

不同光强下光催化降解对氯苯甲酸钠动力学

孟耀斌, 黄霞, 吴盈禧, 梁鹏, 施汉昌, 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: mengyaobin97@mails.tsinghua.edu.cn)

摘要:以对氯苯甲酸钠为模型污染物, 研究了不同光强条件下的光催化降解动力学。结果表明对氯苯甲酸钠的光催化降解动力学可以用 Langmuir-Hinshelwood 模式来描述, 但其中的动力学参数与光强有关。速率常数 k_r 随入射光强的升高而增加, 而表观吸附常数 K_s 却随入射光强的升高而降低。 k_r 和 K_s^{-1} 近似与光强呈幂函数的关系。说明提高光强虽然可以增加光催化降解速率但会降低其能量利用效率, 如何使用低光强照射可能是提高光催化氧化反应器能量利用效率的重要因素之一。

关键词: 光催化降解; 动力学; 光强; Langmuir-Hinshelwood 模式; 对氯苯甲酸钠

中图分类号: X703.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2001)04-04-0056

Kinetic Study on Photocatalytic Degradation of *p*-Chlorobenzoate at Different Light Intensities

Yaobin Meng, Xia Huang, Yingxi Wu, Peng Liang, Hanchang Shi, Yi Qian (ESPC State Key Joint Laboratory, Dept. of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China E-mail: mengyaobin97@mails.tsinghua.edu.cn)

Abstract: Kinetics of photocatalytic degradation were investigated at different light intensities using *para*-chlorobenzoate as a model pollutant. It was experimentally found that the Langmuir-Hinshelwood model could satisfactorily describe all the kinetic processes. However, the two crucial parameters involved in the L-H model were dependent of the incident light intensity. With elevated light intensity, the rate constant, k_r , increased whereas the apparent adsorption constant, K_s , decreased. Grossly, both k_r and K_s^{-1} were correlated with the light intensity in a power law. The experimental discovery implies that the photonic efficiency would be much deteriorated with increased radiation intensity although the reaction rate can be enhanced. Applying mild light intensity might be one of the critical strategies in photocatalytic reactor design to improve the photonic efficiency.

Key words: photocatalytic degradation; kinetics; light intensity; Langmuir-Hinshelwood model; *para*-chlorobenzoate

利用半导体材料为催化剂的光催化氧化 (photocatalytic oxidation) 是高级氧化技术 (AOP) 的一种^[1]。光子经由催化剂电子激发生成羟基 ($\cdot\text{OH}$), 可以氧化水中的有毒有害污染物, 因此在处理难降解有机物废水中前景很好, 目前已有一些相关研究^[2~4], 但仍有很多问题有待解决。

众多试验结果表明光催化降解速率与初始浓度有关, 可以用 Langmuir-Hinshelwood (L-H) 模型来描述^[5~7]。L-H 模式中动力学参数 k_r 和 K_s 的物理意义并不十分清楚^[7~9]。 K_s 曾被认

为是污染物分子在催化剂表面吸附过程的吸附常数^[9], 但实验结果否认了这一推测^[10,11], 即使是同一种污染物, 不同试验者得出的结果也不一致^[12]。Turchi 和 Ollis^[6]尝试从化学反应动力学来解释光催化氧化 L-H 模式。基于光催化氧化过程都是由于羟基进攻, 而且羟基与污染物进行反应是限速步骤的认识, Turchi 和 Ollis 推演了光催化氧化动力学, 从理论上证实

基金项目: 中日合作项目

作者简介: 孟耀斌 (1974~), 男, 博士研究生, 研究方向为水处理新技术开发。

收稿日期: 2000-12-18

其符合 L-H 模式.根据 Turchi 和 Ollis 的推测,表观吸附常数 K_s 是基元反应速率常数和催化剂性质的函数,对特定的反应系统不变.

然而,在以对氯苯甲酸钠为模型污染物的光催化氧化前期试验工作中发现,对氯苯甲酸钠的降解动力学虽然也遵循 L-H 模式,但表观吸附常数 K_s 随入射光强而变化^[13],这是 Turchi 和 Ollis 模式所不能解释的.

为确证光强对 L-H 模式中动力学参数的影响,本试验以对氯苯甲酸钠为模型污染物,变化入射光强,研究了光催化氧化动力学模式,对动力学参数与光强的关系进行探讨.

1 试验条件

1.1 试验装置

试验装置如图 1 所示.

