

# 流化床光催化臭氧氧化苯酚动力学模型

董双石<sup>1,2</sup>, 周丹丹<sup>2</sup>, 任南琪<sup>1</sup>, 张静仁<sup>2</sup>, 于丽丽<sup>3</sup>

(1. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 哈尔滨 150090, dongshuangshi@gmail.com;

2. 吉林大学 环境与资源学院, 长春 130023; 3. 中国市政工程东北设计研究院, 长春 130021)

**摘要:** 为了检验  $O_3$  对光催化氧化苯酚效率提高能力, 采用试验与数学模型联合方法量化  $O_3$  的贡献. 以球形活性炭 (AC) 作为载体, 采用溶胶-凝胶法制作负载型二氧化钛光催化剂 ( $TiO_2-AC$ ). 原始活性炭与催化剂对苯酚的等温吸附研究表明, 两种颗粒的吸附是可逆的, 并且在稀溶液条件下符合 Freundlich 方程. 在流化床中分别采用  $O_3$ 、 $UV/O_3$ 、 $UV/O_3/AC$ 、 $TiO_2-AC/UV/O_2$  和  $TiO_2-AC/UV/O_3$  等 5 种工艺对苯酚的氧化效率进行了对比, 发现液相臭氧氧化、多相臭氧氧化与多相光催化的综合作用导致光催化臭氧氧化效率比光臭氧氧化高 34.5%. 建立了流化床中多相光臭氧氧化与多相光催化臭氧氧化苯酚动力学模型. 模型结果表明, 溶液中臭氧质量浓度为 0.02 mg/L 时, 二氧化钛光催化氧化苯酚速度提高了 14.8 倍, 在光催化氧化有机物过程中, 臭氧比氧更适合作为电子的捕获剂.

**关键词:** 二氧化钛; 光臭氧氧化; 光催化臭氧氧化; 苯酚; 流化床

中图分类号: X506

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2010)10-1581-05

## Kinetics modeling on heterogeneous photocatalytic ozonation of phenol in a fluidized bed

DONG Shuang-shi<sup>1,2</sup>, ZHOU Dan-dan<sup>2</sup>, REN Nan-qi<sup>1</sup>, ZHANG Jing-ren<sup>2</sup>, YU Li-li<sup>3</sup>

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China, dongshuangshi@gmail.com; 2. College of Environment and Resources, Jilin University, Changchun 130023, China; 3. China Northeast Municipal Engineering Design and Research Institute, Changchun 130021, China)

**Abstract:** Experimental data and model prediction was combined to quantify the enhancing efficiency of  $O_3$  on the photocatalytic oxidation of phenol. Titanium dioxide was immobilized onto spherical activated carbon (AC) particles via the sol-gel coating method. The isotherms of original AC and photocatalysts ( $TiO_2-AC$ ) annealed at 500 °C for phenol were measured. The results showed a reversible adsorption of phenol onto both kinds of particles at 25 °C, which agrees well with the Freundlich adsorption isotherm in the dilute solution. Five oxidation processes, namely  $O_3$ ,  $UV/O_3$ ,  $UV/O_3/AC$ ,  $TiO_2-AC/UV/O_2$  and  $TiO_2-AC/UV/O_3$ , for phenol degradation in fluidized bed were compared and the photocatalytic ozonation was found to give the highest phenol conversion because of the combined actions of homogenous ozonation in the liquid phase, heterogeneous ozonation on the surface of catalyst support, and heterogeneous photocatalytic oxidation on the  $TiO_2$  catalyst surface. The experimental data of  $UV/O_3/AC$  process were used to determine the heterogeneous photocatalytic ozonation reaction rate constant. Predictions of the proposed model were compared with experimental results for the photocatalytic ozonation of phenol in the fluidized bed. The global photocatalytic oxidation constant was found to be enhanced by 14.8 times in photocatalytic ozonation process with ozone as the scavenger compared with the photocatalytic oxidation process with oxygen as the scavenger.

**Key words:** titanium dioxide; photocatalysis; photocatalytic ozonation; phenol; fluidized bed

收稿日期: 2008-10-30.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50908096, 50908097);  
中国博士后科学基金资助项目 (20100471251).

作者简介: 董双石 (1980—), 男, 博士, 讲师;

任南琪 (1959—), 男, 博士生导师, 中国工程院院士.

