

二氧化钛膜光催化氧化苯酚的影响因素研究

高廷耀 魏宏斌 徐迪民

(同济大学)

摘 要 研究了二氧化钛膜固定相光催化氧化苯酚水溶液的诸多影响因素,包括流量、运转液体积、二氧化钛膜的表面修饰、光源种类及光强等。所取得的结果为今后研究提高固定相光催化氧化效率的途径提供了依据。

关键词 二氧化钛 光氧化 催化剂 酚 因素分析

研究光催化氧化水中有机污染物的影响因素,有助于探讨提高光催化氧化反应效率的途径。利用二氧化钛(TiO_2)膜的固定相光催化克服了悬浮相光催化的诸多缺点,使得光催化氧化技术有可能从实验室走向实际应用。

1 实验装置与方法^[1]

采用主波长 253.7 nm 的紫外线杀菌灯或主波长 365 nm 的黑光灯作光源。Ag- TiO_2 膜、Pt- TiO_2 膜的制备采用光化学沉积法,以黑光灯照射一定浓度的 AgNO_3 水溶液或 H_2PtCl_6 水溶液,使Ag或Pt担载在 TiO_2 膜上。

酚浓度采用4-氨基安替比林直接光度法测定。光强采用紫外照度计测定。

2 实验结果与讨论

2.1 流量的影响

催化剂固定化后存在传质的影响。流量的大小决定了有机物以及水中的溶解氧向光催化剂表面的迁移速度,影响着反应物在催化剂表面的停留时间和产物脱附的速度,亦影响着反应溶液的均匀程度。表1总结了流量对光催化氧化苯酚速率与效率影响的实验结果。图1为苯酚去除率随流量的变化曲线。

表1 流量对 TiO_2 膜光催化氧化苯酚的影响

杀菌灯/ TiO_2 膜				黑光灯/ TiO_2 膜			
流量 ($\text{L} \cdot \text{h}^{-1}$)	去除率 (%)	k (min^{-1})	$t_{0.5}$ (min)	流量 ($\text{L} \cdot \text{h}^{-1}$)	去除率 (%)	k (min^{-1})	$t_{0.5}$ (min)
5	92.50	0.0436	15.89	6	38.33	0.0077	90.00
10	93.37	0.0502	13.80	10	39.54	0.0081	85.56
20	95.83	0.0533	13.00	16	41.66	0.0090	77.00
30	96.67	0.0576	12.03	30	42.02	0.0110	63.00
40	98.00	0.0748	9.26	44	44.58	0.0100	69.30
47	98.45	0.0750	9.24	47	43.75	0.0098	70.71

注 苯酚起始浓度 2.40 mg/L, 杀菌灯光强 $40.2 \times 100 \text{ uW}/\text{cm}^2$, 黑灯光强 $10.9 \times 100 \text{ uW}/\text{cm}^2$

表中为 60 min 去除率

可见,不论采用哪种光源,苯酚去除率均随流量的增加而增大,并在流量 40 L/h 左右时,苯酚去除率和表观一级反应速率常数趋于不变。

2.2 处理液体积的影响

处理液体积对光催化氧化速率的影响也在一定程度上反应了质量传递的影响。对浓度相同的苯酚水溶

液,随运转液体积的增大,紫外光到达催化剂表面的光路距离和反应物分子到达催化剂表面的平均扩散距离均增大。同时,每个苯酚分子平均吸收的光子能量减少,这些均导致氧化效率降低。图2为不同处理液体积时,黑光灯/ TiO_2 膜光催化氧化苯酚水溶液的去除率曲线。可见,同样条件下,随处理液体积的增大,苯酚的

去除率减小。因此,在实际处理中,应注意选择合适的反应器容积(对沉浸灯管式反应器)或处理液体积(如本文的水面照射式反应器),以保证恰当的水深或水层厚度,获得足够的光路距离,减少传质的影响。

