

超声协同光催化降解有机污染物的研究

胡伟,石建军

(安徽理工大学 化学工程学院,安徽 淮南 232001)

摘要:超声/光催化是近年发展起来的一种新型废水处理技术。该技术利用超声所特有的空化效应强化光催化剂的催化效能,可以实现超声和光催化协同的降解效果,提高有机污染物的降解效率。从超声光催化降解机理、影响因素、催化剂类型等几个方面介绍了近几年相关研究进展,并对未来的发展方向有所展望。

关键词:超声光催化;协同效应;光催化;污染物

中图分类号:TQ209 **文献标识码:**A **文章编号:**1671-5322(2011)04-0064-05

随着现代工业的迅速发展,通过各种途径进入水体中的化学合成有机物的种类及数量急剧增加,这些污染物具有较高的难降解性和易累积等特点,对生态系统和人类健康构成了严重威胁^[1]。因此水中有机污染物的危害引起了世界范围的广泛关注,各国均投入大量的人力、物力、财力进行有机污染物的消除和处理工作。相关研究工作已充分表明,水体中大部分的有机污染物难以利用传统的方法去除。Gianluca Li Puma等^[2]综述了二氧化钛复合材料包括参杂型、混晶型等催化剂对水体中污染物的降解的研究。Saber Ahmed等^[3]主要围绕多种污染酚类展开一系列的超声协同光催化降解实验的研究。近些年来,超声/光催化复合技术由于其具有反应条件温和、环境友好型、操作简便和适用范围广等显著优点受到广泛的关注。结合近3年的有关文献报道,本文从超声/光催化技术的降解机理、影响因素、催化剂的选择等几个方面进行了综述。

1 超声/光催化降解机理

在高能超声场中的水体会形成空化泡,在其中或周围的微空间内汇聚了高密度能量。在这过程中高温热解空化泡会在崩溃的瞬间,产生了5 000 K的高温^[4]。这种极端环境对挥发进入空化泡内的有机气体,以及空化泡气液界面处的有

机物,都有热解断键作用,使得有机物得到降解。该机理中有机物的降解程度依赖于空化泡的物理、化学性质以及·OH自由基氧化机理。超声化学产生的高压条件,足以打开结合力较强的化学键,使得分子H₂O分解为·H和·OH自由基或者生成H₂O₂,产生的氧化性自由基扩散到水体中与有机物发生反应,从而达到降解污染物的目的。其机理如下:



光催化的基本原理:以可见光或紫外光为驱动力,光催化剂为反应媒介的高效氧化手段。一般典型的半导体TiO₂为n型,当半导体氧化物(如TiO₂)粒子受到大于禁带宽度能量的光子照射后,电子从价带跃迁到导带,产生了电子-空穴对,电子具有还原性,空穴具有氧化性,空穴与氧化物半导体纳米粒子表面的·OH反应生成氧化性很高的·OH自由基,活泼的·OH自由基可以把许多难降解的有机物氧化为CO₂和H₂O等无机物。

超声/光催化技术,就是光辐射和超声辐射条件下,半导体光敏催化剂(如二氧化钛)被光激发出电子-空穴对,而吸附在半导体表面的水及污

收稿日期:2011-10-15

基金项目:安徽理工大学博士基金(201111)

作者简介:胡伟(1986-),男,安徽淮南人,硕士研究生,主要研究方向为超声光催化材料与工艺。

染物的分子接受光电子对一空穴对,同时超声对光催化剂表面起到活化作用^[5],也能直接分解水分子产生羟基自由基,从而对水体中的有毒有害污染物发生氧化还原作用,实现降解或者完全去除污染物的一种高级的水处理方法。因此,在超声/光催化复合工艺中,超声不仅可以氧化有机污染物,而且对光催化具有明显的协同作用。

