

光电协同催化降解 2-氯-4-甲氧基苯酚*

夏璐^{1,2,3} 鲁栋梁^{1,2} 陆园叶¹

(1 广西民族大学化学与生态工程学院, 南宁, 530006; 2 广西环境工程与保护评价重点实验室, 桂林, 541004;

3 广西林产化学品开发与应用重点实验室, 南宁, 530006)

摘 要 以 2-氯-4-甲氧基苯酚作为模型物, 以 T D_2 为催化剂, 低压汞灯作为光源, 采用外循环悬浮态多相光催化反应体系, 考察紫外光与电场协同催化降解的影响因素. 实验结果表明, 2-氯-4-甲氧基苯酚初始浓度为 $0.0125\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, T D_2 用量 $250\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 循环流量 $20\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$, pH 值为 10 外加偏压 3V, 曝气, 反应时间 270min 时, 2-氯-4-甲氧基苯酚降解率可达到 98.7%.

关键词 光电催化, 2-氯-4-甲氧基苯酚, T D_2

在紫外光照射 T D_2 的同时在电极上加较低的电压, 使光激发产生的光生电子通过外电路被驱赶到对电极上, 阻止了光生电子和光生空穴的复合, 从而提高了苯酚^[1]、4-氯酚^[2]、双酚^[3]、苯胺^[4]、甲基橙^[5]和含氯废水^[6]等光催化降解的效率.

本文在课题组前期工作基础上^[7], 用悬浮态 T D_2 做催化剂, 在 253.7nm 紫外光催化反应器中施加电场, 考察光电的协同对含氯酚类污染物中的 2-氯-4-甲氧基苯酚降解的影响.

1 实验部分

采用改装过的 KL-1 型紫外光实验装置, 将铂电极和银电极分别作为外接的正负极放入反应器中, 导线由观察孔引出, 外接可调交直流转换器 (可调档位为 3V, 4.5V, 6V, 9V 和 12V).

将 2-氯-4-甲氧基苯酚模拟废水置于水槽中, 催化剂 T D_2 经过高温 24h 焙烧后使用, 用强酸或强碱调节溶液的酸碱度, 搅拌并循环一定时间, 使催化剂与 2-氯-4-甲氧基苯酚达到吸附-脱附平衡. 开启紫外灯和电极电源, 每隔一定时间取样后离心分离, 取上清液用 UV-9100 紫外分光光度计测定其吸光度, 并由标准曲线计算降解率.

利用日本理学公司 (Rigaku) /D/max2500V 型 X 射线衍射仪对 T D_2 粉末进行 X 射线衍射扫描 (Cu 靶, 带石墨单色器, 电压 40kV, 电流 150mA, 连续扫描, $4^\circ\cdot\text{min}^{-1}$).

利用 Nicolet Magna FT-IR (550) 对 T D_2 粉末样品进行红外检测.

利用 Clarus 500 GC/MS (美国 PE 公司) 进行废水产物分析. GC 方法: 毛细管色谱柱 PE5 柱, 100°C , 共 23min. 保留时间 8min. 升温速率 $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升到 270°C , 保留 6.5min. MS 方法: 溶剂延迟 4min, 扫描时间 4-23min, 扫描范围 (m/z): 25-550. EI 源 70eV, 传输线温度 200°C , 离子源温度 200°C , 载气为氦气.

2 结果与讨论

2.1 2-氯-4-甲氧基苯酚的降解产物分析

图 1 是在 pH = 10, $\text{T D}_2 = 250\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $T = 293\text{K}$, 循环流量 $20\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$, 体积为 4L, 初始浓度为 $0.0125\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时 2-氯-4-甲氧基苯酚光电催化降解反应的紫外吸收谱图.

从图 1 可以看出, 光催化反应进行 60min 后, 2-氯-4-甲氧基苯酚在 220nm 和 292nm 波长的吸收

2008 年 8 月 8 日收稿.

* 广西自然科学基金 (桂科自 0447015, 0728059), 广西环境工程与保护评价重点实验室开放基金 (桂科能 0704K034), 广西教育厅科研项目 (200608MS030), 广西教育厅“广西高校优秀人才资助计划”.

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

已经明显降低, 随反应时间的推移其吸收峰逐渐减小, 当反应进行到 270min 时, 在 292nm 波长的吸收已经明显消失, 说明苯环特征基团已降解. 质谱分析表明, 降解产物未检测出有机分子. 可以推测降解过程中矿化程度好, 有机分子转化为无机化合物.