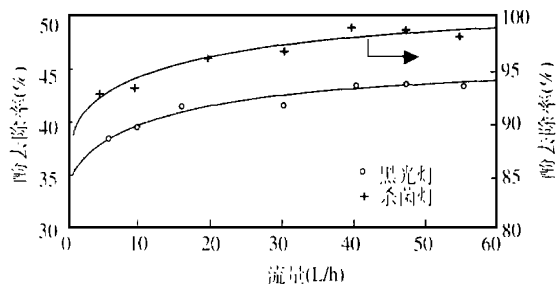


图1 不同光源下光催化氧化苯酚时
酚去除率随流量的变化曲线

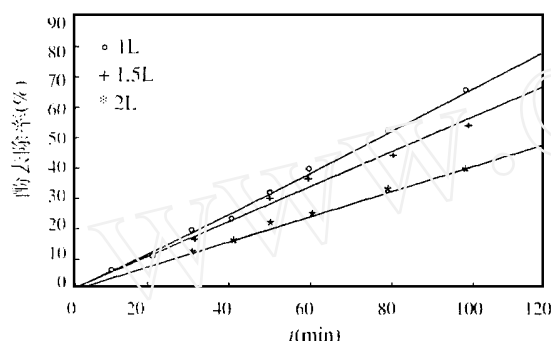


图2 处理液体积对 TiO_2 膜光催化氧化苯酚的影响

2.3 TiO_2 膜的表面修饰

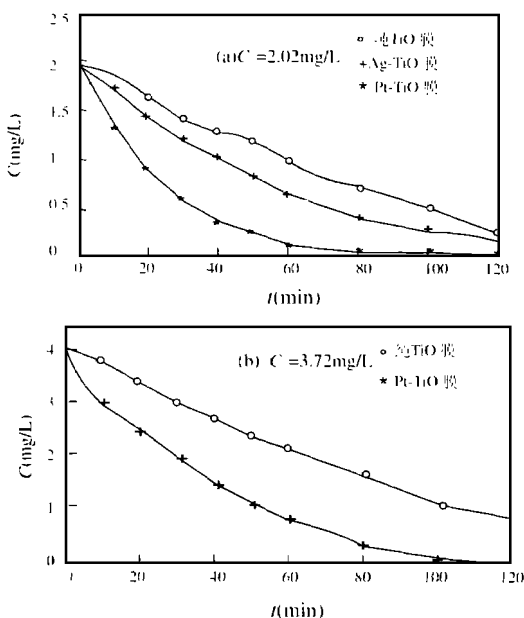


图3 表面修饰后 TiO_2 膜光催化氧化苯酚水溶液时
酚浓度随光照时间的变化

图3为黑光灯作光源,分别采用纯 TiO_2 膜或Ag- TiO_2 膜、Pt- TiO_2 膜光催化氧化苯酚时,酚浓度随光照时间的变化曲线,表2比较了不同光照时间对应的酚去除率。可见,起始浓度 2.02 mg/L 的苯酚水溶液,采用黑光灯作光源光催化60 min时的酚去除率,Ag- TiO_2 膜较纯 TiO_2 膜提高了17%,Pt- TiO_2 膜则较纯 TiO_2 膜提高了43.07%之多。起始浓度 3.72 mg/L 的苯酚水溶液,Pt- TiO_2 膜光催化60 min的酚去除率较纯 TiO_2 膜时增加了31.99%,120 min的酚去除率增加了21.5%,达99.46%。从同等条件下分别以纯 TiO_2 膜、Ag- TiO_2 膜与Pt- TiO_2 膜光催化氧化苯酚水溶液的效果来看,载Pt后 TiO_2 膜活性的增加幅度远大于载Ag时。但是,载Ag时所用的 AgNO_3 远较载Pt时的母体物 H_2PtCl_6 便宜,因而其操作费用低。

表2 纯 TiO_2 膜与表面修饰后的 TiO_2 膜

光催化氧化时酚去除率的比较 (%)

t (min)	$C_0 = 2.02\text{ mg/L}$			$C_0 = 3.72\text{ mg/L}$	
	纯 TiO_2 膜	Ag- TiO_2 膜	Pt- TiO_2 膜	纯 TiO_2 膜	Pt- TiO_2 膜
20	16.83	27.22	52.97	15.86	37.64
40	34.65	48.00	81.68	31.72	61.56
60	50.00	67.00	93.07	45.70	77.69
80	63.86	79.00	96.53	58.60	90.05
100	74.75	85.50	97.69	70.70	96.51
120	87.12	90.00	98.00	77.96	99.46