2 光催化反应动力学特征

目前,得到广泛认可的光催化降解反应的动力学模型是 Langmuir Hinshelwood (LH) 模型^[6]:

$$r = -dc/dt = k \cdot K_c / (1 + K_c) \quad (1)$$

式中: r 为反应物的总反应速率; c 为反应物的浓度; k 为反应速率常数; K_c 为表观吸附常数。当反应物的浓度很低时,反应物在催化剂表面吸附未达到饱和状态,表明单位时间内反应物的降解速率与反应物的浓度成正比,反应动力学表现为一级反应。Yuanhua He 等^[7]在二氧化钛为催化剂超声/光催化降解甲基橙的研究中,发现反应物甲基橙浓度与时间的变化率,随着时间的变化,反应速率呈线性关系。得出其降解符合一级反应动力学方程。Razika Zouaghi 等^[8]在对绿谷隆的降解研究中发现其降解符合一级反应动力学方程。然而并不是所有的反应都遵循一级反应动力学方程,当反应物浓度很高时,反应物在催化剂表面吸附达到饱和,表明反应速率与反应物浓度无关,反应动力学表现为零级反应。Jingang Wang 等^[9]超声/光催化降解 EDTA 的实验,考查不同初始浓度反应物(0.25 mM - 5 mM),在 5 mM 时其降解符合反应动力学方程表现为零级反应,而在 0.25 mM 时符合一级反应动力学方程。

3 相关参数对催化降解的影响因素

3.1 催化剂改性对超声光催化降解效果的影响

光催化反应常用的催化剂是 TiO_2 ,为了提高催化剂的活性和效率,降低其自身带隙能,利用能量较低的光子,达到充分利用太阳光中波长较长光波的目的,较为广泛的方法是对催化剂进行改性,可以掺杂一些金属、无机氧化物、金属离子等,从而达到改性的目的。Shuo Wang 等^[10]使用二氧化钛/碳纳米管复合材料在超声/光催化协同条件下降解甲基橙其效果明显好于商用 P25 催化剂,降解率是同等实验条件下 P25 的 2.2 倍。Sambandam 等^[11]使用超声化学的方法合成 Au/

TiO_2 复合材料,降解苯酚的研究中,对比了光催化条件和超声/光催化条件,发现后者对有机物的降解效果更好。Hongyuan Wang 等^[12]在超声光/催化条件下,Ag/ TiO_2 复合材料为催化剂降解甲基橙的降解效率可达 99%。Ricardo A 等^[13]在 Fe_2O_3 和 TiO_2 超声/光催化体系中降解污染物双酚 A,对 Fe^{2+} 和 TiO_2 不同浓度进行考查,结果表明二价铁离子的引入比单独的二氧化钛降解效果要好。Jagannathan 等^[14]研究超声/光催化(Fe^{3+} 和 TiO_2)降解布洛芬,加入了三价铁离子,有利于产生较多的羟基自由基,达到降解目标污染物的效果。综上所述,掺杂金属离子 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 等物质可改进纳米 TiO_2 的禁带宽度,使反应的响应光谱向可见光扩展,并且有效地抑制电子与空穴的复合,有利于半导体的光催化效率,从而提高降解效率。

3.2 超声强度对超声光催化降解的影响

超声强度是超声/光催化体系中的重要参数之一。较高的超声强度不仅可以为反应体系提供足够的自由基,还可以为反应提供强大的能量,同时与光催化协同作用的效果也会得到更好的体现。Oualid Hamdaoui 等^[15]在超声协同光催化降解 4-氯酚降解的研究中,考察不同超声强度(15.2 ~ 38.3 W)对降解效果的影响,结果表明较高超声强度 38.3 W 条件下的降解速率最高。Saber Ahmed 等^[16]在超声/光催化氧化降解 orange-G 的研究中发现:高强度的超声降解效果远好于同等条件下的光催化反应。Ismail M. Khokhawala 等^[17]在降解苯酚的研究中也有类似的结论。由于超声的空化作用,其强度越大,为反应提供的电子空穴就越多,利于产生大量的羟基自由基,提高了自由基对待降解物的氧化反应的机率。Franz Grieser 等^[18]超声/光催化降解酸性红-88 染料,考查了不同超声强度的降解效果,结果表明超声强度最大为 $64 \text{ m} \cdot \text{W} \cdot \text{mL}^{-1}$ 时降解效率最高。

