

超微细 TiO₂ 粉光催化酸性粒子元青降解动力学研究

刘荣杰, 胡宝林, 卫志贤

(西北大学 化工学院, 陕西 西安 710069)

摘要: 对用超微细 TiO₂ 光催化酸性粒子元青的降解动力学进行了研究。推出其降解反应的 Langmuir-Hinshelwood 动力学模型。在 TiO₂ 为 2.0 g/L, 酸性粒子元青(AGD)的浓度范围为 1~50 mg/L, 光照面积为 1.9~2 cm²/cm³ 的试验条件下, 对动力学模型进行验证。试验表明 TiO₂ 对氧的平衡吸附量较小, 而 AGD 的吸附平衡常数为 0.011 7 L/mg, 宏观动力学常数为 0.056 9(min⁻¹)。

关键词: 超微细 TiO₂; 光催化; 酸性粒子元青; 动力学模型

中图分类号: TQ034 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-274 X (2002)06-0637-04

石油炼制、化工、制药、造纸等工业的飞速发展, 极大地推进了社会进步, 同时也排出了大量的有机污染物。常用的处理方法(如物理吸附法、热化学方法、微生物降解法等)对这些污染物往往难以奏效, 并会产生二次污染。TiO₂ 在有氧气、水和紫外光照射下, 会产生氧化性极强的自由基·OH, 使许多稳定的、其他方法难以降解的诸如脂肪烃、有机酸类、酚、芳烃、杂环化合物、农药、染料等都可以矿化。超微细 TiO₂ 由于比表面积大, 表面活性高, 对有机污染物降解的广谱性及无二次污染, 使其具有诱人的应用前景。

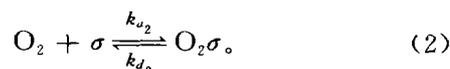
1 光催化过程及光催化反应动力学关系的推导

TiO₂ 光催化降解有机物的过程, 可表述为^[1]:

1) 有机物 A 被表面活性中心 σ 吸附成吸附态 Aσ,



2) 溶解的分子状态氧 O₂ 被活性中心吸附

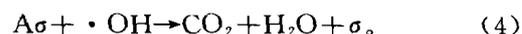


3) TiO₂ 遇到水羟基化, 并在紫外光作用下生成空穴(h⁺)和电子(e⁻)。空穴(h⁺)与吸附 H₂O 作用生成 H⁺ 和强氧化剂·OH 自由基, 吸附态的氧

O₂σ, 夺取电子(e⁻)经一系列反应, 得到·OH, OH⁻ 并放出活性中心 σ。其总过程可表示为



4) 在自由基·OH 作用下, 吸附态的有机物被逐步氧化降解, 生成最终产物 H₂O 和 CO₂



第 3) 步是包括生成 h⁺ 和 e⁻ 的光催化反应以及由 e⁻ 和 H⁺, O₂σ 等参与的飞速反应^[1,2]。第 4) 步代表有机物从具有一定空间构像的, 有多种不同活性基的大分子逐步降解的总过程。因此, 有理由可假定第 4) 步反应为有机物光催化降解的控制步骤。按照 L-H 模型, 动力学方程为

$$r = k_1 Q_A [\cdot OH]. \quad (5)$$

式中 Q_A 可由过程(1) 处于拟吸附平衡而得到

$$Q_A = \frac{k_{a1} C_A \theta_V}{k_{d1}} = K_A C_A \theta_V. \quad (6)$$

TiO₂ 吸附 H₂O 的同时, 使表面羟基化。在水溶液中 TiO₂ 表面 OH⁻ 基数量约为 5~10 个/nm², 即 [OH⁻] 可按常数处理, 记为 [OH⁻] = α。氧的吸附量可按式(7) 给出^[3]

$$\theta_{O_2} = \frac{k_{a2} C_{O_2} \theta_V}{k_{d2}} = K_{O_2} C_{O_2} \theta_V. \quad (7)$$

按 Langmuir 吸附, TiO₂ 表面上吸附为单分层吸附

$$\theta_A + \theta_{O_2} + \alpha + \theta_V = 1.$$

将式(6,7) 代入可得

收稿日期: 2001-02-23

作者简介: 刘荣杰(1951-), 男, 陕西扶风人, 西北大学副教授, 从事化学工程与工艺研究。

$$\theta_A = \frac{(1-\alpha)K_A C_A}{1 + K_A C_A + K_{O_2} C_{O_2}} \quad (8)$$

代入速率式得

$$r = \frac{k_1(1-\alpha)K_A C_A [\cdot OH]}{1 + K_A C_A + K_{O_2} C_{O_2}} \quad (9)$$

