

文章编号: 1000-6524(2003)04-0345-04

天然含钒金红石降解卤代烃实验研究

李巧荣¹, 鲁安怀², 李 宁², 刘 娟², 郭延军²

(1. 中国地质大学 材料科学与工程学院, 北京 100083; 2. 北京大学 地球与空间科学学院, 北京 100871)

摘要: 利用天然金红石光催化降解卤代烃, 在 1 h 内对三氯乙烯和四氯乙烯的降解率分别达到 82.54% 和 94.43%, 对三氯甲烷也有一定的降解作用。经电子辐射的金红石光催化活性降低, 卤代烃的降解率低于原样; 经加热和淬火处理的金红石样品表面钒含量增加, 光催化活性提高, 能将浓度 400 μg/L 左右的三氯乙烯和四氯乙烯降解到 5 μg/L 以下。

关键词: 天然含钒金红石; 光催化氧化; 降解; 卤代烃

中图分类号: P578.4⁺ 7; X52

文献标识码: A

An experimental study on photocatalytic degradation of halohydrocarbons by natural vanadiferous rutile

LI Qiao_rong¹, LU An_huai², LI Ning², LIU Juan² and GUO Yan_jun²

(1. School of Material Science and Engineering, China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 2. School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: Natural rutile was used as a catalyzer to oxidize halohydrocarbons. The result shows that natural rutile has some photocatalytic capability. Such means as electron radiation, quenching and heat treatment were employed to improve the performance of natural rutile, and the ameliorative specimens were used to conduct photocatalytic oxidation of three kinds of halohydrocarbons. The effect shows that both quenching and heat treatment can improve the performance of rutile as a catalyzer. The tetrachloroethylene and trichloroethylene can be decomposed from 400 μg/L to 5 μg/L, whereas electron radiation seems not a feasible method to improve natural rutile. The study has laid a foundation for further researches.

Key words: natural vanadiferous rutile; photocatalytic oxidation; degradation; halohydrocarbons

水体中有机污染物的危害性远远超过无机污染物, 美国环保局公布的 129 种优先控制污染物中有机物占 114 种。这些有机污染物中一半以上是毒性大、分布广的卤代有机污染物(王连生等, 1996), 因此降解水体中卤代有机污染物是污水治理的关键。目前光催化氧化降解有机污染物的理论和技术研究是国际上的热门课题, 其关键是制备高效、经济、节能的半导体催化剂。可用作催化剂的材料很多, 由于 TiO₂ 化学稳定性高、耐光腐蚀、光催化性能好、对人体无害、难溶等特点而成为研究的焦点。在 TiO₂ 光催化剂研究中发现, 加入 Fe、Zn、V 等过渡金属离子后, TiO₂ 的光催化活性有所增加(刘晔, 1998; Dmitri, 2000; 许波连等, 2002)。自然界中以锐钛矿形式存在的钛的氧化物矿物极为少见, 但在我国却发现储量

较大的金红石矿产资源。若以天然金红石这一钛的氧化物矿物替代钛白粉作为光催化氧化剂降解有机污染物, 无疑是矿产资源利用的新途径(鲁安怀, 2001, 2002)。本文采用天然金红石的显著特征是 V₂O₅ 平均含量达 1.22%, 平均含 FeO 0.39%、ZnO 0.35%、CuO 0.22% (李宁等, 2003)。V、Fe、Zn、Cu 等元素都是近年来国际上对 TiO₂ 进行掺杂改性时用的微量元素, 对提高金红石光催化活性大有益处(Hong, 1994)。

1 实验方法

降解实验用矿物为天然金红石(李宁等, 2003)及其加热、淬火和电子辐射改性产物(刘娟等, 2003)。卤代烃主要是三

收稿日期: 2003-07-31; 修订日期: 2003-09-29

基金项目: 国家重大基础研究前期研究专项资助项目(2001CCA02400); 国家自然科学基金资助项目(40172022)。

作者简介: 李巧荣(1976-), 女, 环境矿物材料研究方向硕士研究生。

氯甲烷、三氯乙烯、四氯乙烯3种,均为分析纯,它们属于短链有机化合物,熔点、沸点比较低,易挥发,用带电子捕获检测器气相色谱可测定卤代烃的浓度(Nie, 2000)。

