

$\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 和 $\text{TiO}_2/\text{O}_3/\text{UV}$ 降解对氯苯甲酸和喹啉的试验研究

方喜玲 成捷 胡兰花 王小毛 黄霞 施汉昌

(清华大学环境科学与工程系环境模拟与污染控制国家联合重点实验室, 北京 100084)

摘要 主要叙述 $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 和 $\text{TiO}_2/\text{O}_3/\text{UV}$ 体系降解对氯苯甲酸 (4-CBA) 和喹啉的试验研究。研究表明, (1) 在 $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 体系里目标物降解速度先随过氧化氢投加量的增加而提高, 但超过一定浓度之后便开始下降; (2) 在 $\text{TiO}_2/\text{O}_3/\text{UV}$ 体系中, 目标降解物的反应速度都非常快, 且臭氧浓度高的时候降解速度更快; (3) 二氧化钛催化剂在 $\text{TiO}_2/\text{O}_3/\text{UV}$ 体系中作为积极因素有助于提高反应速率, 而在 $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 体系是消极因素, 会降低反应速率。

关键词 二氧化钛 (TiO_2) 过氧化氢 臭氧 对氯苯甲酸 (4-CBA) 喹啉 降解速率

中图分类号 X703.1 文献标识码 A 文章编号 1008-9241(2005)09-0012-04

Degradation of 4-CBA and quinoline by $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ and $\text{TiO}_2/\text{O}_3/\text{UV}$ systems

Fang Xiling Cheng Jie Hu Lanhua Wang Xiaomao Huang Xia Shi Hanchang

(ESPC State Key Joint Laboratory, Department of Environmental Sciences and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract Two advanced oxidation processes, $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ and $\text{TiO}_2/\text{O}_3/\text{UV}$, were used in the chemical degradation of 4-CBA and quinoline in synthetic water with an initial concentration of about 100 mg/L. It was found that, (1) in the $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ system, the degradation rate of target substances was accelerated at low H_2O_2 concentration and reached the maximum at prime H_2O_2 concentration, however, the photo-catalytic degradation rate of target substance was decreased with the further increasing of H_2O_2 concentration; (2) in the $\text{TiO}_2/\text{O}_3/\text{UV}$ system, it can be seen that 4-CBA and quinoline was degraded very quickly, and the degradation rate of target substances was enhanced with the increasing of O_3 concentration; (3) powder TiO_2 catalyst has a positive effect on production of hydroxyl radicals in $\text{TiO}_2/\text{O}_3/\text{UV}$ system but negative effect in $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ system.

Key words titanium dioxide (TiO_2); hydrogen peroxide; ozone; 4-chlorobenzonate; quinoline; degradation rate

自 1972 年 Fujishima 等开始研究光催化氧化以来, 一些科学工作者对以二氧化钛为代表的固体氧化物光催化作用进行了很多研究。目前主要集中在高效催化剂的制备方法及其反应机理的研究方面。这种多相催化反应与均相催化反应相比, 具有操作简单、设备价格低廉和运行费用较低等优点, 但它也有反应速率不高、矿化程度低等不足。本研究以 4-CBA 和喹啉为试验物质, 对 $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 和 $\text{TiO}_2/\text{O}_3/\text{UV}$ 多相催化体系的降解性能进行分析研究。系统中添加的 H_2O_2 和 O_3 都是氧化剂, 在紫外光或二氧化钛催化剂的作用下产生反应活性很强的物质, 可以大大提高系统的降解速率。

源式柱状反应装置, 主体反应器是有机玻璃的圆柱体 (直径 = 100 mm, 高度 = 720 mm, 容积 = 4.0 L)。反应器中心沿轴线方向固定有石英套管 (直径 = 30 mm, 高度 = 740 mm, 深入反应器的长度 = 720 mm), 石英套管内置有长 62 cm 的低压汞灯 (Atlantic Ultraviolet Corporation, USA), 照射面积与使用的紫外灯发光长度有关, 对 29 W 低压汞灯, 照射面积为 389 cm^2 。空气或臭氧化气体通过钛板 (金属钛, 孔径 $15\sim 20\text{ }\mu\text{m}$, 北京有色金属研究院) 被均匀吹入反应器内部, 反应物质配成一定浓度的水样 (3 L) 由蠕动泵从进水口进入反应器。