工业废水中的有毒有害污染物导致了严重的水体污染问题. 某些废水的可生物降解性较差, 而

采用传统的化学或物化方法通常会产生二次污染,因此,探寻一种高效率、低成本的处理方法十分必要.近年来,光催化氧化技术在去除水中污染物领域有了显著进展<sup>[1-5]</sup>.其工作原理为:当半导体材料受到能量大于或等于能隙的光时,产生空穴-电子对.水中的溶解氧作为俘获剂,抑制了电子和空穴的复合,使得空穴能够氧化表面吸附的H<sub>2</sub>O或OH<sup>-</sup>离子生成具有强氧化性的羟基自由基,进而氧化水中的污染物.很多研究均已证实,如果采用臭氧作为俘获剂能够进一步抑制电子和空穴的复合,提高羟基自由基的产生量,而且臭氧本身也有较强的氧化作用<sup>[6-8]</sup>.因此,光催化臭氧氧化技术可以认为是臭氧氧化、光臭氧氧化以及光催化氧化的综合作用<sup>[9-10]</sup>.

二氧化钛因其较高的禁带能量、化学惰性且无毒价廉,是较为常用的光催化剂<sup>[11-13]</sup>.负载型二氧化钛虽然比粉末二氧化钛效率低<sup>[14]</sup>,但由于不需要后续的分流而更易于实际应用.与固定床相比,流化床内催化剂与反应物接触更充分,光利用率更高<sup>[15-17]</sup>.

目前国内外对流化床中光催化处理废水的研究主要集中在处理效率以及运行条件优化上,对流化床中光催化臭氧氧化研究还鲜见报道.本研究采用溶胶-凝胶法将纳米二氧化钛负载到球形活性炭上作为光催化剂,在流化床中对比了O<sub>3</sub>、O<sub>3</sub>/AC、UV/O<sub>3</sub>、UV/O<sub>3</sub>/AC以及UV/O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>-AC等5种氧化过程对苯酚废水的处理效率.建立UV/O<sub>3</sub>/AC和UV/O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>-AC氧化过程的动力学模型,为流化床光催化反应器的设计与放大提供依据.

## 1 实验

### 1.1 负载型二氧化钛的制备与表征

将体积份数为20%的乙酰丙酮加入到1:9的钛酸四丁酯(Aldrich, 97%)与无水乙醇的混合液中,然后加入浓硝酸调节pH值至2,在剧烈搅拌条件下滴入去离子水得到黄色透明溶胶.待释放反应热后以100 g/L混合液的比例加入球形活性炭(Kureha, 平均直径0.6 mm),继续搅拌2 h后过滤转至烘干箱,115 °C下保持1 h.然后样品在马弗炉中500 °C下煅烧2 h,升温速度控制在5 °C/min.冷却至室温后超声清洗2 min.

采用扫描俄歇电子显微镜(Thermo VG Microlab 350)对样品进行SEM表征.负载到活性炭表面物质的俄歇电子能谱表明其成分为二氧化钛.采用差重法测得负载颗粒的二氧化钛质量分数为6.51%.

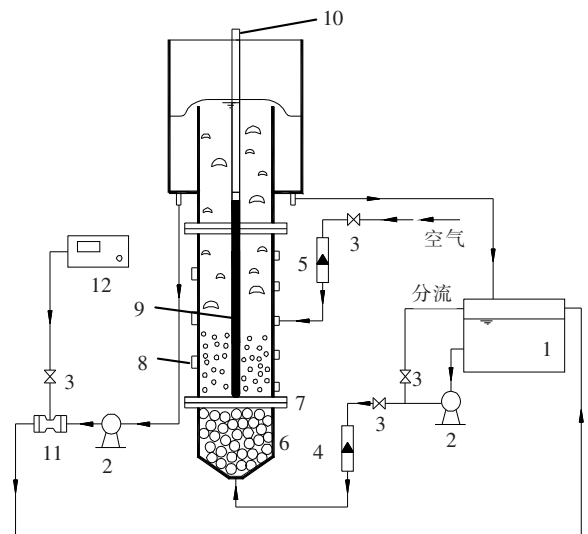
### 1.2 活性炭与负载二氧化钛的等温吸附/脱附

将精确量取一定堆积体积(5 mL)的活性炭颗粒与负载二氧化钛颗粒,分别放入250 mL三角瓶中,再分别加入100, 250, 500, 1 000, 2 000, 2 500, 3 500, 4 000和5 000 mg/L的苯酚溶液100 mL.用玻璃瓶塞密封后在25 °C恒温箱内振荡24 h后,检测水样中苯酚平衡质量浓度 $\rho$ ,通过平衡法计算出吸附量 $q$ .