实验仪器有DX_120离子色谱仪、HP_6890气相色谱仪、80_2B型台式离心机(上海安亭科学仪器厂)、HZS_H型水浴恒温振荡器(哈尔滨市东联电子技术开发有限公司)和AB204_N型电子分析天平等。所用气相色谱为HP_6890气相色谱,带有7694E顶空进样器和HP_0601化学工作站,HP_5弹性石英毛细管色谱柱(长30 m,内径0.25 mm,液膜厚度0.25 μm ,含5%苯基甲基聚硅氧烷固定相的通用柱)。进样口温度160 $^{\circ}\text{C}$,色谱柱柱流量1.0 mL/min,炉温70 $^{\circ}\text{C}$,保留时间10 min,检测器温度300 $^{\circ}\text{C}$ 。

称取一定量的金红石放入反应器,倒入700 mL不同浓度的卤代烃反应溶液,加入5 mL过氧化氢,开启汞灯,定时采样,用气相色谱测定卤代烃的浓度,根据公式和测定结果计算卤代烃的降解率,确定金红石的光催化性能。 t 时刻卤代烃的降解率表示为:降解率(%) = $(\rho_0 - \rho_t) / \rho_0 \times 100\%$,其中

ρ_0 、 ρ_t 分别代表初始时刻和中间 t 时刻卤代烃的浓度。

2 结果与讨论

2.1 空白对比实验

室温下,将700 mL浓度各约400 $\mu\text{g/L}$ 的三氯甲烷、三氯乙烯、四氯乙烯溶液倒入反应器,加入0.8 g粒度10~20 μm 天然金红石和5 mL过氧化氢,放入水浴恒温振荡器中在8 W汞灯下催化降解,不同时间取样,测定溶液中剩余卤代烃的浓度。在同样条件下,不加金红石样品进行光照降解,将结果进行对比,如表1所示。从表1中可以看出,在加入催化剂后3种卤代烃的降解率均有较大的提高,其中三氯乙烯和四氯乙烯的降解率明显提高。未加金红石前三氯乙烯在数小时之后降解率没有超过70%,但是加入金红石后能达到95%以上。未加金红石前四氯乙烯经数小时都不能完全降解,加入金红石后最终能完全降解。三氯甲烷由于结构稳定降解比较慢,但加入催化剂后降解率有较大提高。

2.2 过氧化氢对降解效果的影响

表1 降解率空白对比试验

Table 1 Parallel experiments of degradation rates

t/h	三氯甲烷		三氯乙烯		四氯乙烯	
	(空白)	(金红石)	(空白)	(金红石)	(空白)	(金红石)
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1	4.42	12.47	39.41	82.54	40.61	94.43
2	8.00	19.72	49.68	91.21	62.06	97.21
3	16.13	25.04	64.50	96.98	81.39	99.03
4	23.63	31.53	68.25	98.87	89.16	100.00

室温下,不加金红石样品而只加入过氧化氢进行化学氧化降解卤代烃实验,定时取样测定卤代烃的浓度;在相同条件下加入0.8 g粒度10~20 μm 天然金红石,放入水浴恒温振荡器中在8 W汞灯下催化降解,不同时间取样,测定溶液中剩余卤代烃的浓度。从表2可以看出,经过1 h,过氧化氢对3种卤代烃的去除率均低于20%,而经过1 h金红石对三氯乙烯和四氯乙烯的去除率分别达到了85%和97%,对三氯甲烷的降解率也有一定的提高,说明反应中卤代烃主要是由于金红石光催化反应被降解的,而不是被过氧化氢氧化化的。本

实验属于密闭装置,不能通入氧气,加入过氧化氢可以抑止电子和空穴的复合(李琳,1994),对提高金红石光催化率有一定的作用。

2.3 电子辐射改性对降解效果的影响

取电子辐射改性的金红石样品0.8 g,加入5 mL过氧化氢,在室温下降解700 mL浓度各约400 $\mu\text{g/L}$ 的三氯甲烷和三氯乙烯溶液,结果如表3所示。从表3中可以看出,电子辐射样品降解率不但没有提高反而略有降低。在开始的1 h内原样对三氯乙烯的降解率在82.54%左右,但是电子辐射样

表2 金红石与过氧化氢对卤代烃的降解率对比

Table 2 Comparison of degradation rates of halohydrocarbons between rutile and hydrogen peroxide

t/min	三氯甲烷		三氯乙烯		四氯乙烯	
	(金红石)	(过氧化氢)	(金红石)	(过氧化氢)	(金红石)	(过氧化氢)
0	0	0	0	0	0	0
20	4.16	2.41	45.17	0.70	54.28	0.21
43	12.40	9.02	82.32	7.36	86.56	4.23
60	18.17	13.24	85.08	14.12	97.11	12.05