1 试验装置与方法

1.1 试验装置与运行方式

本试验装置如图 1 所示。反应器形式为浸没光

资助项目: 国家“973 重点研究发展规划项目 (G1999045711)

收稿日期: 2004-04-19; 修订日期: 2004-06-26

作者简介: 方喜玲 (1978~), 女, 硕士研究生, 主要从事高级氧化过程的研究工作。E-mail: fangxl97@mails.tsinghua.edu.cn

运行方式为半连续式反应。进行 $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 试验时,由空压机从进气口鼓入空气 ($0.8\text{m}^3/\text{h}$)。出水先加入适量亚硫酸钠除去残留过氧化氢后,用 $0.45\ \mu\text{m}$ 微滤膜过滤收集并送去检测。进行 $\text{TiO}_2/\text{O}_3/\text{UV}$ 试验时,水样进入反应器后,先打开氧气瓶,等气体流量 ($0.2\ \text{m}^3/\text{h}$, $0.05\ \text{MPa}$) 稳定后,在开启臭氧发生器 (DHX-SS-05, 哈尔滨久久公司) 的同时打开紫外灯。臭氧发生器产生的臭氧量可通过电压调节,试验中使用了 2 个电压: $220\ \text{V}$ 和 $110\ \text{V}$ 。出水用 $0.45\ \mu\text{m}$ 微滤膜过滤收集后送去检测。

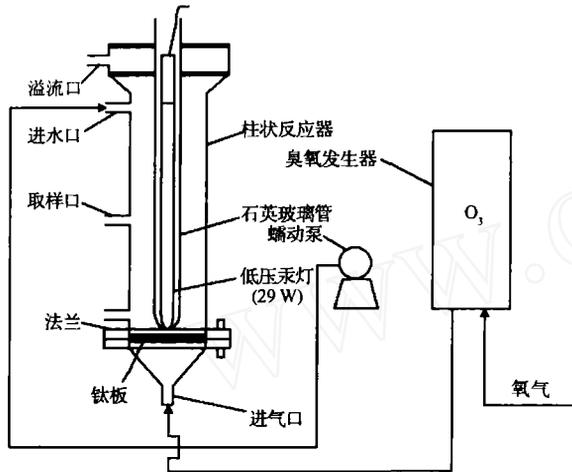


图 1 试验装置图
Fig. 1 Experimental unit

1.2 目标降解物及催化剂

1.2.1 试验物质

4-CBA: 由北京化学试剂公司提供, 分析纯 (纯度高于 99.5%)。

喹啉: 由北京金龙化学试剂公司提供, 分析纯 (纯度高于 99.5%)。

1.2.2 催化剂

催化剂采用日本石川岛播磨公司 (HICo) 提供的 Degussa P-25 型 TiO_2 粉末催化剂, 比表面积为 $47.78\ \text{m}^2/\text{g}$, 平均粒径为 $1.35\ \mu\text{m}$ 。

1.2.3 试验水样

本试验使用自配水, 初始浓度为 $100 \pm 10\ \text{mg/L}$; pH 均调到中性; 二氧化钛催化剂在试验水样中的浓度为 $0.4\ \text{g/L}$ 。

1.3 检测方法及仪器

用高效液相色谱 (HP model 1100 with UV detector) 测定 4-CBA 和喹啉浓度。它们的检测条件如表 1 所示。用硫代硫酸钠滴定法测量气体中臭氧浓度。

