

# 光学纤维载 $\text{TiO}_2$ 膜光催化氧化降解苯酚

赵峰, 魏宏斌, 徐迪民, 刘远  
(同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092)

**摘要:** 采用光学纤维载  $\text{TiO}_2$  膜光催化氧化新型反应器研究了外加不同氧化剂 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{O}_3$  或通入空气) 时对苯酚的降解效果。试验结果表明, 在外加臭氧时对苯酚的降解效果最好; 随苯酚起始浓度的减小, 苯酚的降解率增大, 1 mg/L 苯酚溶液经 80 min 反应后的降解率为 97.8%, 此时苯酚浓度降至检测限以下。

**关键词:**  $\text{TiO}_2$  膜; 光学纤维; 光催化氧化; 苯酚

中图分类号: X505 文献标识码: C 文章编号: 1000-4602(2002)12-0051-03

悬浮相光催化氧化存在着  $\text{TiO}_2$  粉末易流失、催化剂价格昂贵且与水分离缓慢、悬浮粒子影响光的辐射深度等问题。近年来, 研究热点逐步转向固定相光催化氧化, 但同时也产生了一些问题, 如催化剂单位体积的表面积比较低、降低了反应的质量传递速率、光透射能力限制了反应溶液的深度、载体对光的吸收和散射导致光能量的不足等<sup>[1]</sup>。因此, 有必要设计一种新型光催化氧化反应器来解决上述问题。

## 1 试验

试验装置见图 1。

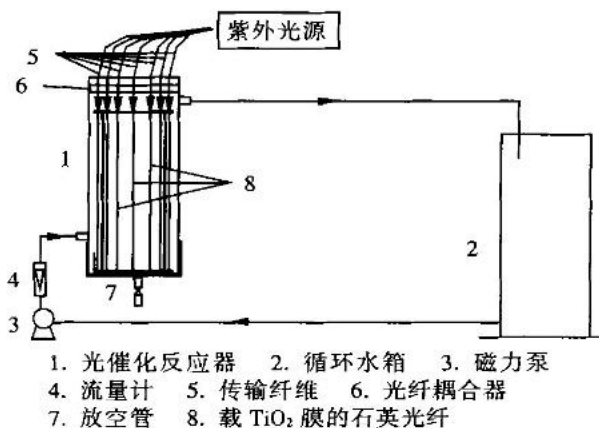


图 1 试验装置示意图

紫外集光照射装置由一个椭球形紫外反射镜和与之构成一体的直流 200 W 高压球形汞灯组成, 主波长为 365 nm, 独立于光催化氧化反应器之外。紫外光通过传输光纤及光纤耦合器传输至光催化氧化反应器内的石英光纤。石英光纤表面固载有通过溶胶-凝胶法制备的锐钛型  $\text{TiO}_2$  膜<sup>[2]</sup>。光催化氧化反应器直径为 8 cm、高为 32 cm, 用聚四氟乙烯管制成。反应器内的石英光纤每根长为 310 mm, 直径为 0.9 mm, 共 59 根, 可以载  $\text{TiO}_2$  膜或无膜而用于光催化氧化和光解的对照试验。循环水箱中放置曝气或臭氧溶解装置。以蒸馏水配制的苯酚溶液用磁力泵循环, 控制流量为 80 L/h, 反应体积为 2.5 L, 每隔一定时间取样分析。

苯酚浓度采用 4-氨基安替比林直接光度法测定, 采用紫外可见光光度计进行  $A-\lambda$  自动扫描, 光强则采用紫外辐照计测定。

## 2 结果与分析

### 2.1 基本原理

反应器中的每根光学纤维作为独立的光传导单元, 从传输光纤获得固定的紫外光照射量而在其内部传输。试验中  $n_1$  为石英光纤的折射率,  $n_2$  为  $\text{TiO}_2$  的折射率。石英玻璃的折射率大约为 1.5, 而锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  的折射率为 2.5, 石英光纤的折射率

总小于  $\text{TiO}_2$  的折射率。因此,根据斯涅耳折射定律 ( $n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2$ ),紫外光在石英玻璃和  $\text{TiO}_2$  膜界面不可能发生全反射,而是一部分折射出纤维而到达  $\text{TiO}_2$  膜,激发产生电子-空穴对氧化水中的有机污染物;另一部分反射,继续沿光学纤维传输光能。用紫外辐照计测量载  $\text{TiO}_2$  膜的光学纤维,发现末端光强与前端光强相比仍保留了约 20%。

## 2.2 光解与光催化氧化反应的比较

在紫外光源和传输光纤不变的条件下,分别采用表面载  $\text{TiO}_2$  膜的光学纤维和表面不载  $\text{TiO}_2$  膜的清洁光学纤维比较了光纤光催化氧化 (UV/ $\text{TiO}_2$ ) 和光纤光氧化 (UV 或 UV/ $\text{O}_3$ ) 的效果 (见图 2)。

