

不同波段紫外光在 TiO_2 悬浊液中的消光特点

孟耀斌, 黄霞, 钱易 (清华大学环境科学与工程系环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100084, E-mail: meng_yb@mail.cic.tsinghua.edu.cn)

摘要: 为确定 TiO_2 催化剂悬浊液对不同波段紫外光的消光规律, 本试验以 4-CBA-Na 为模型污染物, 针对催化剂/污染物悬浊液体系在不同催化剂投加量下, 对 UVA、UVB 和 UVC 波段光子的消光效果进行了测定。结果表明, 各悬浮体系对各波段紫外光的消光基本上符合比耳定律, 即随着入射光程的增加, 光强呈现负指数衰减; 紫外光在催化剂悬浊液中的消光系数随催化剂投加量的增大而增加, 其增加规律可以用二次多项式表示; 污染物溶液本身对 UVB 和 UVC 紫外光有吸收, UVB 和 UVC 紫外光在催化剂-污染物悬浮体系中的消光系数可视为污染物与催化剂颗粒的消光系数之叠加。催化剂悬浊液对紫外光的消光系数随紫外光波长的减小而增大, 这意味着使用短波长的 UVC 作为光催化降解光源可以提高能量利用效率。

关键词: 光催化氧化; TiO_2 悬浊液; 浆式反应器; 紫外光; 消光特点

中图分类号: X703.5 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2001)02-05-0046

Extinction Characteristics of TiO_2 Suspension for Different Band Ultraviolet Radiation

Meng Yaobin, Huang Xia, Qian Yi (State Key Joint Laboratory of Environment Simulation and Pollution Control, Dept. of Environ. Sci. & Eng., Tsinghua University, Beijing 100084, China E-mail: meng_yb@mail.cic.tsinghua.edu.cn)

Abstract: This study focused on the global absorption characteristics of UVA, UVB and UVC radiation in the suspension of titanium-pollutant solution using 4-CBA-Na as a model pollutant. The result showed that the attenuation of ultraviolet in the suspensions conformed to Beer's Law, light intensity negative-exponentially attenuating with the optic path. The extinction coefficient increased with the titanium dosage by a quadratic polynomial law, which may be approximated by a linear function at lower dosage. The sum of the respective UVC or UVB extinction coefficient in pollutant solution and titanium-water suspension was found to approach the measured value in Titanium-Pollutant suspension. Larger extinction coefficient was observed for shorter UV wavelength, implying higher energy efficiency with UVC as ultraviolet source.

Key words: photocatalytic oxidation; titanium suspension; slurry reactor; ultraviolet radiation; extinction characteristics

光催化氧化是在适当光源照射下利用半导体催化剂降解水中污染物的一种新兴水处理技术。 TiO_2 催化剂由于具有良好的化学、生物和光稳定性^[1], 且价格低廉, 为大多数研究者所采用^[2,3]。均匀的光子分布是光催化氧化反应器设计面临的重要问题之一^[4,5]。在光线穿过有颗粒存在的悬浊液时, 入射方向的光子可能被吸收, 也可能被散射而偏离方向, 光子数沿光程的减少就是吸收和散射的综合, 这种总的效果称为消光 (Extinction)。光子只有被催化剂吸

收才能引发反应, 而散射则只是改变了光子方向。但是, 在一个浆式反应器 (slurry reactor) 中, 光子在散射后也会最终被吸收, 所以宏观上消光可以用来表征光子的利用效率。本研究通过试验测定了不同波段紫外线光子在催化剂悬浊液中的衰减规律, 分析了悬浊液对光子的消光

基金项目: 中日合作项目

作者简介: 孟耀斌 (1974~), 男, 博士研究生, 研究方向为水处理理论与技术

收稿日期: 2000-06-27

* 通讯联系人

特点及其表征方法, 以期为浆式光催化反应器的设计提供基础参数.

