

膜-悬浮光催化降解反应器中催化剂活性 及其影响因素分析¹⁾

梁 鹏 孟耀斌 黄 霞 钱 易

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

摘 要

考察了膜-悬浮光催化降解反应器小试系统在处理自配废水的连续运行中催化剂活性的变化。试验发现, 经两周的连续运行, 催化剂活性有明显降低, 降为原催化剂活性的 14%。分析引起催化剂活性降低的可能原因有: 催化剂颗粒的聚集、有机污染物和无机垢体在催化剂表面的附着。采用超声波粉碎、次氯酸钠碱洗和盐酸酸洗的方法来恢复催化剂活性。结果表明, 采用 10% 的盐酸清洗可使催化剂活性恢复到初始值的 64% 左右, 效果最明显。推测由于水中硬度在催化剂表面形成的 CaCO_3 沉淀是导致催化剂活性降低的最主要因素。

关键词: 悬浮光催化降解, 催化剂活性, 影响因素。

膜分离与悬浮催化反应器的组合使用能同时保证以下两方面的要求: 由于膜的高效分离作用可以使粉末状的催化剂高浓度地滞留在反应器中, 而粉末状催化剂的比表面积比固定式反应器中催化剂的比表面积要大几个数量级; 同时粉末催化剂始终处于悬浮态, 也有利于提高传质效率。因此, 悬浮光催化反应器的反应效率要比通常所用的固定式反应器的反应效率高十几倍到几十倍^[1, 2]。

本研究对膜-悬浮光催化反应器处理自配废水的连续运行过程中催化剂活性的变化进行测定。针对多相催化反应的特点和原水性质, 分析了造成催化剂活性降低的可能原因, 并结合催化剂活性的恢复试验, 确定了影响催化剂活性的最重要的因素。

1 膜-悬浮光催化降解小试反应器

膜-悬浮光催化降解小试反应器长 505mm, 宽 300mm, 高 900mm, 采用有机玻璃制造, 中间由隔板分隔成两部分: 一部分设置紫外灯管; 另一部分设置膜分离设备。该反应器中装有浓度为 0.4g l^{-1} 的粉末 TiO_2 催化剂 (P-25 型)。

膜用于粉末催化剂与处理水的分离。在紫外灯管和膜分离设备下设置有 PVC 穿孔曝气管 (供氧, 保证反应器内良好的水力循环), 防止粉末催化剂在膜表面沉积。

采用清华大学自来水和模型污染物 (4-氯苯甲酸钠, 简称 4-CBA) 配制试验原水, 进行连续试验。原水硬度约为 16 度 (德国度)。

1) 国家重点基础研究发展规划项目: 北京及周围地区环境污染与控制 (G1999045711)。

2 催化剂活性评价试验

2.1 活性评价指标

催化剂活性是表示催化剂加快化学反应速率程度的度量，在通常情况下，非催化反应速率小到可以忽略，可以用某一污染物的光催化氧化反应的表现速率常数来表征催化剂活性。

光催化氧化降解动力学研究表明^[3,4]：当反应物浓度 C 较小时，污染物降解速率可以用一级反应动力学来描述：

$$\frac{dC}{dt} = -kC \quad (1)$$

式中， k 为表观反应动力学常数 (h^{-1})。对式 (1) 积分：

$$C(t) = C_0 e^{-kt} \quad (2)$$

式中， C_0 为进水浓度， t 为反应时间 (h)。由式 (2) 可知，污染物浓度的时间变化遵循指数关系。可用指数型曲线拟合得到 k ，其大小即可反映出催化剂活性的大小^[5,6]。

2.2 试验装置

反应器由光源 (15W $\times$ 3 低压汞灯, WGPB 620T5L/4, Atlantic Ultraviolet Co., 美国)、带有石英玻璃窗的反应器、循环泵、水箱以及恒温装置组成。

将膜-悬浮光催化降解小试反应器中连续运行一段时间后的悬浮催化剂取出，定量后置入静态反应器中。静态试验反应器中催化剂的浓度维持与小试反应器连续运行条件下催化剂的浓度一致 ($0.4\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$)。然后通入含 4-CBA 的自配水，进行光降解试验。为防止自来水中硬度物质的影响，使用去离子水作自配水。光降解试验开始后，定时在水箱取样，测量在不同时间下 4-CBA 的浓度，进而根据式 (2) 对 4-CBA 的浓度变化进行指数型曲线拟合，得到该时间段下的平均表观反应常数 k ，从而对不同条件下的催化剂活性进行比较^[7]。

3 催化剂活性的变化

以 4-CBA 为模型污染物，催化剂活性的测定结果如图 1 所示。催化剂使用前后，模型污染物浓度随降解时间均表现出指数形式，即降解速率与污染物浓度呈正比。根据式 (2) 进行指数型曲线的拟合，得到催化剂使用前后的表观速率常数分别为 0.223h^{-1} 和 0.0323h^{-1} 。可见，膜-悬浮光催化降解小试反应器采用自配水连续运行两周后，催化剂活性有明显降低，仅为原初始值的 14%。