注 光源为黑光灯,光强 $13.00 \times 100\text{ uW/cm}^2$

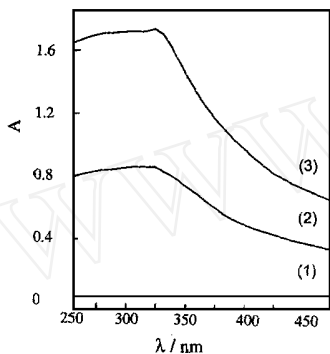
在光催化过程中,半导体内光生 e^- 与 h^+ 均须到达界面进行氧化还原反应,因而增加了 e^- 和 h^+ 在表面结合的机会。Hermann等发现^[2],当金属在催化剂上的载量低时,随金属量增加,金属呈现正效应。其解释是,这不仅由于金属的催化性质,还由于电子在金属上富集,减少了半导体表面电子浓度,从而减少了电子和空穴在表面的再结合。然而,超出金属用量的最佳范围,载量越大越有害,本文的研究亦证实了这一点。这是因为,过多的带有电子的金属微粒在半导体上存在时,光生 h^+ 与反应物的作用处在与金属微粒上的电子再结合的竞争中,从而降低了反应效率。

目前尚未见到有关光化学沉积法负载在 TiO_2 表面的金属在连续使用过程中牢固性问题的报导。本研究发现,在连续使用过程中, TiO_2 膜因载Ag、载Pt后增加的催化活性逐渐丧失, TiO_2 膜的活性最终降低到与纯 TiO_2 膜相同。对Pt- TiO_2 膜,在连续使用7次后(每次2h,共14h),其活性已降低到与未载Pt前 TiO_2

膜的活性相同。Ag- TiO_2 膜增加的活性的丧失速度稍快于Pt- TiO_2 膜。这表明,光沉积在 TiO_2 膜表面的Pt或Ag在使用过程中被冲洗下来了。或者在光催化氧化过程中,Ag又被氧化成 Ag^+ 而溶解了。对这一问题,今后尚需作进一步的研究。

2.4 光源种类的影响

进行光催化反应,首先要有光源。锐钛矿 TiO_2 的 E_g 为3.2 eV,可求出其所需光的最大激发波长为387 nm。图4给出了 TiO_2 悬浮液的紫外/可见吸收光谱^[3]。可见, TiO_2 对短波长紫外区光的吸收比对近紫外区的光强。其结果是,短波长紫外光照射时 TiO_2 膜表面将产生更多的 e^-/h^+ 对,且光子透入 TiO_2 晶体的距离短,产生的 e^-/h^+ 更靠近 TiO_2 表面。因而,此时 e^-/h^+ 简单复合的几率将小于长波紫外光作光源时。



1 蒸馏水 2 0.025% (w/v) TiO_2 3 0.05% (w/v) TiO_2

图4 TiO_2 的光吸收谱

从理论上讲,同样电功率时,短波长的光具有更大的光能,因而短波紫外光的激发效果必然优于长波紫外光。同时,短波紫外光将对有机物产生较强的光解作用。目前,国内外研究中采用的光源包括高压汞灯、汞氙灯、黑光灯和紫外线杀菌灯等。高压汞灯的光谱分布范围广,主波长为365 nm,主要为紫外和近紫外光。高压汞灯的主要缺点为辐射面积太小,温度效应影响很大,寿命短。汞氙灯的主波长为546 nm,光谱分布与太阳光相似,因而为研究中模拟太阳光创造了条件。从本研究对黑光灯和紫外线杀菌灯的对比结果来看(表1),实际应用中选用紫外线杀菌灯作为光源无论从效果上还是价格上均具有优势。

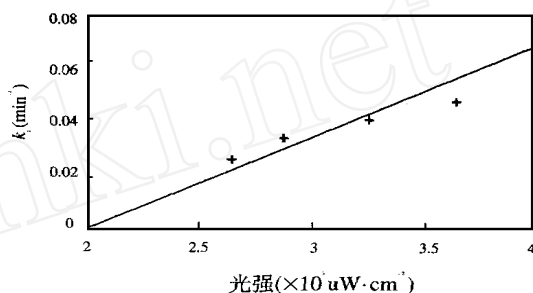
2.5 光强的影响

通过改变反光罩内灯管的数目或灯与液面的距离,实验了光强对光催化氧化苯酚水溶液的影响,结果见表3。可见,酚去除率与表观一级反应速率常数 k_1 均随光强的增大而增大。对确定的光源,光强越大 TiO_2 膜接受到的光子数目越多,因而将激发更多的光生 e^-