1 测试装置与方法

1.1 测试装置

本测试所用光催化反应器装置如图 1 所示, 为一个 $26 \times 16 \times 6 \text{ cm}^3$ 的敞口有机玻璃盒, 底部开有 $19 \times 9 \text{ cm}^2$ 的石英玻璃窗口. 紫外灯管设置在光反应器顶部以上 30 cm , 其光线通过抛物面铝罩反射至光催化反应器上部. 所用紫外光源为北京电光源研究所生产的 1000 W 高压汞灯和 15 W 低压汞灯. 低压汞灯中主要含有 UVC 光线(波长 254 nm); 高压汞灯中包含了 UVA(波长 $320 \sim 380 \text{ nm}$), UVB(波长 $290 \sim 320 \text{ nm}$) 和 UVC, 但采用硅酸盐玻璃过滤器可将 UVC 光线滤掉. 光反应器底部的石英玻璃窗口下放置有紫外光强测定仪, 具有 UVA、UVB 和 UVC 3 种探头, 分别测定穿透反应器的各波段光强.

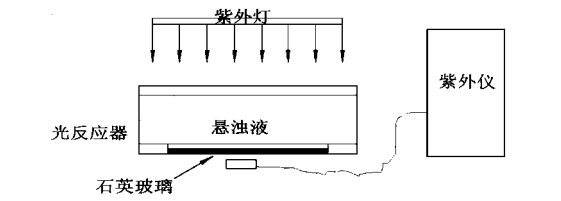


图 1 试验装置
Fig.1 Equipment of the test

1.2 测试方法

测试前首先将紫外灯预热 5 min 以上, 以使发射光强趋于恒定. 在光反应器未加入催化剂悬浊液时, 首先测定初始光强 I_0 . 然后用量筒分别将 100 ml , 200 ml , 300 ml 和 400 ml 含有催化剂和模型污染物浓度的悬浊液加入到光反应器内, 在倾入后瞬时读取紫外光强仪显示的光强 I . 将悬浊液体积换算成相应深度, 可求出光强 I 随悬浊液深度的变化规律. 由于悬浊液倾入光反应器内时产生一定程度的紊动和混合, 可以认为光反应器内催化剂悬浊液混合较均

匀. 根据目测观察, 在光强测试过程中未发现明显的催化剂沉积现象.

1.3 试验用品

模型污染物为 4-氯-苯甲酸钠 (4-CBA-Na), 用去离子水配制. 催化剂为日本石川岛播膜公司提供的 P-25 TiO_2 粉末, 平均粒径 $1.35 \mu\text{m}$.

2 测试结果与讨论

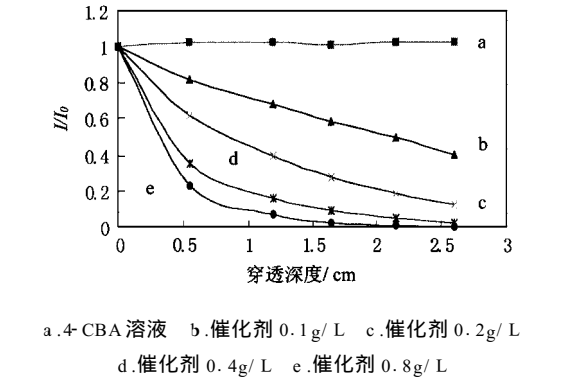
2.1 UVA 光线在催化剂悬浊液中的消光特性

高压汞灯试验条件下, UVA 光线在不同浓度的催化剂/污染物悬浊液体系中, 光强随悬浊液深度的变化如图 2. 可见, 未添加催化剂粉末的 4-CBA-Na 溶液 (0.15 mmol/L) 对 UVA 紫外光没有明显吸收. 但在加入 P-25 TiO_2 催化剂后的悬浊液体系中, UVA 光强的衰减明显增强, 而且催化剂投加量越大则表现得越强烈. UVA 光线的光强在催化剂悬浊液中的衰减呈负指数规律, 即符合比耳定律^[6]:

$$I = I_0 \exp(-\beta_{\text{UVA}} X) \dots\dots\dots (1)$$

其中, X 为入射光程 (cm), β_{UVA} 为消光系数 ($1/\text{cm}$). 其消光效果包括悬浊液对光子的吸收和散射效果.

