

二氧化钛悬浆体系太阳光催化降解甲基橙研究^{*}

王怡中 符 雁 汤鸿霄 (中国科学院生态环境研究中心环境水化学国家重点实验室,北京 100085)

摘要 利用太阳光作为光源,采用二氧化钛悬浆体系,考察了甲基橙溶液光催化降解反应中影响反应速度的相关因素.实验结果表明,太阳光强度、二氧化钛的投加量、反应器的 A/V 值、溶液的初始浓度是影响反应速率的重要因素.在平均照度为 92600 lx 的晴天,初始浓度为 20 mg/L 的甲基橙溶液,初始 pH 为 3.88,反应器 A/V 值为 36 m^{-1} 时,光照 2 h 后色度去除率达 90% 以上,4 h 后 TOC 去除率接近 70%.实验结果证明了非聚焦开放式反应器构型和二氧化钛悬浆体系能很好地利用太阳能、有效地完成对甲基橙的脱色和有机碳的去除.各因素与甲基橙脱色速率的关系将作为进一步设计反应器的重要参数.
关键词 光催化氧化;甲基橙脱色;浅池构型反应器;二氧化钛.

Solar photocatalytic oxidation of methyl orange with TiO_2 suspension

WANG Yizhong, FU Yan, TANG Hongxiao (Research Centre for Eco-Environmental Sciences, State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085)

Abstract The photocatalytic degradation of methyl orange in solar irradiating with TiO_2 suspension was investigated. The effects of methyl orange initial concentration, solution pH, catalyst quantity, irradiation intensity and the ration of reactor's aperture to volume (A/V) on decolorization rate and TOC removal rate were discussed in detail. The results showed that in typical sunny day, when solar irradiation average intensity was 91600 lx, initial concentration of methyl orange was 20 mg/L, initial pH was 3.88, A/V is 36 m^{-1} , after 2 h irradiation the decolorization ration was 90% and after 4 h TOC removal achieved 70%.

Key words solar photocatalytic oxidation, methyl orange, TiO_2 .

1 前言

水中难降解有机物的治理已成为一个重要的环境问题.随着全球环境意识的不断提高,水质标准愈来愈严格,对新型高效水处理系统的需求也愈来愈迫切.多相光催化氧化已成为引起国内外重视的污染治理新技术^[1-5].然而由于使用电光源而造成运转费用的昂贵,限制了光催化氧化技术在我国推广使用.太阳能的利用拓宽了光催化氧化技术的应用前景,以太阳光为主要光源可以大幅度降低设备及水处理工艺的运转费用.无论从环境保护还是从经济的角度,开拓太阳能作为水处理技术的能源都是一项很有意义的研究.我国幅员辽阔,尤其北方地区日照时间长,可以充分利用太阳能.目前的研究结果表明,聚焦式太阳能处理系统尽管能够

*国家自然科学基金资助项目(编号:59578015)

将太阳光强度提高 20—50 倍,加快了反应速度,然而昂贵的设备造价将使该项研究在水处理技术竞争中处于不利地位。况且太阳光谱中尤其近紫外区,约占 50% 的散射光将不能被聚焦充分利用^[7],而且据文献报道,半导体光催化反应中弱光效应十分显著。相比之下,非聚焦太阳光反应器即可以利用太阳光的直射组分,也可以利用散射组分,且由于水蒸气不吸收紫外线,所以非聚焦光化学反应器在阴天仍可以运行,比聚焦系统有更广泛的适应性。从降低消耗、提高效率的角度也更符合我们的国情。

本文以非聚焦开放式浅池构型的太阳光反应系统为设计背景,以甲基橙为染料废水的模型化合物^[8],利用不同体积及不同开口表面的玻璃器皿,通过对甲基橙溶液脱色速率变化,考察不同条件下太阳光催化降解过程中影响反应速度的因素,为设计研制反应器以及进一步放大实验提供重要的依据。

2 实验方法

2.1 光催化氧化反应

配制一定浓度的甲基橙(指示剂,北京化工厂)溶液,置于玻璃烧杯中,加入一定量的二氧化钛粉末(化学纯,北京化工厂),以锐钛矿结构为主,BET 法测定比表面积为 $9 \text{ m}^2/\text{g}$,避光电磁搅拌 5 min。至混合均匀后,置于阳光下照射,持续电磁搅拌,间隔一定时间取样 10 mL,经离心分离和 $0.45 \mu\text{m}$ 微孔膜过滤后,进行分析测定。

2.2 分析方法

反应中甲基橙溶液的吸光度采用分光光度计 DU-650(Beckman)测定,首先对样品在紫外和可见区进行全程扫描,然后在可见区最大波长下测定样品的吸光度,根据(样品吸光度 A /初始吸光度 A_0) $\times 100\%$,求得剩余色度。