从式(3)可知,在 TiO_2 光量子效率一定情况下, $\cdot OH$ 量比例于吸附态氧的量,与式(7)比较, $[\cdot OH]$ 可表示为

$$[\cdot OH] = K_1 C_{O_2}, \text{速率可表示为}$$

$$r = \frac{k_1(1-\alpha)K_A K_1 C_A C_{O_2}}{1 + K_{O_2} C_{O_2} + K_A C_A} = \frac{k' C_A C_{O_2}}{1 + K_{O_2} C_{O_2} + K_A C_A} \quad (10)$$

式中 $k' = k_1(1-\alpha)K_A K_1$, 溶液中 C_{O_2} 值与气液固三相的接触状况有关。当三相接触状况一定时,式(10)可写成

$$r = \frac{k C_A}{1 + K_{O_2} C_{O_2} + K_A C_A} \quad (11)$$

2 实 验

2.1 实验装置

光解 AGD 水溶液实验装置见图 1。紫外灯型号 GGZ300Z, 上海亚明灯泡厂生产, 主要工作波长 365 nm。

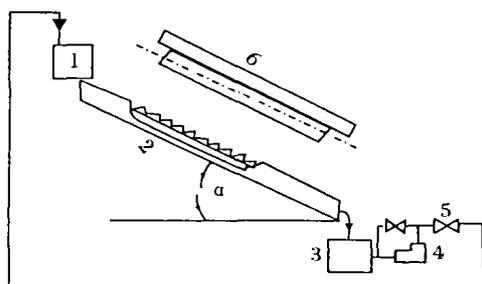


图 1 光解 AGD 水溶液实验装置

Fig. 1 Test installation of photodestruction AGD-solution

1 高位水分布器 2 湍流薄层流板 3 受液槽
4 计量泵 5 调节阀 6 紫外灯管

2.2 实验用材料

超细 TiO_2 , 粒径: 60~170 nm, 比表面: 小于 $80 \text{ m}^2/\text{g}$, 自制。

酸性粒子元青 (AGD), 工业级, 天津染料二厂生产。

2.3 实验方法和步骤

1) 确定测定 AGD 降解量或浓度的方法。

2) 选定合适的动力学测试条件, 主要是 TiO_2 的悬浮浓度, 有效光照深度, 通气量等。

3) 测定溶液中 AGD 浓度随光照时间变化, 随通气量的变化, 建立动力学方程。

2.4 实验检测分析

实验利用紫外扫描仪分析 AGD 水溶液, 根据 AGD 溶液扫描图, 选择波长为 571 nm, 用 722-2 型分光光度计测 AGD 水溶液光催化降解前后的吸光度值 A 。用重铬酸钾法测 AGD 水溶液的 COD 值。

2.5 动力学测试

2.5.1 探索性研究 进行了以下几个方面的研究, 得出相应结论: ① 在仅有紫外光照无 TiO_2 及仅有 TiO_2 而无紫外光照时, AGD 均不会降解, 只有在二者同时作用下才可降解 AGD; ② 通气下光催化试验随着通气量增加, 光解速率增加, 当通气量为 35 mL/s 时最大, 再增加气量, 降解率反而变小; ③ 单位体积相同浓度的 AGD 和 TiO_2 所配备的适宜的照射面积。在 AGD 浓度为 10 mg/L, TiO_2 悬浮粒浓度 2 g/L 下, 单位体积配备的光照面积越大越好。但是, 当单位液体体积所具有的光照面积为 $1.7 \sim 2.0 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ 时最好, 再增大面积效果不大。在上述 AGD 浓度及光照面积下 TiO_2 量为 2 g/L 最好。

从以上探索性研究可以得到如下几点结论: ① 紫外光照和 TiO_2 的同时存在是光解的必须条件; ② 氧气从气体扩散到液体, 再扩散到 TiO_2 外表面对宏观动力学有一定阻抑作用, 可以通过控制气速或两相的湍动状况使得这种阻力减少。本实验通过调整湍流落层流板与平面形成一定夹角 α (见图 1) 使液相成薄层湍流达到较好的氧的传质效果; ③ 光催化是在光照的 TiO_2 表面上进行的。过厚的液层会使下层的 TiO_2 表面被上层的 TiO_2 和染料的阻挡而失去作用, 过稀的 TiO_2 浓度也使单位受光面积利用率降低。

在探索性实验的基础上, 动力学实验条件确定如下: ① 取反应装置如图 1。调节湍流薄层流板的倾角 α 和流量, 使流动到湍流, 以增大氧溶入量, 用 300 W 紫外灯为光源, 距盘面高 20 cm 照射; ② 悬浮 TiO_2 浓度为 2.0 g/L, 浅盘液体厚小于 5 mm。

2.5.2 动力学实验 ① TiO_2 上对 AGD 吸附平衡常数测定。1 000 mL 容量瓶中加入 2.00 g TiO_2 超微粉, 加水至刻度, 再加入 10 mg AGD, 充分摇混, 并每隔 10 min 摇动一次。30 min 以后, 每隔 20 min 取 2~3 mL 悬浮液超滤分离, 取上清液测量吸光度。重复上述操作, 直至连续 3 次测定, 上清液吸光

