

无水条件下气相三氯乙烯的光催化降解机理^{*}

刘 鸿 成少安 王琪全 张鉴清 蒋伟川

(浙江大学化学系, 杭州 310027)

摘要 研究无水条件下气相三氯乙烯(TCE)的光催化降解反应及其机理, 结果表明三氯乙烯的降解产物为 HCl、CO₂及 Cl₂, 光催化降解速率方程符合 Langmuir-Hinschelwood 公式, 提出了无水条件下 TCE 的光催化降解机理为空穴直接氧化机理。

关键词 二氧化钛, 光催化, 三氯乙烯, 降解, 机理。

The Mechanism of Semiconductor Photocatalytic Degradation of Gaseous Trichloroethylene Without Water

Liu Hong Cheng Shao'an Wang Qiquan Zhang Jianqing Jiang Weichuan

(Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract The photocatalytic degradation of trichloroethylene(TCE) in the gas phase without water using anatase titanium dioxide powder as catalyst was studied. It was proved that the products were HCl, CO₂ and Cl₂. The equation of photocatalytic degradation agreed with Langmuir-Hinschelwood rate form. Reaction schemes of TCE were proposed as valence band hole direct oxidation.

Keywords titanium dioxide, photocatalysis, trichloroethylene, degradation, mechanism.

以 TiO₂粉末作为催化剂光催化氧化有机污染物在近十几年来中受到广泛的关注^[1-5]。早在1983年, Pruden A. L. 等人^[6]就开展了光催化降解水溶液中三氯乙烯(Trichloroethylene, TCE)的研究。后来, 日本学者久永辉明^[7]又发现将多种半导体粉末固定在聚四氟乙烯合成树脂膜上的光催化法能够使水中 TCE 彻底降解为 CO₂和 HCl。Rajeshwar K^[8]指出, 许多气态污染物如 VOCs 都可以借助光催化法在气相中直接处理或与液相分离后再进行氧化降解。大多数研究者^[9-12]认为, 气相光催化反应过程中, 催化剂表面氢氧自由基在反应过程中起着重要作用, 因而在反应原料气中引入一定量的水蒸汽, 以在催化剂表面获得自由基。有关无水条件下有机物的气相光催化降解的研究未见报道。

本文在不引入水蒸气的条件下, 对气态

TCE 进行了光催化降解研究, 着重分析了TCE 光催化降解机理。

1 实验部分

1.1 实验方法

从空气钢瓶中放出的空气在缓冲瓶中与 TCE 蒸气充分混合后进入反应管。反应管由3只石英玻璃管(每只长20cm, 内径2.8cm)串联而成, 每只管内铺放8g 锐钛型 TiO₂粉末。光源为15W 主波长为254nm 紫外线杀菌灯。从反应器尾部出来的气体进入气相色谱仪气体进样阀(气体进样阀定量管的体积为2ml), 或通入一定体积的纯水中吸收。

由于 TiO₂对 TCE 有吸附能力, 为消除其

^{*} 浙江省自然科学基金资助项目(编号: 294050)

刘鸿: 男, 27岁, 博士生

收稿日期: 1997-06-17

对实验结果的影响, 先将反应气在黑暗条件下流经反应管30min, 待气相色谱分析结果显示 TCE 浓度不变后, 打开紫外灯光照。

TiO₂使用前, 150 ℃下烘1h. 实验过程中, TiO₂催化剂可重复使用。

1.2 分析方法

TCE 的浓度采用气相色谱(上海分析仪器厂100型, 配热导检测器)进行分析, 色谱柱为3mm × 1m 不锈钢柱; 固定相采用 Porapak-Q (日本岛津公司提供); 柱温165 ℃; 检测器温度180 ℃; 载气为 H₂, 25ml/min. Cl⁻ 浓度分析采用 Orion 离子选择性电极进行测定, 参比电极为217型甘汞电极. 采用 pHs-2型酸度计测定尾气吸收液的 pH 值。

TCE 光催化降解产物鉴定方法如下:
Cl₂: 光催化反应30min 后尾气能使淀粉碘化钾溶液变蓝; 仅使空气通过装有 TiO₂的反应器, 黑暗中维持30min, 再光照60min. 光照过程中, 从反应器中出来的气体不能使淀粉碘化钾溶液变蓝. 证明 TCE 光催化反应产物中含有 Cl₂.