反应中甲基橙溶液的光催化降解速率,根据反应物浓度与反应速率的一级动力学关系式 $\ln(C_0/C) = kt$, k 是表观反应速率常数,采用回归分析求得。由于在实验所选用的浓度范围内,甲基橙溶液的吸光度与浓度成正比^[9],速率方程中可以用吸光值代替浓度。

反应过程中碳含量变化,通过总有机碳测定仪 TOC-500(Shimadzu)测定总碳(TC)、无机碳(IC)浓度变化,用两者之差,求出总有机碳 TOC。根据(样品总有机碳 TOC/初始总有机碳 TOC_0) $\times 100\%$,求得总有机碳剩余率。

反应中溶液的初始 pH 由 0.5 mol/L 的 HNO_3 和 0.5 mol/L 的 NaOH 调整,反应前后的 pH 变化由 pH S-3C 型精密 pH 计(上海雷磁仪器厂)测定。

反应过程中光照强度由 ST-85 型自动量程照度仪(北京师范大学光学仪器厂)测定间隔一定时间的太阳光照度,根据反应时间计算出平均值为反应过程的平均光照强度。本文中的实验时间为北京地区 1996 年 5 月至 6 月上旬 9 点至下午 3 点。

3 实验结果

3.1 光照和 TiO_2 催化剂对甲基橙溶液降解脱色的作用

图 1 结果为浓度 20 mg/L 的甲基橙溶液,在 $\text{pH} = 6.86$, TiO_2 投加量为 2 g/L ,平均光照强度为 92600 lx 的条件下,照射 4 h 过程中紫外-可见光谱扫描图。从图中可见,随光照时间增加,甲基橙溶液在可见与紫外部分的两个主要吸收峰值均有明显下降,说明甲基橙分子在光催化过程中被逐渐降解;光照 4 h 左右,可见区和紫外区吸收峰值均接近于 0,溶液色度去除率为

98%,说明此时甲基橙光催化降解已接近完全脱色.为排除甲基橙直接光解和催化剂吸附的影响,两组空白实验分别为:(1)浓度为20 mg/L的甲基橙溶液,不加催化剂,在相同条件阳光照射下,4 h后甲基橙色度降低2%,说明无催化剂时甲基橙在太阳光照射下很难降解;(2)浓度为20 mg/L的甲基橙溶液,相同pH和催化剂条件,将溶液放置在黑暗处,4 h后甲基橙色度降低0.3%,说明TiO₂对甲基橙的吸附量可忽略不计.上述实验结果说明光照、TiO₂催化剂是甲基橙光催化降解的必要条件.

3.2 TiO₂ 催化剂投加量对甲基橙太阳光催化降解反应的影响

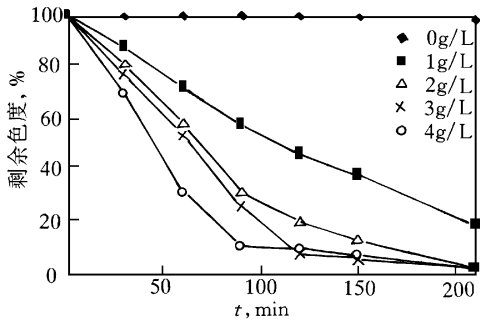


图2 甲基橙色度去除随催化剂量的变化情况
Fig. 2 Effect of TiO₂ amount on color removal

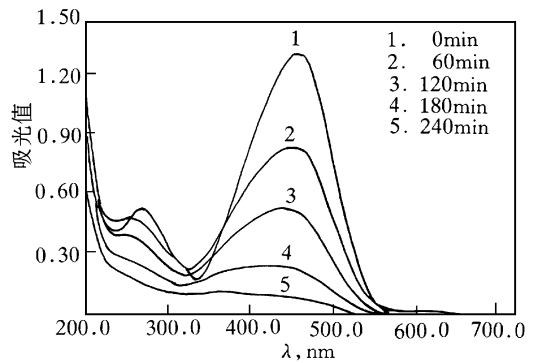


图1 甲基橙溶液不同时间紫外-可见光谱扫描图
Fig. 1 UV-VIS spectro of methyl orange during photocatalytic degradation

光催化氧化反应中,催化剂是至关重要的因素,投加量过低会减少活性物种的生成,投加量过高,会因颗粒对太阳光散射损失光能,适当投加才能得到最佳效果.固定甲基橙溶液浓度为20 mg/L, pH = 6.86,改变TiO₂投加量,比较对甲基橙脱色反应的影响.实验结果如图2所示, TiO₂投加量在0—4 g/L范围内,甲基橙色度去除率随TiO₂投加量的升高而升高,大于2 g/L之后降解速率增长趋势缓慢,说明在本实验条件下催化剂投加量2 g/L为最佳值.