2 试验结果与分析

2.1 $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 降解 4-CBA 和喹啉的试验研究

本试验主要研究过氧化氢和 TiO_2 催化剂对

表 1 HPLC 检测条件
Table 1 The condition of HPLC

| 物质 | 流动相 (体积百分比) | 色谱柱 | 检测波长 (nm) |
|-------|----------------------------|-----------|--------------|
| 4-CBA | 甲醇/水 (1% 醋酸溶液缓冲溶液) = 50/50 | HP RP-8 | 237 |
| 喹啉 | 甲醇/水 = 70/30 | HQ SL C18 | 318 |

$\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 高级氧化技术的影响, H_2O_2 浓度的研究范围是 $0.01 \sim 0.1\ \text{mol/L}$, H_2O_2 浓度为 0 时反应过程简称 TiO_2/UV 。

2.1.1 H_2O_2 浓度对 $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 的影响

图 2 和图 3 分别是在不同过氧化氢浓度 (mol/L) 下, 4-CBA 和喹啉在反应体系中的降解情况。结果表明, $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 体系降解目标物的反应速率很高, 且不同过氧化氢投加量, 对体系降解速率的影响也不同。

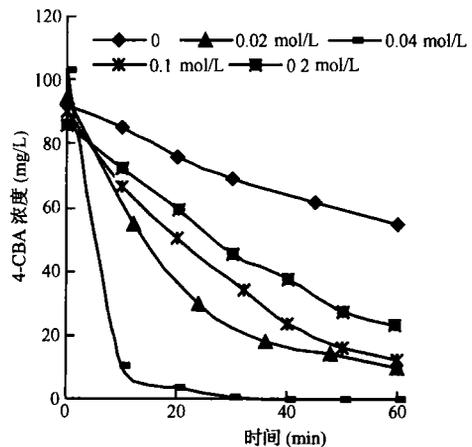


图 2 不同过氧化氢浓度下 4-CBA 的降解效果 (温度 28°C , pH 7)

Fig. 2 4-CBA degradation courses in $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ process at different H_2O_2 dosage (Temp. 28°C , pH 7)

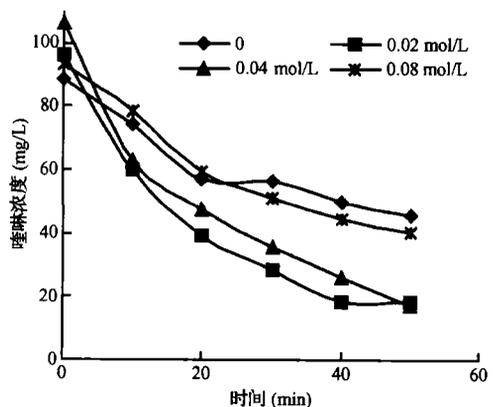
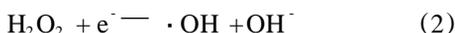


图 3 不同过氧化氢浓度下喹啉随时间的降解效果 (温度 19°C , pH 7)

Fig. 3 Quinoline degradation courses in $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ process at different H_2O_2 dosage (Temp. 19°C , pH 7)

$\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 是一种高效的高级氧化技术,其羟基自由基的产生主要由 2 个部分组成:一部分是过氧化氢在紫外光的照射下直接分解成 $\cdot\text{OH}$;另一部分是过氧化氢在二氧化钛催化剂表面得到电子而产生 $\cdot\text{OH}$ 。其具体过程如下:



与单纯的光催化氧化过程相比,过氧化氢的投入增加了羟基自由基的产生途径,也相应增加了体系中自由基的浓度,从而起到了强化作用。但过氧化氢投加量的增加并不总是提高体系反应速率,如图 4 所示。