HCl: TCE 光催化反应后的尾气通入 AgNO₃溶液中, 有不溶于烯 HNO₃的白色沉淀出现, 说明光催化反应产物中有可溶性氯化物存在; 反应尾气通入蒸馏水中吸收, 测得吸收液的 pH 值在1.15—4.50之间. Cl₂部分溶于水也会产生 HCl, 但如果溶液中的 HCl 仅由溶于水的 Cl₂提供, 其 pH 值不可能在上述范围内. 由此可知, TCE 光催化降解产物中存在 HCl.

CO₂: 采用气相色谱加入纯物质以增加峰高的定性分析方法可以确定 TCE 光催化产物中有 CO₂存在。

2 结果与讨论

2.1 TCE 的光降解与光催化降解

在无催化剂存在时, 采用15W 主波长254nm 的紫外线杀菌灯照射 TCE 气体, 检测到 CO₂和 HCl, 这与田中启一等^[13]的研究结果不同. 他们发现, TCE 气体在185nm 紫外光照下能有效地分解为 CO₂、光气和 Cl₂.

当在 TiO₂+ uv 条件下, 发现 TCE 的光催化降解产物为 HCl、CO₂及 Cl₂. 图1是 TCE 的光降解与光催化降解2种情况下反应速度的比较情况. 从图1可知, TCE 的光催化降解速度比光降解速度要快得多: 光照70min, TCE 光催化降解反应尾气吸收液中的 Cl⁻ 浓度达到 0.025mol·L⁻¹, 而其光降解反应尾气中 Cl⁻ 浓度仅为 2.8 × 10⁻⁴ mol·L⁻¹.

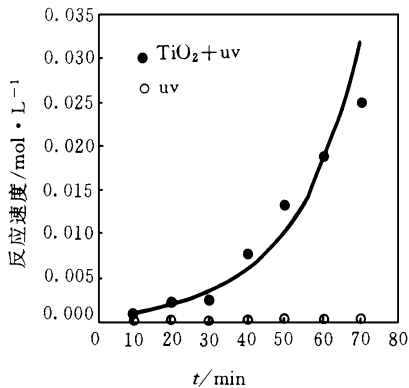


图1 TCE 的光降解与光催化降解
(TCE 初始浓度为 1.38 × 10⁻³ mol·L⁻¹)

2.2 TCE 光催化降解的速率方程式

半导体光催化是基于光致电子-空穴对迁移到半导体颗粒表面的不同位置, 从而参与和加速氧化还原反应, 还原和氧化吸附在表面上的物质. 因此, TCE 须吸附在催化剂表面上后才能参与反应, 而 TCE 的浓度直接影响到它在催化剂表面的吸附程度, 进而影响 TCE 降解反应的初始速率. TCE 的初始浓度与其光催化降解反应的初始速率的关系见图2. 由图2可知, 在 2.8 × 10⁻⁴—5.5 × 10⁻⁴ mol/L 浓度范围内, TCE 的光催化降解初始速率随其浓度的增加而增加, 随后达到一定值, 这可能与 TCE 的吸附量随其浓度的增加而趋于饱和有关。

以 TiO₂粉末为催化剂的气-固相光催化反应的动力学方程普遍采用 Langmuir-Hinshelwood 公式来表征^[14]. 对 TCE 的气相光催化降解, 当其浓度很低(10⁻⁴ mol·L⁻¹)时, O₂的浓度可视为定值, 因此, 在无水条件下, Langmuir-Hinshelwood 公式写为:

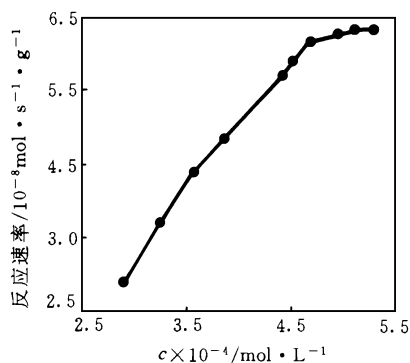


图2 TCE 的初始浓度与初始速率

$$r = \frac{ac}{1 + bc} \quad (1)$$

(1) 式中, r 为反应初始速率, $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$; c 为 TCE 初始浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; a 记为 $\text{L} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$, b 记为 $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$. 式(1)可写为:

$$\frac{1}{r} = \frac{b}{a} + \frac{1}{a} \cdot \frac{1}{c} \quad (2)$$

以 $\frac{1}{r}$ 对 $\frac{1}{c}$ 作图, 拟合得到一条直线, 相关系数为 0.9944, 并求得 a 为 $7.53 \times 10^{-5} \text{ L} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$, b 为 $974.0 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$.