与 h^+ ,产生更多的 $\cdot\text{OH}$ 等氧化物种。同时,光强越大,每个苯酚分子平均接收到的光子数目越多,光解作用越好。

表3 光强对杀菌灯/ TiO_2 膜光催化氧化
2.40 mg/L 苯酚水溶液效果的影响

光强 $\times 10^3 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$	60 min 酚去除率(%)	表观一级反应速率常数 k_1/min^{-1}
2.66	77.92	0.0252
2.88	87.08	0.0336
3.25	92.00	0.0409
3.65	93.75	0.0462
4.00	98.60	0.0748



杀菌灯/ TiO_2 膜 苯酚起始浓度 2.40 mg/L

图5 光强与表观一级反应速率常数之间的关系

由图5可见,本文实验条件下,杀菌灯光催化氧化苯酚的表观一级反应速率常数与光强之间存在线性关系,线性相关系数 $r=0.9340$ 。Bahanem ann等以 TiO_2 光催化氧化三氯甲烷时,发现降解速率与光强的平方根之间存在线性关系^[4]。Okamoto等发现^[5],光强较大时,酚的降解速率与光强的平方根之间存在线性关系,但在低光强下降解速率与光强之间存在线性关系。研究表明,对相当强的灯光或集中的太阳光来说,光量子效率并不一定很高,即光强大时并不一定都有效。

3 结论

固定相光催化氧化中存在质量传递的限制。流量增加,光催化氧化的效率提高,但存在一个极限流量。

对不同的反应器,选择合适的水深或水层厚度,以获得足够的光路距离并减少传质的影响,是获得良好的水处理效果的条件之一。

在 TiO_2 膜表面负载贵金属Pt或Ag对其进行表面修饰是提高 TiO_2 膜光催化活性的有效途径。

实际应用中选用紫外线杀菌灯作为光源无论从效果上和价格上均具有优势。

光强增大,光催化氧化的速率与效率提高,但

(下转第20页)

一般上升流速可选定在 10~15 m/h, 保证载体充分流化而又不被冲出流化床外。

3.3 Na_2CO_3 溶液的注入方式

可分别在流化床底部及床体一半高处注入 Na_2CO_3 溶液。

3.4 排出砂粒的处理

当金属沉淀物包裹砂粒使其直径达 2~3 mm 后, 需定期地从流化床底部排出, 此砂粒可用水泥固定、包裹, 从而不造成二次污染。

4 结论

去除废水中重金属离子新工艺的研究, 在实际运行中简易可行, 不需污泥脱水设备。

pH 对于重金属离子的去除起着决定性的作用, 最佳的 pH 为 9.0~9.1。在此条件下, 当进水重金属浓度分别为 10 mg/L 和 20 mg/L 时, 重金属的去除率可分别高于 92% 和 95%。

当 pH > 8.7 时, 金属沉淀物几乎完全由氢氧化物组成。

采用多点注入 Na_2CO_3 的方式优于仅从一点注入, 此时可有更多的重金属在砂粒表面形成沉淀。

参考文献

- 1 Huang J C *et al* Removal of heavy metals by nucleated precipitation Regional workshop on new development of industrial wastewater treatment technology, 1997; 53~58, Hong Kong
- 2 David R L *et al* Handbook of Chemistry and physics, 76th edition CRC Press, USA, 1995

致谢

本文是在香港科技大学土木及结构工程系黄汝常教授精心指导下完成, 在试验过程中承蒙香港科技大学环境工程实验室吕成德先生帮助, 在此一并表示衷心感谢。

作者简介: 周平 讲师 博士

通讯处: 210093 南京大学环境工程系污染控制与资源化国家重点实验室

(收稿日期 1998-02-18)

· 信息 ·

国家标准《室外给水设计规范》和《室外排水设计规范》的局部修订条文已获批准

国家标准《室外给水设计规范》GBJ 13-86 和《室外排水设计规范》GBJ 14-87 的局部修订条文已于 1997 年底获建设部批准, 不日即将公布施行。

1996 年 3 月, 上海市政工程设计研究院开始对该两本规范进行局部修订工作, 参加单位为北京市政设计院和东北市政设计院。1996 年底, 上海市建委呈报两本规范报批稿至建设部。

给水规范局部修订条文的主要修订内容为根据科研项目“城市生活用水定额研究”的成果, 重新规定了居民生活用水定额和综合生活用水定额, 并对其他内容作了修订。

排水规范局部修订条文的主要修订内容, 除根据给水规范修订的用水定额相应修订居民排水定额和综合排水定额外, 还增补活性污泥法按污泥龄计算曝气池容积等内容, 并初步理顺通用排水和专用排水标准的相互关系。

