研究论文

TiO₂ 光催化降解水中天然有机物 富里酸的动力学模型

傅剑锋,季 民,金洛楠,安鼎年 (天津大学环境科学与工程学院,天津 300072)

摘要:在天津地表水中天然有机物主要是富里酸,它是消毒副产物的主要前驱体,因此对于富里酸的控制非常重要.以粉末态 TiO_2 为催化剂,在光催化-超滤反应器中对水中天然有机物富里酸进行了光催化氧化研究,考察了富里酸氧化的主要影响因素,包括初始 pH 值、催化剂浓度、光强、添加剂浓度.结果表明:富里酸降解过程能够用一级反应动力学来表示;最佳的催化剂浓度为 $0.5~g\cdot L^{-1}$;在 pH 值减小、添加剂浓度和光强增大时有助于富里酸的去除.通过分析反应速率常数和影响因素之间的关系,得到富里酸光催化氧化总体动力学模型,试验值基本符合动力学模型.另外试验还表明该反应器可方便地实现有机物降解且具有较高的去除效率.

关键词: 富里酸; 天然有机物; 光催化氧化; 二氧化钛; 动力学

中图分类号: X 52 TQ 032

文献标识码: A

文章编号: 0438 - 1157 (2005) 06 - 1009 - 06

Kinetic model for fulvic acid degradation by TiO₂-photocatalysis in water

FU Jianfeng, JI Min, JIN Luonan, AN Dingnian

(School of Environmental Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: Fulvic acid (FA) is a natural organic matter existing in Tianjin surface waters as a major precursor of disinfection byproducts. So fulvic acid control is very important in surface water treatment. Degradation of FA in a photocatalysis-ultrafiltration reactor using TiO_2 powder catalyst was studied in terms of UV_{254} and total organic carbon (TOC) concentration. The key effects of influencing parameters on the photocatalytic oxidation of FA, including pH values, photocatalyst concentration, additives concentration and light intensity were investigated. The results showed the reaction kinetics of FA could be reasonably represented by first-order kinetics. In addition, it was found that there was an optimal catalyst concentration of 0.5 g \cdot L⁻¹ and low pH value. Increasing additives concentration and light intensity were favorable for TOC removal. By analyzing the relationship between rate constant and influencing factors, an overall FA oxidation rate kinetic model was established. The theoretical prediction were in good agreement with the experimental data. This reactor was a convenient way to degrade the organic matter with high efficiency.

Key words: fulvic acid; natural organic matter; photocatalytic oxidation; titanium dioxide; kinetic

引言

腐殖质是天然水体中有机物 (natural organic matter, NOM) 的代表性物质,是地球上分布最

广的天然复杂化合物,它是水中一些天然大分子有机物自然降解过程中产生的黄褐色物质,其组成变化多样且携带负电荷^[1].腐殖质一般分为3个部分:腐殖酸、富里酸、吉马多美朗酸^[2].由于目前

2005 - 01 - 24 收到初稿, 2005 - 04 - 04 收到修改稿. 联系人及第一作者: 傅剑锋(1976 —), 男, 博士研究生. Received date: 2005 - 01 - 04.

 $\label{lem:corresponding author: FU Jianfeng, PhD candidate. E-mail: \\ fif _tiu @126.com$

自来水氨氮的浓度升高导致水厂加氯消毒时需氯量增加以保证出水的 COD_{Mn}达标。然而高剂量的氯不仅会引起余氯量的升高还会导致出水三氯甲烷(trihalomethanes, THMs) 浓度的增高。研究已经证实腐殖质是消毒副产物 (disinfection byproducts, DBPs) 的主要前驱物^[3,4]。根据对天津自来水中有机物的鉴别,水体中主要存在富里酸^[5]。近20年来 TiO₂ 光催化氧化技术得到了广泛研究,它可有效地将多种难生物降解有机物降解成 CO₂、H₂O 和一些无机小分子^[6]。但是对于水中天然有机物富里酸的光催化氧化研究未见报道。