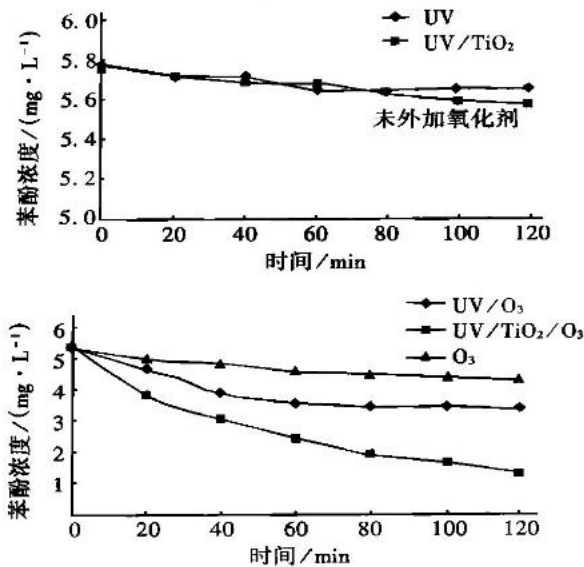


图 2 光解与光催化氧化苯酚的效果比较

单独的光解和光催化氧化反应的苯酚降解效果都不很理想,而在外加了臭氧后,不论 UV/ $\text{O}_3$  还是 UV/ $\text{TiO}_2$ / $\text{O}_3$  对苯酚的降解效果都能得到很大的提高,尤其以光催化氧化体系更为明显,且其降解效果不是单独臭氧氧化和 UV/ $\text{TiO}_2$  反应效果的简单叠加。

分析原因可能是在 UV/ $\text{O}_3$  反应体系中,臭氧在紫外光的照射下产生的氧化能力极强的自由基 (如 OH 等) 起了主要作用。

在 UV/ $\text{TiO}_2$ / $\text{O}_3$  体系中一方面兼容了 UV/ $\text{O}_3$  的光氧化反应,另一方面臭氧是比氧气更有效的电子俘获剂,臭氧与光致电子结合,增大了 OH 的产生速率,抑制了光致电子/空穴对的简单复合,从而使苯酚的降解速率大大提高。

## 2.3 $\text{H}_2\text{O}_2$ 对光催化氧化苯酚的影响

在相同的反应条件下分别向光催化氧化反应体系中加入不同浓度的  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,其降解效果见图 3。

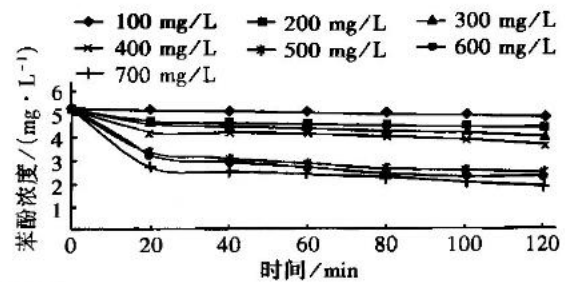


图 3 外加不同浓度  $\text{H}_2\text{O}_2$  光催化氧化苯酚的效果

比较图 2 与图 3 可知,加入  $\text{H}_2\text{O}_2$  大大提高了苯酚的降解效果。这是因为  $\text{H}_2\text{O}_2$  既是氧化剂,又可以作为电子受体,减少了电子与空穴对的简单复合;其次,加入  $\text{H}_2\text{O}_2$  也增加了溶液中的 OH 数量。

图 3 表明,外加  $\text{H}_2\text{O}_2$  的浓度  $< 500 \text{ mg/L}$ ,苯酚的降解效果明显较低;而外加  $\text{H}_2\text{O}_2$  的浓度  $> 500 \text{ mg/L}$  后苯酚的降解效果提高不大。由于  $\text{H}_2\text{O}_2$  同时也是 OH 的清除剂,故  $\text{H}_2\text{O}_2$  的浓度过高反而会使溶液中的 OH 数量得不到相应的增加。在试验条件下,外加  $\text{H}_2\text{O}_2$  的最佳浓度为  $500 \text{ mg/L}$ 。

## 2.4 不同氧化剂对苯酚降解效果的影响

在相同的反应条件下,分别向反应体系中加入  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $500 \text{ mg/L}$ )、 $\text{O}_3$  和通入空气,对苯酚降解效果的比较见图 4。