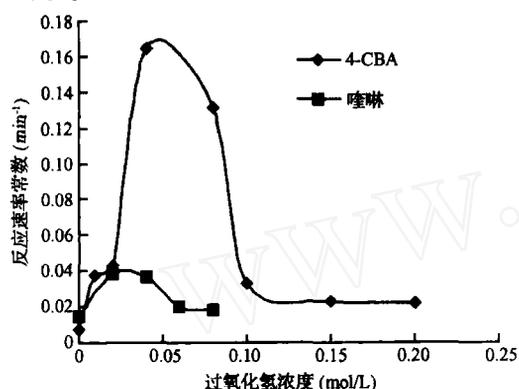


图 4 不同过氧化氢投加量对降解 4-CBA 和喹啉的影响

Fig. 4 4-CBA and quinoline degradation rate constants in $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ process at different H_2O_2 concentration

图 4 是根据图 2 和图 3 试验结果,再用一级反应动力学模型计算得出。结果表明, $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 降解 4-CBA 和喹啉时,均出现最佳过氧化氢浓度,且随着过氧化氢浓度增加或减小,都使体系的降解速率变小。

Duffy 等^[11]认为, H_2O_2 除了可以是氧化剂而反应生成羟基自由基,还是一种有效的 $\cdot\text{OH}$ 的清除剂,可以与系统中已生成的 $\cdot\text{OH}$ 自由基反应形成 $\text{HO}_2\cdot$ 活性基团,而这种 $\text{HO}_2\cdot$ 基团的活性却比 $\cdot\text{OH}$ 的活性低得多^[2]。且没有机会与有机物反应的 $\cdot\text{OH}$ 自由基,也可能通过相互碰撞而重新结合生成 H_2O_2 ^[3]。其具体反应过程如下:



由此可见,产生羟基自由基的过程是一个动态平衡的过程。过高的过氧化氢浓度不但不利于提高 $\cdot\text{OH}$ 浓度,反而会使其降低下来。这些现象在文献中已有报道,比如 Blake 等^[4]的试验中就已提到。

2.1.2 TiO_2 在 $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 系统中的作用

由上节试验结果得知,过氧化氢与 TiO_2/UV 结合的体系,确实对提高降解能力有很大作用,但这些

结果并不意味着二氧化钛催化剂 $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 体系中也起到了积极作用。

图 5 是 TiO_2/UV 、 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 和 $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 系统降解 4-CBA (H_2O_2 0.04 mol/L) 和喹啉 (H_2O_2 0.03 mol/L) 的一级反应速率常数比较。可以看到,无论试验污染物是 4-CBA 还是喹啉, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 系统都比 $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 系统的降解速率高。即,二氧化钛催化剂在 $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 系统中并没有起到积极作用。

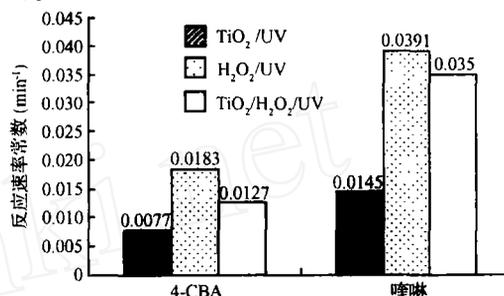


图 5 TiO_2/UV 、 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 和 $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 降解 4-CBA 和喹啉的降解速率常数比较 (温度 19 °C, pH 7)

Fig. 5 4-CBA and quinoline degradation rate constants in TiO_2/UV 、 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ and $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ process (Temp. 19 °C, pH 7)

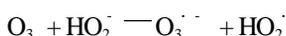
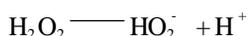
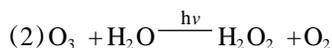
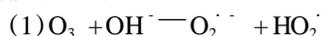
根据分析,其可能的原因是:反应器中过氧化氢和二氧化钛催化剂是均匀分布的,紫外灯却在反应器中央位置。而二氧化钛催化剂既可以吸收紫外线产生空穴和电子,也可以反射和散射紫外线,减弱其向更远方向的传播并与更多的过氧化氢及时进行反应(1)而生成 $\cdot\text{OH}$ 自由基。所以无二氧化钛的情况下,紫外线的穿透距离比混合有二氧化钛固体时要大,接触到的过氧化氢量也多,随之产生的羟基自由基的浓度也高。