由此, 可求得 UVA 光线在不同催化剂投加量悬浊液中的消光系数 β_{UVA} 如表 1 所示.



a. 4-CBA 溶液 b. 催化剂 0.1 g/L c. 催化剂 0.2 g/L
d. 催化剂 0.4 g/L e. 催化剂 0.8 g/L

图 2 UVA 光强在催化剂/污染物悬浊液中的衰减曲线

Fig.2 UVA extinction curve in suspension of titanium/ pollutant solution

可见, 催化剂投加量对悬浊液消光系数

β_{UVA} 的大小起着决定性影响. 本试验所用光
表 1 UVA 光在催化剂悬浊液中的消光系数 β_{UVA}

Table 1 UVA extinction coefficient in suspension solution of titanium					
催化剂投加量/ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	0	0.1	0.2	0.4	0.8
消光系数 $\beta_{\text{UVA}}/\text{cm}^{-1}$	0	0.339	0.792	1.488	2.412
$X=4\text{cm}$ 时光强衰减率/ %	0	74	96	99	100

反应器的有效照射深度(即从顶部到底部窗口内侧距离)为 4cm , 根据表中所测得的消光系数可以推算出在应用本反应器进行试验时的光强衰减率, 也列入表 1. 由此可见, 当催化剂浓度在 0.4g/L 时, 光强衰减率接近 100% , 即几乎所有的入射光子都被光反应器所吸收, 基本上无散逸.

催化剂投加量对消光系数 β_{UVA} 的影响如图 3 所示.

从图 3 中可以看出, 大体上可以用下列二次多项式来表示催化剂投加量 $M(\text{g/L})$ 对消光系数 β_{UVA} 的影响.

$$\beta_{\text{UVA}} = -1.552 M^2 + 4.26 M \quad (2)$$

在催化加投加量较小时, 可以近似为线性关系.

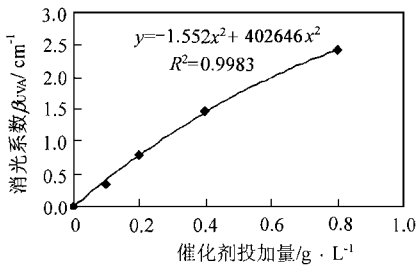


图 3 UVA 照射时催化剂投加量对消光系数的影响

Fig.3 Effect of titanium dose on extinction coefficient

2.2 UVC 光线在催化剂悬浊液中的消光特性

首先在催化剂/水悬浊液中, 测定对 UVC 的消光效果(图 4a), 然后用 0.15mmol/L 的 4-CBA- Na 溶液配制催化剂/污染物悬浊液, 对 UVC 的消光效果见图 4.

从图 4a 中可以看出, 自来水对 UVC 没有明显吸收. 加入催化剂后的催化剂/水悬浊液体

系对 UVC 光线表现出消光效果, 且随催化剂投加量的增加, 光强沿入射光程的衰减加快. 此衰减规律也可以用比耳定律来描述:

$$I = I_0 \exp(-\beta_{\text{UVC}} X) \quad (3)$$

其中, β_{UVC} 为 UVC 光线在催化剂/水悬浊液中的消光系数. 其随催化剂投加量的变化如表 2 所示.

图 4b 则显示 0.15mmol/L 的 4-CBA- Na 溶液与自来水不同, 对 UVC 有明显的吸收, 计算得到摩尔消光系数 ϵ_{UVC} 为 $6.3 \times 10^3/(\text{mol} \cdot \text{cm})$. 加入催化剂以后的催化剂/污染物悬浊液表示出对 UVC 光子更大的消光效果, 其光强随入射光程的变化规律也呈负指数形式, 可用比耳定律来表示:

$$I = I_0 \exp(-\beta_{\text{UVC}} X) \quad (4)$$

其中, β_{UVC} 为 UVC 光强在催化剂-污染物悬浊液中的消光系数, 其与催化剂投加量的关系也见表 2.