在光催化氧化技术中催化剂与水体分离困难以及光催化效率低的缺点直接影响到该技术工业化应用的前景。解决的方法是将 TiO_2 固定于某一载体材料 $^{[7,8]}$ (如硅胶、 Al_2O_3 等),尽管固定光催化剂的方法可解决 TiO_2 的分离,但阻碍了 TiO_2 与液相的质量传递,降低了光催化反应效率 $^{[9]}$. 本文设计了一种将光催化和膜分离技术结合的反应器,并应用于富里酸的氧化降解,同时对影响富里酸光催化氧化过程的初始 pH 值、 TiO_2 投加量、光强、 $K_2S_2O_8$ 浓度进行了考察。为了优化主要的影响参数,建立了富里酸光催化氧化降解的动力学模型并进行试验验证。

1 试验部分

1.1 试剂及材料

试验所用的光催化剂是粉末态 TiO_2 (比表面积 BET 为 $50~m^2~eg^{-1}$, 平均原生粒径为 30~nm, Degussa). 富里酸 (FA) 为生化试剂富里酸配制而成. 其他试剂均为分析纯级. 试验所用的中空纤维超滤膜由聚丙烯制成 (天津海水淡化研究所提供),膜的主要参数为: 孔内径为 1~mm, 平均孔尺寸为 $0.2~\mu m$, 截留相对分子质量为 50000, 有效膜面积为 $0.2~m^2$.

1.2 反应器

反应器结构见图 1. 整个反应器主要由光催化氧化单元 (PC) 和超滤膜 (UF) 分离单元组成. 光催化反应单元由双层套桶的有机玻璃加工而成 (内径 80 mm,高度 270 mm),反应器底部放置气体扩散装置.反应区的中部设有石英灯套,反应器有效体积为 1250 ml,紫外灯 (功率 11 W,波长253.7 nm)置于石英灯套中并垂直放置于反应器中部.最外层的套管里面充入循环冷却水可将紫外

灯引起的水体热量带走,以防止反应体系被加热, 保证反应器内部的温度在 30 左右. 光催化反应 单元外部被铝箔包裹以防止其他光线的进入,提高 紫外线的利用率,光催化反应过程中 TiO2 光催化 剂和处理水样形成的混合溶液在石英灯套与反应区 之间,在曝气泵(2 L · min ·) 的作用下将空气通 入混合液底部. 循环泵将含有 TiO2 催化剂的混合 液循环并压至超滤单元,超滤膜实现 TiO2 与水体 的分离,TiO2 一般在压力和水流剪切力作用下基 本返回光催化反应单元,有少量会在膜表面沉积, 反应器中设计的定期气反冲可实现催化剂的完全回 流. 另外反应器中催化剂投加量按照 105 %设计, 已经考虑了5%在膜表面沉积,正常运行时100% 满足要求。在试验过程中,由于膜表面的错流速度 大,不影响膜的通量变化. 取样均从超滤膜的透过 液取出,在不同的时间间隔内取样分析紫外吸收值 UV254和总有机碳 (TOC) 浓度. 试验结束后超滤 膜清洗采用水力清洗和化学清洗结合的方法,并用 清洗液浸泡以备下次试验使用. 石英套管采用置换 清洗方式,更换冲洗后的新套管,

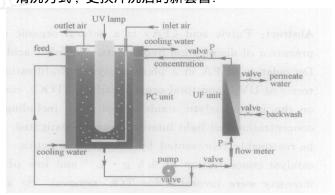


Fig. 1 Schematic diagram of photocatalysis-ultrafiltration reactor

1. 3 试验方法

共进行 5 组试验. 初始富里酸的 UV_{254} 和 TOC分别为 0.1844 cm $^{-1}$ 和 11.95 mg $^{-1}$ L $^{-1}$. 第一组试验考察在不同试验条件下富里酸光催化氧化的去除效果;第二组试验考察在不同 $^{-1}$ 用值条件下对富里酸光催化氧化的影响;第三组试验考察不同催化剂浓度($^{-1}$ 以对富里酸氧化降解的影响;第四组试验考察过硫酸钾(potassium peroxodisulphate,PP)浓度对富里酸降解的影响;第五组试验主要考察光强的改变对富里酸光催化降解的影响。

1.4 分析方法

紫外可见分光光度计 (Cary100, Varian, USA) 用于测定 FA 在 254 nm 处紫外吸收值. TOC由 TOC·V_{CPH}非分散红外吸收 TOC 分析仪测定 (Model TOC·5000A, Shimadzu, Japan). pH值由 HACA 数字式 pH 计测定 (model pHs·3C). 光强采用草酸铁钾法测定^[10].