2.2 $\text{TiO}_2/\text{O}_3/\text{UV}$ 降解 4-CBA 和喹啉的试验研究

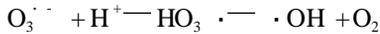
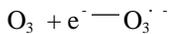
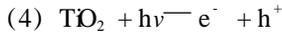
主要研究臭氧和 TiO_2 催化剂在 $\text{TiO}_2/\text{O}_3/\text{UV}$ 系统中的作用,其中臭氧按 2 个水平投加:分别是 5.787 g/h 和 3.017 g/h,臭氧投加量为 0 时体系简称 TiO_2/UV 。

2.2.1 O_3 在 $\text{TiO}_2/\text{O}_3/\text{UV}$ 的作用

O_3 本身是强氧化剂,它既可以直接作用于目标降解物,也可以与紫外光或自由电子反应生成自由基而与目标降解物发生反应。其反应过程主要由以下几部分组成^[5-7]:



(3) $\text{O}_3 + \text{M} \rightarrow \text{O}_3^{\cdot-} + \text{M}^+$ (M 指水中存在的有机物)



上述反应生成的 $\text{O}_2^{\cdot -}/\text{HO}_2^{\cdot}/\text{O}_3^{\cdot -}$ 等自由基能迅速反应再进一步生成 $\cdot\text{OH}$ 。

图 6 和图 7 是加入臭氧的光催化氧化体系分别降解 4-CBA 和喹啉的效果图。可以看到投加臭氧的光催化氧化体系,显著提高了系统的反应速率及降解效果。

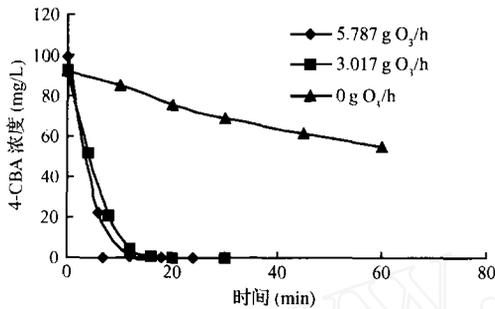


图 6 不同臭氧浓度下 4-CBA 随时间的降解效果 (温度 10 °C, pH 7)

Fig. 6 4-CBA degradation courses in $\text{TiO}_2/\text{O}_3/\text{UV}$ process at different O_3 dosage (Temp. 10 °C, pH 7)

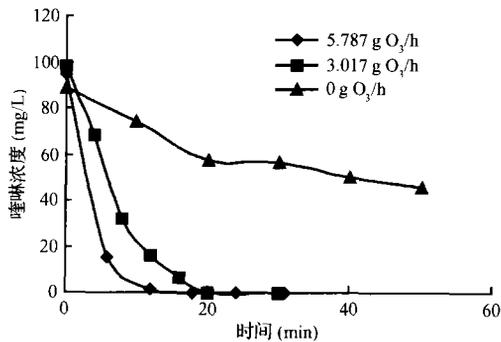


图 7 不同臭氧浓度下喹啉随时间的降解效果 (温度 10 °C, pH 7)

Fig. 7 Quinoline degradation courses in $\text{TiO}_2/\text{O}_3/\text{UV}$ process at different O_3 dosage (Temp. 10 °C, pH 7)

2.2.2 TiO_2 在 $\text{TiO}_2/\text{O}_3/\text{UV}$ 系统中的作用

2.1.2 的研究表明,二氧化钛催化剂在 $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 体系中的作用是消极的,对此,本研究在 $\text{TiO}_2/\text{O}_3/\text{UV}$ 体系中也做了有关二氧化钛作用的一些试验研究。结果表明, $\text{TiO}_2/\text{O}_3/\text{UV}$ 中,二氧化钛是积极的,对体系降解能力提高有所帮助,如图 8 所示。