3.3 光催化剂投加量对超声光催化降解的影响

通常认为,在反应体系中光催化剂的投加量越多,对污染物的降解效果就越好。Reza Abdollahi 等^[19]在对超声光催化降解壳聚糖的研究中发现不同催化剂的投加量(0.00 ~ 0.60 g/L)的降解速率随催化剂的量的增加不断增大。但是也有一些研究表明并非如此,Jae-Hong Park 等^[20]研究苯菌灵的降解中考察不同光催化剂的投加量

(0~3 g/L)时发现,在 2 g/L 时降解效率最好,而随着投加量的增加,降解效率反而降低。Namguk Her 等^[21]研究表明催化剂的投加量在反应体系中会有一个最佳值。出现最佳值的原因可能是由于催化剂本身既吸收光又散射光,当光催化剂的加入量过大时会对光产生屏蔽作用而降低了反应过程中光的利用率;而在低投加量情况下,超声有利于污染物在催化剂表面的物质传输,从而提高降解效率。

3.4 pH 的影响

通常低 pH 值有利于超声/光催化效率的提高。Xiaoning Wang 等^[22]利用超声光催化降解中性红染料,发现溶液 pH 值在 4~7 范围内,随着 pH 值的增加其降解效率逐渐降低。Kashyap P. Mishra 等^[23]对超声/光催化降解对苯酚的试验表明, pH < 4 更有利于超声/光催化氧化反应。Chung-Hsin Wu 等^[24]分别在 3 种体系(US-TiO₂、UV-TiO₂、US-UV-TiO₂)对中性红有机染料的降解研究中,发现溶液的 pH 值变化影响光催化剂的催化活性和表面电荷属性。

3.5 反应物初始浓度对超声光催化降解的影响

研究发现,有机物的初始浓度对超声/光催化降解过程是有影响的,低初始浓度的有机物的降解速率明显高于高浓度时的降解速率。Jaganathan Madhava 等^[25]研究超声/光催化(TiO₂/Fe³⁺)降解农药杀虫剂久效磷时,发现有机物降解速率随初始浓度(0.01~0.12 mM)的升高而下降,在 0.03 mM 时速率最大。Franz Grieser 等^[26]对氢氯化物降解的研究中,发现氢氯化物的初始浓度由 0.01 mM~0.09 mM,其降解速率最大值是在浓度为 0.01 mM。Chung-Hsin Wu 等^[27]在降解中性红染料时,考查发现低浓度的降解效率较高。这些结果表明较高初始浓度的有机物不利于降解速率的提高。主要是由于高浓度溶液的黏性较大,降低了体系中产生自由基的数量和空化效果。同时由于光催化剂吸附了高浓度的有机物,从而降低了水中反应物向光催化剂表面的传质速率,造成了较低的降解速率。

3.6 超声/光催化反应器设备的影响

研制高效、合理的反应器将是很重要的发展

方向。现在主要有几种典型的反应器:(1)垂直声场反应器,该反应器可以大大改善反应过程中空化效果。(2)悬浮液型光催化反应器,其结构较为简单,但水处理后期催化剂的分离和回收过程较为繁琐,而且由于悬浮液的溶剂及其他化学组分对光的吸收,会使辐射深度受到影响。(3)固定床型光催化反应器,该反应器将催化剂通过物理或化学作用固定在载体上。固定床型光催化反应器虽然可避免催化剂的分离和回收过程,但仅有部分催化剂有效地与液相接触。而悬浮液型光催化反应中催化剂颗粒则悬浮在液相中,整个颗粒与液相完全接触,降解效率较高。

Cogate 等^[28]根据光源的位置不同,把反应器分为外置光源和内置光源两大类。Naohito Hayashi 等^[29]在超声/光催化降解水中有机污染物过程中,发现光源的类型、强弱及放置的位置对整个体系也会有影响。Isil Gu ltekin 等^[30]研究发现容积的大小对体系也是有影响的。太大的反应器,不利于紫外光的传递,减少了光程差,容易影响空穴的产生,造成催化剂的催化效率会下降。另外较大的反应器对于催化剂的加入量也会增多,较多的催化剂颗粒会阻碍紫外光的传播,也会造成反应器内的紫外光的密度分布不均一。因此,反应器的合理设计是十分重要的。