2 结果与讨论

2.1 不同条件下 FA 的光催化氧化

本试验考察不同影响因素对富里酸光催化氧化 的影响,降解程度主要由 UV254和 TOC 来表示, 试验分为 A、B、C、D、E 五组, 试验结果如图 2、图 3 所示. A 组试验是在只有紫外灯单独照射 下对 FA 的降解影响, 光强为 0.75 mW · cm ², 试验表明 UV254和 TOC 的变化都不明显. B 组试 验是在只有催化剂的条件下对 FA 的影响情况,催 化剂投加量为 $0.5~g~L^{-1}$, UV_{254} 和 TOC 都出现 逐渐减小的现象、主要是由于开始阶段催化剂对 FA 的吸附作用。C 组试验条件是在紫外灯和过硫 酸钾 (PP) 存在条件下,紫外光强为 0.75 mW· cm⁻²,添加剂 PP 浓度为 48 mg ·L⁻¹, 试验结果 发现 UV254和 TOC都有一定的去除率. D组试验 条件是在紫外灯和催化剂 TiO2 共同存在情况下, 试验结果表明 UV254和 TOC 都有明显的去除效 果, E组试验条件是紫外灯、催化剂和添加剂共 同存在,试验结果发现 UV254和 TOC 浓度下降速 度最快、A~E组试验表明紫外灯、催化剂、添 加剂 PP 对提高 FA 光催化氧化效率是重要的 3 个 因素.

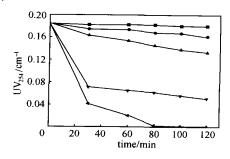


Fig. 2 Changes of UV_{254} with time under different experimental conditions

$UV\,; \quad TiO_2\,; \quad UV/\,PP\,; \ \blacktriangledown \,UV/\,TiO_2\,; \ \blacktriangleright \,UV/\,TiO_2/\,PP$

2. 2 FA 氧化的动力学模型

为了描述 FA 氧化降解的动力学, 假定 FA 的

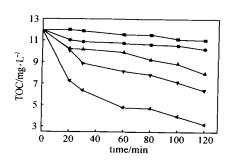


Fig. 3 Changes of TOC with time under different experimental conditions

UV; TiO2; UV/PP; ▼UV/TiO2; ► UV/TiO2/PP

TOC 的变化符合一级反应动力学模型(由于反应过程中 FA 的浓度比较低), 见式(1) 所示.

$$\frac{[TOC]_t}{[TOC]_0} = e^{-kt}$$
 (1)

TOC 浓度 [TOC], 和反应时间 t 之间存在指数关系,k 表示一级动力学速率常数,本文中在初始 p H 值不变的条件下,它受到以下几个主要因素的影响:催化剂投加量(TiO_2)、 K_2 S_2 O_8 浓度(C)和光强(I),并且遵循下面的经验模型,见式(C).

$$k = f([\text{TiO}_2], C, I) = m[\text{TiO}_2]^a C^b I^c$$
 (2)

式中 $m \times a \times b \times c$ 均为常数.

2.3 pH 值的影响

考察 p H 值对富里酸光催化降解的影响,试验 初始条件为: p H 值分别在 3. 4、6. 5、8. 2、10. 3,光强 $I=0.75~{\rm mW}\cdot{\rm cm}^2$, TiO_2 浓度为 0. 5g · L ¹,探讨 TOC 的变化情况. FA 降解的动力学曲 线与时间的变化情况见图 4. 从图中可以看出,中性 FA 的降解速率低于酸性,但都明显高于碱性. 由此可见,富里酸的光催化氧化速率随起始 p H 值

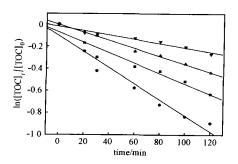


Fig. 4 Kinetic effect of p H value on photocatalytic oxidation of FA ([TOC]₀ = 11. 95 mg ·L⁻¹, [TiO₂] = 0. 5 g ·L⁻¹, $I = 0.75 \text{ mW ·cm}^{-2}$ pH: 6.5; 3.4; 8.2; \checkmark 10.3

的减小而增大. 这主要是因为随着溶液 p H 值的降 低, TiO2表面的正电性增加,从而导致富里酸在 TiO₂表面的吸附增加.另一主要原因是,当pH 值增大时溶液中 HCO3 、CO3 增多, 两者均是 OH 的清除剂,消耗自由基,因此光催化氧化速率降低.