将上述实验中的颗粒滤出放入一定量的去离子水中,振荡24 h后检测水样中的苯酚平衡质量浓度,通过质量守恒法计算出残留吸附量 $q$ ,并由此计算出脱附量.

### 1.3 流化床光催化反应器

流化床光催化反应器及其降解反应工艺流程如图1所示.采用GE紫外灯(15 W)作为紫外光源,位于流化床中心轴,紫外灯外套直径为25 mm石英套管,反应器内壁(直径为127 mm)与套管外壁之间形成的环形区域为流化区,即光催化氧化反应区.反应器外壁用铝箔覆盖防止外界光源的干扰.流化床初始填充高度为90 mm,液相通过分布板后,进入反应区与催化剂接触,在紫外线作用下发生光催化降解反应.反应段中部进空气,去除气泡进入床层对光的散射作用.臭氧发生器产生的臭氧在文丘里管(Mazzei, 484)的作用下被吸入到反应器中.反应段顶部安装滤网以防止颗粒流失.上部安装直径为305 mm的扩大段,对气液两相进行有效分离.水箱内安装有热交换管以保持液相温度25 °C.液相总体积为15 L,其中在反应器中11.5 L.



1.水箱;2.离心泵;3.阀门;4.液体流量计;5.气体流量计;6.分布区;7.分布板;8.取样口;9.紫外灯;10.石英套管;11.文丘里管;12.臭氧发生器.

图1 流化床光催化反应器示意图

## 1.4 分析项目与方法

采用 4-氨基安替比林法测定水中苯酚质量浓度,吸光度值由 Hack Dr/4000 紫外分光光度计测定. 苯酚的降解率通过下式计算:

$$\text{苯酚的降解率}(\%) = \frac{\rho_{10} - \rho_t}{\rho_{10}} \times 100\%$$

其中  $\rho_{10}$  为液相苯酚初始质量浓度,  $\rho_t$  为反应  $t$  时刻的液相苯酚质量浓度.

DO 与 pH 值由 VWR Symphony PD80 分析仪测定. 测得液相中 DO 为饱和值,而实验中 pH 值为 7.2,反应过程中基本不变. 水中臭氧则以 Hack AccuVac 瓶取样,采用 Hack Dr/4000 紫外分光光度计内置程序测定,在实验期间其质量浓度在 0.02 mg/L 左右.

## 2 结果与讨论

### 2.1 活性炭与催化剂的吸附特性

活性炭与催化剂对苯酚的吸附与脱附结果见图 2. 可以看出,两种颗粒对苯酚的吸附与脱附是可逆的. 与其他吸附模型相比,在稀溶液下弗兰德里希吸附等温模型对实验结果的预测更准确. 其等温吸附模型方程如下:

$$q = b\rho_1^{1/n}$$

式中:  $q$  为单位堆积体积活性炭或催化剂吸附苯酚的质量浓度, mg/mL;  $\rho_1$  为吸附平衡时液相苯酚质量浓度, mg/L;  $b$  和  $n$  为给定吸附系统的常量.  $b$  值代表了在苯酚吸附平衡质量浓度为 1 mg/L 时颗粒对苯酚的吸附总量,而  $1/n$  则与吸附反应所需能量有关,其值越高,反应所需能量越底. 活性炭 ( $b_1, n_1$ ) 及催化剂 ( $b_2, n_2$ ) 的吸附常量通过  $\log q - \rho_1$  的线性回归得出,分别为  $b_1 = 21.28$  mg/mL,  $n_1 = 3.06$ ,  $b_2 = 20.88$  mg/mL,  $n_2 = 3.12$ . 可以看出,由于负载了  $\text{TiO}_2$ , 催化剂颗粒的吸附能力相对于原活性炭有所下降,但并不明显,原因是负载的  $\text{TiO}_2$  仅有 6.51%. 此部分结果将用于降解苯酚动力学模型的计算.