假设 UVC 光子在催化剂-污染物悬浊液体系中表现出的衰减主要来源于污染物和催化剂对光子的消光, 可利用污染物的摩尔消光系数 ϵ_{UVC} 和催化剂-水悬浊液的消光系数 β_{UVC} 来计算催化剂-污染物悬浊液的消光系数 β'_{UVC} . 将计算结果列入表 2, 与实测值吻合很好. 说明催化剂-污染物悬浊液体系对 UVC 的消光系数可用污染物和催化剂颗粒各自的消光系数简单叠加得到, 表明在催化剂-污染物悬浊液体系中污染物与催化剂颗粒对光子的消光性能间没有相互影响.

表 2 UVC 在催化剂悬浊液中的消光系数

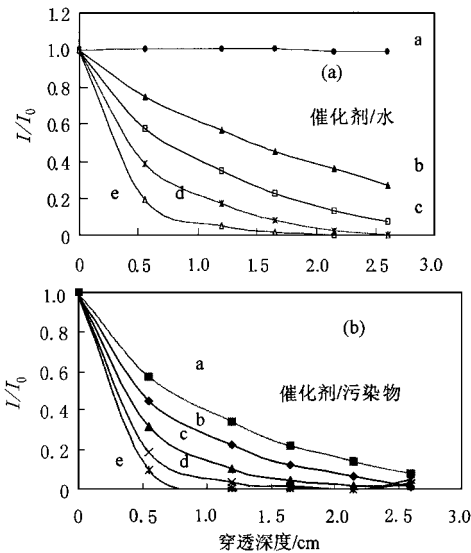
Table 2 UVC extinction coefficient in titanium suspension solution

催化剂投加量/ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	0	0.1	0.2	0.4	0.8
催化剂-水悬浊液的消光系数 $\beta_{\text{UVC}}/\text{cm}^{-1}$	0	0.49	0.95	1.75	2.63
催化剂-污染物悬浊液实测消光系数 $\beta'_{\text{UVC}}/\text{cm}^{-1}$	0.94	1.31	1.92	2.70	3.77
催化剂-污染物悬浊液计算消光系数 $\beta'_{\text{UVC}}/\text{cm}^{-1}$	0.94	1.43	1.90	2.69	3.57

与 UVA 的情况相类似, 可以总结催化剂/水悬浊液体系对 UVC 的消光系数 β_{UVC} 与催化

剂投加量 M 之间的关系,如图 5 所示.可见,两者之间的关系同样可以用二次多项式来表示.

$$\beta_{\text{UVC}} = - 2.58 M^2 + 5.36 M \quad (5)$$



a. 自来水 b. 催化剂 0.1 g/L c. 催化剂 0.2 g/L
d. 催化剂 0.4 g/L e. 催化剂 0.8 g/L

图 4 UVC 光强在催化剂悬浊液中的衰减

Fig. 4 Attenuation of UVC in titanium suspension

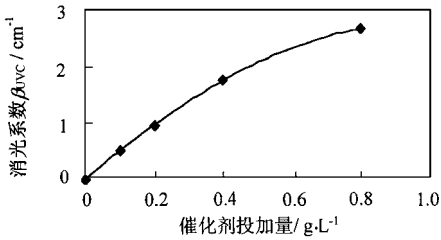


图 5 UVC 照射时催化剂投加量对消光系数的影响

Fig. 5 Effect of titanium dose on extinction coefficient at UVC radiation

2.3 UVB 在催化剂悬浊液中的消光特性

与 UVC 的试验类似,分别对 UVB 在自来水、4-CBA-Na 溶液以及催化剂-污染物悬浊液中的传输特性进行了测量,结果如图 6 所示.测试结果表明自来水对 UVB 没有吸收,4-CBA-Na 溶液对 UVB 有吸收,但其吸收强度比 UVC 的要低,其摩尔消光系数 ϵ_{UVB} 为 $6.7 \times 10^2 / (\text{mol} \cdot \text{cm})$. UVB 在催化剂-污染物悬浊液体系

