

光氧化与光催化氧化降解酸性玫瑰红 B 的动力学比较

傅剑锋¹, 季民¹, 杨勇², 金洛楠¹, 杨虹¹

(1. 天津大学环境科学与工程学院, 天津 300072; 2. 天津市滨海市政建设发展有限公司, 天津 300050)

摘要: 本文主要通过对 TiO₂ 光催化剂对酸性玫瑰红 B (Acid Red 52) 降解的研究, 比较了在光氧化和光催化氧化两种作用下 AR52 降解的动力学参数, 试验结果证明两种氧化系统均符合伪一级反应动力学方程。通过比较两种氧化系统的动力学速率平衡常数可知在催化剂 TiO₂ 存在反应系统中时, AR52 的光降解速率要比直接光氧化效率高得多。文中最后对光催化氧化反应体系进行了动力学分析, 得到 AR52 的吸附平衡常数为 0.2788L/mg; 二级速率常数为 0.45 mg/L·min。

关键词: 光氧化; 光催化氧化; 酸性玫瑰红 B; TiO₂

中图分类号: X703.1

文献标识码: A

文章编号: 1000-3770(2005)07-0035-03

光催化氧化技术对于染料废水有很好的降解效果, 这主要是由于半导体催化剂粉末像 TiO₂ 悬浮于水体中并用接近紫外的光照射水体时 (UV < 385nm), 具有强氧化性的·OH·和过氧自由基·O₂·就会产生, 这些自由基能最终将有机物氧化分解成无毒的无机物质或 CO₂ 和 H₂O^[1]。所以光催化氧化技术是一种极具潜力的水污染处理技术, 也是未来水处理的趋势。本文主要讨论了光氧化技术与光催化氧化技术降解酸性玫瑰红 B (AR52, 文中简称为 AR) 的动力学研究, 从而确定了两种氧化体系的动力学模型及速率常数, 并对光催化氧化体系进行了动力学分析。

1 试验部分

1.1 试验材料及分析方法

试验所用的光催化剂是粉末态的 TiO₂ Degusa P25 型 (比表面积 BET 为 50 m²/g, 平均原生粒径为 21nm, 压实密度是 130g/L), 酸性玫瑰红 B (天津第二染料厂, 分析纯级 AR52); 紫外可见分光光度计 (Cary100, Varian, USA) 用于测定染料的吸光度值。

样品测定时, 先经高速离心机分离 20min 和 0.45μm 微孔滤膜过滤后, 进行分析。AR 在 λ_{max}=520nm 溶液标准曲线为 y=0.0449X, R²=0.9999。

1.2 试验装置

试验装置见图 1。整个试验装置由反应区、水浴冷却区、紫外光源、循环水泵等部分组成。光催化反应器由双层套桶的有机玻璃加工而成, 反应器底部放置气体扩散装置。反应区筒体尺寸为 80mm×270mm。反应区的中间设有一根石英灯套, 反应区有效体积为 1250mL, 紫外光源 (功率 11w, 波长 253.7nm) 置于石英灯套中并垂直放置于反应器中心。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 25℃左右。粉末状 TiO₂ 光催化剂和处理水样形成的悬浆溶液在石英灯套与反应

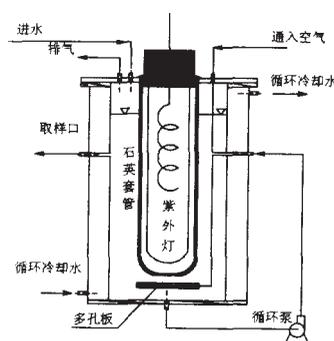


图 1 光氧化 / 光催化氧化试验装置

收稿日期 2004-06-30

作者简介: 傅剑锋 (1976-), 男, 在读博士, 联系电话 013132291607, E-mail: fffjianfeng@263.net。

区之间,在曝气泵(2 L/min)的作用下将空气通入悬浊液底部,即起到提供溶液中的气相氧,又起到搅拌作用使得催化剂和溶液混合均匀。循环泵将反应器出水回流到反应器中部,起到防止催化剂聚集结块和减轻石英套管表面污染作用,从而保证紫外灯的透过率。整个反应器外部由铝薄包裹,这样既可防止其它光线的进入,又可提高了紫外光的利用率。

1.3 试验方法

每次处理的溶液体积为 1250mL,试验分为直接光氧化和光催化氧化两部分。整个试验采用间歇式运行方式。在光氧化试验中,将不同浓度的 AR 溶液注入反应器中,开启循环泵和紫外灯,测定出水酸性玫瑰红 B 浓度的变化;在光催化氧化试验中,操作方法与前者基本一样,不同之处是在打开紫外灯和循环泵前,需加入光催化剂(投加量为 0.2g/L),整个反应时间内连续曝气,使催化剂与废水构成的悬浆溶液在光照反应区内均匀、稳定,然后取样分析出水浓度。