### 2.2 苯酚的降解动力学

光催化氧化有机物的反应速率一般用 Langmuir-Hinshelwood (L-H) 模型<sup>[18-19]</sup> 进行描述. 本研究选择初始苯酚质量浓度分别为 6, 16, 34, 80 mg/L 以及 186 mg/L 时,采用了此模型预测流化床反应器中苯酚的光催化降解动力学行为. 液相流速和气相流速分别为 13.8, 3 L/min. 反应速率可以表达为

$$r = -\frac{d\rho_1}{dt} = \frac{k_r K \rho_1}{1 + K \rho_1} \quad (1)$$

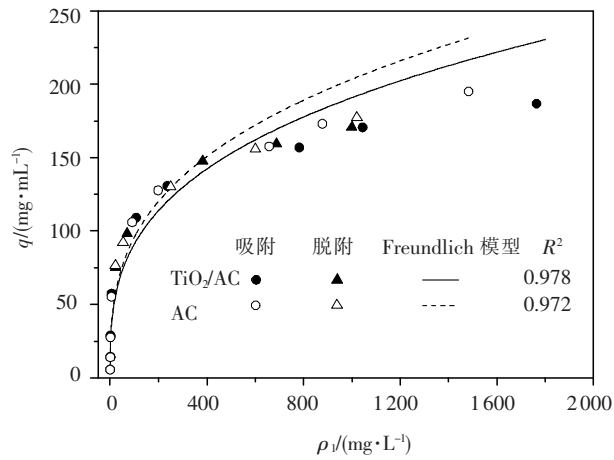


图 2 活性炭 (AC) 与负载型二氧化钛 ( $\text{TiO}_2$ -AC) 颗粒的等温吸附/脱附

其中  $k_r$  为流化床反应器内总表观反应速率常数,  $K$  为反应物吸附常数. 当初始反应速率  $r_0$  与初始苯酚质量浓度  $\rho_{10}$  已知,并代入方程(1),得

$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{k_r K \rho_{10}} + \frac{1}{k_r} \quad (2)$$

将实验数据代入方程(2)后对  $1/r_0 - 1/\rho_{10}$  关系进行线性描述,结果见图 3. 求出  $k_r = 0.336$  mg/(L·min),  $K = 5.14 \times 10^{-4}$  L/g, 决定系数  $R^2 = 0.995$ , 预测结果表明, L-H 模型能够较好地描述制备的光催化剂在流化床中对苯酚的光催化反应动力学行为.

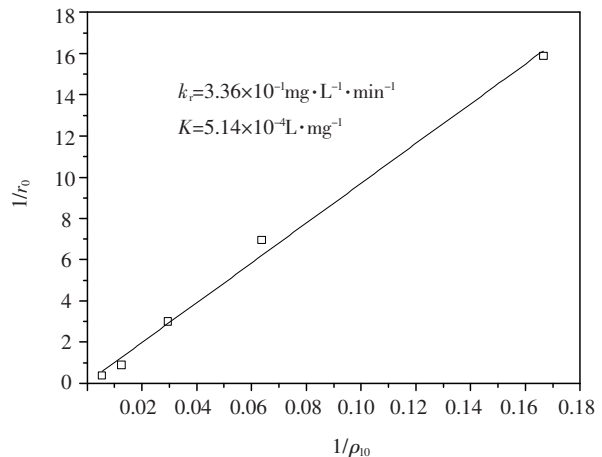


图 3 流化床光催化氧化苯酚过程中初始反应速度倒数 ( $1/r_0$ ) 与初始苯酚质量浓度倒数 ( $1/\rho_{10}$ ) 的关系

### 2.3 不同氧化过程的对比

对比了流化床中以下 5 种氧化过程降解苯酚废水的效率: 均相臭氧氧化 ( $\text{O}_3$ )、均相光臭氧氧化 ( $\text{UV}/\text{O}_3$ )、多相光臭氧氧化 ( $\text{UV}/\text{O}_3/\text{AC}$ )、多相光催化氧化 ( $\text{TiO}_2$ -AC/ $\text{UV}/\text{O}_2$ ) 以及多相光催化臭氧氧化 ( $\text{TiO}_2$ -AC/ $\text{UV}/\text{O}_3$ ). 实验采用液相苯酚初始质量浓度为  $(11.7 \pm 0.2)$  mg/L.