2.3 无水条件下 TCE 气相光催化降解机理

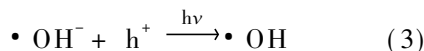
在有关有机物的气相光催化降解反应中, 大多数研究者认为 TiO_2 表面氢氧自由基在反应过程中起着重要作用, 因此在反应原料气中引入一定量的水蒸汽, 以在催化剂表面获得自由基^[9-12]. Dibble L. A. 等^[10]指出, TCE 的气相光催化降解反应原料气中必须引入一定量的水蒸汽的原因还在于水蒸汽是反应物.

笔者认为, 没有水蒸汽存在, 有机物气相的光催化降解反应同样有可能进行. 只要有适当的物质充当电子和空穴的俘获剂, 使电子-空穴对的简单复合受到抑制, 氧化还原反应仍能发生. 在无水条件下, 光致电子的俘获剂主要是吸附于催化剂表面上的氧, 光致空穴的俘获剂可以是有机物本身(在液相反应中, 主要是 $\cdot\text{OH}$ 和水分子), 因此, 光催化反应发生的条件是具备的.

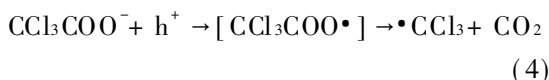
本研究结果表明, 在没有水蒸汽的反应气氛中, TCE 的光催化降解反应能够进行, 催化

剂使用 16h 后其活性开始下降, 再生后活性恢复; 使用 40h 后, 催化性能较弱. TCE 的光催化降解反应能在无水条件下发生的原因是光催化反应的历程与在有水蒸气存在条件下的光催化反应历程不同.

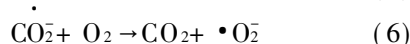
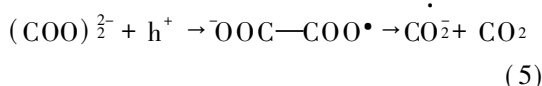
Rajeshwar K.^[8]指出, 液相光催化反应中, 光致空穴通过捕获 OH^- 产生 $\cdot\text{OH}$:



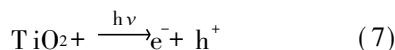
OH^- 进一步使水中的有机物部分或完全氧化; 伴随式(3)的另一种途径是光致空穴直接被有机物进攻, 这种途径在气相光催化反应中尤为重要. Yunfu Sun 等^[15]认为在 2, 4-D(2, 4-二氯苯氧乙酸)的液相光催化反应过程中, $\text{pH} \approx 3$ 时, 反应的初始阶段主要是空穴直接氧化起作用, 而在 pH 低与或高于 3 时, 空穴直接氧化机理逐渐由 $\cdot\text{OH}$ 氧化机理所取代. Mao Y. 等^[16]在研究三氯乙酸和乙二酸的 TiO_2 光催化反应过程中, 也观察到有机物在催化剂表面主要经 Photo-Kolbe 过程由空穴直接氧化:



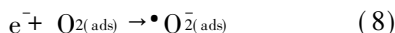
Mao Y.^[16]等进一步指出, 虽然乙二酸分子中不含 C—H 键, 但仍能有效地发生光催化降解, 因此, 空穴直接氧化很可能是唯一的氧化途径:



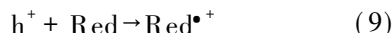
在无水条件下, TCE 的气相光催化反应是空穴直接氧化机理, 当 TiO_2 催化剂表面受到光激发时, 其表面产生电子-空穴对:



催化剂表面吸附的氧可以起到电子俘获剂的作用:

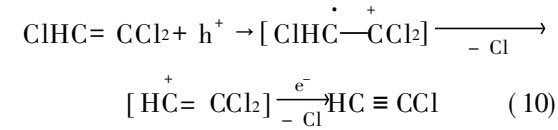


无水条件下, 光致空穴的俘获剂主要是有机物本身:



将反应尾气通入由大大过量的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_3$ 组成的吸收液中, 发现有能溶于稀 HNO_3 的白色沉淀产生, 证明降解尾气中有 $\text{HC} \equiv \text{C}$ —炔烃存在. 这种炔烃是一种较为稳

定的中间产物. 因此, 对于 TCE 有:



O₂与·O₂⁻分别可作为氧化剂和还原剂:

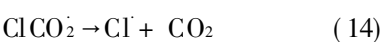
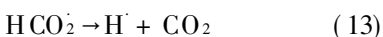
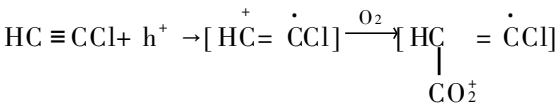


表1 TCE 降解产物中 Cl⁻ 浓度与 H⁺ 浓度/mol·L⁻¹

pH 值	4. 36	3. 49	2. 47	1. 82	1. 76	1. 20
H ⁺	4. 36 × 10 ⁻⁵	3. 23 × 10 ⁻⁴	3. 39 × 10 ⁻³	1. 51 × 10 ⁻²	1. 74 × 10 ⁻²	6. 31 × 10 ⁻²
Cl ⁻	4. 79 × 10 ⁻⁵	3. 55 × 10 ⁻⁴	3. 47 × 10 ⁻³	1. 62 × 10 ⁻²	1. 74 × 10 ⁻²	6. 46 × 10 ⁻²

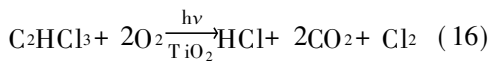
为了进一步考查光催化降解反应物与产物之间的计量关系是否符合式(16), 在缓冲瓶中放入2. 22 × 10⁻³ mol TCE, 延长反应混合气在反应管中的滞留时间, 以使 TCE 充分降解, 反应完毕后测得的 Cl⁻ 和 H⁺ 产量分别为2. 20 × 10⁻³ mol 和2. 19 × 10⁻³ mol, C₂HCl₃ 与 HCl 之间的物质的量之比约为1 : 1. 结合2. 2中对光催化降解产物的鉴定, 说明以上的机理推导是合理的.

3 结论

在无水条件下, TCE 的光催化降解反应能够发生, 其降解产物为 HCl、CO₂ 及 Cl₂. 在2. 8 × 10⁻⁴—5. 5 × 10⁻⁴ mol·L⁻¹ 浓度范围内, TCE 的光催化降解初始速率随其浓度的增加而增加到一定值. 光催化降解速率方程符合 Langmuir-Hinshelwood 公式. 提出了 TCE 光催化降解空穴直接氧化机理, 从而推导出 TCE 的光催化降解反应计量关系式, 实验测得的反应尾气吸收液中 Cl⁻ 浓度与 H⁺ 浓度基本相等, 而且 Cl⁻ 及 H⁺ 同 TCE 之间的计量关系也与所推导的计量关系式一致.



将式(8)与(10) — (15) 表示的氧化和还原过程概括起来, 就得到总反应式, 即:



如果式(16) 成立, 尾气吸收液中的 Cl⁻ 浓度与 H⁺ 浓度应基本相等. TCE 光催化降解完毕后, 立即测定尾气吸收液中的 Cl⁻ 与 H⁺ 的浓度. Cl₂ 的溶解度为0. 71% (Wt 25), 再加上另一种反应物 HCl 抑制其溶解平衡, 因此, Cl₂ 对溶液中 Cl⁻ 的贡献可以忽略. 结果列于表1中. 由表1可知, Cl⁻ 浓度与 H⁺ 浓度基本相等.

参 考 文 献

- 1 Kormann C et al. . Phtolysis of Chloroform and Other Organic Molecules in Aqueous TiO₂ Suspensions. Environ. Sci. Technol. , 1991, **25**: 494—500
- 2 Hisanaga T et al. . Photocatalytic oxidation of organochlorine compounds in suspended TiO₂. J. Photochem. photo-biol. A: Chem. , 1990, **54**: 113—118
- 3 Hoffman A J et al. . Photocatalytic Production of H₂O₂ and Organic Peroxides on Quantum-Sized Semiconductor Col-loids. Environ. Sci. Technol. , 1994, **28**: 776—785
- 4 王琪全等. 水溶液中三氯甲烷的半导体光催化降解的研究. 环境污染与防治, 1995, **14**: 2—4
- 5 祝万鹏等. 光催化氧化法处理染料中间体 H 酸水溶液. 环境科学, 1996, **17**(4): 7—10
- 6 Pruden A L et al. . Photoassisted Heterogeneous Catalysis: The Degradation of Trichloroethylene in Water. J. Catal. , 1983, **82**: 404—417
- 7 久永辉明等. 半导体光催化分解三氯乙烯. 水 理技术 (日), 1988, **29**(8): 23—27
- 8 Rajeshwar K. Photoelectrochemistry and the environment. J. Appl. Electrochem. , 1995, **25**: 1067—1082
- 9 Dibble L A et al. . Kinetics of the gas-solid heterogeneous photocatalytic oxidation of trichloroethylene by near-UV