3.3 甲基橙色度去除率随溶液初始浓度的变化

研究溶液初始浓度与去除效率的关系,是为了确定在反应体系中的最佳初始浓度.其它反应条件相同,改变甲基橙溶液的初始浓度,考察甲基橙色度去除效率.表1列出了5组实验中甲基橙脱色速率.可以看出,甲基橙溶液初始浓度越高,色度去除率越低.换句话说,初始浓度越高,色度去除所需要的时间越长.实际应用中,选择适当的溶液初始浓度,应主要从处理工艺的经济角度考虑,因为初始浓度过低,尽管溶液色度去除快,但污染物去除总量低,不能充分发挥该体系的光催化降解能力;初始浓度过高,反应时间太长,不能在白天将实验进行完全.

表1 不同初始浓度的甲基橙溶液脱色速率

Table 1 Effect of methyl orange initial concentration on photocatalytic decolorization rate

| 甲基橙初始浓度, mg/L | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 |
|-------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|------------------------|------------------------|
| 脱色速率, min ⁻¹ | 1 × 10 ⁻² | 6 × 10 ⁻³ | 3 × 10 ⁻³ | 2.2 × 10 ⁻³ | 1.4 × 10 ⁻³ |

3.4 溶液初始酸碱度对甲基橙太阳光催化氧化反应速率的影响

甲基橙是一种酸碱指示剂,其分子结构和颜色均随溶液pH值的变化而不同,可表示为:

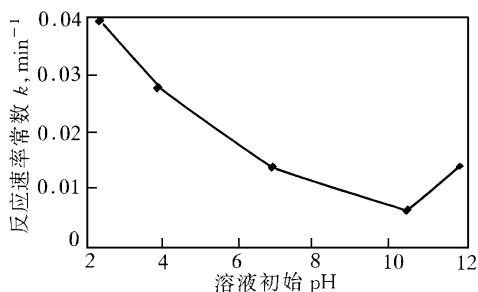
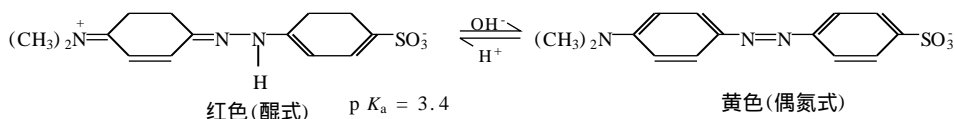


图 3 甲基橙溶液初始 pH 对光解速度的影响

Fig. 3 Effect of solution pH on photocatalytic oxidation rate

率.我们对同一组实验样品分别测定其色度和 TOC 随光照时间的变化情况.实验结果如图 4 所示,甲基橙溶液的 TOC 去除率滞后于其色度去除率,光照 2 h,色度去除率已达 90% 以上,但 TOC 的去除率在 30% 以内.说明溶液色度的下降并不能完全代表其无机化的程度,色度的降低只能说明分子结构中发色基团结构的改变,而有机碳的去除则要经历一系列分子的降解,经过小分子中间产物的氧化而实现.

3.6 阳光强度对甲基橙光催化氧化的影响

阳光强度是决定光催化氧化反应速率

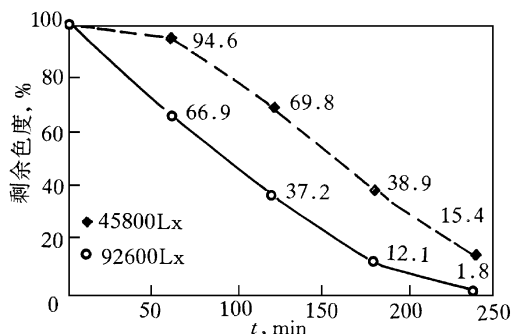


图 5 不同光照强度对甲基橙色度去除的影响

Fig. 5 Effect of solar irradiation intensity on color removal

改变溶液的 pH,可以观察不同结构的甲基橙溶液光降解的难易程度.用 0.5 mol/L 的 HNO_3 和 0.5 mol/L 的 NaOH 调节溶液的 pH 在 2—12 范围内.实验结果如图 3 所示,甲基橙溶液初始 pH 值对光降解速率影响较大,酸性条件下降解速率最快.随着 pH 增高,光降解速率呈下降趋势,pH > 10 以后,降解速率有所回升.由此可见,甲基橙的醌式结构比偶氮结构容易降解.

