

负载型催化剂光催化氧化五氯苯酚钠的效果

席北斗¹, 刘纯新¹, 孔欣¹, 周岳溪¹, 刘鸿亮¹, 邱熔处² (1. 中国环境科学研究院, 北京 100012, E-mail: xibeidou @263 .net; 2. 兰州铁道学院, 兰州 730071)

摘要: 研究以 TiO_2 为基本活性组分, 空心玻璃珠为载体, 硅酸钠为粘合剂的负载型催化剂的制备技术. 选取五氯苯酚钠 (PCP-Na) 为处理对象, 结合对催化剂比表面和晶型结构的表征, 对制备的催化剂进行筛选评价. 实验结果表明: 在适当的条件下 (二氧化钛、空心玻璃珠、40% 硅酸钠溶液重量比为 4: 20: 2, 650 °C 下烧 3h) 所制备的 C3 型催化剂不仅光催化活性高, 且负载牢固, 易与水分离. 对初始 $\text{COD}_{\text{Cr}} = 400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{PCP-Na} = 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的反应液, 在光照强度为 $30 \text{ k W} \cdot \text{m}^{-2}$ 下 2h COD_{Cr} 去除率大于 65%, PCP-Na 去除率大于 92%. 试验进一步探讨 C3 型催化剂投加量、反应液初始浓度、供氧量对催化反应的影响.

关键词: 光催化氧化; 二氧化钛; 负载型催化剂; 投加量; 初始浓度; 供氧量

中图分类号: X783 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2001)01-04-0041

Decomposition of Aqueous Sodium Pentachlorophenolate (PCP-Na) by Using TiO_2 Coating Photocatalyst

Xi Beidou¹, Liu Chunxin¹, Kong Xin¹, Zhou Yuexi¹, Liu Hongliang¹, Qiu Rongchu² (1. Chinese Research Academy of Environmental Science, Beijing 100012, China E-mail: xibeidou @263 .net; 2. Lanzhou Railway Institute, 730071 Lanzhou)

Abstract: Titanium dioxide (TiO_2) photocatalysts were coated on hollow glass beads by sodium silicate ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) solution. The coated catalysts were characterized by BET, XRD. Their photoactivity were examined using photocatalytic degradation of sodium pentachlorophenolate (PCP-Na) and glucose solution. The impact of catalysts dosage, PCP-Na initial concentration, initial pH and oxygen concentration on reaction kinetics were also studied in detail. The experiments illustrated that the performance of C3-type catalysts was satisfactory. Conditions of the experiments were following: The initial concentration of PCP-Na and COD_{Cr} were $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ and $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, respectively, and illumination time was 2 hours and catalysts dosage was $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, the removal rates of COD_{Cr} and PCP-Na were above 65% and 92% respectively. Optimum dosage of C3-type catalysts was $2 \sim 2.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, DO was no less than $3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

Key words: photocatalytic oxidation; TiO_2 coated photocatalysts; dosage; initial concentration; oxygen

光催化氧化作为一种新型水处理技术, 具有高效、低耗等潜在优点. TiO_2 由于其光化学性质稳定、高效能、低成本, 而被广泛用作光催化剂^[1], 直接用粉末状 TiO_2 进行光催化氧化反应尽管能有效氧化水中许多难生物降解有机物, 达到除毒、脱色、去臭直至完全降解为 CO_2 和 H_2O 等无机小分子的目的^[2,3], 然而通常的悬浮相光催化氧化法存在与水分离困难、催化剂用量大、光活性低、寿命短、需要很好的再生技术等问题. 而催化剂固定化是催化剂分离回

收的有效途径^[4~7].

本文主要研究负载型催化剂的制备条件, 并通过光催化氧化五氯苯酚钠 (sodium pentachlorophenolate, PCP-Na) 实验及催化剂表征技术, 评价所制备的催化剂, 从而优化负载方法.

基金项目: 国家“九五”科技攻关项目 (96-909-05-02)
作者简介: 席北斗 (1969 ~), 男, 清华大学博士研究生.
收稿日期: 2000-05-24

1 实验部分

1.1 实验材料与仪器

商品 TiO_2 分析纯;空心玻璃珠 60~80 目;PCP-Na 化学纯;硅酸钠分析纯;工业葡萄糖.