中的衰减也符合比耳定律:

$$I = I_0 \exp(-\beta'_{\text{UVB}} X) \quad (6)$$

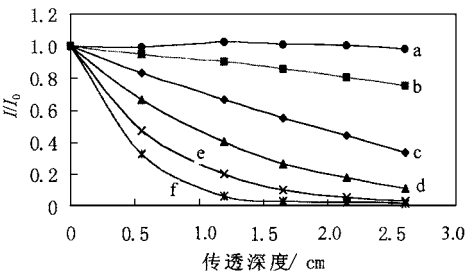
其中, β'_{UVB} 为消光系数,其随催化剂投加量的变化如表 3 所示.

分析 UVB 在催化剂-污染物悬浊液中的消光效果主要来源于污染物和催化剂颗粒对 UVB 光子的消光叠加.同样测定了催化剂-水悬浊体系中 UVB 的消光系数 β_{UVB} 随催化剂投加量的变化,列入表 3 中.由污染物的摩尔消光系数 ϵ_{UVB} 和催化剂-水悬浊液体系中的消光系数 β_{UVB} 计算得到的催化剂-污染物悬浊液中消光系数 β'_{UVB} 与实测值比较,发现二者吻合很好,表明催化剂-污染物悬浊液中的 UVB 消光系数也同 UVC 时一样,可用污染物和催化剂颗粒本身的消光系数简单叠加得到.

将催化剂-水悬浊液对 UVB 的消光系数 β_{UVB} 同催化剂投加量相关联,结果见图 7.可见,仍然可以用二项式来表示:

$$\beta_{\text{UVC}} = - 2.17 M^2 + 4.0 M \quad (7)$$

在催化剂投加量较低时,可以近似用线性相关.总之,催化剂悬浊液对 UVB 的消光特点与 UVC 很相似,只是绝对数值要小一些.



a. 自来水 b. 4-CBA-Na c. 催化剂 0.1 g/L
d. 催化剂 0.2 g/L e. 催化剂 0.4 g/L f. 催化剂 0.8 g/L

图 6 UVB 在催化剂-污染物悬浊液中的衰减曲线

Fig. 6 Attenuation curve of UVB in titanium/pollutant solution

2.4 UVA、UVB 和 UVC 消光特点比较

对比表 1、表 2 和表 3 可知,相同投加量下的催化剂悬浊液对 UVA、UVB 和 UVC 的消光系数是不同的,总的特点是随着紫外波长的减

少,消光系数逐渐增大,即被悬浊液吸收的比例

表 3 UVC 在催化剂悬浊液中的消光系数
Table 3 Extinction coefficient of UVC in titanium suspension solution

催化剂投加量/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	0	0.1	0.2	0.4	0.8
催化剂-水悬浊液的 消光系数 $\beta_{\text{UVC}}/\text{cm}^{-1}$	0	0.30	0.77	1.24	1.81
催化剂-污染物悬浊液 实测消光系数 $\beta_{\text{UVC}}/\text{cm}^{-1}$	0.10	0.39	0.82	1.35	1.84
催化剂-污染物悬浊液计 算消光系数 $\beta_{\text{UVC}}/\text{cm}^{-1}$	0.10	0.40	0.87	1.34	1.91