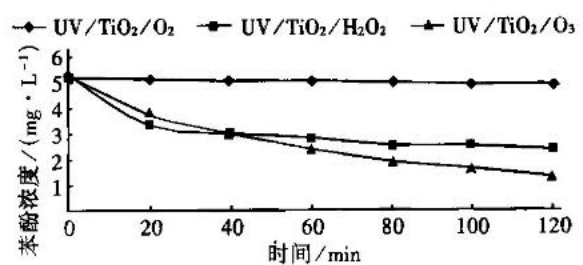


图 4 外加不同氧化剂时的苯酚降解效果

加入  $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\text{O}_3$  时苯酚的降解效果明显比通入空气时的效果好,说明  $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\text{O}_3$  可以更好地减少电子和空穴的简单复合。苯酚在 UV/ $\text{TiO}_2$ / $\text{O}_3$  体系中反应 120 min 的降解效果最好。

## 2.5 苯酚初始浓度对降解效果的影响

在 UV/ $\text{TiO}_2$ / $\text{O}_3$  体系中,苯酚水溶液的初始浓度 ( $1 \sim 10 \text{ mg/L}$ ) 不同时,降解率随反应时间的变化见图 5。

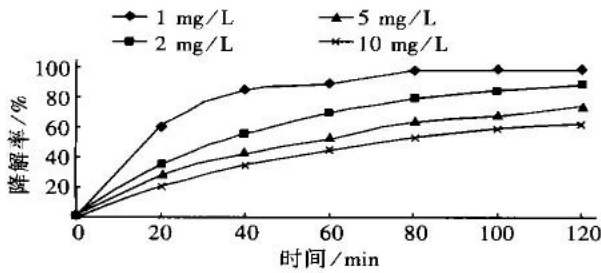


图5 不同初始浓度苯酚的降解率曲线

不同初始浓度的苯酚水溶液在 UV/TiO<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> 体系中都具有很好的降解效果。苯酚的降解率随着起始浓度的降低而增加,特别是 1 mg/L 的苯酚水溶液经 80 min 反应后降解率已达到 97.8%,苯酚浓度已降至检测限以下。

### 2.6 反应时间对苯酚降解效果的影响

在不同的反应体系中,初始浓度为 5 mg/L 的苯酚水溶液经 6 h 的光催化氧化后的降解效果见图 6。

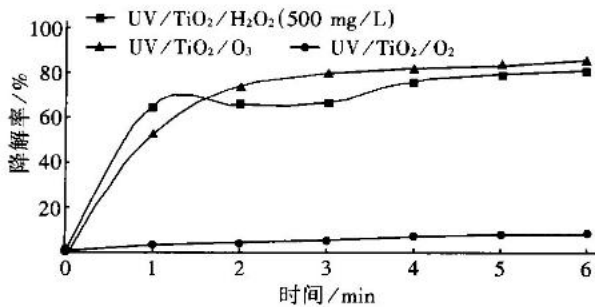


图6 苯酚降解率随反应时间的变化

在反应起初的 2 h 内苯酚的降解速率很快,之后的 4 h 降解速率的增加变慢,故在试验条件下反应时间以 2 h 为宜。

### 3 结论

① 光学纤维载 TiO<sub>2</sub> 膜光催化氧化反应器解决了固定相光催化氧化光透射溶液深度小及光能利用率低等问题,实现了光源与反应器的分离。

② 在光催化氧化体系中外加氧化剂是十分必要的,可以大幅提高反应器的降解效率。

③ 外加 O<sub>3</sub> 作氧化剂效果最好,UV/TiO<sub>2</sub> 与 O<sub>3</sub> 的联用可以高效降解苯酚。

④ 苯酚的起始浓度越低,降解率越高,起始浓度为 1 mg/L 的苯酚水溶液经光催化氧化 80 min 后降解率可达到 97.8%。

### 参考文献:

- [1] Peill NJ. Development and optimization of a TiO<sub>2</sub> - coated fiber - optic cable reactor: photocatalytic degradation of 4 - chlorophenol [J]. Environ Sci Technol, 1995, 29: 2974 - 2981.
- [2] 魏宏斌,徐迪民. 固定相 TiO<sub>2</sub> 膜的制备及其光催化活性[J]. 中国给水排水, 2002, 18(7): 57 - 59.

电话: (021) 65980354

E-mail: sbfw@shwh.sina.net

收稿日期: 2002 - 08 - 26

### 工程信息

## 上海市临江水厂污泥处理工程

该水厂处理能力:  $40 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ , 设计处理干污泥量: 27 t/d, 处理最大干污泥量: 48.2 t/d, 处理工艺: 收集排泥水—调节—浓缩—板框压滤脱水—污泥外运, 总投资额: 4 527 万元人民币。设计单位: 上海市政设计研究院, 建设单位: 上海市自来水浦东有限公司。目前该工程已完成初步设计。

(上海市自来水浦东有限公司 周 云 供稿)