度不变时,认为吸附达到平衡,根据吸光度的初终变化值,求得吸附前后浓度 C_{A0}, C_A^* (g/L),按下式计算平衡浓度 C_A^* 下的 TiO₂ 吸附量 q (g AGD/g TiO₂)

$$q = \frac{(C_{A0} - C_A^*)}{W}, \quad (12)$$

改变初始加入 AGD 的克数,重复上述操作。② 动力学速率测定。准确配制一定浓度的 AGD 溶液 200 mL,加入计量的超细 TiO₂ 粉,使 TiO₂ 浓度为 2.0 g/L。超声处理 10 min,使充分混合。将制得的混合液倒入反应系统的受液槽中,开泵并调整湍流薄层流板与水平面夹角 α 的大小和泵出口阀开度,使液体达到良好的湍动,并使流体达到稳定流动后,开高压汞灯并计时。每隔 5 min 关灯取样一次,每次约取 2~3 mL,超滤除去 TiO₂,测定上清液吸光度并计算出 AGD 浓度。直到处理液清亮, TiO₂ 变白,液体吸光度接近零为止。重复上述实验 3 次。再取不同初始浓度的 AGD 溶液重复上述实验。记录每组 AGD 浓度随光照时间的变化。

3 实验结果与数据处理

3.1 超细 TiO₂ 对 AGD 的吸附平衡常数 K_A

按照 Langmuir 吸附模型,对 AGD 的吸附平衡量可以表示为

$$q = \frac{K_A C_A}{1 + K_{O_2} C_{O_2} + K_A C_A}. \quad (13)$$

由于实验条件是在常温常压下敞口容器中进行的, $K_{O_2} C_{O_2}$ 认为常量为 β , 式(13)可以写成

$$\frac{1}{q} = 1 + \frac{1 + \beta}{K_A} \cdot \frac{1}{C_A}. \quad (14)$$

用 2.5 的实验数据做 $\frac{1}{q} \sim \frac{1}{C_A}$ 曲线(如图 2)。

从图 2 可见,实验点成一直线,其斜率为 $(1 + \beta)/K_A = 85.4$ 。

假若对氧的吸附可忽略不计,则 $\beta = 0, K_A = 0.0117$ (L/mg)。

假定 $K_{O_2} C_{O_2} \ll 1$, 在低浓度下如 $C_A \leq 4$ mg/L, 则式(13)成为

$$q = K_A C_A. \quad (15)$$

表 1 AGD 浓度随光解时间变化

Tab. 1 AGD concentration versus photodestruction time

| 光解时间/min | 0 | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 | 40 |
|-----------------------------|----|------|------|------|------|------|------|----|-----|
| AGD 浓度/mg · L ⁻¹ | 50 | 41.5 | 34.4 | 27.8 | 22.5 | 17.4 | 13.0 | 11 | 8.5 |

将表中数据代入式(16),可以求得从 0 到不同 t 间

用 $C_A \leq 4$ mg/L 数据做 $q \sim C_A$ 图(如图 3),实验点落在直线上,直线斜率为 K_A , 则 $K_A = 0.0117$ L/mg, 将其代入式(14),得

$$K_{O_2} C_{O_2} = \beta = 0.028,$$

可见,对 O₂ 的吸附可略去不计,且 $K_A = 0.0117$ L/mg。

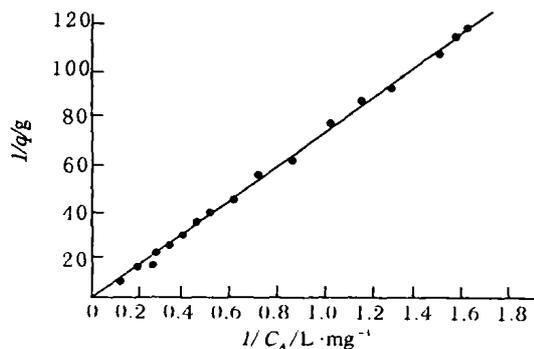


图 2 吸附平衡数据 $1/q \sim 1/C_A$ 关系

Fig. 2 Relation of absorption equilibrium data $1/q \sim 1/C_A$

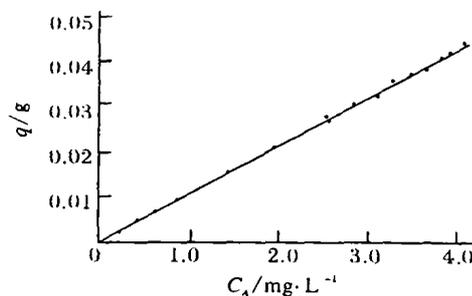


图 3 吸附平衡数据 $q \sim C_A$ 关系

Fig. 3 Relation of absorption equilibrium data $q \sim C_A$

3.2 动力学参数确定

按测 K_A 实验证明, TiO₂ 对氧的吸附比较弱,并根据测试方法,动力学式(10)可表示为

$$r = -\frac{dC_A}{dt} = \frac{kC_A}{1 + K_A C_A}.$$

对其积分得到

$$k = \frac{1}{t} \left[\ln \frac{C_{A0}}{C_A} + K_A (C_{A0} - C_A) \right]. \quad (16)$$

