

水中 2,4 – 二氯苯酚的光催化降解研究

李学德, 岳永德, 花日茂, 黄虎生, 喻 楼, 廖 敏, 李晓晖

(安徽农业大学植保系, 安徽 合肥 230036)

摘 要: 以高压汞灯、紫外灯、氙灯和太阳光为光源, 进行了 ZnO、ZnS、TiO₂ 及纳米 TiO₂ 对 2,4 – 二氯苯酚溶液的光催化降解研究。结果表明, ZnO、ZnS、TiO₂ 及纳米 TiO₂ 对 2,4 – 二氯苯酚均有较强的光催化效果; 在相同催化剂浓度下, 以 ZnO 的催化效果最好, 其次是 TiO₂; 4 种光源中以高压汞灯下的光解最快, 太阳光次之; 纳米 TiO₂ 对 2,4 – 二氯苯酚的光催化降解属于一级动力学反应; 曝气能加快 2,4 – 二氯苯酚的光催化降解。

关键词: 2,4 – 二氯苯酚; 光催化降解

中图分类号: O643. 32 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000 – 0267(2002)02 –

Photocatalytic Degradation of 2, 4 – dichlorophenal in Aqueous Solution

LI Xue – de, YUE Yong – de, HUA Ri – mao, HUANG Hu – sheng, YU Lou, LIAO Min, LI Xiao – hui
(Department of Plant Protection, Anhui Agricultural University, Hefei, 230036)

Abstract: Photocatalytic degradation of 2, 4 – dichlorophenal by ZnO, ZnS, TiO₂ and nanometer TiO₂ was studied under high pressure mercury lamp, UV lamp, Xenon lamp and sunlight, respectively. The results showed that ZnO, ZnS, TiO₂ and nanometer TiO₂ exhibited significantly photocatalytic action on 2, 4 – dichlorophenal. When an identical concentration of photosensitizers was tested, the photocatalytic action of ZnO was the best and TiO₂ ranked in the second. The photocatalytic action under the high pressure mercury lamp was better than sunlight and others. The reactions of photocatalytic degradation by nanometer TiO₂ were first order reactionin kinetics. In addition, aeration can accelerate the photocatalytic degradation of 2,4 – dichlorophenal.

Keywords: 2, 4 – dichlorophenal, photocatalytic degradation

酚类化合物具有致癌、致畸、致突变的潜在毒性, 是炼油、炼焦、造纸、塑料、化工等工业废水中的主要污染物^[1]。氯代酚是一种重要的工业原料, 广泛应用于化工、杀虫剂、杀菌剂、防腐剂和造纸等工业, 具有恶臭、异味和高度毒性, 是重要的有机污染物之一, 其废水排放后在环境中具有一定的稳定性, 通过迁移, 其污染范围可进一步扩大^[2]。光催化降解是近年来废水处理研究中相当活跃的领域^[3-8], 而 2,4 – 二氯苯酚又是被列入“中国环境优先污染物黑名单”的重要污染物^[9], 对其光催化降解的研究国内尚未见报道。因此, 进行 2,4 – 二氯苯酚光催化降解研究, 可以为含此类化学品的废水治理提供理论依据, 具有重要的理论和实际意义。

1 材料与方法

1.1 药品

收稿日期: 2001 – 04 – 27
作者简介: 李学德(1971—), 男, 安徽农业大学植保系讲师。

2,4 – 二氯苯酚(化学纯, 上海化学试剂站中心化工厂); TiO₂(化学纯, 上海化学试剂站分装厂); 纳米 TiO₂(中国科学院固体物理研究所提供); ZnO(分析纯, 江苏徐州试剂二厂); ZnS(上海化学试剂采购供应站试剂厂)。

1.2 光源

高压汞灯(150W, 上海电光器件厂); 紫外灯(20W, 上海电光器件厂); 氙灯(500W, 上海电光器件厂); 太阳光(合肥, 2000 年 6 月, 光强 61429 – 97460lx)。

1.3 仪器

旋转式光解仪和石英冷水回流光反应器(安徽农业大学环境光化学室自制); 760CRT 分光光度计(上海第三分析仪器厂); SDC – 6 数控超级低温恒温槽(上海天平仪器厂); LD5 – 2A 离心机(北京医用离心机厂); 78 – 1 磁力加热搅拌器(江苏金坛市金城国胜仪器厂); pH S – 3C 型精密 pH 计(上海雷磁仪器厂)。

