

文章编号: 1672 - 058X(2009)01 - 0019 - 03

负载型二氧化钛光催化氧化甲醛废水的动力学研究^{*}

侯奇山, 郑旭煦^{**}, 李小红

(重庆工商大学 废油资源化技术与装备教育部工程研究中心, 重庆 400067)

摘要:以颗粒活性炭为载体, 钛酸丁酯、乙醇为原料, 采用 sol - gel 法制备了 TiO_2 - 活性炭复合材料 (TiO_2/AC)。同时采用紫外灯为光源, 考察了不同 TiO_2/AC 复合材料投加量以及不同甲醛废水初始浓度对光催化反应速率的影响。结果表明: TiO_2/AC 复合材料光催化甲醛废水的动力学表现为 Langmuir - Hinshelwood 一级反应动力学规律。

关键词: TiO_2 / 活性炭; 甲醛; 动力学

中图分类号: O 621. 25

文献标识码: A

自 1972 年 Fujishima 和 Honda^[1] 报道利用 TiO_2 单晶电极光解水的实验结果以来, 因其具有良好的化学稳定性、机械稳定性、耐光腐蚀、低廉无毒等特性而被广泛地应用于抗污涂料、杀菌、太阳能敏化电池和光催化处理环境污染物等^[2-4]。但是, 由于 TiO_2 颗粒悬浮在液相中, 分离回收困难, 限制了其在实际中的应用。实验采用溶胶 - 凝胶法制备了 TiO_2/AC 复合材料, 解决其回收问题, 并研究了其在 40 W 紫外灯照射下光催化降解甲醛废水的效果及动力学规律。

1 实验

1.1 实验材料与仪器

钛酸丁酯 (国药集团化学试剂有限公司, 化学纯); 冰乙酸 (重庆川东化学制药厂, 分析纯); 活性炭颗粒 (阳竹溪活性炭有限公司, 40 - 60 目)。

40 W 紫外灯; HH - 2 型数显恒温水浴锅; 日本岛津 UV2450 紫外可见分光光度计。

1.2 复合材料制备

取 40 mL 钛酸丁酯缓慢逐滴加入到 150 mL 无水乙醇与 8 mL 冰乙酸的混合液中, 机械搅拌 24 h 变淡黄色, 然后加入 16 g 活性炭颗粒, 机械搅拌 24 h 后过滤出活性炭颗粒, 将活性炭颗粒于 100 ℃ 烘干后在马弗炉中于 400 ℃ 灼烧 2 h, 得 TiO_2/AC 复合材料。

1.3 催化剂活性评价

取一定量催化剂加入到自制光催化反应装置中, 加入 200 mL 一定浓度的甲醛溶液, 于黑暗处静置 30 min 吸附平衡后, 接通 40 W 紫外灯光, 照射 4 h, 每隔 0.5 h 取样 1 mL, 加 4 mL 乙酰丙酮显色液, 用 25 mL 比色管定容至 25 mL, 将比色管在 75 ℃ 水浴锅中水浴 10 min, 用 UV2450 分光光度计在 414 nm 波长处测定其吸光度, 并计算降解率。

$$= \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\%$$

收稿日期: 2008 - 11 - 02; 修回日期: 2008 - 12 - 10。

^{*}基金项目: 重庆市自然科学基金计划项目 (2007BB7208)。

作者简介: 侯奇山 (1982 -), 男, 山东青岛人, 硕士, 主要研究方向为水污染控制理论与技术。

^{**}通讯作者: 郑旭煦 (1964 -), 博士, 教授, 主要从事光催化剂及其应用研究。E - mail: xuxuzheng@ctbu.edu.cn

其中, η 为该反应的降解率; A_0 为光照前甲醛溶液的吸光度; A_t 为光照 t 时间后甲醛溶液的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 不同材料投加量对去除效果的影响

将 1、2、3、4、5 g TiO_2/AC 复合材料分别加入 200 mL 浓度为 38 mg/L 的甲醛溶液中, 并进行光催化降解实验, 同时以 1 g 活性炭做活性炭吸附甲醛溶液的空白实验。结果如图 1。

