

实用型固定膜光催化氧化 装置去除水中苯酚*

李 田 严煦世

(同济大学环境工程学院, 上海, 200092)

摘要 通过实用型固定膜光催化氧化反应器, 进行了水中苯酚的光催化氧化研究. 试验表明, 与光分解相比, 光催化氧化具有氧化程度高, 可实现完全矿化的优点. 相近条件下固定膜与悬浮型光催化氧化装置的运行结果表明, 在本项目研制的实用型固定膜装置中, 苯酚的光催化氧化效率高于其在 TiO_2 水浊液中的氧化效率.

关键词 光催化氧化; 固定催化膜; 苯酚

中图法分类号 X 7

以多相光催化氧化去除水中有机物的研究, 经十余年的努力, 其重点已由应用基础转向技术开发. 制备高效率的催化膜取代悬浮的催化剂粉末, 以解决固液分离问题是技术开发研究的重要方面. R.W. Matthews^[1](1991)和 J.Sabate^[2](1991)在这方面进行了一些尝试. 前者制得的是固着性能较差的非永久性膜; 后者因所用载体的限制, 反应器单位容积的催化表面小, 因而反应的效率低下.

在 TiO_2 水浊液中, 苯酚的光催化氧化效果及动力学关系已有报道^[3~4]. 本文研制了实用性强的高效光催化膜及相应的反应器. 以水中常见, 同时测定方便的苯酚为处理对象, 研究其在固定催化膜和 TiO_2 颗粒上的光催化反应, 用以确定催化膜及相应反应器的效率, 同时对固定膜光催化氧化中的现象与特点进行了讨论.

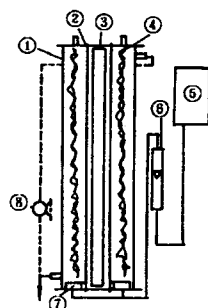


图 1 试验装置

①外壳; ②石英套管; ③紫外灯; ④膜组件;
⑤充氧器; ⑥流量计; ⑦扩散器; ⑧循环泵.

1 试验装置与方法

试验在图 1 所示的装置中进行. 反应器容积 2.3L. 以 20W 紫外线杀菌灯为光源. 反应器中填有涂了 TiO_2 薄膜的玻璃纤维网. 用压缩空气进行搅拌, 该反应器为固定膜反应器. 取出玻璃纤维网, 加入 TiO_2 粉末, 用空气或水泵循环进行搅拌, 反应器便成为悬浮型反应器.

本文收到日期: 1995 年 2 月 10 日 第一作者: 男, 1956 年生, 博士

* 国家自然科学基金资助项目.

悬浮型反应器不能分离回收用作催化剂的 TiO_2 , 只能以间歇方式运行. 当反应器壳体中不加任何形式催化剂时, 反应器是均相光分解装置. 进行均相光分解对照试验时, 反应器内壁衬有反光铝箔以提高光能利用率.

试验以间歇反应方式运行. 打开低压汞灯预热数分钟后, 加入以去离子蒸馏水配制的苯酚溶液. 溶液 pH 为 5.8. 反应器中水温在 $20\sim 25^\circ\text{C}$ 之间. 调节流量计使搅拌强度为 $20\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$. 按预定时间取样分析.

苯酚用 721 分光光度计, 4-氨基安替比林显色法测试. TOC 以岛津 500 TOC 分析仪测试.

2 结果与分析

2.1 固定膜催化氧化与直接光分解

苯酚的直接光分解与固定膜催化氧化结果见图 2、图 3.