从图 4 可以看出,  $\text{UV}/\text{O}_3$  氧化过程降解苯酚

效率比 O<sub>3</sub> 过程高 15% 左右,这是因为 UV 与 O<sub>3</sub> 的联合作用产生了更多的 ·OH. 多相光臭氧氧化、多相光催化氧化以及多相光催化臭氧氧化苯酚的结果表明,反应结束后液相中剩余苯酚质量浓度高于均相臭氧氧化和均相光臭氧反应结束后液相中剩余苯酚质量浓度. 一方面由于在多相光臭氧氧化、多相光催化氧化以及多相光催化臭氧氧化过程中存在吸附性颗粒,一定量的 ·OH 被吸附到颗粒表面,使液相的 ·OH 质量浓度降低;另一方面是由于液相苯酚质量浓度的降低带来了苯酚的脱附.

表 1 的结果表明,UV/O<sub>3</sub>/AC 与 TiO<sub>2</sub> - AC/UV/O<sub>3</sub> 对苯酚的氧化过程,光催化的作用使降解苯酚效率提高了 34.5%. 而 TiO<sub>2</sub> - AC/UV/O<sub>2</sub> 过程对苯酚的降解作用并不明显. 这说明在流化床光催化反应器中,O<sub>3</sub> 比 O<sub>2</sub> 更适合作为光催化产

生的空穴 - 电子对中电子的捕获剂. 这两个过程将在下面的模型部分作详细的对比.

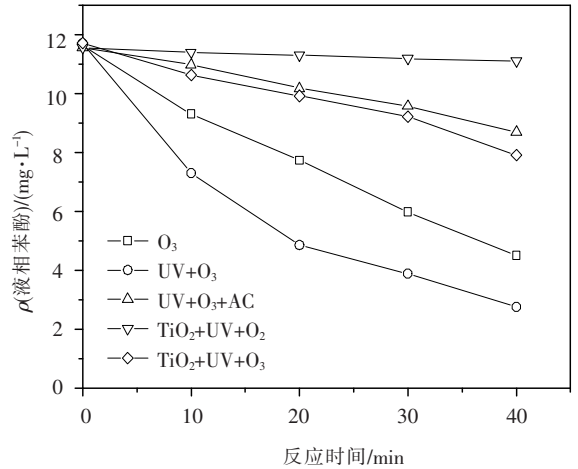


图 4 不同氧化过程对液相苯酚降解程度的影响

表 1 不同氧化过程下苯酚的降解量

t / min	O <sub>3</sub>		UV/O <sub>3</sub>			UV/O <sub>3</sub> /AC			TiO <sub>2</sub> /UV/O <sub>2</sub>			TiO <sub>2</sub> /UV/O <sub>3</sub>		
	LP	SP	LP	SP	Total	LP	SP	Total	LP	SP	Total	LP	SP	Total
10	35		66	8	1 752	1 760	3	222	225	16	3 211	3 227		
20	58		102	20	4 140	4 160	4	362	366	26	5 369	5 395		
30	84		117	29	6 069	6 098	6	516	522	37	7 611	7 648		
40	107		134	43	8 965	9 008	7	644	651	57	12 060	12 117		

LP 为液相,SP 为固相.

### 2.4 臭氧光催化降解苯酚的动力学模型

由于臭氧与有机物的反应复杂、步骤繁多,在流化床内对其建立数学模型较为困难. 为了简化模型,假设所有的总反应均为一级反应.

对于 UV/O<sub>3</sub>/AC 系统,液相苯酚质量浓度的改变源自 3 个过程:液相中的均相反应、AC 表面的多相反应以及从 AC 的吸附/脱附. 基于上面的假设,液相中的均相反应动力学方程可表达为

$$\frac{d\rho_1}{dt} = -k_1\rho_1.$$

其中 k<sub>1</sub> 为均相反应速率常数,可由 UV/O<sub>3</sub> 过程的 logρ - t 图求出. AC 表面的多相反应速率与 AC 表面吸附的苯酚质量浓度 ρ<sub>s</sub> 以及多相光化臭氧氧化反应速率常数 k<sub>s</sub> 成正比,即

$$\frac{d\rho_s}{dt} = -k_s\rho_s.$$

假设吸附到 AC 表面的苯酚全部参与多相反应,且这部分苯酚在 AC 表面的体积为 V<sub>s</sub>,则参与多相反应的量应与吸附的量相等,即

$$\rho_s V_s = qV_s = b_1\rho_1^{1/n_1} V_s. \quad (3)$$

液相质量浓度平衡方程:

$$V_1 d\rho_1/dt = -k_1\rho_1 V_1 + V_p dq/dt = -k_1\rho_1 V_1 + V_p b_1/n_1 \rho_1^{1/n_1-1} d\rho_1/dt. \quad (4)$$