1.4 方法

1.4.1 标准溶液的配制

准确称取 2,4-二氯苯酚 1.000 0 g, 用无酚水溶解并定容至 1 000 mL, 得到浓度为 $1\,000\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的母液, 实验时再稀释成 $8\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的使用液。

1.4.2 石英试管中的光解试验

(1) 催化剂种类与浓度对 2,4-二氯苯酚光催化降解的影响试验: 向 2,4-二氯苯酚溶液中分别加入不同浓度的 ZnO、ZnS 及 TiO_2 , 置于高压汞灯下照光 1 h, 温度为 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 。

(2) TiO_2 及纳米 TiO_2 对 2,4-二氯苯酚光催化降解的比较试验: 分别向 2,4-二氯苯酚溶液中加入不同浓度的 TiO_2 及纳米 TiO_2 , 置于高压汞灯下照光, 温度为 $25\text{ }^\circ\text{C}$, 于不同时间点取样测定。

(3) 不同光源下的光解试验: 向 2,4-二氯苯酚溶液中加入不同浓度的纳米 TiO_2 , 分别置于高压汞灯、紫外灯、氙灯和太阳光下照光, 温度为 $25\text{ }^\circ\text{C}$ (太阳光下为 $30\text{ }^\circ\text{C}$), 于不同时间点取样测定。

1.4.3 光反应器中的光解试验

将 2,4-二氯苯酚溶液置于容积为 600 mL 的圆柱形玻璃光反应器(有取样口和曝气口)中, 分别加入不同浓度的 ZnO, 将高压汞灯(外套石英质冷却套管)插入其中, 温度控制在 $25\text{ }^\circ\text{C}$, 置于磁力搅拌器上搅拌, 分别在曝气和不曝气状态下光解, 于不同时间点取样测定。

以上试验同时设黑暗对照, 每处理 2 次重复。将溶液于 $4\,000\text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心后用 760CRT 分光光度计测定。

1.4.4 2,4-二氯苯酚浓度的测定

用 760CRT 型双光束紫外可见分光光度计在 2,4-二氯苯酚溶液的最大吸收波长 199.8 nm 处测定吸光度值定量。

1.5 计算

$$\text{光解率} = (1 - C_t / C_0) \times 100\%$$

式中: C_0 、 C_t 分别为黑暗对照、光解 $t\text{ h}$ 后溶液中 2,4-二氯苯酚的浓度。

2 结果与分析

2.1 催化剂种类与浓度对光催化降解的影响

由图 1 可以看出, 在高压汞灯下照光 1 h, 2,4-二氯苯酚在不同种类与浓度的催化剂条件下光解率差异较大。3 种催化剂在相同浓度下对 2,4-二氯苯酚光催化降解效果依次为: $\text{ZnO} > \text{TiO}_2 > \text{ZnS}$, 且每种催化剂的浓度与 2,4-二氯苯酚光催化降解率之间

存在一定关系, 浓度不同, 光催化效果也不同。在低浓度时, 2,4-二氯苯酚光催化降解率随催化剂浓度的增大而逐渐提高, 达到一定浓度后 (ZnO 为 $400\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, ZnS 为 $600\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, TiO_2 为 $200\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 随着催化剂浓度的增大光解率反而降低。这主要是由于随着催化剂浓度的增大, 其颗粒对 UV 的屏蔽作用会增强, 使得暴露在 UV 中的有机物分子数会减少, 从而使得光解率降低^[10]。

图 1 2,4-二氯苯酚在不同种类与浓度催化剂下的光解率

Figure. 1 The photodegradation of 2, 4-dichlorophenol in the presence of different photosensitizers and at various concentrations