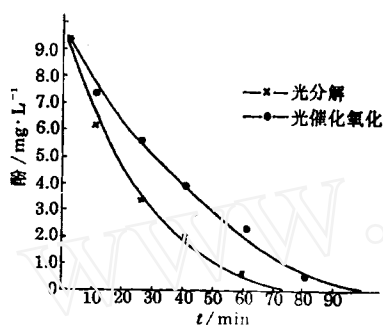


图 2 苯酚的光分解与光催化氧化分解

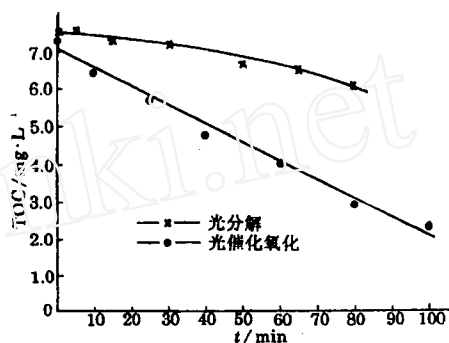


图 3 光分解与光催化氧化的矿化程度

由图 2 可见, 在用 253.7nm 紫外灯为光源时, 苯酚的直接光分解十分强烈. 以反应物的分解为标准, 光分解的效果甚至优于光催化氧化. 这是因为 253.7nm 紫外光光子能量很大, 而苯酚对其又有强烈的吸收, 因此苯酚容易被光分解破坏. 由于苯酚光催化氧化分解的速率低于光分解, 催化剂载体又阻挡了紫外光, 使直接光分解的作用不能充分发挥, 由图 2 看, 装设催化膜组件似乎没有好处.

直接光分解只作用于对入射光有强烈吸收的物质. 苯环被破坏, 生成很少吸收 253.7nm 紫外光的小分子后, 光分解便难起作用. 图 3 正说明了这一点. 光分解经 80min 反应, TOC 略有下降, 而光催化氧化却可将苯酚迅速矿化. 从无选择的氧化去除饮用水中的微量有害物质, 包括不易被直接光分解的有机物的角度考虑, 图 3 的结果显然更有意义. 需要说明的是, 本文的研究目的是开发实用型光催化氧化装置, 研究重点是判定催化膜的活性, 因此选用同样能耗时发光效率高, 处理效果好的紫外杀菌灯为光源, 不特意用黑光灯以避免光分解的发生.

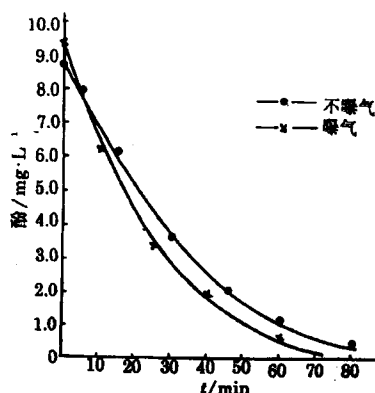


图 4 曝气对光分解效果的影响

2.2 充氧与搅拌对处理效果的影响

曝气对光分解和光催化氧化效果的影响见图4、图5及图6。

光分解过程中溶解氧的存在是很重要的。图4表明,曝气可提高光分解的速率,但变化幅度不大。这是由于苯酚的起始浓度不高,而以去离子蒸馏水配制的反应液初始溶解氧浓度高,已基本饱和,加之反应器不密闭,反应过程中亏氧不明显,所以在本文的试验条件下,曝气增氧对提高光分解速率作用不大。

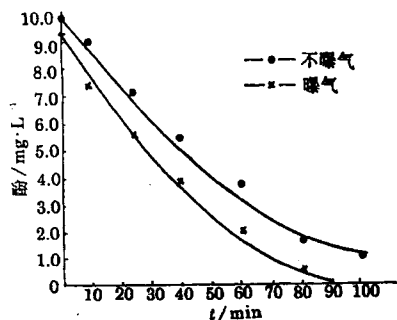


图5 曝气对苯酚光催化降解的影响

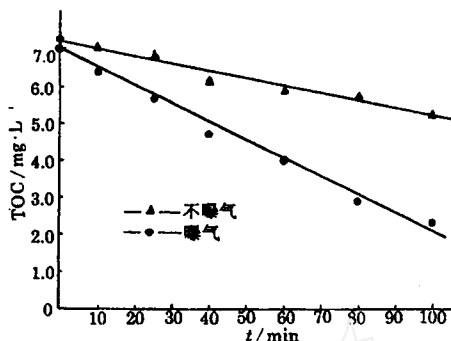


图6 曝气对苯酚光催化氧化的影响

光催化反应是多相催化反应,反应物向催化剂表面的扩散可能成为反应速率的控制因素。曝气不仅有充氧作用,更重要的是可以起搅拌,加速传质的作用。对照图5、图6可以看出,曝气与否对苯酚分解的影响不明显,而在其矿化过程中起了很大作用。笔者认为,这是因为在固定膜反应器中,苯酚的光化学氧化经历了原理不同的两个过程。在该反应器中,紫外光有相当大的穿透深度;而苯酚易于光分解,因而对苯酚的分解,直接光分解起了主要作用。如前所述,只有光催化氧化才能使苯酚完全矿化。固定膜反应器的催化表面积相对悬浮型反应器小得多,传质更容易成为反应速率的控制因素。曝气搅拌提高了传质速率,因此它对光催化氧化速率有明显增进作用。以电磁泵对反应液进行循环搅拌的对照试验证实了这一点。对实用型处理装置,提供某种形式的搅拌以强化氧化去除效果显然是必要的。