固相表面质量浓度平衡方程:

$$V_s \frac{d\rho_s}{dt} = -k_s\rho_s V_s - V_p \frac{dq}{dt} = -k_s\rho_s V_s - V_p \frac{b_1}{n_1} \rho_1^{1/n_1-1} \frac{d\rho_1}{dt}. \quad (5)$$

合并方程(3)、(4)、(5)可得

$$V_1 \frac{d\rho_1}{dt} = -k_1\rho_1 V_1 - V_p \frac{b_1}{n_1} \rho_1^{1/n_1-1} \frac{d\rho_1}{dt} - k_s b_1 \rho_1^{1/n_1}. \quad (6)$$

初始条件为

$$\rho_1 \Big|_{t=0} = \rho_{10}.$$

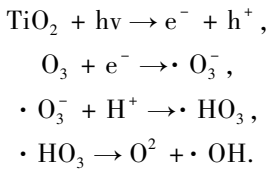
根据初始条件以及 UV/O<sub>3</sub>/AC 过程的 4 个实验数据点,通过数值积分和插值法求出 k<sub>s</sub>,其值与相对标准偏差(D<sub>RS</sub>)见图 5(a). 可以看出,本模型与实验数据可以较好地吻合.

对于 TiO<sub>2</sub> - AC/UV/O<sub>3</sub> 过程,其动力学方程应在方程(6)基础上插入光催化反应项,即方程(1),并且吸附/脱附项中 AC 的特征参数由 Ti<sub>2</sub> - AC 替换. 对原活性炭与催化剂颗粒的吸附特性研究表明,在稀溶液下两种颗粒对苯酚的吸附/脱附能力相差很小;而且对于流化床中 UV/O<sub>3</sub>/AC 和 TiO<sub>2</sub> - AC/UV/O<sub>3</sub> 两个氧化过程其余运行条件均一致,因此 k<sub>s</sub> 可以认为不变. 采用与 UV/O<sub>3</sub>/AC 过程同

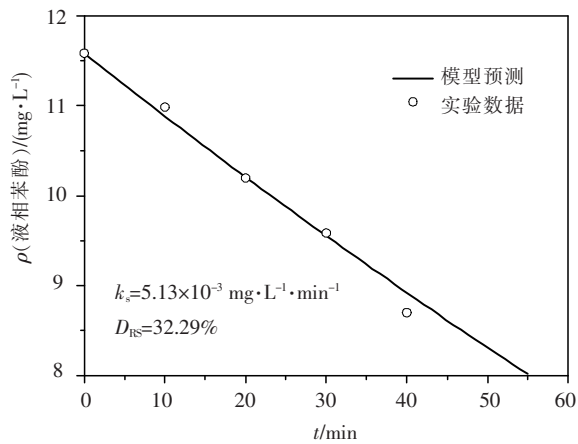
样的物质平衡法得到苯酚降解动力学方程:

$$\frac{d\rho_1}{dt} = -\frac{k_{r(O_3)}K\rho_1}{1+K\rho_1} - k_i\rho_1 - \frac{V_p}{V_1} \frac{b_2}{n_2} \rho_1^{1/n_2-1} \frac{d\rho_1}{dt} - \frac{1}{V_1} k_s b_2 \rho_1^{1/n_2} \quad (7)$$