3 陈照喜等. 外源可溶性稀土在土壤中的形态及有效性研究. 中国稀土学报, 1995, **13**(1): 74

4 王晓蓉. 稀土元素的环境化学研究现状及发展趋势. 环境化学, 1991, **10**(6): 73

5 冉勇, 刘铮. 三氯偶氮胂分光光度法测定土壤中的可溶态稀土元素. 分析化学, 1993, **21**(3): 370

6 章力干, 胡正义, 陆翠珍等. 土壤中可溶态稀土总量的双波长分光光度法测定. 土壤通报, 1994, **25**(3): 138

7 朱其清. 三波长分光光度法测定土壤中可溶态稀土总量. 土壤, 1992, **24**(4): 219

8 Walsh J N. The Simultaneous Determination of the Major, Minor and Constituents of Silicate Rocks Using ICP-AES. Spectrochim. Acta, 1980, **35**(2): 107

9 Hoyd M A, Floyd M A, Fassal V A. Computer-Controlled Scanning Monochromator for the Determination of 50 Elements in Geochemical and Environmental Samples by ICP-AES. Anal. Chem., 1980, **52**(13): 2168

10 McLaren J W, Berman S S. Simultaneous Determination of Major, Minor and Trace Elements in Marine Sediments by ICP-AES. Anal. Chem., 1981, **53**(12): 1802

11 Crock J G, Lichte F E et al. Determination of REEs in Geological Samples by ICP-AES. Anal. Chem., 1982, **54**: 1329

12 Larson G F, Fassal V A. Zr-Coprecipitation for Simultaneous Multielement Determination of Trace Metals in Seawater by ICP-AES. Applied Spectrosc., 1976, **30**: 385

13 Maessen F J M J, Balke J and MdeBer J M. Preservation of Accuracy and Precision in the Analytical of Low Power ICP-AES. Spectrochim. Acta. part B, 1982, **37**(6): 517

14 Buchanan A S, Hannaker P. Inductively Coupled Plasma Spectrometric Determination of Minor Elements in Concentrated Brines Following Precipitation. Anal. Chem., 1984, **56**: 1379

15 Stanley E C. Multielement Analysis of 54 Geochemical Standard Samples by ICP-AES. Geostandards Newsletter, 1981, **5**(2): 133

16 曾宪津等. 土壤和沉积物样品 ICP-AES 多元素同时分析基体元素的干扰及其校正. 分析化学, 1986, **14**(7): 486

(上接第65页)

illuminated titanium dioxide. J. Catal. Lett., 1990, **4**: 345—354

10 Dibble L A et al. Fluidezed-Bed Photocatalytic Oxidation of Trichloroethylene in Contaminated Airstreams. Environ. Sci. Technol., 1992, **26**: 492—495

11 Nimble M R et al. Direct Mass Spectrometric Studies of the Destruction of Hazardous Wastes. 2. Gas-Phase Photocatalytic Oxidation of Trichloroethylene Over TiO₂: Products and Mechanism. Environ. Sci. Technol., 1993, **27**: 732—740

12 Yamazaki-Nishida S et al. Photocatalytic degradation of trichloroethylene in the gas phase using titanium dioxide pellets. J. Photochem. photobiol. A: Chem., 1993, **70**: 95—99

13 田中启一, 久永辉明. 有机卤化物的光分解. 环境技术(日), 1993, **22**(4): 59—62

14 Peral J et al. Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Gas-Phase Organics for Air Purification: Acetone, 1-Butanol, Butyraldehyde, Formaldehyde, and *m*-Xylene Oxidation. J. Catal., 1992, **136**: 554—565

15 Yunfu Sun et al. Evidence for a Surface Dual Hole-Radiical Mechanism in the TiO₂ Photocatalytic Oxidation of 2, 4-Dichlorophenoxyacetic Acid. Environ. Sci. Technol., 1995, (29): 2065—2072

16 Mao Y et al. Identification of Organic Acids and Other Interminates in Oxidative Degradation of Chlorinated Ethanes on TiO₂ Surfaces en Route to Mineralization. A Combined Photocatalytic and Radiation Chemical Study. J. Phys. Chem., 1991, (95): 10080—10089