四、结 语

超声/光催化是近年发展起来的一种新型废水处理技术,已成为一个极为重要且活跃的研究领域。它是一种环境友好的技术,综合了超声效应和光催化降解过程,可实现两者的协同效应,对多种难降解有机污染物实现有效氧化。更重要的是这种方法简单、对环境污染小、反应条件温和、操作条件容易控制、氧化能力强、无二次污染,以及催化剂主体 TiO₂ 化学稳定性高、无毒等优点。但超声/光催化氧化技术仍需进一步发展。在应用领域上,还需不断扩大其适用的范围。在工艺参数上,仍需要优化实验参数,达到工程放大的目的。另外,高效超声光催化材料的制备还有更大的研究空间。可以预见,超声/光催化氧化技术在水处理方面会具有较好的技术优势和应用前景。

参考文献:

- [1] 王颖,牛军峰,张哲,等. 超声光催化降解水中有机污染物[J]. 化学进展,2008;20(10):1 621 - 1 627.
- [2] Gianluca Li Puma, Awang Bono. Sonophotocatalysis in advanced oxidation process: A short review[J]. Ultrasonics Sonochemistry,2009,16(5):583 - 589.
- [3] Saber Ahmed,Rasul M G,Brown R,et al. Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review[J]. Journal of Environmental Management, 2011,92(3): 311 - 330.
- [4] Kazuhiko Sekiguchi, Chie Sasaki, Kazuhiko Sakamoto. Synergistic effects of high - frequency ultrasound on photocatalytic degradation of aldehydes and their intermediates using TiO_2 suspension in water[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2011,18(1):158 - 163.
- [5] Gianluca Li Puma, Awang Bono. Preparation of titanium dioxide photocatalyst loaded onto activated carbon support using chemical vapor deposition: A review paper[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008,157(2 - 3):209 - 219.
- [6] Zhonghai Zhang, Yuan Yuan, Linhong Liang,et al. Sonophotocatalytic degradation of azo dye on TiO_2 nanotube electrode[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2008,15(4):370 - 375.
- [7] Yuanhua He, Franz Grieser, Muthupandian Ashokkumar. The mechanism of sonophotocatalytic degradation of methyl orange and its products in aqueous solutions[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2011,18(5):974 - 980.
- [8] Razika Zouaghi, Bernard David, Joël Suptil. Sonochemical and sonocatalytic degradation of monolinuron in water[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2011,18(5):1 107 - 1 112.
- [9] Jingang Wang, Xikui Wang, Guoliang Li. Degradation of EDTA in aqueous solution by using ozonolysis and ozonolysis combined with sonolysis[J]. Journal of Hazardous Materials 2010,176(1 - 3):333 - 338.
- [10] Shuo Wang, Qianming Gong, Ji Liang. Sonophotocatalytic degradation of methyl orange by carbon nanotube/ TiO_2 in aqueous solutions[J]. Ultrasonics Sonochemistry,2009,16(2):205 - 208.
- [11] Sambandam Anandan, Muthupandian Ashokkumar. Sonochemical synthesis of Au - TiO_2 nanoparticles for the sonophotocatalytic degradation of organic pollutants in aqueous environment[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2009,16(3):316 - 320.
- [12] Hongyuan Wang, Junfeng Niu, Xingxing Long. Sonophotocatalytic degradation of methyl orange by nano - sized Ag/ TiO_2 particles in aqueous solutions[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2008,15(4):386 - 392.
- [13] Ricardo A Torres Palma, Jessica I Nieto, Evelyne Combet. An innovative ultrasound, Fe^{2+} and TiO_2 photoassisted process for bisphenol a mineralization[J]. Water Research, 2010,44(7):2 245 - 2 252.
- [14] Jagannathan Madhavan, Franz Grieser. Combined advanced oxidation processes for the synergistic degradation of ibuprofen in aqueous environments[J]. Journal of Hazardous Materials,2010,178(1 - 3):202 - 208.
- [15] Oualid Hamdaoui, Emmanuel Naffrechoux. Sonochemical and photosonochemical degradation of 4 - chlorophenol in aqueous media[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2008,15(6):981 - 987.
- [16] Saber Ahmed, Rasul M G,Brown R,et al. Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review[J]. Journal of Environmental Management, 2011,92(3): 311 - 330.
- [17] Ismail M Khokhawala, Parag R Gogate. Degradation of phenol using a combination of ultrasonic and UV irradiations at pilot scale operation[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2010,17(5):833 - 838.
- [18] Franz Grieser, Muthupandian Ashokkumar. Degradation of orange - G by advanced oxidation processes[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2010,17(2):338 - 343.
- [19] Reza Abdollahi, Sonolytic. sonocatalytic and sonophotocatalytic degradation of chitosan in the presence of TiO_2 nanoparticles[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2011,18(1):149 - 157.
- [20] Jae Hong Park. Photochemical degradation and toxicity reduction of methyl 1 - [(butylamino) carbonyl] - 1H - benzimidazol - 2 - ylcarbamate in agricultural wastewater: Comparative study of photocatalysis and sonophotocatalysis[J]. Desalination, 2009,249(1):480 - 485.
- [21] Namguk Her, Jong Sung Park, Yeomin Yoon. Sonochemical enhancement of hydrogen peroxide production by inert glass beads and TiO_2 - coated glass beads in water[J]. Chemical Engineering Journal, 2011,166(1):184 - 190.