3.5 甲基橙光降解过程中,色度去除率和总有机碳去除率的比较

对于许多染料类有机污染物的降解,不仅要考察其色度的去除率,还应考察其总有机碳去除

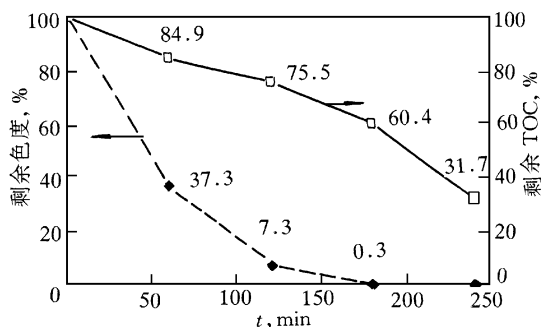


图 4 甲基橙色度去除和总有机碳去除的变化情况

Fig. 4 The change of color removal and TOC removal

的重要因素.本文分别选择强光照的晴天和部分阴天进行对比,其平均照度分别为 92600 lx 和 45800 lx,实验结果如图 5 所示,在其它条件完全一样,晴天时甲基橙光降解速率 k 为 0.0138 min^{-1} ,部分阴天时甲基橙光降解速率 k 为 0.0062 min^{-1} .说明阳光强度是控制光催化氧化反应速率的重要因素,光强度越高,反应越快.从实验数据可以大致推测,光强度 I 与反应速率 k 成正比,且比例系数接近 1.

3.7 反应器的 A/V 值对甲基橙太阳光催化氧化的影响

光催化反应中单位体积内有效光子数是

影响反应速率的直接因素. 改变反应器的光照面积与溶液体积的比率 (A/V), 观察对甲基橙降解脱色的影响. 实验结果如图 6 所示, A/V 值越大, 单位体积内所接受的入射光子数越多, 甲基橙脱色反应速率也就越快. 但 A/V 值的增大将意味着占地面积的增加, 在实际应用中不可能无限制地增长. 因此在反应器设计过程中, 必须提供最佳的 A/V 值, 保证有足够的光子参与光催化氧化反应.

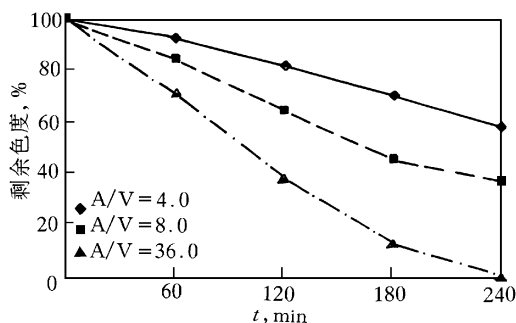


图 6 光反应器的 A/V 值对甲基橙色度去除率的影响

Fig. 6 Effect of reactor's A/V on color removal

4 小结

1. 以太阳光为光源的二氧化钛光催化氧化

化技术对甲基橙溶液的脱色和总有机碳的去除是有效的. 非聚焦开放式反应系统可作为进一步应用放大的基本构型. 具有工程造价低、能源消耗少、操作简便、适用范围广等优点, 在中国广大地区都将有很好的应用前景.

2. 甲基橙溶液光催化降解过程中色度和总有机碳的去除率与溶液的初始浓度、pH 值、催化剂的投加量、光照强度、反应系统的 A/V 值等因素有关. 因为不同的污染物光催化氧化速率与其结构有很大的关系, 所以在设计太阳光催化氧化反应器时, 应该首先考察在当地的光照强度及其特定的 A/V 值条件下, 污染物的去除情况.

3. 在进一步设计放大光催化氧化反应器时, 应重视反应体系中各相之间的混合问题, 使催化剂、溶液、光子、空气能充分接触, 以保证光催化氧化反应的顺利进行.

此项研究同时得到中科院资环局九五重点项目 (KZ952-S1-231) 的部分资助, 在此表示感谢.

参 考 文 献

- David F Ollis, Ai-Ekabi H *et al* (eds). Photocatalytic purification and treatment of water and air. Amsterdam: Elsevier, 1993
- Hoffmann M R *et al*. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. Chem Rev, 1995, 95(1): 69—96
- Legrini O Oliveros *et al*. Photochemical processes for water treatment. Chem Rev, 1993, 93: 671—698
- 王怡中, 胡春, 汤鸿霄. 在 TiO_2 催化剂上苯酚光催化氧化反应研究. 环境科学学报, 1995, 15(4): 472
- 胡春, 王怡中, 汤鸿霄. 多相光催化氧化的理论与实践发展. 环境科学进展, 1995, 3(1): 55
- Bockelmann D *et al*. Photocatalytic purification and treatment of water and air. Amsterdam: Elsevier, 1993
- 王晓蓉. 环境水化学. 南京: 南京大学出版社, 1990
- 王怡中, 符雁. 不同类型染料化合物太阳光催化降解研究. 太阳能学报, 1998, 19(2): 117—126
- 王怡中, 符雁, 汤鸿霄. 甲基橙溶液多相光催化降解研究. 环境科学, 1998, 19(1): 1—4

1997-04-07 收到原稿

1998-03-18 收到修改稿