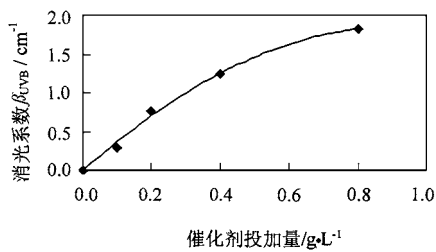


图 7 UVB 照射时催化剂投加量对消光系数的影响
Fig.7 Effect of titanium dose on extinction coefficient at UVB radiation

增加,这有利于激发催化剂和增加光催化氧化的速率,使能源利用率增高.这与 Stanford^[7]的研究结果是一致的.UVA 与 UVC 分别是高压汞灯和低压汞灯发射光谱的主要波段.UVA 与 UVC 的消光系数的差别说明:如果采用人工光源作为光催化降解污染物的光源,选用低压汞灯比选用高压汞灯更具有优势,因为前者的能量利用率要高于后者.

衡量光线在含有细微颗粒物质的介质中的吸收和散射过程,经典的有 Mie 理论,但在适当条件下可以简化^[8].有学者^[9]应用不同简化模式对光子传输进行模拟以期求得局部辐射能体积吸收系数,也有的学者针对具体的反应器型式对光路的传输^[10]进行模拟计算.但从工程应用角度看,这些模拟都比较复杂,特别是当采用光源浸入式的反应器型式时,严格区分散射和吸收意义不大.在本研究中,采用简单的消光系数(包括吸收和散射),来衡量一定催化剂浓度下的催化剂悬浊液对光子的传输和吸收作

用,是一种比较方便实用的途径.

3 结论

(1)催化剂悬浊液对不同波段紫外光的消光符合比耳定律,即随着入射光程的延长,光强呈现负指数衰减.

(2)随着催化剂投加量的增大,催化剂悬浊液对紫外光的消光系数相应增加,两者的关系可用二次多项式来表示,在催化剂投加量较低时可简化为线性关系.

(3)催化剂-污染物悬浊体系对 UVC 和 UVB 紫外光子的消光系数可视为污染物溶液和催化剂颗粒的消光系数之叠加.

(4)催化剂悬浊液对紫外光的消光系数随紫外光的波长减小而增大,这意味着使用短波长的 UVC 紫外光作为光催化降解光源可以提高能量利用效率.

参考文献:

1 Jardim W F et al. Photocatalytic degradation of phenol and chlorinated phenols using Ag-TiO_2 in a slurry reactor. *Wat. Res.*, 1994, **28**(3): 1845 ~ 1849.

2 Serpone N et al. Kinetic studies in heterogeneous photocatalysis. 1. Photocatalytic degradation of chlorinated phenols in aerated aqueous solutions over TiO_2 supported on a glass matrix. *J. Phys. Chem.*, 1988, **92**: 5726 ~ 5731.

3 Zhang Y et al. Fixed-bed photocatalysis for solar decontamination of water. *Environ. Sci. Technol.*, 1994, **28**: 435 ~ 442.

4 Ray A K et al. Development of a new photocatalytic reactor for water purification. *Catalysis Today*, 1998, **40**: 73 ~ 83.

5 Hoffmann M R et al. Chemical and physical characterization of a TiO_2 -Coated fiber optic cable reactor. *Environ. Sci. Technol.*, 1996, **30**(9): 2806 ~ 2812.

6 Atkins P W. *Physical Chemistry*. Oxford: Oxford Univ. Press, 1994. 545.

7 Stafford U et al. Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol: The effects of varying TiO_2 concentration and light wavelength. *J. Catalysis*, 1996, **167**: 25 ~ 321.

8 郑楚光等. 弥散介质的光学特性及辐射传热. 武汉:华中理工大学出版社, 1996. 24.

9 Alfano O M et al. Modeling of light scattering in photochemical reactors. *Chem. Engng. Sci.*, 1994, **49**(24B): 5327 ~ 5346.

10 Hoffmann M R et al. Mathematical model of a photocatalytic fiber optic cable reactor for heterogeneous photocatalysis. *Environ. Sci. Technol.*, 1998, **32**: 398 ~ 404.