- [22] Xiaoning Wang, Jinping Jia, Yalin Wang. Degradation of C. I. Reactive Red 2 through photocatalysis coupled with water jet cavitation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 185(1): 315 - 321.
- [23] Kashyap P Mishra, Parag R Gogate. Intensification of sonophotocatalytic degradation of p - nitrophenol at pilot scale capacity[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2011, 18(3): 739 - 744.
- [24] Chung Hsin Wu. Effects of TiO₂ dosage, pH and temperature on decolorization of C. I. Reactive Red 2 in a UV/US/TiO₂ system[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 169(1 - 3): 179 - 183.
- [25] Jagannathan Madhavan, Panneer Selvam Sathish Kumar. Sonophotocatalytic degradation of monocrotophos using TiO₂ and Fe³⁺[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 177(1 - 3): 944 - 949.
- [26] Franz Grieser, Muthupandian Ashokkumar. Degradation of formetanate hydrochloride by combined advanced oxidation processes[J]. Separation and Purification Technology, 2010, 73(3): 409 - 414.
- [27] Chung Hsin Wu. Photodegradation of C. I. Reactive Red 2 in UV/TiO₂ - based systems: Effects of ultrasound irradiation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 167(1 - 3): 434 - 439.
- [28] Gogate, Aniruddha B Pandit. Sonophotocatalytic Reactors for Wastewater Treatment: A Critical Review[J]. Aiche Journal, 2004, 50(5): 1051 - 1079.
- [29] Naohito Hayashi, Ryosuke Yasutomi, Eiki Kasai. Development of dispersed - type sonophotocatalytic process using piezoelectric effect caused by ultrasonic resonance[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2010, 17(5): 884 - 891.
- [30] Isil Gu Itekin, Nilsun H Ince. Synthetic endocrine disruptors in the environment and water remediation by advanced oxidation processes[J]. Journal of Environmental Management, 2007, 85(4): 816 - 832.

Review on The Sonophotocatalytic Degradation of Organic Water Pollutants

HU Wei, SHI Jian-jun

(School of Chemical Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan Anhui 232001, China)

Abstract: Sonophotocatalytic is a new technology for wastewater treatment in recent years. The technology can achieve synergy ultrasound and photocatalysis degradation effect. It improves the efficiency of the degradation of organic pollutants. This review relates to photocatalytic degradation mechanism from the ultrasound, kinetics, several mayor controlling factors, and its prospect.

Keywords: sonophotocatalytic; The synergistic effect; Photocatalysis; Pollutants

(责任编辑:沈建新)