2. 4 TiO₂ 投加量的影响

本试验考察了不同催化剂浓度对富里酸降解情 况的影响,初始 pH = 6.5,光强 I=0.75 mW· cm^{-2} , C=48 mg ·L⁻¹, 试验结果见图 5. 从图可 知, 当 TiO2 投量为 0.5 g · L · 1 时, FA 的降解速 率最大, 随着 TiO2 投加量的增大, 降解速率变化 不大,因此认为,本实验条件下去除水中富里酸的 最佳 TiO2 投量为 0.5 g · L · 1. 这是因为在光强不 变的情况下, TiO2 浓度增加会产生散射和遮蔽作 用,影响反应体系对光的充分吸收,以致降解速率 有所下降. 经过对降解速率常数和一定范围内催化 剂投加量 (<1 g L 1) 关系的回归分析,得到 FA 降解速率常数和催化剂投加量的关系,见式(3)

$$k = k_1 \left[\text{TiO}_2 \right]^a \tag{3}$$

式中 k1、a均为常数. 根据试验结果,可以得到 $k_1 = 0.0187 \text{ min}^{-1}$, $a = 0.9297 (R^2 = 0.8832)$, Minimal Results of the second seco 以式(3)可以用式(4)表示

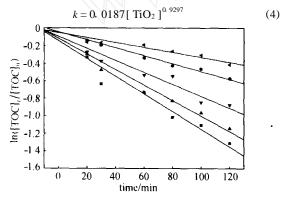


Fig. 5 Kinetic effect of TiO2 concentration on photocatalytic oxidation of FA $([TOC]_0 = 11.95 \text{ mg} \cdot L^{-1}, pH = 6.5,$ $I = 0.75 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}, C = 48 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ [TiO₂] /g ·L⁻¹: \triangleright 0; 0.25; \vee 0.4; 0.5; 0.6

2.5 过硫酸钾浓度的影响

过硫酸钾是一种氧化剂也是一种电子捕获剂, 对光催化氧化有重要影响,本试验考察了不同过硫 酸钾浓度对富里酸降解的影响. 催化剂 [TiO2] = $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 光强为 $I = 0.75 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, pH =

6.5. 试验结果见图 6, 可以看出添加剂能够明显 提高富里酸的光催化氧化效果, 然而当 PP 浓度较 低时,增加 PP 浓度可以加快富里酸的一级动力学 常数; 当 PP 浓度增加到 48 mg L 1时, 一级动 力学常数 ½ 增加较慢,一级反应动力学常数与添 加剂 PP 的关系用式 (5) 来表达.

$$k = k_2 C^b \tag{5}$$

式中 ½ 和 ½均为常数. 根据试验结果, ½ = 0. 0042 min⁻¹, b=0. 2513 (R²=0. 8795). 因此式 (5) 可以用式 (6) 来表达

$$k = 0. \ 0042 \, C^{0.2513} \tag{6}$$

过硫酸钾能够有效加强光催化氧化的机理主要 是由于强氧化剂 \cdot SO₄ ($E_0 = 2.6 \text{ eV}$) 和 \cdot OH 的 产生[11],见式(7)。同时过硫酸钾对捕获光生电 子效率要高于 O2, 另外在过硫酸钾存在情况下直 接光氧化对富里酸也有去除效果.

$$S_2O_8^{2^-} + e^- SO_4^{2^-} + \cdot SO_4^{4^-} + \cdot SO_4^{4^-} + \cdot SO_4^{4^-} + \cdot OH$$
 (7)

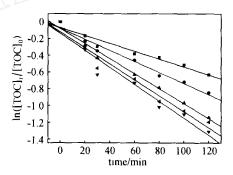


Fig. 6 Kinetic effect of PP concentration on photocatalytic oxidation of FA $([TOC]_0 = 11.95 \text{ mg} \cdot L^{-1}, pH = 6.5,$ $I = 0.75 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, [TiO₂] = 0.5 g·L⁻¹) [PP] $/g \cdot L^{-1}$: 0; 12; 24; **▼** 48; **►** 60