2.3 固定膜与悬浮型反应器的比较

以固定膜取代悬浮状的催化剂颗粒,解决催化剂的分离回收问题,是光催化氧化应用研究的重要方面。两者的处理效率又是未来应用中技术经济比较时必须予以考虑的问题。本文

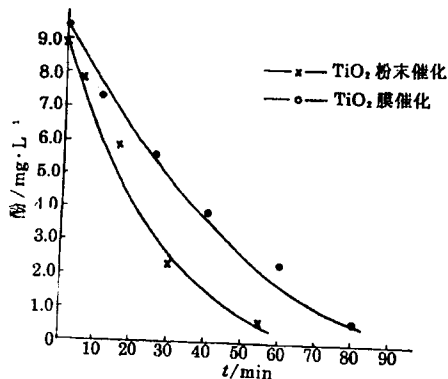


图7 两种类型反应器中苯酚的分解

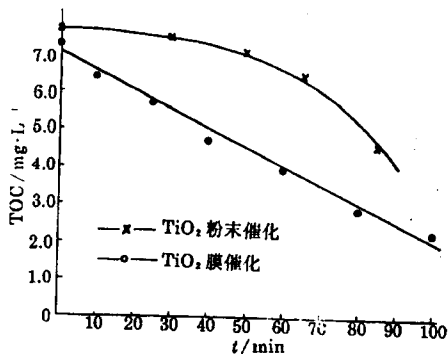


图8 两种类型反应器中苯酚的完全矿化

以风船牌分析纯 TiO_2 为催化剂,在光分解装置(空罐)中通过曝气使 TiO_2 颗粒保持悬浮,进行了同样光照条件下悬浮颗粒和固定膜催化效果比较。 TiO_2 粉末使用前用马福炉在 500°C 下锻烧 1h,以便分离。催化剂投加量 $1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。悬浮型反应器出水用离心机澄清后再测定。

固定膜和悬浮型反应器的效果比较见图 7 和图 8。对照图 7 和图 8 可以看出:从苯酚的分解看,悬浮粉末的催化效果比固定膜稍好;而从反应物的完全氧化看,结论则不然。根据以往的研究,风船牌分析纯 TiO_2 的催化活性良好,在蒸馏水溶液中 $1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的投加量是合适的。相应条件下,粉末状催化剂的总表面积比催化膜要大得多,其催化效果理应优于催化膜。经重复试验,图 8 的结果无误。对此现象可有两方面的解释:一是本文所制得的 TiO_2 膜的催化活性比分析纯 TiO_2 粉末好得多,另一方面是粉末状 TiO_2 的表面积虽大,但紫外光在 TiO_2 水浊液中的穿透深度却很小。催化剂投加量 $1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,穿透深度不超过 5mm。换言之,在悬浮反应器中,并不是所有的催化表面都在同时发挥作用。虽然粉末催化剂的总面积较固定膜有近乎数量级的优势,但处理效果却不尽然。

图 8 表明,采用粉末催化剂的光催化反应,矿化大抵是在反应物基本消失之后才发生。而矿化一旦发生,这个过程进行的速度很快。这与文献[3]的研究结果相似。文献[3]认为苯酚在水浊液中的光催化氧化,TOC 的下降是在苯环被破坏、生成了有机酸后才发生的。膜催化氧化的结果与之不同。由图 8 可见,固定膜催化氧化,TOC 的下降接近直线,反应初始就有矿化作用发生。在反应时间不很长的情况下,膜催化的完全氧化效果优于粉末催化剂。这两种形式的催化反应最显明的差别是固定膜反应器中紫外光的穿透深度大,易发生光分解。试验结果意味着两种反应器中反应机理有所不同。尽管光分解不能使 TOC 下降,但它可使苯酚迅速开环。对于苯酚,光催化和光分解同时存在可能有协同作用。这是一个值得进一步研究的问题。