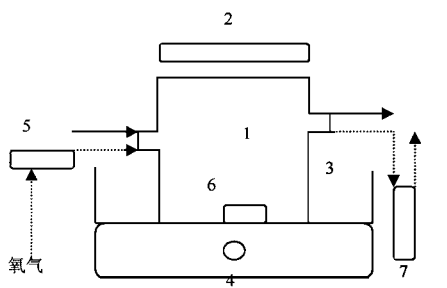
比表面积测定仪:Quantachrom 型;高压液相色谱仪:LC Workstation Class-LC10 型;电磁搅拌器:S W-600 型;干燥箱:DF-206 型;马弗炉:30400 型;球磨机:QM-4H 型;高温炉:30400 型;光源:中压汞灯、400 W、特征波长 λ 为 365 nm;pHS-3B 精密 pH 计;DO 仪:YSI 型.

1.2 催化剂制备

烧杯 A:称取 2g $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$,热溶配成硅酸钠溶液,将适量空心玻璃珠浸于溶液中;烧杯 B:称取适量 TiO_2 粉末,用球磨机将其球磨到 $1\mu\text{m}$,配制成悬浊液,滴加 10% NaOH,调节 pH 至 9.将 A、B 迅速混合,放入蒸发皿,自然干燥 24h,在烘箱中于 120°C 条件下烘干,然后在马弗炉中以 $9^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的温升至指定温度,烧结 3h,自然冷却,用超声波清洗机超声振荡 10 min,过滤烘干即制得负载型催化剂.

1.3 光催化降解实验

实验装置如图 1 所示.



1. 石英反应器 2. 中压汞灯 3. 冷却水槽
4. 磁力搅拌器 5. 流量计 6. 搅拌器 7. 气体观察瓶
图 1 光催化反应装置

光催化反应器主体为密闭石英玻璃容器,容积为 500 ml,侧面开 2 个口,一边进水、进气,一边取样、排气.圆筒形的石英容器放于开口的冷却槽内,自来水冷却;上面悬一中压汞灯,400 W,特征波长 $\lambda_{365\text{nm}}$,光强为 $30\text{k W} \cdot \text{m}^{-2}$;

由高压氧气罐供氧,既满足溶解氧的要求又起到一定的搅拌作用.气体观测瓶里的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液用来观察产 CO_2 的情况.

实验时,在无光照情况下向反应器内加入反应液和催化剂,开启磁力搅拌器 15 min 取样分析,此为吸附实验.然后打开光源和氧气钢瓶,用气体流量计控制供氧量,利用冷却槽控制反应温度不超过 40°C ,隔 20 min 取一次样.取样时,夹紧出气管,利用虹吸作用自动取样.

1.4 分析表征方法

取得的水样用 $0.45\mu\text{m}$ 膜过滤,并加入 10% H_2SO_4 调节 pH 到 3(防止高压液相色谱拖峰);移取适量已处理好的水样于样品管中,用高压液相色谱仪(HPLC)分析.HPLC 工作条件:苯柱,柱温为 40°C ,流动相为甲醇和水的混合液,体积比 60:40,检测波长 270 nm,时间 8 min,高压泵工作压力 $8000 \sim 10000\text{kPa}$.催化剂比表面积由型号为 Quantasorb 的比表面测定仪采用流动气体法测定,吸附标准气体为高纯 N_2 ,载气为 N_2 -He 混合气,其中 N_2 占 30%,He 气占 70%,单点法测量.

晶型结构用 X 射线衍射分析,由北京有色金属研究总院提供.

2 实验结果及讨论

2.1 催化剂配比对光催化活性的影响

下述催化剂均在 650°C 下烧结 3h,仅改变催化剂制备过程中硅酸钠溶液的浓度,得到催化剂 C1:60%,C2:54%,C3:40%,C4:20%,C0:对照组 TiO_2 粉末型催化剂.PCP-Na 初始浓度为 $10\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,溶液初始 COD_{Cr} 为 $400\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,初始 pH6.5,催化剂投加量为 $2\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (以含 TiO_2 量计),光照强度 $30\text{k W} \cdot \text{m}^{-2}$,光催化实验及表征结果如图 2、图 3、表 1 所示.

由于负载型催化剂中部分 TiO_2 被 SiO_2 包裹,减少了催化剂的活性部位,随着 SiO_2 所占百分比的增大,催化剂的比表面越来越小,锐钛矿与金红石的比也相应减少故粉末型催化剂的催化效果略好于负载型催化剂;但粉末型催化剂存在与水分分离困难,需另设沉淀池或膜过滤

装置,加大了处理成本,而负载型催化剂可以有效解决这一问题.本试验制备的几种负载型催化剂除 C4 反应时催化剂有脱落现象,其余 3 种均负载牢固.但 C1、C2 催化效果较差,C3 型催化剂对 PCP-Na 2h 光催化去除率达 92%,2h COD_{Cr} 去除率亦达 70%;综合考虑 C3 型催化剂是比较理想的负载型催化剂.