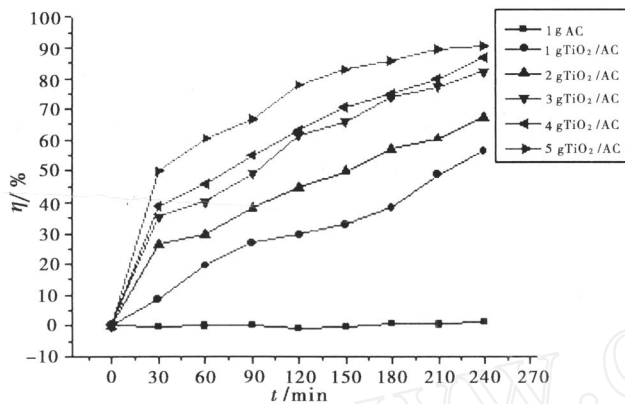


图 1 不同投加量与甲醛废水降解率关系曲线

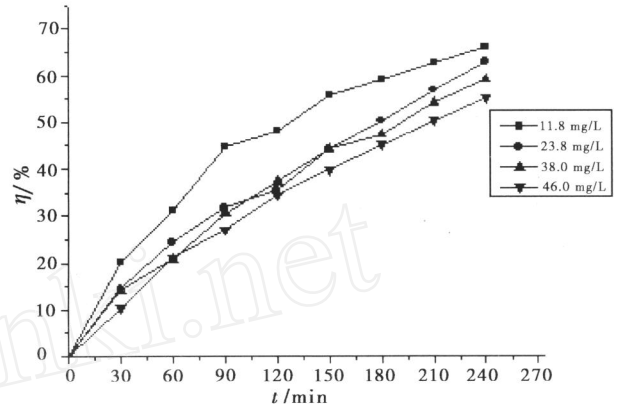


图 2 不同甲醛初始浓度与降解率关系曲线

由图 1 可知, 活性炭本身对甲醛废水没有吸附效果, 溶液中甲醛的去除都是由负载在活性炭上的 TiO_2 光催化降解的。从图 1 可以看出, 整体上随着催化剂投加量的增加反应速率增加, 尤其在前 30 min 内, 甲醛去除率迅速升高, 这是因为在反应初始阶段吸附作用为主要控制步骤, 随着反应的进行, 传质和光源的利用率成为主要控制因素, 在光源保持稳定的情况下, 催化剂投加量增加, 对光子的利用率提高, 光照产生的空穴和 $\text{OH}\cdot$ 增多, 降解率提高。

2.2 不同甲醛初始浓度对降解效果的影响

在浓度为 11.8、23.8、38.0、46.0 mg/L 的甲醛溶液中分别投加 1 g TiO_2/AC 复合材料进行光催化降解实验, 实验结果如图 2。

由图 2 可知, 同一 TiO_2/AC 复合材料投加量对低浓度甲醛废水有着较高的去除率。这是因为在相同条件下, 催化剂受光激发产生空穴和 $\text{OH}\cdot$ 数目一定, 单位时间内参加反应的反应物分子基本一定, 反应物浓度越低, 被降解的比例越大, 降解率越高。但是当甲醛废水浓度为 46.0 mg/L 时, 其单位材料的去除量为 25.7 mg/L, 远大于初始浓度为 11.8 mg/L 时的 8.3 mg/L, 材料得到更充分的利用。

2.3 TiO_2/AC 复合材料降解甲醛废水动力学分析

实验建立动力学模型, 考查 TiO_2/AC 复合材料紫外光催化降解甲醛废水是否符合 Langmuir-Hinshelwood 动力学方程^[5]。计算图 1 和图 2 光催化反应中的 $\ln(C_0/C)$ (C_0 为甲醛废水初始浓度, C 为甲醛废水 t 时刻的浓度), 并对时间 t 做曲线, 拟合结果见表 1、表 2。

表 1 不同 TiO_2 -活性炭复合材料投加量降解甲醛废水动力学方程

投加量 /g	动力学方程	相关系数 /R
1	$\ln(C_0/C) = 0.00321t + 0.02843$	0.99802
2	$\ln(C_0/C) = 0.00387t + 0.12206$	0.99392
3	$\ln(C_0/C) = 0.00631t + 0.17367$	0.99429
4	$\ln(C_0/C) = 0.00731t + 0.18059$	0.99354
5	$\ln(C_0/C) = 0.00833t + 0.36468$	0.99802