2 结果与讨论

2.1 光氧化

直接用紫外灯照射 AR 溶液,研究不同初始浓度 C_0 下 AR 浓度随时间的变化规律。将试验结果绘制成 $\ln(C_0/C)-t$ 的关系图(见图 2),从图 2 可以推断 AR 的降解速率符合伪一级反应动力学模型。

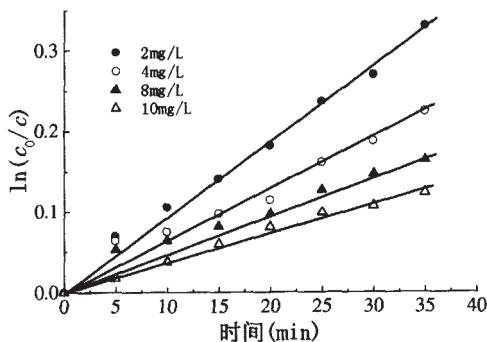


图 2 $\ln(C_0/C)$ 的变化对反应时间曲线

假定在反应器中光氧化反应是一级反应,方程式如下:

$$-\frac{dC}{dt} = k_{UV}C$$

当时间从 0 到 t 时,上式方程变为 $\ln(\frac{C_0}{C}) = k_{UV}t$,

由图 3 可知不同浓度的速率常数就是直线的斜率 k_{UV} 。四种初始浓度的 k_{UV} 分别为 0.0094、0.0064、0.005、0.0037 min^{-1} 。 k_{UV} 随着 AR 初始浓度的降低而

增加。

2.2 光催化氧化

分别对不同初始浓度的酸性玫瑰红 B 做光催化氧化试验,图 3 反应了在不同的初始浓度 2、4、8、10mg/L 浓度下 AR 随时间的降解曲线,当初始浓度

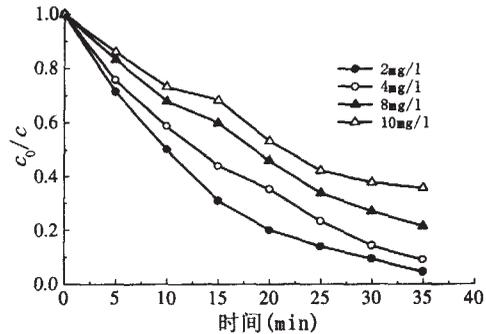


图 3 不同浓度下 C_0/C 与时间的关系

增加时,AR 的降解率减少。将图 3 绘制成 $\ln(C_0/C)$ 与时间 t 的变化曲线时,AR 的光催化氧化过程也符合伪一级反应动力学模型:

$$-\frac{dC}{dt} = k'C \Rightarrow \ln(\frac{C_0}{C}) = k't$$

式中, C 表示 AR 随时间 t 的浓度变化; C_0 表示 AR 的初始浓度; t 代表反应时间; k' 表示伪一级速率常数。由回归分析可得到不同初始浓度下的速率平衡常数,它们分别是 0.0733、0.0627、0.0424、0.0312 min^{-1} 。速率常数随着初始浓度的升高而降低。

2.3 动力学比较

图 4 比较了光氧化与光催化氧化两种氧化系统的动力学速率常数,从图可以看出,光催化氧化 AR 的降解速率常数明显大于直接光解作用的速率常数,这主要是由于催化剂 TiO_2 的存在,使得表面单位有机分子的活性位置的增加。

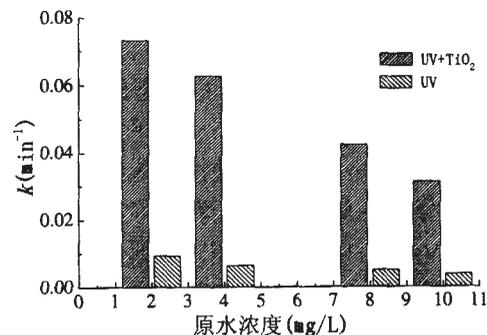


图 4 比较光氧化与光催化氧化的伪一级反应动力学常数

2.4 光催化动力学分析

据文献报道^[2], TiO_2 表面拥有酸性和碱性部位,在两种不同类型的表面位置,我们假定都参与反应

物的吸附过程和降解过程,前者能够吸附 AR 分子和它的降解中间产物,后者能够吸附氧。光催化反应速度可由表面化学反应速度来决定:

$$r = k''\theta_{\text{OH}}\theta_{\text{AR}} \quad (1)$$

式中 k'' 代表二级反应速率常数 θ_{OH} 代表表面氢氧自由基的覆盖率 θ_{AR} 代表 AR 分子在 TiO_2 表面的覆盖率。这两种参数可用 Langmuir-Hinshelwood 动力学方程写为:

$$\theta_{\text{OH}} = \frac{K_{\text{O}_2}P_{\text{O}_2}}{1 + K_{\text{O}_2}P_{\text{O}_2}} \quad (2)$$

$$\theta_{\text{AR}} = \frac{K_{\text{AR}}C}{1 + K_{\text{AR}}C + \sum_i K_i C_i} \quad (3)$$

式中 K_{O_2} 、 K_{AR} 、 K_i 代表吸附平衡常数 i 代表 AR 降解过程中的中间产物。我们假定所有的有机物分子在吸附过程中都是相同的,可得到如下方程:

$$K_{\text{AR}}C + \sum_i K_i C_i = K_{\text{AR}}C_0 \quad (4)$$

在光催化反应系统中,氧气的分压是保持不变的,也就是:

$$k'' \frac{K_{\text{O}_2}P_{\text{O}_2}}{1 + K_{\text{O}_2}P_{\text{O}_2}} = k_c \quad (5)$$

所以,联合方程(2)、(3)、(4)、(5),方程(1)又可写为:

$$r = k_c \frac{K_{\text{AR}}C}{1 + K_{\text{AR}}C_0} = - \frac{dC}{dt} = k'C \quad (6)$$

将方程(6)变形为 $\frac{1}{r'} = \frac{1}{k_c K_{\text{AR}}} + \frac{C_0}{k_c}$ 绘制 $\frac{1}{r'}$

与 C_0 关系曲线,如图 5 所示。

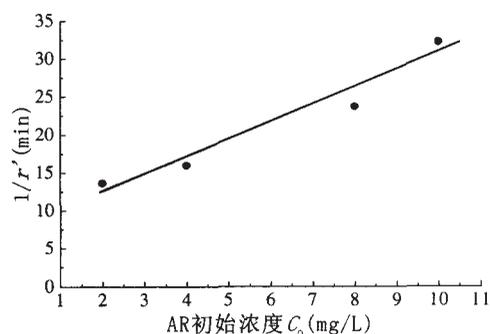


图 5 初始浓度与速率常数的关系

通过线性回归的方法,可求出吸附平衡常数 $K_{\text{AR}} = 0.2788 \text{ L/mg}$; 二级反应速率常数 $k_c = 0.45 \text{ mg/L} \cdot \text{min}$ 。

3 结论

在光氧化和光催化氧化两种反应体系中,光催化 TiO_2 的存在能够加快 AR 的降解,通过试验分析 AR 的光氧化和光催化氧化过程均符合伪一级反应动力学模型。文中比较两种反应体系的动力学速率常数,证明光催化氧化作用要比直接光解作用具有较高的降解速率。最后在光催化氧化动力学分析中,可以得到 AR 的吸附平衡常数为 0.2788 L/mg ; 二级速率常数为 $0.45 \text{ mg/L} \cdot \text{min}$ 。

参考文献:

- [1] M A Fox, M T Dulay. Heterogeneous photocatalysis[J]. Chem. Rev., 1993,93(1):341-357.
- [2] M A Hoffmann, S T Martin, et al. Environmental applications of semiconductor photocatalysis[J]. Chem. Rev., 1995,95(1):69-96.

KINETIC COMPARISON OF ACID RED 52 DEGRADATION BY PHOTO-OXIDATION AND PHOTOCATALYTIC OXIDATION

Fu Jian-feng¹, Ji Min¹, Yang Yong², Jin Lou-nan¹, Yang Hong¹

(1. College of Environmental Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China;

2. Tianjin Municipal Binhai Municipal Construction and Development Co., Ltd, Tianjin 300050, China)

Abstract: Kinetic constants of AR52 degradation photo oxidation and by photocatalytic oxidation were compared through studying degradation of AR52 in the presence of TiO_2 . Experimental results indicated that the kinetics for both oxidation systems conformed well a pseudo-first-order kinetic model. A comparison between the different kinetic constant in two systems revealed that constants were much higher in the presence of TiO_2 than those obtained in the absence of TiO_2 . The kinetic analysis of photocatalytic oxidation system showed that the adsorption equilibrium constant and the second order kinetic rate constant were 0.2788 L/mg , $0.45 \text{ mg/L} \cdot \text{min}$ respectively.

Key words: photooxidation; photocatalytic oxidation; acid Red 52; TiO_2