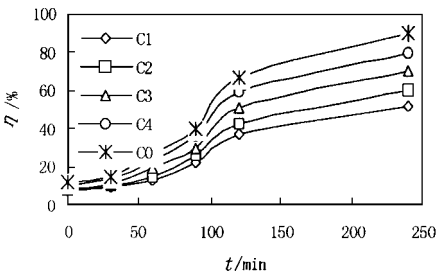


图 2 配比对 COD_{Cr} 去除率的影响

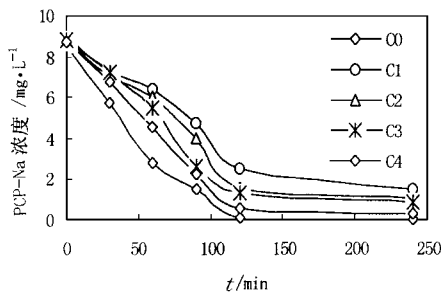


图 3 配比对 PCP-Na 浓度的影响

表 1 催化剂表征结果

名称	比表面积/ $m^2 \cdot g^{-1}$	晶型(A/ R)
C0	9.5590	(50/50)
C1	5.3	(40/60)
C2	5.9	(45/55)
C3	6.5	(47/53)
C4	7.3	(48/52)

2.2 催化剂投加量对催化效果的影响

固定光照时间 $t = 2\text{h}$,用 C3 型催化剂做光催化降解实验.所得结果如图 4 所示.

一般未投加催化剂而只有紫外光照射时, COD_{Cr} 基本无变化,PCP-Na 降解率亦很低.当催化剂投加量过小时,有效光子不能被完全转化为化学能, COD_{Cr} 及 PCP-Na 降解率均不高.随着催化剂投加量的增加,光照时能产生更多

的活性物种,加快 COD_{Cr} 及 PCP-Na 的降解速度.但当催化剂投加量超过 $2.5\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (以含 TiO_2 量计)时,催化剂投加量增加,催化反应速率反而呈减小趋势.这不仅造成催化剂浪费,而且会造成光散射,影响光吸收,使单位重量的催化剂得到的光子减少,从而降低光催化反应速率.因此,催化剂投加量是半导体光催化反应的一个重要影响因素.

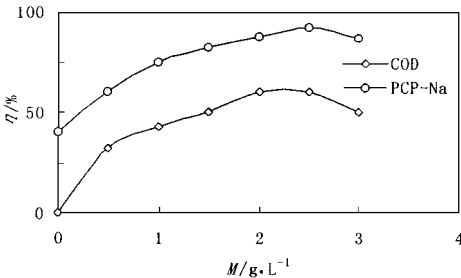


图 4 投加量对 COD_{Cr} 去除率的影响

通过大量实验确定 C3 型催化剂光催化降解 PCP-Na 溶液,其最佳催化剂用量范围为 $2.0 \sim 2.5\text{g/L}$ (以含 TiO_2 计).

2.3 溶液初始浓度对光降解率的影响

PCP-Na 溶液的初始浓度分别为 $2\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $3\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $5\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $10\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $40\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,反应结果如图 5 所示.以 $\ln(c_0/c_t)$ 为纵坐标,以光照时间为横坐标,观察 PCP-Na 光催化反应速率及速率常数与溶液初始浓度的关系,实验结果如图 5 所示.

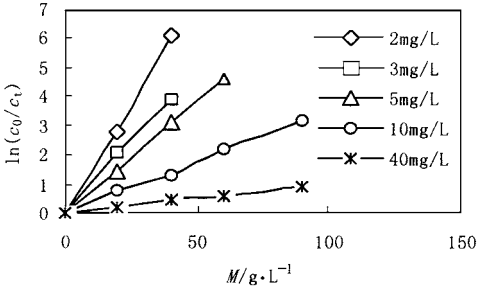


图 5 初始浓度对光催化速率的影响

根据一级反应动力学方程:

$\ln(c_0/c_t) = Kt$ 设 $K = K_1 \times [c_0]^n$
式中, c_0 为反应液初始浓度, c_t 为反应 t 时间后的浓度, n 为初始浓度对反应影响的方次数,

K_1 为相关系数,根据下式:

$$\ln K = \ln K_1 + n \times \ln[c_0]$$

经一系列数学运算,可求出起始浓度对光解速率的影响程度:

$$\ln K = 0.8301 - 0.9044 \times \ln[c_0]$$

$$n = -0.9044, \text{线性相关系数 } R = 0.9932.$$

因此可得结论: TiO_2 光催化氧化 PCP-Na 的降解速率常数近似与溶液的初始浓度呈负一级动力学关系.