2.2 TiO_2 及纳米 TiO_2 与光催化降解效果比较

由图 2 可以看出, 在高压汞灯下相同浓度的 TiO_2 及纳米 TiO_2 对 2,4-二氯苯酚光催化降解, 在 1.5 h 以前, 普通 TiO_2 比纳米 TiO_2 效果好, 而 2 h 时则纳米 TiO_2 比普通 TiO_2 效果略好。这可能主要是由于纳米 TiO_2 比普通 TiO_2 颗粒细, 浓度相同时其对光线的屏蔽作用更强, 且普通 TiO_2 的最佳添加浓度为 $200\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 而纳米 TiO_2 的最佳添加浓度则小于 $200\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (表 1)。因此, 在 1.5 h 前, 普通 TiO_2 对 2,4-二氯苯酚的光催化降解比纳米 TiO_2 快, 但随着光解时间的延长, 普通 TiO_2 由于颗粒大而很快下沉, 导致催化效果变差, 而纳米 TiO_2 因颗粒小悬浮性好, 始终保持很好的催化效果, 所以, 1.5 h 后纳米 TiO_2 的光催化效果好于普通 TiO_2 。且其最适添加浓度低于普通 TiO_2 (图 1、表 1)。

2.3 光源对光催化降解的影响

由表 1 可以看出, 在 4 种光源下, 纳米 TiO_2 对 2,4-二氯苯酚的光催化降解均以高压汞灯下为最快, 效果最好, 2 h 的光解率均达 94% 以上, 当纳米 TiO_2 添加浓度为 $100\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 2,4-二氯苯酚 2 h 的光解率达 99.4%, 光解半衰期为 0.347 h, 效果非常理想。其次是太阳光, 当纳米 TiO_2 的添加浓度为 $400\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 2 h 光解率达到 84.5%, 光解半衰期达

A

图 2 高压汞灯下 TiO₂ 及纳米 TiO₂ 对 2,4 - 二氯苯酚的光催化降解

Figure. 2 The photodegradation of 2, 4 - dichlorophenol by TiO₂ and nanometer TiO₂ under high pressure mercury lamp

B

图 3 曝气对 ZnO 光催化降解 2,4 - 二氯苯酚溶液的影响

Figure. 3 Effect of aeration on photodegradation of 2, 4 - dichlorophenol by ZnO

表 1 不同光源下 2,4 - 二氯苯酚的光催化降解

Table1 The photodegradation of 2, 4 - dichlorophenol under different lights

光源	催化剂浓度 mg · L ⁻¹	光解率 / %					光解动力学方程	半衰期 T _{1/2} / h
		0 h	0.5 h	1.0 h	1.5 h	2.0 h		
高压汞灯	400	0	47.3	73.8	83.4	94.0	$\ln C = -1.3562t + 2.1178$; $R^2 = 0.9868$	0.539
	200	0	48.0	72.5	90.3	95.8	$\ln C = -1.6040t + 2.1936$; $R^2 = 0.9906$	0.503
	100	0	59.6	89.0	97.8	99.4	$\ln C = -2.6284t + 2.2984$; $R^2 = 0.9920$	0.347
紫外灯	400	0	27.0	42.4	55.0	63.4	$\ln C = -0.4988t + 2.0442$; $R^2 = 0.9946$	1.319
	200	0	25.0	40.3	53.5	60.3	$\ln C = -0.4648t + 2.0458$; $R^2 = 0.9915$	1.419
	100	0	23.1	35.8	47.1	58.8	$\ln C = -0.4292t + 2.0628$; $R^2 = 0.9958$	1.576
氙灯	400	0	15.6	16.9	23.1	24.0	$\ln C = -0.1282t + 2.0292$; $R^2 = 0.8545$	5.015
	200	0	14.0	18.1	21.1	25.3	$\ln C = -0.1338t + 2.0374$; $R^2 = 0.9111$	4.866
	100	0	16.3	21.9	23.4	25.0	$\ln C = -0.1326t + 2.0162$; $R^2 = 0.8057$	4.750
太阳光	400	0	41.1	46.5	66.3	84.5	$\ln C = -0.8572t + 2.1152$; $R^2 = 0.9390$	0.850
	200	0	26.3	41.5	53.0	70.0	$\ln C = -0.5716t + 2.0906$; $R^2 = 0.9818$	1.232
	100	0	24.9	35.6	41.0	53.8	$\ln C = -0.3570t + 2.0310$; $R^2 = 0.9685$	1.806