2.6 光强的影响

光催化氧化始于光照下 n 型半导体的电子激发 跃迁,用于激发的光子能量必须大于半导体的禁带 宽度. 本试验分别以 1 根、2 根、3 根 11 W 紫外 灯管作为光源,3根紫外灯单独控制,通过控制开 关来调整光强的变化, 考察 I 为 0.75、1.44、 2.36 mW cm ²时对富里酸的光催化反应的影响. 试验结果见图 7. 从图 7 可以看出,光强对富里酸 光催化效果影响较显著,随着光强的增大,富里酸 的降解速率明显增加. 富里酸降解一级反应速率常数和光强的关系见式 (8)

$$k = k_3 I^c \tag{8}$$

式中 k_3 与 c 均为常数,根据试验结果 k_3 = 0.0131, c = 0.4332 (R^2 = 0.9902).因此式 (8) 变为式 (9)

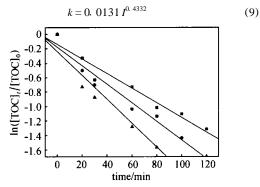


Fig. 7 Kinetic effect of light intensity on photocatalytic oxidation of FA ($[TOC]_0 = 11.95 \text{ mg} \cdot L^{-1}$, pH = 6.5, $C = 48 \text{ mg} \cdot L^{-1}$, $[TiO_2] = 0.5 \text{ g} \cdot L^{-1}$) light intensity/ $mW \cdot cm^{-2}$: 0.75; 1.44; 2.36

2.7 FA 的总体氧化速率方程

根据上述试验结果,富里酸降解总体一级反应速率常数 k 与光催化剂浓度 [TiO_2]、过硫酸钾浓度 (C)、光强 (I) 存在一定的关系,在文中用式 (2) 来描述,根据试验结果求得 a、b、c分别是 0.9297、0.2513、0.4332.因此式 (2) 可以用式 (10) 来表达

$$k = m[\text{ TiO}_2]^{0.9297} C^{0.2513} I^{0.4332}$$
 (10)

当反应条件在催化剂投加量 [TiO_2] = 0.5 g·L⁻¹, C = 48 mg·L⁻¹, I = 0.75 mW·cm⁻²时,可以得到 m = 0.0112,所以富里酸的总体氧化速率常数和速率方程分别用式(11)、式(12)来表示

$$k = 0. \ 0112 [\text{TiO}_2]^{0.9297} C^{0.2513} I^{0.4332}$$
 (11)

$$\underbrace{[\text{TOC}]_{0}}_{\text{e}} e^{-0.0112[\text{TiO}_{2}]^{0.9297}} c^{0.2513} f^{0.4332}_{t}$$
 (12)

从式 (12) 可以看出试验因素对富里酸光催化 影 响 从 强 到 弱 的 顺 序 为:催 化 剂 投 加 量 $[TiO_2]$ ——光强 (I) ——PP 浓度 (C).

所以提高 FA 光催化的有效途径可以通过增大催化剂投加量和光强来获得,为了验证式 (12) 的准确性,比较了在 [TiO_2] = 0.5 g·L⁻¹, C = 40 mg·L⁻¹, I = 0.75 mW·cm⁻²时,初始 [TOC]₀ =

11. 95 mg · L $^{-1}$, pH=6.5 条件下,理论值与试验值的比较见图 8. 从图中可以看出,在 60 min 以内时,理论值略高于试验值,反应时间大于 60 min 时,理论值则略低于试验值,因此试验结果基本符合理论公式.

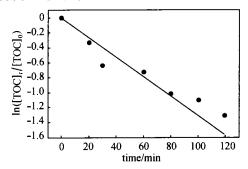


Fig. 8 Comparison of estimated data with experimental data

([TOC]₀ = 11. 95 mg ·L·¹, pH = 6.5, C= 48 mg ·L·¹, I = 0.75 mW ·cm·², [TiO₂] = 0.5 g ·L·¹) —theoretical data from Eq. (11); experimental data

3 结 论

试验结果表明,光催化膜分离反应器能有效地去除水中富里酸. 影响富里酸光催化氧化的因素包括 p H 值、TiO₂ 投加量、添加剂过硫酸钾(PP)、光强(I). 降低 p H 值,增大催化剂浓度、过硫酸钾浓度和光强能有效提高富里酸光催化降解的效率,文中建立的动力学模型能够较好地描述一级反应动力学常数与影响因素之间的关系.