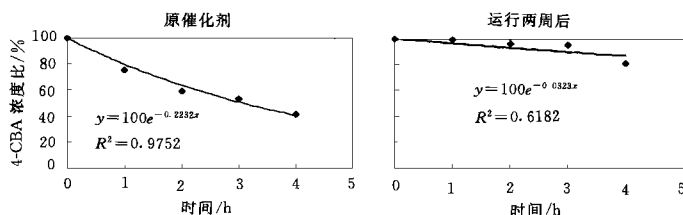


图 1 催化剂降解 4-CBA 的活性变化

Fig. 1 The catalyst activity of 4-CBA degradation

4 催化剂粒径的分析

为了考察催化剂在小试反应器中连续运行两周后其粒径的变化,采用马尔文颗粒直径分析仪(2600 系列 2601LC)进行了催化剂粒径分布的测定.作为对比,同时测定了原始催化剂的粒径分布.测定结果如图 2 所示.

图 2 中颗粒所占比例为其体积比,即某一粒径范围内的颗粒体积占总颗粒体积的比例.如果密度视为一样,也可认为是质量比.由图 2 可见,催化剂在小试反应器中连续运行两周后颗粒直径显著增大,平均粒径从 $12.46\mu\text{m}$ 增大到 $17.36\mu\text{m}$.而且粒径分布也更趋于分散.假定在试验过程中催化剂没有发生沉积,则推测由于粒径变大,其表面积会降到原来的 70 % 左右.

为了使催化剂由凝聚的大颗粒恢复为原来的粒径,我们采用超声波粉碎法进行了尝试.将装有运行两周后的催化剂悬浊液的烧杯置入常用的超声波清洗仪(CX-250,北京医疗设备厂)中,粉碎 6h,然后测定颗粒粒径分布,结果见图 2.由图 2 可见,经超声波粉碎后的催化剂平均粒径为 $12.40\mu\text{m}$,与原始催化剂平均粒径($12.46\mu\text{m}$)相当,而且粒径分散程度也明显降低.这表明用常用超声波清洗仪粉碎凝聚的催化剂是有效的.

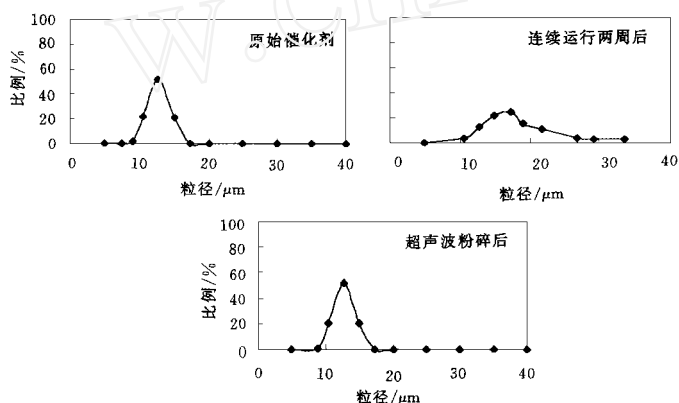


图 2 催化剂粒径分布的变化

Fig. 2 The catalyst's diameter distributing

进一步将经超声波粉碎后、粒径恢复到原有水平的催化剂进行 4-CBA 降解活性测试.由于超声波粉碎使催化剂颗粒变小,表征催化剂活性的表观速率常数由 0.0323h^{-1} 上升到 0.0486h^{-1} .这说明催化剂活性在一定程度上受催化剂粒径的影响.但用超声波将聚集后的催化剂粉碎恢复至原有水平,其活性与新催化剂相比,尚不能完全得到恢复.为此,推测除催化剂粒径的变化以外,还存在其它因素对催化剂的活性产生影响.

5 表面附着物的影响

取一定量的小试反应器中连续运行 2 周后活性发生降低的催化剂进行干燥,然后,用 X 射线能谱 (PHI-5300/ XPS) 测定其表面附着物质.测定结果表明催化剂上附着有 Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- 以及 C 元素 (有两种形态:一种是有机碳;另一种是 CO_3^{2-}).再用

10 %的盐酸清洗催化剂时,发现有大量气体产生.推测催化剂表面有 CaCO_3 沉淀物生成.分析原因是由于以地下水为水源的清华自来水硬度较高,导致自配水的硬度高,在运行过程中产生 CaCO_3 ,同时与 4-CBA 及其降解中间产物在催化剂表面沉积.

针对表面附着物可能产生的影响,对运行两周后的催化剂采用 (a) 酸洗 + 超声波粉碎和 (b) 碱洗 + 超声波粉碎进行处理.之所以在酸洗和碱洗之后还要加上超声波粉碎,是为了排除由于粒径的改变对催化剂活性的影响,使表面附着物的影响独立出来.其中,(a) 是先使用 10 %的盐酸清洗,然后调节 $\text{pH} = 7$ 进行催化剂活性评价.主要考察由于硬度产生的 CaCO_3 对催化剂活性的影响.(b) 是讨论有机物的附着(4-CBA 及其降解的中间产物)对催化剂活性的影响.显然,酸洗和碱洗对催化剂活性的恢复都有作用.其中,酸洗能使催化剂的表观速率常数恢复到 0.143h^{-1} ,而碱洗则只能使表观速率常数恢复到 0.0511h^{-1} ,酸洗优于碱洗.