表 2 TiO_2 -活性炭复合材料降解不同初始浓度甲醛废水动力学方程

初始浓度 / (mg/L)	动力学方程	相关系数 /R
11.8	$\ln(C_0/C) = 0.0041t + 0.14628$	0.99271
23.8	$\ln(C_0/C) = 0.00387t + 0.02596$	0.99498
38.0	$\ln(C_0/C) = 0.00352t + 0.04108$	0.99802
46.0	$\ln(C_0/C) = 0.00321t + 0.02843$	0.99915

从表 1、表 2 可以看出,随着催化剂投加量增大, k 值也在增大;随着甲醛初始浓度的增大, k 值在降低,这和 Rideh 等^[6]在研究光催化氧化 2-氯酚以及于秀娟等^[7]在研究光催化氧化苯甲酸的结果是一致的。由图 1、图 2 和表 1、表 2 知, $\ln(C_0/C)$ 与反应时间 t 呈良好的线性关系,其相关系数均大于 0.99,因此,认为不同 TiO_2/AC 复合材料投加量和不同初始浓度的甲醛废水,其降解反应符合一级动力学规律,并且表现反应速率的大小与 2.1 和 2.2 中分析的光催化反应快慢结果一致。

3 结论

溶胶-凝胶法制得 TiO_2/AC 复合材料对甲醛废水有着良好的光催化降解效果,且该材料容易回收。在较少的 TiO_2/AC 投加量以及较高甲醛初始浓度的实验条件下,该 TiO_2/AC 有着更高的利用率。 TiO_2/AC 复合材料光催化氧化甲醛废水的动力学可以用 Langmuir-Hinshelwood 动力学方程描述,该降解过程服从一级反应动力学方程。

参考文献:

- [1] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. *J Nature*, 1972, 238: 37 - 38
- [2] ZHU J, CHEN F, ZHANG J, et al. Fe^{3+} - TiO_2 photocatalysts prepared by combining sol-gel method with hydrothermal treatment and their characterization [J]. *J Photochem & Photobiol Chem. A: Chem*, 2006, 181: 196 - 204
- [3] HU Y, MARTRA G, ZHANG J, et al. Investigations on the effect of mu ions on the local structure and photocatalytic activity of $\text{Cu}(\text{D})$ -ZSM-5 catalysts[J]. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 4 263 - 4 269
- [4] ZNBKV T, STAHL D, THOMPSON TL, et al. Ultraviolet light-induced hydrophilicity effect on TiO_2 : dominant role of the photooxidation of adsorbed hydrocarbons causing wetting by water droplets[J]. *J phys chem*, 2006, 109: 1 544 - 1 5462
- [5] V NODGOPAL K, BEDJA I, KAMAT P V. Photoelectrochemical Behavior of $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ Composite Systems and Its Role in Photocatalytic Degradation of a Textile Azo Dye Chemistry Of Materials, Nanostructured Semiconductor Films for Photocatalysis[J]. 1996, 8(8): 2 180 - 2 187
- [6] R DDEHL, WEHRER A, RONZED, et al. Photocatalytic degradation of 2-Chlorophenol in TiO_2 aqueous suspension Modeling of reaction rate[J]. *Ind Eng Chem Res*, 1997, 36(11): 4 712 - 4 718
- [7] 于秀娟,王永强,孙德智.光催化氧化苯甲酸的动力学分析[J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2008, 40(6): 860 - 864

Kinetic study on photoelectrocatalytic degradation of formaldehyde by using supported TiO_2 as catalyst

HOU Ke - shan, ZHENG Xu - xu^{}, LI Xiao - hong**

(Engineering Research Centre for Waste Oil Recovery Technology and Equipment,
Ministry of Education, Chongqing 400067, China)

Abstract: TiO_2 was prepared by sol-gel technique with tetrabutyl titanate and ethanol as precursor, and the supported TiO_2 catalysts on active carbon were prepared by soak and sintering method. The effects of initial phenol concentration and quantity of catalyst on the photoelectrocatalytic reaction rate of phenol were investigated with ultraviolet light. The kinetics of formaldehyde degradation reaction can be described by Langmuir-Hinshelwood model.

Keywords: TiO_2 -coated activated carbon; formaldehyde; kinetics

责任编辑:田 静