表3 电子辐射样品和原样的降解率对比 %

Table 3 Degradation rates of halo hydrocarbons by electronic radiation and non modified samples

t/h	三氯甲烷		三氯乙烯	
	电子辐射样品	原样	电子辐射样品	原样
0	0.00	0.00	0.00	0.00
1	13.89	12.47	64.50	82.54
2	17.12	19.72	81.23	91.21
3	18.05	25.04	88.37	96.98
4	26.05	31.53	94.41	98.87

品对三氯乙烯的降解率只有64.5%,对三氯甲烷的降解率从31.53%降到26.05%。

根据光催化反应机理,在光催化反应中产生光生电子-空穴对,提高催化剂催化性能的一条有效途径就是防止电子和空穴的复合。经电子辐射后的催化剂,由于其中含有过量的电子,它能和空穴发生复合,而在光催化中起氧化作用的恰恰是这些空穴,过量的电子和空穴发生复合后导致金红石的光催化活性降低。实验结果证实了这一点,因此电子辐射不能作为金红石的有效改性方法。

2.4 加热改性样品的活性变化

在室温下,取0.8 g经1000℃加热处理的金红石样品降解三氯乙烯和四氯乙烯,加入5 mL过氧化氢。降解结果如表4所示。加热处理后的金红石对三氯乙烯的降解率1 h内能达到98%,此时三氯乙烯的浓度已低于5 μg/L,达到排放标准,而原样对三氯乙烯的降解在1 h后仍低于90%;加热处理后的金红石样品对四氯乙烯的降解也比原样快,反应进行到20 min时,加热处理的样品对四氯乙烯的降解率已超过85%,1 h后四氯乙烯已经完全降解,而原样在20 min时其降解率在70%左右,1 h后还有少量的四氯乙烯剩余。随着热处理温度升高,有利于储存晶格畸变能和应变能,使晶格表面的氧原子易逃离晶格而起空穴捕获作用,促进其光催化活性的提高(李宁等,2003)。经加热处理,金红石中的杂质钒易在颗粒表面发生富集,使表面钒的含量提高,能达到提高金红石活性的作用(林明等,2001;刘娟等,2003)。

2.5 淬火改性样品的活性变化

取700~1000℃不同温度下淬火改性后的金红石样品

表4 加热样品对三氯乙烯和四氯乙烯的降解率 %

Table 4 Degradation rates of tetrachloroethylene and trichloroethylene by different heat treated samples

t/min	三氯乙烯		四氯乙烯	
	原样	加热改性样品	原样	加热改性样品
0	0.00	0.00	0.00	0.00
20	66.88	74.04	71.60	85.91
40	80.13	91.08	88.86	97.71
60	88.63	98.14	98.92	100.00

各0.8 g,加入5 mL过氧化氢,在室温下降解700 mL浓度各约为400 μg/L的三氯乙烯和四氯乙烯溶液,结果如表5所示。不同温度淬火样品降解三氯乙烯和四氯乙烯的速度是不一样的。降解处理40 min以后,淬火到1000℃和1100℃的天然金红石样品对三氯乙烯的去除率达到90%以上,而60 min以后,其他温度淬火样品的去除率只有百分之八十几,与原样的处理效果相当。样品在降解效果上的差异表明,经过1000℃和1100℃的淬火处理后,该天然金红石光催化剂可提高降解反应的程度,说明在该温度下的淬火处理是对天然金红石进行适宜改性的有效途径之一。其他温度的淬火样品

表5 淬火样品对三氯乙烯和四氯乙烯的降解率 %

Table 5 Degradation rates of trichloroethylene and tetrachloroethylene by quenched samples

t/min		0	20	40	60
		原样	0	42.95	76.95
三氯乙烯	700℃	0	41.22	70.47	87.04
	800℃	0	55.74	79.72	84.52
	900℃	0	49.47	75.54	83.37
	1000℃	0	77.32	93.28	95.40
	1100℃	0	90.16(34)	94.69(50)	95.36(68)
四氯乙烯	原样	0	54.50	78.41	88.19
	700℃	0	49.59	80.98	90.89
	800℃	0	57.93	83.45	88.62
	900℃	0	61.08	86.96	91.36
	1000℃	0	78.82	94.40	95.50
1100℃	0	90.15(34)	94.94(50)	95.64(68)	

