55—64
- 6 周学双. 染料工业三废的特点及其对策. 化工环保, 1990, **10**(3): 130
- 7 周学双. 染料工业三废治理的发展方向. 化工环保, 1992, **12**(6): 333—335
- 8 王怡中, 胡春, 汤鸿霄. 在 TiO_2 催化劑上苯酚光催化氧化反应研究. 环境科学学报, 1995, **15**(4): 472—479

被引频次最高的中国科技期刊 500 名排行表

(据中国科学引文数据库 1996 年数据统计, 只列出其中与环境科学有关的 29 种杂志)

名次	期 刊 名 称	被引频次	名次	期 刊 名 称	被引频次
41	环境科学	300	286	上海环境科学	102
48	大气科学	278	290	自然杂志	101
50	生态学报	276	318	农业环境保护	92
54	中国放射医学与防护杂志	271	329	中国沙漠	88
56	环境化学	270	373	卫生毒理学杂志	77
61	地球科学	265	397	水土保持学报	71
79	中华流行病学杂志	236	408	环境遥感	69
79	土壤学报	236	434	水处理技术	66
96	植物生态学与地植物学学报	214	445	环境污染与防治	64
98	环境科学学报	213	458	自然灾害学报	62
105	中国环境科学	207	464	水土保持通报	61
107	地球化学	205	472	中国水土保持	60
160	中华预防医学杂志	158	487	自然资源学报	58
160	应用生态学报	158	487	国外医学卫生学分册	58
171	生态学杂志	151			