图 8 是 TiO_2/UV 、 O_3/UV 和 $\text{TiO}_2/\text{O}_3/\text{UV}$ 降解 4-CBA 和喹啉的一级反应速率常数比较。其结果表明: (1) 二氧化钛催化剂在 $\text{TiO}_2/\text{O}_3/\text{UV}$ 系统中是积极的; (2) $\text{TiO}_2/\text{O}_3/\text{UV}$ 体系降解 4-CBA 的反应速率比喹啉高; (3) $\text{TiO}_2/\text{O}_3/\text{UV}$ 体系的降解效果优于 $\text{TiO}_2/\text{UV} + \text{O}_3/\text{UV}$, 即产生了协同效应。

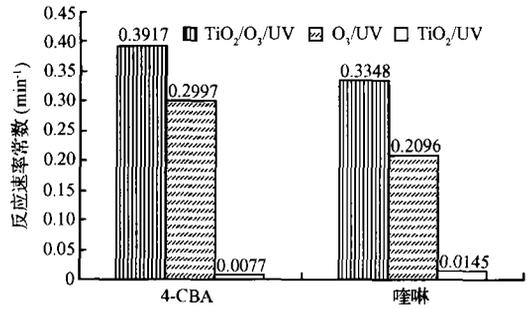


图 8 TiO_2/UV 、 O_3/UV 和 $\text{TiO}_2/\text{O}_3/\text{UV}$ 降解 4-CBA 和喹啉的降解速率常数比较 (臭氧产量 5.787 g/h, 温度 10 °C, pH 7)

Fig. 8 4-CBA and quinoline degradation rate constants in TiO_2/UV 、 O_3/UV and

$\text{TiO}_2/\text{O}_3/\text{UV}$ (O_3 5.787 g/h, Temp. 10 °C, pH 7)

3 结论

(1) 投加 H_2O_2 的体系中,控制过氧化氢的浓度十分重要,适宜的过氧化氢浓度既可以提高降解速率,也能节省运行费用。

(2) 本研究表明,二氧化钛催化剂在 $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 体系中起着消极作用;在 $\text{TiO}_2/\text{O}_3/\text{UV}$ 体系中却起着积极作用,且产生了协同作用。

参考文献

- [1] Duffy J. E., Anderson M. A., Hiu C. G., et al Wet peroxide oxidation of sediments contain ination with PCBs Environ Sci Technol, 2000, 34 (15): 3199 ~ 3204
- [2] Scheck Christoph, et al Degradation of phenol and salicylic acid by UV radiation/hydrogen peroxide/oxygen Wat Res, 1995, 29 (10): 2346 ~ 2352
- [3] Hoigne J. Inter-calibration of OH radical sources and water quality parameters Water Science and Technology, 1997, 35 (4): 1 ~ 8
- [4] Blake D. M., et al Kinetic and mechanistic overview of TiO_2 photocatalyzed oxidation reaction in aqueous solution Sol Ener Mat, 1991, 24: 584 ~ 593
- [5] Glaze W. H., et al Advanced oxidation processes Description of a kinetic model for the oxidation of hazardous materials in aqueous media with ozone and hydrogen peroxide in a semibatch reactor Industrial & Engineering Chemistry Research, 1989, 28: 1573 ~ 1580
- [6] Staehelin J., Hoigne J. Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions Environmental Science & Technology, 1985, 19: 1206 ~ 1213
- [7] Eva Piera, Juan C., et al 2,4-dichlorophenoxyacetic acid degradation by catalyzed ozonation: $\text{TiO}_2/\text{UVA}/\text{O}_3$ and $\text{Fe}(\text{II})/\text{UVA}/\text{O}_3$ systems Applied Catalysis B: Environmental, 2000, 27: 169 ~ 177