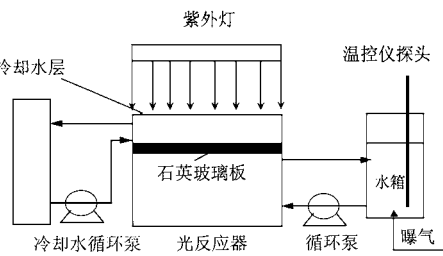


图 1 试验装置

Fig.1 Experimental configuration

光催化反应器是一个 $26\text{cm} \times 16\text{cm} \times 6\text{cm}$ 的有机玻璃盒,有效容积 683cm^3 ,顶部开有 $19\text{cm} \times 9\text{cm}$ 的石英玻璃窗口,有效照射面积 170cm^2 .进水箱与光催化反应器通过循环泵连接.紫外灯光源选用 1000W 高压汞灯(北京电光源研究所制造),用抛物面铝罩反射至光催化反应器窗口.由于高压汞灯发热量大,在光催化反应器与灯光源之间循环冷却水以保证反应器中温度不升高.

1.2 模型污染物和催化剂

试验中采用 4-氯苯甲酸钠(4-CBA)作为模型污染物.催化剂采用日本石川岛播磨公司提供的 P-25 TiO_2 粉末催化剂,平均粒径 $1 \sim 5\mu\text{m}$.试验用水均为去离子水.

1.3 运行方式

采用间歇运行方式,试验用水量为 2L .将配制成一定浓度的 4-CBA 溶液置入进水箱,再加入粉末催化剂(浓度为 $0.4\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$),进行曝气搅拌 10min .然后开灯预热稳定 5min .再将污染物与催化剂的悬浊液用泵抽至反应器,并使其在反应器和进水箱之间循环,循环速率控制在 $6.8\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ 以保证充分混合.每隔 $10 \sim 15\text{min}$,从进水箱中抽取 10ml 悬浊液,用 0.45μ 滤膜过滤后进行水质分析.

试验中采用硅酸盐玻璃过滤器对光强进行调整.该玻璃过滤器可以将 UVB(波长 $290 \sim 320\text{nm}$)和 UVC(波长 254nm)的光线几乎完全滤掉.

每个光强下,对 $5 \sim 7$ 个不同初始浓度的水样进行了试验.

1.4 测试项目

样品分析包括 4-CBA 的浓度,采用高效液相色谱分析(HP model 1050 with UV detector),色谱柱为 RP-8,流动相为甲醇:水 = $70:30$,用醋酸作缓冲液.

光强(mW/cm^2)采用中国计量院光学研究所监制的 SUV-5 型光强计,探头为 UVA-1 探头,测量波段为 $320 \sim 380\text{nm}$.

2 试验结果

2.1 入射光强分布

为了保证入射光强的准确性,测量光强时,将反应器入射窗口划分为 9×4 或 10×4 个小格,每小格尺寸大约为 $2\text{cm} \times 2\text{cm}$.分别测得各个小格的光强,然后取平均值作为光强.图 2 为平均光强为 $6.8\text{mW}/\text{cm}^2$ 时入射光强的分布.其余各光强分布与此类似.由图 2 可见光强在入射窗口的分布比较均匀,中间光强高一点,4 个角的光强稍低一点.一般的波动标准差在 $9\% \sim 13\%$ 之间.

试验中变化了 5 组光强(表 1),其光强值均为各入射强度下的入射光强分布的平均值.

2.2 模型污染物 4-CBA 的光降解动力学

以光强 $6.8\text{mW}/\text{cm}^2$ 为例,不同初始浓度下 4-CBA 的降解历程如图 3 所示.可以近似地

表 1 试验光强与 L-H 模式动力学参数

Table 1 Applied light intensities and L-H kinetic model parameters

试验序号	1	2	3	4	5
光强/ $\text{m W}\cdot\text{cm}^{-2}$	6.8	4.3	3.5	2.8	0.86
斜率	0.776	0.904	1.25	0.771	2.100
截距	7.31	12.9	12.0	28.8	34.9
$k_r/\text{mmol}\cdot(\text{L}\cdot\text{h})^{-1}$	0.030	0.046	0.078	0.084	0.14
$K_s^{-1}/\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	0.11	0.10	0.070	0.078	0.060

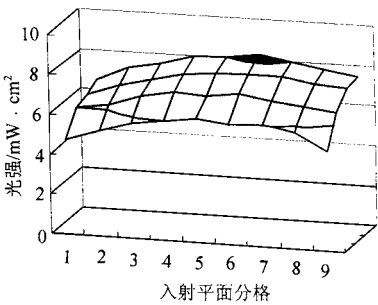


图 2 入射光强分布(平均光强 6.8 mW cm^2)