2.4 供氧量对反应降解率的影响

根据半导体光催化氧化反应机理,在半导体粒子表面光激发产生电子空穴对后,氧化反应继续进行的关键在于阻止电子空穴对的复合.氧气作为光致电子的俘获剂,可以使电子与空穴有效地分离;同时氧气能进一步形成 HO_2^- ,产生氧化能力很强的羟基自由基 $\cdot\text{OH}$.另外通入氧气还可以加速传质过程,有利于反应的进行.实验时氧气量由气体流量计控制,反应溶液为 PCP-Na: $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, COD_{Cr} : $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的人工配水,其中各反应器的供氧量分别为: $0.5 \text{ ml} \cdot \text{s}^{-1}$, $0.82 \text{ ml} \cdot \text{s}^{-1}$, $1.6 \text{ ml} \cdot \text{s}^{-1}$, $2.4 \text{ ml} \cdot \text{s}^{-1}$, $3.2 \text{ ml} \cdot \text{s}^{-1}$,实验结果如图 6 所示.

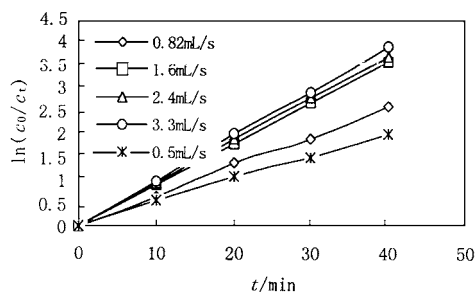


图 6 供氧量与光催化速率的关系

供氧量在 $0.5 \text{ ml} \cdot \text{s}^{-1}$, $0.82 \text{ ml} \cdot \text{s}^{-1}$ 时,降解速率明显小于供氧量为 $1.6 \text{ ml} \cdot \text{s}^{-1}$, $2.4 \text{ ml} \cdot \text{s}^{-1}$, $3.2 \text{ ml} \cdot \text{s}^{-1}$;但当供氧量为 $1.6 \text{ ml} \cdot \text{s}^{-1}$, $2.4 \text{ ml} \cdot \text{s}^{-1}$, $3.2 \text{ ml} \cdot \text{s}^{-1}$ 时光降解速率变化不大,说明开始供氧量对光催化降解速率有明显影响,但当达到一定程度,供氧量对反应速度的影

响不大.本文光催化剂评价实验采用供氧量为 $1.6 \text{ ml} \cdot \text{s}^{-1}$,此时溶液中 $\text{DO} = 3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

3 结语

通过光催化降解 PCP-Na 实验,结合催化剂比表面和晶型结构的表征分析,筛选出性能优良的 C3 型催化剂.不仅解决了催化剂与水分分离困难的问题,而且 C3 型催化剂具有较高的催化活性.探讨了催化剂投加量、反应液初始浓度、初始 pH 及供氧量等因素对光催化反应的影响.通过实验,确定最优催化剂投量为 $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \sim 2.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$;反应液在碱性条件下 PCP-Na 催化效果较好;反应液中 DO 浓度不应小于 $3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.本研究对于光催化迈向实际应用具有一定的指导作用.

参考文献:

- 1 Texier I, Giannotti C, Malato S et al. Solar photodegradation of pesticides water by sodium decatungstate. *Journal De Physique*, 1998, **9**(3): 1155 ~ 1159.
- 2 Negishi Nobuaki, Takeuchi Koji, Ibusuki Takashi. Preparation of the TiO_2 thin film photocatalyst by the dip-coating process *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 1998, **13**(1 ~ 3): 691 ~ 694.
- 3 Zhang Yin, Bahne mann Dettlef, Bockelmann Dirk et al. Mechanistic studies of water detoxification in illuminated TiO_2 suspensions. *Solar Energy Materials*, 1991, **24**(1 ~ 4): 564 ~ 583.
- 4 Peill, Nicola J, Hoffmann et al. Chemical and physical characterization of a TiO_2 -coated fiber optic cable reactor. *Environmental Science and Technology*, 1996, **30**(9): 2806 ~ 2812.
- 5 Peill, Nicola J, Hoffmann et al. Development and optimization of a TiO_2 -coated fiber-optic cable reactor Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol. *Environmental Science and Technology*, 1995, **29**(12): 2974 ~ 2981.
- 6 Lee S, Nishida K, Otaki M et al. Photocatalytic inactivation of phage Q & beta; by immobilized titanium dioxide mediated photocatalyst. *Water Science and Technology*, 1996, **35**(11 ~ 12): 101 ~ 106.
- 7 Raupp, Gregory B, Nico et al. Two-flux radiation-field model for an annular packed-bed photocatalytic oxidation. *AIChE Journal*, 1997, **43**(3): 792 ~ 801.