References

- [1] Degaard H, Eikebrokk B, Storhaug R. Processes for the removal of humic substances from water-overview based on norwegian experiences Wat. Sci. Tech., 1999, 40 (9): 37—46
- [2] Wang Zhansheng (王占生), Liu Wenjun (刘文君).
 Micropolluted Drinking Water Treatment (微污染水源饮用水处理). Beijing: Architecture Industry Press, 1999.
 15—16
- [3] Stevene A A, Slocum C J. Chlorination of organics in drinking water. J. Am Water Works Assoc., 1976, 68: 615-623
- [4] Casey T J, Chua K H. Aspects of THM formation in drinking water. J. Water Supply Res. Technol, 1997, 46 (1): 31—32
- [5] An Dingnian (安鼎年). Organic matter on ultra water and

- prevention technology. Water Treatment and Technology (China) (水处理技术), 1982 (1):7→1
- [6] Huang Biao (黄彪). Preparation of photocatalytic TiO₂ by supercritical ethanol () synthesis and photocatalysis.

 **Journal of Chemical Industry and Engineering (China)*
 (化工学报), 2003, 54 (9): 1315—1318
- [7] loddo V, Marci G, Palmisano L, Sclafani A. Preparation and characterization of Al₂O₃ supported TiO₂ catalysts employed for 4-nitrophenol photodegradation in aqueous medium. Mat. Chem. Phys., 1998, 53 (3): 217
- [8] Lepore G P, Persaud L, Langford C H. Supporting titanium dioxide photocatalysts on silica gel and

- hydrophobically modified silica gel. J. Photochem. A: Chem., 1996, 98 (1-2): 103
- [9] Molinari R, Mungari M, Drioli E, Di Paola A, Loddo V, Palmisano L, Schiavello M. Study on a photocatalytic membrane reactor for water purification. *Catalysis Today*, 2000, 55: 71—78
- [10] Calvert J G, Pits J N. Photochemistry. New York: John Wiley & Sons, 1996
- [11] Minero C, Pelizzetti E, Malato S, Blanco J. Large solar plant photocatalytic water decontamination: degradation of pentachlorophenol. *Chemosphere*, 1993, 26: 2103—2119

信息与交流

可"吃"电子垃圾的等离子体处理炉研制成功

位于合肥市的中科院等离子体所研制成功国内第一台专"吃"危险废弃物的等离子体高温无氧热解炉,近期已完成对电子垃圾的处理实验。

这台由中科院等离子体所自筹经费数百万元研制的装置,是国内第一台严格意义上的等离子体高温热解装置,它通过 150 千瓦的高效电弧在等离子体高温无氧的状态下,将电子垃圾在炉内分解成气体、玻璃体和金属三种物质,然后从各自的排放通道有效分离。由于是在等离子体状态下实行高温无氧分解,不和氧气接触,对空气造成不了污染。排放出的玻璃体可以用作建筑材料,金属可以回收使用,而且没有危害,实现了真正意义上的"零污染"排放。

近年来,随着人们对手机、电脑等电子类消费品使用的增加,电子垃圾也日益成为关注的焦点问题。电子元件产品中含有铅、铍、铬、镉等几百种高度有害的化学物质,但目前,我国国内对电子垃圾的处理是或作为普通垃圾填埋、或在不具备条件的小作坊里被拆解回收、或通过燃烧排放到空中,形成严重污染。而在发达国家,电子垃圾的处理也很成问题,许多发达国家将大量电子垃圾偷运到亚洲。

据有关部门统计,目前我国每年至少报废 500 万台电视机、400 万台冰箱、500 万台洗衣机。所以,等离子体处理炉具有极大的应用前景。据该所的专家介绍,等离子体处理炉每日可处理电路板 500 千克,还可以处理其他危险废物如废旧电池、医疗垃圾、废弃轮胎等等。