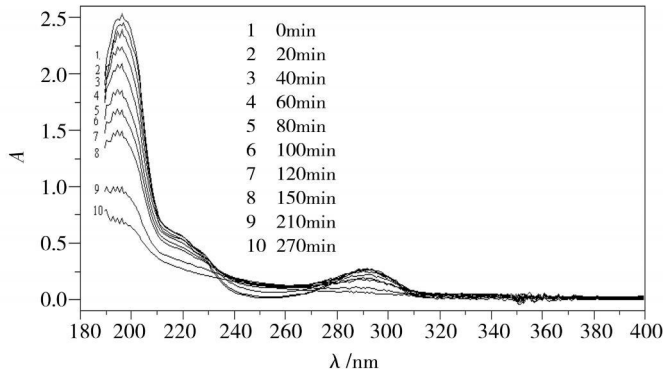


图 1 2-氯-4-甲氧基苯酚电助光催化降解紫外吸收谱图

Fig 1 Stability of 2-chloro-4-methoxyphenol solution to UV-light

2.2 催化剂热处理的影响

对 500°C 焙烧前后的 TiO_2 进行 XRD 和 FTIR 表征, 结果表明, 热处理对 TiO_2 表面性质会产生一定的影响. 由于 TiO_2 表面离子的配位不饱和, 其容易与水配位, 水分子离解吸附而生成羟基化表面. 羟基和水分子在金属氧化物表面的吸附可以俘获光致空穴, 形成表面键合的羟基自由基, 表现出较高的光催化活性.

2.3 电场对 2-氯-4-甲氧基苯酚降解的影响

采用焙烧温度 500°C 化学纯 TiO_2 作为催化剂, 在 $\text{pH} = 10$, $\text{TiO}_2 = 250 \text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$, $T = 293 \text{K}$, 循环流量为 $20 \text{L} \cdot \text{h}^{-1}$, 体积为 4L, 施加电场的情况下, 对初始浓度为 $0.05 \text{mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ 的 2-氯-4-甲氧基苯酚进行降解. 图 2 为光催化、光电协同催化和仅有电场的条件下, 2-氯-4-甲氧基苯酚降解率的变化.

从图 2 可知, 施加电场对降解率有很大影响, 存在明显的协同效应. 图 3 可见电压值较大时降解程度反而减小, 表现为阻碍反应进程, 电压愈大降解率愈低, 但电压为 3V 时降解率显著提高, 表现为促进反应进程, 加速反应速率. 这是因为外加阳极偏压能使 TiO_2 的能带弯曲增大, 减少电子和空穴的简单复合, 促进光生载流子的分离, 增加了空穴和羟基自由基的数量. 但由于阳极的厚度是有限的, 空间电荷层的厚度最大不能超过半导体氧化膜的厚度, 这就有可能导致在半导体表面很薄的区域内形成一个空间电荷层 (Space-charge Layer)^[8]; 且当光强固定时, 光生电子的数量是一定的, 故外加电压达到一定值后, 光生载流子已充分分离, 形成饱和光电流. 因此, 在光电流接近饱和状态时, 继续增大电压对光电催化反应速率提高幅度不大; 相反, 随着电压升高, 光电流效率反而下降^[9].

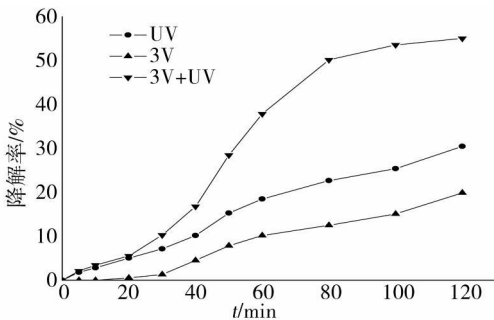


图 2 光催化、电场、光电协同催化对 2-氯-4-甲氧基苯酚降解的影响

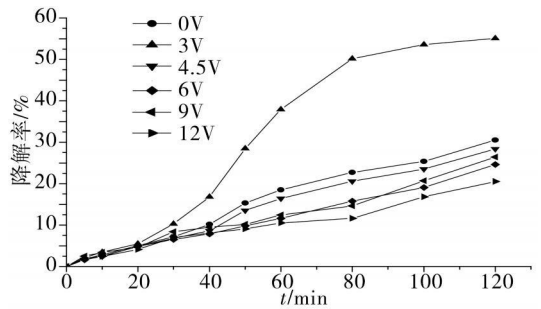


图 3 低压电场协同光催化对 2-氯-4-甲氧基苯酚降解的影响

Fig 2 Comparison of photocatalysis and photoelectrocatalysis of 2-chloro-4-methoxyphenol