注:太阳光平均光强为 61429 - 97460lx,

0.85 h,效果也比较理想。如适当延长光照时间,光解率会更高。因此,从实际应用的角度考虑,利用太阳光对 2,4 - 二氯苯酚进行光催化降解是一种非常理想的方法。在氙灯下的光催化降解速度最慢,光解半衰期均在 4.75 h 以上。因此,选择合适的光源对 2,4 - 二氯苯酚的光催化降解尤其重要。以实验测得的 2,4 - 二氯苯酚的浓度 C 的自然对数 $\ln C$ 与光解时间 t 作动力学关系回归,得到 4 种光源下纳米 TiO₂ 光催化降解 2,4 - 二氯苯酚的动力学方程。从表 1 可以看出:在 4 种光源下纳米 TiO₂ 对 2,4 - 二氯苯酚的光催化降解符合一级动力学反应。

2.4 曝气对光催化降解的影响

从图 3 可以看出,在高压汞灯下,2 个不同浓度的 ZnO 对 2,4 - 二氯苯酚溶液的光催化降解均在曝气条件下效果更好,说明 2,4 - 二氯苯酚的光催化降解需要氧气。因此,曝气能加速 2,4 - 二氯苯酚的光催化降解。

3 小结

从上述试验结果可知,ZnO、ZnS、TiO₂ 和纳米 TiO₂ 均能光催化降解 2,4 - 二氯苯酚,且每种催化剂的最适添加浓度各不相同。光源种类对 2,4 - 二氯苯酚的光催化降解影响较大,实验中的 4 种光源以高压汞灯效果最好,其次是太阳光,但从经济实用的角度考虑,可优先选择太阳光为光源。在 4 种光源下,纳米 TiO₂ 对 2,4 - 二氯苯酚的光催化降解均符合一级动力学反应。从 TiO₂ 和纳米 TiO₂ 对 2,4 - 二氯苯酚的光催化降解效果比较可以看出,由于纳米 TiO₂ 比普

通 TiO_2 颗粒小, 悬浮性能更好, 能较长时间地保持高效光催化活性, 且其在更低的添加浓度下就可达到与普通 TiO_2 相同的光催化效果。用光催化降解法处理含 2, 4 - 二氯苯酚的废水具有高效、投资省、操作方便、光催化剂可以反复使用、无二次污染等优点, 在生产实际中具有广阔的应用前景, 只要解决了光催化剂的固化问题便可用于生产实际。

参 考 文 献:

- [1] 辛梅华, 等. 反相高效液相色谱 - 安培法检测酚类化合物[J]. 分析化学, 1994, **22**(5): 505.
- [2] 张文悦, 陈宜宜. 高效液相色谱法测定厌氧废水处理液中氯酚的含量[J]. 环境污染与防治, 1994, **16**(6): 33 - 35.
- [3] 胡 春, 王怡中, 汤鸿霄. TiO_2 光催化氧化苯酚动力学研究[J]. 环

境科学, 1997, **18**(4): 1 - 4.

- [4] 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[J]. 环境科学学报, 1998, **18**(3): 260 - 263.
- [5] 吴启州. 以 TiO_2 为 催 化 剂 催 化 氧 化 水 中 有 机 污 染 物 [J]. 污 染 防 治 技 术, 1995, **8**(1): 27 - 30.
- [6] 李 田. 水中六六六与五氯苯酚的光催化氧化[J]. 环境科学, 1996, **17**(1): 24 - 26.
- [7] 陈士夫, 赵梦月, 陶跃武, 梁 新. 玻璃纤维附载 TiO_2 光催化降解有机磷农药[J]. 环境科学, 1996, **17**(4): 33 - 35.
- [8] Jean - Christophe D'oliveira et al. Photodegradation of 2 - and 3 - chlorophenal in TiO_2 aqueous suspensions[J]. *E S and T*, 1990, **24**(7): 990 - 996.
- [9] 奚旦立, 孙裕生, 刘秀英. 环境监测(修订版)[M]. 北京: 高等教育出版社, 1994, 5 - 7.
- [10] 曹 曼, 欧阳福承, 余 健. 光催化氧化法处理焦化废水中难降解有机毒物的研究[J]. 中国环境科学, 1991, **11**(3): 236 - 237.