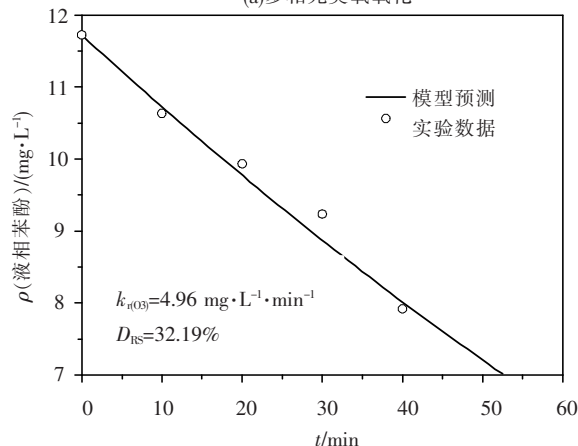
其中  $k_{r(O_3)}$  为  $\text{TiO}_2 - \text{AC}/\text{UV}/\text{O}_3$  过程多项光催化反应速率常数.  $k_{r(O_3)}$  的解法与  $k_s$  一致, 其值与相对标准偏差见图 5(b). 比较  $\text{TiO}_2 - \text{AC}/\text{UV}/\text{O}_3$  与  $\text{TiO}_2 - \text{AC}/\text{UV}/\text{O}_2$  两个过程可以看出, 臭氧可以使光催化反应的速率常数提高 14.8 倍 ( $k_{r(O_3)}/k_r = 14.8$ ). Sanchez 等<sup>[20]</sup> 认为  $\text{TiO}_2$  光催化与臭氧联合作用一般发生如下反应:



可以看出臭氧捕获光生电子, 降低了空穴电子对的复合, 同时也生成了更多的羟基自由基, 加速了光催化反应的速度. 说明在  $\text{TiO}_2$  光催化氧化降解苯酚过程中, 臭氧比氧气更适合作为捕获剂.



(a) 多相光臭氧氧化



(b) 多相光催化臭氧氧化

图 5 多相光臭氧氧化与多相光催化臭氧氧化系统实验数据与模型预测

### 3 结 论

1) 采用溶胶凝胶方法, 制备的负载型  $\text{TiO}_2 - \text{AC}$  光催化剂颗粒, 与 AC 同样在稀溶液下对苯酚的吸附符合 Freundlich 吸附方程.

2) Langmuir - Hinshelwood 动力学方程对流化床中光催化氧化苯酚过程有较好的预测. 对于多相反应过程, 由于颗粒表面对氧化剂的吸附以及对苯酚的脱附作用, 液相中苯酚的降解量小于均相反应. 分析认为多相光催化臭氧氧化是均相臭氧氧化、多相光臭氧氧化以及多相光催化的联合, 因此对有机物具有较高的去除效率.

3) 分别对流化床中  $\text{UV}/\text{O}_3/\text{AC}$  过程和  $\text{TiO}_2 - \text{AC}/\text{UV}/\text{O}_3$  过程建立了简化的反应动力学模型, 利用实验数据进行模型参数估值, 确定了多相光臭氧氧化反应速率常数以及  $\text{TiO}_2 - \text{AC}/\text{UV}/\text{O}_3$  过程中多相光催化反应速率常数. 模型结果对两种氧化过程中苯酚质量浓度的降低有较好的预测. 当以臭氧代替氧气作为捕获剂时, 不仅降低了光生空穴电子堆的复合, 也产生更多的羟基自由基. 模型计算结果表明, 多相光催化反应速率常数提高了 14.8 倍.

### 参 考 文 献:

- [1] CAREY J H, LAWRENCE J, TOSINE H M. Photodechlorination of PCBs in the presence of titanium dioxide in aqueous suspensions [J]. Bull Environ Contam Toxicol, 1976, 16: 697 - 701.
- [2] OLLIS D, PELLIZZETTI E, SERPONE N. Destruction of water contamination [J]. Environ Sci Technol, 1991, 25: 1523 - 1529.
- [3] MAZZARINO I, OICININI P, SPINELLI L. Degradation of organic pollutants in water by photochemical reactors [J]. Catal Today, 1999, 48: 315 - 321.
- [4] NAM W S, HAN G Y. A photocatalytic performance of  $\text{TiO}_2$  photocatalyst prepared by the hydrothermal method [J]. Korean J Chem Eng, 2003, 20: 180 - 184.
- [5] LASA de H, SERRANO B, SALAICES M. Photocatalytic Reaction Engineering [M]. New York: Springer, 2005.
- [6] KLARE M, WALDNER G, BAUER R, et al. Degradation of nitrogen containing organic compounds by combined photocatalysis and ozonation [J]. Chemosphere, 1999, 38(9): 2013 - 2027.
- [7] GIMENO O, RIVAS F J, BELTRAN F J, et al. Photocatalytic ozonation of winery wastewaters [J]. J Agric Food Chem, 2007, 55: 9944 - 9950.

(下转第 1595 页)