Fig 3 Effect of external potential on the degradation rate of 2-chloro-4-methoxyphenol

2.4 催化剂浓度的影响

在上述反应条件下仅改变催化剂的用量, 以考察催化剂浓度对降解速率的影响. 降解情况如图 4 所示. 降解率随着 TiO_2 用量的增加而增长, 但该用量在 $250\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 处存在最大值. 说明催化剂用于提供光催化的活性位置, 在不同浓度下降解率与浓度之间有一定的关系. 在降解过程中, 由于半导体受光激发后会产生电子和空穴, 形成氧化还原体系, 当催化剂投入量较少时, 有效光子不能完全转化为化学能, 因此低浓度下, 浓度升高, 降解率增大; 而 TiO_2 颗粒为不溶性物质, 当投入量增大时, 反应体系的浊度增大, 悬浮状态的催化剂会造成光散射, 屏蔽了部分 UV 光, 影响紫外线的透射深度.

2.5 溶液起始浓度的影响

实验条件同上, 对初始浓度分别为 0.0125 、 0.025 、 0.05 、 0.1 和 $0.2\text{mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ 的 2-氯-4-甲氧基苯酚液进行降解, 实验结果见图 5. 由图 5 可以看出, 不同初始浓度之间降解差别是非常显著的. 当溶液浓度较高时, 溶质在溶液中的密度高, 内层溶质对外层分子起着防护层作用, 其透光率变差, 当光波穿透内层分子层时受到衰减, 被溶液所吸收的光子能量愈多, TiO_2 粒子对紫外光的利用率则愈少, 因而降低降解率.

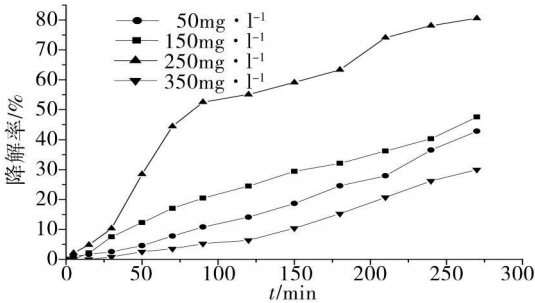


图 4 不同浓度的 TiO_2 催化下 2-氯-4-甲氧基苯酚降解效率的比较

Fig 4 Effect of loading of catalyst on 2-chloro-4-methoxyphenol degradation

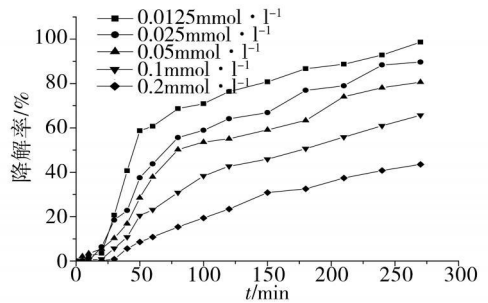


图 5 不同初始浓度 2-氯-4-甲氧基苯酚降解率的比较

Fig 5 Effect of initial concentration of 2-chloro-4-methoxyphenol

2.6 曝气对光电催化降解效果的影响

取上述的最优电压值 (3V) 并保持其它条件不变, 分别对比曝氧和不曝氧情况下反应的降解率, 结果如图 6 所示, 曝氧对 2-氯-4-甲氧基苯酚的光电催化降解效果更好, 反应 270min 时, 降解率可达 98.7% , 这说明曝氧对光电催化降解 2-氯-4-甲氧基苯酚极为重要. 根据半导体粒子光催化的反应机理, 氧气是有效的光致电子捕获剂, 可抑制在半导体粒子表面光激发产生电子与空穴的复合, 使氧化反应继续进行. 同时曝氧还有另一个作用, 即能搅动溶液, 改善溶液中的传质状况, 使得催化剂与溶液更好地接触.