采用以上三种清洗方法对催化剂活性进行恢复后得到的催化剂表观速率常数与新催化剂和连续运行两周后催化剂的表观速率常数进行比较,如图 3 所示.由图 3 可知:酸洗对催化剂活性的恢复最有效,可使催化剂活性恢复到原有的 64 %左右.而靠超声波粉碎和碱洗在现有催化剂浓度下并不十分有效.因此,可以认为,在粒径变化、有机物附着和无机物沉积三种对催化剂活性的影响中,由于硬度在催化剂表面生成无机沉淀物的影响最主要,即使通过酸洗,催化剂活性也不能够完全恢复.这一事实表明,除上述三种原因外还存在使催化剂活性降低的其他原因,如催化剂颗粒内部更细微的结构.虽然光催化反应是发生在催化剂表面,但其内部结构对反应也存在影响.仅仅用粒径表示是不能反映其内部孔隙等结构对催化剂活性的影响.但目前尚未找到有效的评价方法,需要进一步深入研究.

综上所述,膜-悬浮光催化反应器在连续运行中催化剂的活性有所降低.影响催化剂活性可能存在的原因有:催化剂粒径变化、有机物附着和无机物沉积.采用相应的措施对催化剂活性进行恢复,发现采用 10 %盐酸清洗能使催化剂活性恢复至原有水平的 64 %.而用超声波虽然能将催化剂粒径破碎到原有水平,但对催化剂活性的恢复效果不大.同样,碱洗对催化剂活性的恢复效果也不大.由此推测,无机沉积物是影响催化剂活性的最显著因素.这主要是由于进水中的硬度本身较高,导致在催化剂表面产生 CaCO_3 沉积.

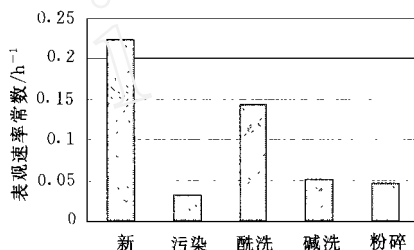


图 3 清洗方法对催化剂活性恢复的比较

Fig. 3 Compare of catalyst activities after restoring

参 考 文 献

- [1] Craig S Turchi, David F Ollis, Photo-Catalytic Degradation of Organic Water Contaminants, Mechanisms Involving Hydroxyl Radical Attack. *J. Catal.*, 1990, 122 178—192
- [2] Zhu J X, Zheng Y, Karamanev D G et al., (Gas-) Liquid-Solid Circulating Fluidized Beds and Their Potential Applications to Bioreactor Engineering. *Can. J. Chem. Eng.*, 2000, 78 82—94
- [3] David F Ollis, Ezio Pelizzetti, Nick Serpone, Destruction of Water Contaminants. *Environ. Sci. Technol.*, 1991, 125

(9) 1523—1528

- [4] Andrew Mills, Richard H David Worsley, Water Purification by Semiconductor Photocatalysis. Chemical Society Reviews, 1993
- [5] 休斯 R, 催化剂的失活. 北京: 科学出版社, 1990, 3—5
- [6] 托马斯 J M, 兰伯特 R M, 催化剂的表征. 北京: 化学工业出版社, 1987, 14
- [7] 贝伦斯 M, 化学反应工程. 北京: 中国石化出版社, 1994, 42

2001 年 8 月 28 日收到.

ANALYSIS OF CATALYST DEACTIVATION AND INFLUENCING FACTORS IN MEMBRANE-PHOTOCATALYTIC DEGRADATION SLURRY REACTOR

LIANG Peng MENG Yaobin HUANG Xia QIAN Yi

(Environment Simulation and Pollution Control State Key Joint Laboratory, Department of Environmental
Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing, 100084)

ABSTRACT

In the present study, activity change of catalyst in a membrane-photocatalytic degradation slurry reactor was investigated. After run for two weeks in treating artificial wastewater, the catalyst activity declined noticeably, only 14 % of the initial value. Three possible reasons causing catalyst deactivation were presumed: catalyst agglomeration, organic fouling and inorganic precipitation on the catalyst surface. Correspondingly three recovering methods were applied to restore the deactivated catalysts: ultrasonic comminution, basic chemical cleaning with hypochlorite and acidic rinsing with HCl. Acidic rinsing with HCl was found to be the most effective, restoring the catalyst activity up to around 64 % of the initial value. This suggested that CaCO_3 scaling on the catalyst' surface caused by water hardness was the overwhelming reason for catalyst deactivation.

Key words: photocatalytic degradation, catalyst activity, influencing factor.