Fig.2 Incident light intensity distribution
(average value of 6.8 mW cm^2)

认为在试验时间内 4-CBA 浓度呈直线下降,所以用直线拟合所得的斜率来表征 4-CBA 的初始降解速率 r_0 是合理的.由图 3 求得 r_0 后,将 $1/r_0$ 对 $1/c_0$ 作图,如图 4 所示.两者呈很好的线性关系,相关系数为 0.98,表明 4-CBA 的反应动力学遵循 L-H 动力学模式.对式(1)求倒数,并结合图 4,可知图 4 中的拟合直线的斜率等于 $1/(k_r K_s)$,截距等于 $1/k_r$,由此求得 L-H 模式动力学参数 k_r 和 K_s ,其结果 k_r 为 $0.03\text{ mmol}\cdot(\text{L}\cdot\text{h})^{-1}$, K_s^{-1} 为 $0.11\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$.

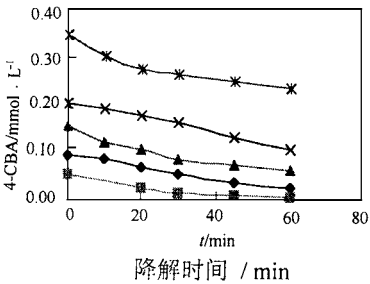


图 3 4-CBA 的光催化降解(入射光强 6.8 mW cm^2)

Fig.3 Photocatalytic degradation of 4-CBA
(Incident light intensity of 6.8 mW cm^2)

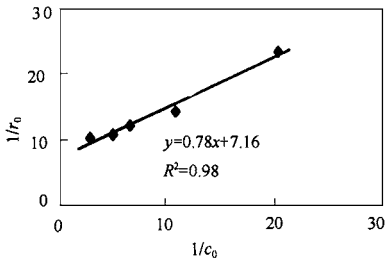


图 4 $1/r_0 \sim 1/c_0$ (入射光强 6.8 mW cm^2)

Fig.4 $1/r_0 \sim 1/c_0$ (Incident light intensity of 6.8 mW cm^2)

本试验还考察了在其它光强下 4-CBA 的光催化降解动力学,结果表明均遵循 L-H 动力学模式.按照上面的程序处理,得到不同光强下相应的 L-H 模式中的动力学参数,见表 1.表 1 中的“斜率”行和“截距”行数据即为 $1/r_0 \sim 1/c_0$ 图中直线拟合的斜率和截距数据.

2.3 k_r 和 K_s 与入射光强的关系

从表 1 的数据可以看出,Langmuir-Hinshelwood 模式参数 k_r 随光强的增加而增加,而 K_s 随光强的增加而减少.证实了前期试验^[13]发现的正确性.为了更清楚地将速率常数 k_r 和表观吸附常数 K_s 与入射光强关联,图 5 和图 6 分别表示出了 k_r 和 K_s^{-1} 对光强的依赖性.

图 5 显示速率常数 k_r 对入射光强的依赖很强,用幂函数拟合,幂指数可达 0.73,介于 0.5 与 1.0 之间,意味着试验光强范围属中等强度.

由图 6 可以看出, K_s^{-1} 也与入射光强正相关.如果用幂指数拟合,幂指数为 0.29.这说明 K_s 虽然随着光强的增加而减小,但并不会象速率常数 k_r 那样巨大变化.举例来说,如果 K_s 减小一半(即 K_s^{-1} 增加 1 倍),需要入射光强升高一个数量级.

根据以上试验结果,可以得出本试验条件下的光催化动力学关系式为:

$$r_0 = \frac{0.030 \cdot I^{0.73} c_0}{0.060 \cdot I^{0.29} + c_0}$$

2.4 讨论

由以上试验结果可以发现,不同光强下的光催化氧化过程可以用 Langmuir-Hinshelwood

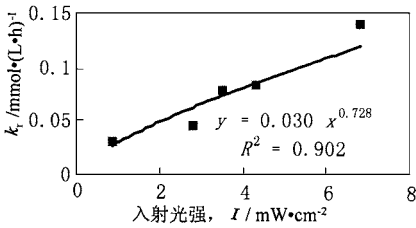


图 5 速率常数与光强的关系

Fig.5 Dependence of rate constant on light intensity

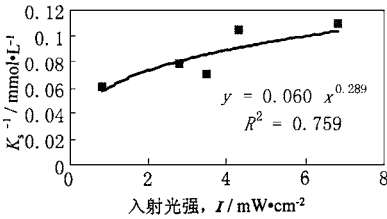


图 6 表观吸附常数与光强的关系

Fig.6 Dependence of apparent adsorption constant on light intensity

模式加以描述,但其中 2 个关键动力学参数与光强有关.速率常数 k_r 随着光强的增加而增大,而表观吸附常数 K_s 却随光强的增加而减少.这意味着入射光强的增加虽然会促进反应速率的提高,体现在 k_r 随光强的明显上升,但这种增加会由于表观吸附常数 K_s 同时减小而被部分地抵消.或者说,本试验所发现的 K_s 随光强增加而减小意味着光催化氧化工艺中增大入射光强的不经济性.如何以低强度入射给反应体系提供光照,可能是提高能量利用效率,决定光催化氧化工艺经济性实用与否的重要因素.

3 结论

(1) 不同光强条件下的光催化氧化动力学可以用 Langmuir-Hinshelwood 模式描述.

(2) L-H 模式中速率常数 k_r 随入射光强的增大而增大,而表观吸附常数 K_s 却随入射光强的增加而减小.

(3) k_r 和 K_s^{-1} 与入射光强近似呈幂函数关系.

(4) 提高光强虽然可以增加光催化氧化的反应速率但会降低其能量利用效率,如何使用低强度照射可能是提高光催化氧化反应器能量利用效率的重要因素之一.

参考文献:

- 1 Nosaka Y et al. Reaction mechanism of the decomposition of acetic acid on illuminated TiO_2 Powder studied by means of in situ electron spin resonance measurements. LANGMUIR, 1996, 12:736 ~ 738.
- 2 Hoffmann M R et al. Photocatalytic degradation of Pentachlorophenol on TiO_2 particles: identification of Intermediates and mechanism of reaction. Environ. Sci. Technol., 1993, 27:1681 ~ 1689.
- 3 Boarini P et al. Photocatalytic oxygenation of cyclohexane on titanium dioxide suspensions: effect of the solvent and of oxygen. LANGMUIR, 1998, 14:2080 ~ 2085.
- 4 Ollis D F. Destruction of water contaminants. Environ.Sci. Technol., 1991, 25(9):1523 ~ 1529.
- 5 Mills A et al. Water purification by semiconductor photocatalysis. Chem. Soc. Rev., 1993, 417 ~ 425.
- 6 Turchi C S, D F Ollis. Photocatalytic degradation of organic water contaminants: mechanisms involving hydroxyl radical attack. J.Catal., 1990, 122: 178 ~ 192.
- 7 Cunningham J et al. Factors influencing efficiencies of TiO_2 -sensitised photodegradation. I. substituted benzoic acids: discrepancies with dark-adsorption parameters. J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1990, 86(23):3935 ~ 3941.
- 8 Hoffmann M R et al. Photoelectrochemical degradation of 4-chlorocatechol at TiO_2 electrodes: comparison between absorption and photoreactivity. Environ.Sci. Technol., 1997, 31:2298 ~ 2302.
- 9 Chen D et al. Photocatalytic kinetics of phenol and its derivatives over UV irradiated TiO_2 . Appl. Catal. B: Environ., 1999, 23(2):143 ~ 157.
- 10 Serpone N et al. Kinetic studies in heterogeneous photocatalysis. I. Photocatalytic degradation of chlorinated phenols in aerated aqueous solutions over TiO_2 supported on a glass matrix. J.Phys.Chem., 1988, 92:5726 ~ 5731.
- 11 Cunningham J et al. Interrelationships between pollutants concentration, extent of adsorption, TiO_2 -sensitised removal, photon flux and levels of electron or hole trapping additives. I. Aqueous monochlorophenol TiO_2 (P25) suspensions. J. Photochem. Photobiol. A:Chem., 1994, 77:255 ~ 263.
- 12 Mattews R M et al. Photocatalytic degradation of phenol in the presence of near UV illuminated titanium dioxide. J. Photochem. Photobiol. A: chem., 1992, 64:231 ~ 246.
- 13 Meng Y B et al. Photocatalytic degradation of sodium 4-chlorobenzoate in TiO_2 suspension. Proceedings of the 1st joint China/ Japan Chemical Engineering Symposium. Beijing, China. Sept., 2000.