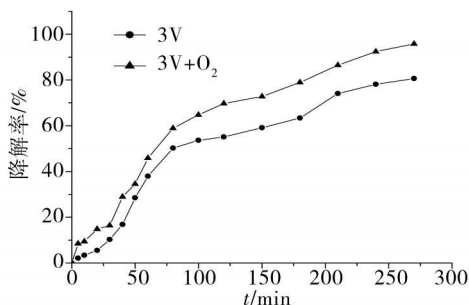


图 6 曝气对光电催化降解 2-氯-4-甲氧基苯酚的影响

Fig 6 Effect of aeration of photoelectrocatalysis 2-chloro-4-methoxyphenol

3 结论

适当的电场协同光催化处理技术可以有效提高 2-氯-4-甲氧基苯酚的降解效果, 曝气和调节溶液的初始浓度、催化剂 TiO_2 的投加量可以提高降解率. 实验表明, 在 2-氯-4-甲氧基苯酚的初始浓度为 $0.0125\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$, TiO_2 用量为 $250\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, pH 值为 10, 电压为 3V, 曝气, 反应时间 270min 时, 2-氯-4-甲氧基苯酚降解率可达到 98.7%.

参 考 文 献

- [1] 颜晓莉, 史惠祥, 雷乐成等, 负载型二氧化钛光电催化降解苯酚废水的反应动力学 [J] . 化工学报, 2004, 55 (3) : 426—433
- [2] 戴清, 郭妍, 袁春伟等, 二氧化钛多孔薄膜对含氯苯酚的电助光催化降解 [J] . 催化学报, 1999, 20 (3) : 317—320
- [3] Xie Yibing, Li Xingzhong. Degradation of Bisphenol A in Aqueous Solution by H_2O_2 -Assisted Photoelectrocatalytic Oxidation [J] . *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 138 (3) : 526—533
- [4] 富楠, 涂学炎, 潘媛等, 水热电催化氧化法降解高浓度苯胺废水 [J] . 环境化学, 2008, 27 (5) : 578—582
- [5] 罗亚田, 皮科武, 钟春妮等, 多能场协同紫外光催化降解甲基橙的实验研究 [J] . 环境污染治理技术与设备, 2004, 5 (3) : 51—53
- [6] Li Guiying, An Taicheng, Chen Jiaxin et al., Photoelectrocatalytic Decoloration of Oilfield Produced Wastewater Containing Refractory Organic Pollutants in the Presence of High Concentration of Chloride Ions [J] . *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 138 (2) : 392—400
- [7] Xia Lu, Gong Zhu, Wang Shuang-fei. Study on Photocatalytic Degradation of Organic Compounds Wastewater with the Method of Uniform Experimental Design [J] . *Chemistry & Bioengineering*, 2005, 2: 13—15, 20
- [8] 曹长春, 蒋展鹏, 余刚等, TiO_2 薄膜光电协同催化氧化降解活性艳红 [J] . 环境科学, 2002, 23 (6) : 108—110
- [9] Li X Y, Liu H L, Yue P T et al., Photoelectrocatalytic Oxidation of Rose Bengal in Aqueous Solution Using a Ti/TiO_2 Mesh Electrode [J] . *Environ. Sci. & Technol.*, 2000, 34 (20) : 4401—4406

STUDY ON PHOTOELECTROCATALYTIC DEGRADATION OF 2-CHLORO-4-METHOXYPHENOL

XIA Lu^{1, 2, 3} LU Dong-liang^{1, 2} LU Yuan-ye¹

(1) School of Chemistry and Ecological Engineering, Guangxi University for Nationalities, Nanning 530006, China

(2) The Guangxi Key Laboratory of Environmental Engineering Protection and Assessment, Guilin 541004, China

(3) Key Laboratory of Development & Application of Forest Chemicals of Guangxi, Nanning 530006, China

ABSTRACT

This study presents photoelectrocatalytic degradation of 2-chloro-4-methoxyphenol in water using TiO_2 in a tubular photo-reactor with continuous-flow and outer circulation, and a low-pressure Hg lamp as light source. The results show that the optimum conditions are initial concentration $0.0125\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$, circulation flow rate $20\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$, dosage of catalyst $250\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, pH 10 and applied potential 3V under aeration. The degradation rate reached up to 98.7% after 270min.

Keywords photoelectrocatalysis, 2-chloro-4-methoxyphenol, titanium dioxide.