从 2.5.2 ②测得的多组实验中,随意取一组光催化下 AGD 浓度随时间变化的数据列于表 1。

的 k 值,如下表 2。

表 2 不同时间区段 k 计算值

Tab. 2 Calculation value of different time region

| 时间区段/min | 0~5 | 0~10 | 0~15 | 0~20 | 0~25 | 0~30 | 0~35 |
|--------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| k 值/ min^{-1} | 0.057 2 | 0.055 7 | 0.056 4 | 0.056 0 | 0.057 5 | 0.059 3 | 0.056 3 |

其平均值 $\bar{k}=0.0569 \text{ min}^{-1}$, 其他多组实验, 得到了极相近的结果。由此可见, 实验数据可靠地用式(10)拟合。

4 结 论

1) 选择了合适的动力学测试的工艺条件。在上述条件下光解速率较高: TiO_2 浓度 2.0 g/L ; AGD 的实验浓度范围 $1\sim 50 \text{ mg/L}$, 使悬浮液通经湍流薄层流板, 使流体具有 $1.9\sim 2 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ 的传质和光照面积。

2) 假定 AGD 的表面反应为控制步骤, 推出其降解反应的 Langmuir-Hinshelwood 动力学模型为

$$r = \frac{k' C_{\text{O}_2} C_A}{1 + K_A C_A} = \frac{k C_A}{1 + K_A C_A}$$

模型与文献形式相同^[2]。在低浓度范围, 也与文献相一致^[3]。

实验证明 TiO_2 对氧的平衡吸附量较小, 而

AGD 的吸附平衡常数 $K_A=0.0117 \text{ L/mg}$ 。在上述实验的宏观条件给定后, 其宏观动力学常数 $k=0.0569 \text{ min}^{-1}$ 。

3) 该模型是从有机物光催化降解中, 有机物表面反应为控制步骤这一普遍机理推导出的, 而以酸性粒子元青催化降解进行实验验证的, 故模型的形式应具有普遍性, 只是对不同有机物的动力学参数不同而已。

附录 A: 符号表

- A , 有机物, 吸光度;
 C_A, C_{O_2} , 浓液中有有机物、氧的浓度;
 K_A, K_{O_2} , TiO_2 上有有机物、氧的吸附平衡常数;
 k_1, k'_1, k , 动力学速率常数;
 K_1 , 比例常数, $\theta_A, \theta_{\text{O}_2}, \theta_v$ 有机物 A , 氧在 TiO_2 上活性中心的覆盖率及空位率;
 α , TiO_2 表面 OH^- 的数量, 湍流薄层流板与水平面的夹角;
 W , TiO_2 的浓度 (g/L);
 q , 单位 TiO_2 上及 AGD 上的平衡吸附值 (g/g)。

参考文献:

- [1] 胡 春, 王怡中, 汤鸿霄. 多相光催化氧化的理论与实践发展[J]. 环境科学进展, 1995, 3: 55-64.
 [2] OLLIS D F. Photocatalysis-Fundamentals and Applications, Wiley-Interscience [M]. New York: John Wiley Press, 1989. 603-637.
 [3] 郑 红, 汤鸿霄, 王怡中, 等. 有机污染物半导体多相光催化氧化机理及动力学研究进展[J]. 环境科学进展, 1996, 4(3): 1-15.

(编辑 姚 远)

A study on kinetics of AGD destruction by ultrafine TiO_2 photocatalysis

LIU Rong-jie, HU Bao-lin, WEI Zhi-xian

(College of Chemical Engineering, Northwest University, Xi'an 710069, China)

Abstract: Using ultrafine TiO_2 photocatalysis AGD destruction kinetics was studied. Langmuir-Hinshelwood kinetics model of AGD destruction reaction was inferred. Under TiO_2 concentration 2.0 g/L , AGD concentration range $1\sim 50 \text{ mg/L}$, illumination area $1.9\sim 2 \text{ cm}^2$ test condition, kinetics model was test and verified. The test shows that equilibrium absorption amount of TiO_2 on oxygen is smaller, and AGD absorption equilibrium consists of 0.0117 L/mg , with macroscopic kinetics being 0.0569 min^{-1} .

Key words: ultrafine TiO_2 ; photocatalysis; AGD; kinetics model