3 讨 论

光催化氧化法实现商业化应用所需解决的主要技术问题是制造出结构简单、效率高、可长期稳定运行的反应器。试验结果表明,本课题在这方面获得了重大进展。

光催化氧化的早期研究均采用悬浮型反应器。笔者曾应用连续流悬浮式反应器进行了城市自来水深度净化研究^[6]。研究表明,悬浮式反应器的缺陷不仅在于催化剂分离回收装置复杂,还存在随运行时间的继续,催化剂粉末在水中的分散性越来越差的问题。上述现象与水中阳离子对荷负电的 TiO_2 颗粒的电中和脱稳作用,铁的氧化物等胶体物质的絮凝作用等因素有关。催化剂的分散性下降虽然有利于分离回收,但它降低催化效果的负面作用更为突出。本文开发了固定膜反应器,避免了上述问题及分离回收的难题,对搅拌的要求也较悬浮型反应器低,这使得装置的体积及制作成本均明显下降,实用性大为提高。

反应器的效率可用光能利用效率($\text{L}\cdot\text{W}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)及去除效果来衡量。由上节的试验结果知,本课题开发的固定膜装置较通常认为效率较高的悬浮型装置的处理效果更好。已见报道的一些固定膜光催化试验装置多有共同的缺点,就是反应器单位容积的催化表面积不大,为了提高处理效果,这些装置常采用很高的光照强度。这样装置的光能利用效率、即单位时间单位能耗的产水量不高,装置的实际应用价值亦小,本文由于在载体选择和成膜技术上获得进展,装置单位容积的催化表面积大,膜的催化活性好。20W 紫外灯用于容积 2、3L 的反应器,

处理效果仍然很好。

催化膜的稳定性与装置的实用性关系极大。本文制得的催化膜性能稳定。新膜初次使用,会有少量粉末脱落。使用前先行洗涤即可避免,以后出水始终澄清。装置经2个多月连续使用,未发现膜的催化活性下降。这些均表明膜的理化性质稳定。在实际自来水处理过程中,膜抗水中杂质污染的性能尚有待进一步观察研究。

本文开发的固定膜光催化氧化装置不仅可将苯酚降解,而且可将其完全氧化为无机物。这对饮用水深度净化具有重要意义。搅拌对提高固定膜光催化装置的运行效果有重要作用。与悬浮型光催化氧化装置相比,本文的装置具有构造简单、运行方便、处理效果良好的特点。即使在相当低的光照强度下,该装置也有很好的处理效果。本文制得的催化膜性质稳定,可长期使用。尽管固定膜光催化氧化装置高效率矿化苯酚的机理尚有值得探讨之处,但本文的研究无疑已为光催化氧化在饮水深度净化中的应用开辟了坚实的道路。

参考文献

- 1 Matthews Ralph A. Photooxidation degradation of coloured organics in water using supported catalysis TiO_2 on sand. *Wat Res*, 1991, 25(10): 1169~1176
- 2 Sabate J, Andron M A, Kikkawa H, et al. A kinetic study of the photocatalytic degradation of 3-chlorosalicylic acid over TiO_2 membranes supported on glass. *Journal of Catalysis*, 1991, 127: 167~177
- 3 Ken-ichi Okamoto, Yasunori Yamamoto, Hiroki Tanaka, et al. Heterogeneous photocatalytic decomposition of phenol over TiO_2 powder. *Bull Chem Soc Jpn*, 1985, 58: 2015~2022
- 4 Ken-ichi Okamoto, Yasunori Yamamoto, Hiroki Tanaka, et al. Kinetics of heterogeneous photocatalytic decomposition of phenol over anatase TiO_2 powder. *Bull Chem Soc Jpn*, 1985, 58: 2023~2028
- 5 李田,严熙世.城市自来水中有机污染物的光催化氧化处理. *中国给水排水*, 1993, 9(6): 12~15

Photocatalytic Oxidation of Phenol in Water with a Commercial Type Immobile Membrane Reactor

Li Tian Yan Xushi

(School of Environmental Engineering, Tongji University, Shanghai, 200092)

Abstract Photocatalytic oxidation of Phenol in water is studied with a commercial type immobile membrane reactor. Results show that compared with photolysis, photocatalytic oxidation possess has the advantage of being able to reach mineralization. Under the same radiation condition, our immobile membrane reactor displays higher efficiency than suspended TiO_2 one for phenol mineralization. In addition, adhesion and catalytic activity of the membrane are all quite stable.

Keywords Photocatalytic oxidation; Immobile catalytic membrane; Phenol