(洪嘉年 供稿)

(上接第 16 页)

极高的光强并不一定带来高的量子效率。本文实验条件下, 杀菌灯光催化氧化苯酚的表现一级反应速率常数与光强之间存在线性关系。

参考文献

- 1 魏宏斌, 严照世, 徐迪民. 二氧化钛膜固定相光催化氧化法深度处理自来水. 中国给水排水, 1996; 12(6): 10~14
- 2 Hermann J M *et al* The Fifth International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy. Aug 26~31, 1984, Osaka, 155 (Book of Abstracts)
- 3 Matthews R W, McEvoy S R. A Comparison of 254 nm and 354 nm Excitation of TiO_2 in simple Photocatalytic

Reactors. J. Photochem. Photobiol. A Chem, 1992; 66: 355~366

- 4 Bahnmann D *et al* Mechanistic Studies of Water Detoxification in TiO_2 Suspensions. Sol. Ener. Mater, 1991; 24: 564~583
- 5 Okamoto K *et al* Kinetics of Heterogeneous Photocatalytic Decomposition of Phenol over Anatase TiO_2 Powder. Bull. Chem. Soc. Jpn, 1985; 58: 2023~2028

作者简介: 高廷耀 教授 博导

通讯处: 200092 上海 同济大学

(收稿日期 1998-02-24)

A STUDY ON MODIFICATION OF BENTONITE FOR TREATMENT OF WASTEWATER FROM DYE-STUFF INDUSTRY (7)

Ji Jingping Zhu W anpeng Sun Xin
(Q inghua University, B eijing)

Abstract: The modification and transformation of bentonite and treatment of dyestuff industrial wastewater with modified bentonite were studied. Results showed that COD removal efficiencies of the wastewater containing brightred, active bright red and acid black dyes were 45%, 71% and 60%, respectively, at a modified bentonite adsorbent dosage of 5-6 g/L.

Keyw ords: Dyestuff industry wastewater Bentonite transformation adsorbents

A STUDY ON MATHEMATICAL SIMULATION OPERATING STATE OF WATER TREATMENT SYSTEM (10)

Tian Yimei Zhang Hongwei Qi Gengzhong Luo Jinyue
(Tianjin University, Tianjin)

Abstract: This paper describes a study on mathematical simulation in unit processes of water treatment system. First combining both simulation in operating state and optimal control, characteristic parameters were selected and defined based on thorough analysis of water treatment processes. Secondly, statistic regression was used to set up a series of mathematical models for coagulation, sedimentation and filtration, which were both representation of water treatment processes and easy to solve. Finally, a software system of the mathematical simulation was developed.

Keyw ords: Water treatment mathematical simulation model

STUDIES ON FACTORS AFFECTING PHOTOCATALYTIC OXIDATION OF PHENOL WITH TITANIUM DIOXIDE FILM (14)

Gao Tingyao Wei Hongbin Xu Din in
(Tongji University, Shanghai)

Abstract: Factors which affect the reaction rate of photocatalytic oxidation of phenol with titanium dioxide film were studied, including flow rate, volume of aqueous solution, surface modification of titanium dioxide film, photosources and light intensity. The achieved results would provide the basis for further improving the efficiency of oxidation photocatalysed by the fixed film.

Keyw ords: Titanium dioxide photo-oxidation catalysts phenol factor analysis

STUDY OF A NOVEL PROCESS FOR REMOVAL OF HEAVY METALS FROM INDUSTRIAL WASTEWATER (17)

Zhou Ping
(N anjing University, N anjing)
J. C. Huang Alfred W. F. Li Shirley Wei
(H ong Kong University of Science and Technology, H ong Kong)

Abstract: A study on Cu^{2+} , Ni^{2+} , and Zn^{2+} ions removal from synthetic wastewater was conducted in fluidized bed reactor which was filled with sand as carriers. After the wastewater and sodium carbonate solution were injected into the reactor, the removals of the heavy metals ions were obtained by their precipitation on sand surfaces. Results indicated that the effect of pH on heavy metal removal was significant and the optimum pH was about 9.0-9.1. When heavy metal concentrations in influent were 10 mg/L and 20 mg/L, their removal efficiencies were above 92% and 95%, respectively, at the optimum pH value. Scanning electron microscope (SEM) was employed to evaluate the effect of carbonate injection modes on the structure of the precipitate on the sand surface.

Keyw ords: Fluidized beds heavy metal wastewater scanning electron microscopes