反应速率较为复杂。开始的反应速率(20 min)是800℃>900℃>700℃>原样,到40 min时,淬火900℃样品与原样的降解效果相当,淬火700℃样品的降解效率低于原样;在60 min后,淬火900℃样品仍然保持与原样的降解效果相当,但淬火700℃样品的降解效率高于原样,与淬火800℃样品相当。从整个反应速率来看,样品对三氯乙烯的降解率和1000℃与1100℃的样品仍有一定的差距。淬火样品对四氯乙烯的降解情况与三氯乙烯比较相似,也主要分为1000℃以上和1000℃以下两种情况。在淬火过程中,由于金红石快速从高温状态被冷却,高温条件下产生的缺陷被保存下来,而且加热过程中钒也出现表面偏析现象,使之催化活性提高(刘娟等,2003)。总之1000℃是对天然金红石进行淬火改性的最佳的淬火温度。

2.5 降解产物中无机离子的分析

在室温下,取1000℃淬火改性后的金红石样品0.8 g,加入5 mL过氧化氢,放入水浴恒温振荡器中,在8 W汞灯下分别降解700 mL浓度各约300 μg/L的三氯甲烷、三氯乙烯和四氯乙烯溶液,定时取样,用DX120离子色谱仪测定不同样品中无机离子的浓度。由于配制的含卤代烃溶液浓度比较低,各种卤代烃含量都在400 μg/L左右,所以单独降解一种卤代烃时生成的氯离子浓度增加不会很明显,在测定过程中

也会造成较大误差,故在实验中将3种卤代烃同时进行降解,测定生成总的氯离子情况。结果显示,反应时间在0.40.80和120 min时生成的总的氯离子浓度分别为6.22.6.54.6.70和6.86 mg/L。随反应时间的延长,溶液中氯离子的浓度不断增加,说明卤代烃中C—Cl键逐渐被打断,氯离子不断脱离卤代烃分子,整个卤代烃分子变得不稳定被逐步降解生成水、二氧化碳等。在配制模拟废水时,由于卤代烃试剂含有一定量的氯离子,测定氯离子有一个初始浓度6.22 mg/L,在此关注的是氯离子的增加值,而不是其初始浓度,对于判断降解产物和降解程度没有太大的影响。从反应开始到2 h,Cl⁻浓度增加了0.64 mg/L,说明卤代烃的降解程度较高。

3 结 论

(1) 利用天然金红石光催化降解3种卤代烃,卤代烃的降解率有较大提高。

(2) 经电子辐射的金红石与原样相比,对三氯甲烷、三氯乙烯的降解率均有明显的降低,说明电子辐射不能作为提高金红石的光催化活性的有效改性方法。

(3) 过氧化氢与天然含砷金红石对卤代烃氧化降解对比实验表明,光催化法的降解率和降解深度均优于普通的化学氧化法。

(4) 经加热改性的金红石样品光催化活性有所提高,对三氯乙烯和四氯乙烯的降解率都在95%以上,1 000 ℃是淬火改性的最佳温度条件。

(5) 卤代烃降解产物中不断有氯离子溶出,说明卤素脱离卤代烃分子后,卤代烃基本上被破坏,剩余的碳和氢部分变得不稳定,最终会被完全分解生成水和二氧化碳等。

References

Dmitri A B. 2000. Formation of active sites for selective toluene oxidation during catalyst synthesis via solid-state reaction of V₂O₅ with TiO₂[J]. *J of Catalysis*, 193(1): 145~ 153.

Hong C Y, Ralph P C and Russei I F H. 1994. Oxydation of xylene by glass catalyst of V_mickle TiO₂[J]. *Chemistry and Adhesion*, (4): 240~ 244.

Li Lin. 1994. Application of heterogeneous photocatalysis in water purification[J]. *Advances in Environmental Science*, 2(6): 23~ 31(in Chinese with English abstract).

Li Ning, Lu Anhuai, Qin Shan, *et al.* 2003. Mineralogical characteristics of natural vanadiferous rutile gestating photocatalytic activity

[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 22(4): 332~ 338(in Chinese with English abstract).

Lin Ming, Fan Yining, Liu Liu, *et al.* 2001. Preparation of ultrafine V₂O₅/TiO₂ composite oxide catalyst by high energy ball milling method[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 22(6): 586~ 588(in Chinese with English abstract).

Liu Juan, Lu Anhuai, Li Ning, *et al.* 2003. An experimental study on the modification of natural vanadiferous rutile by heating, quenching and electron irradiation[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 22(4): 339~ 344(in Chinese with English abstract).

Liu Ye, Liu Pu, Gao Runxiong, *et al.* 1998. Microwave catalytic process: low temperature selective oxidation of toluene to benzoic acid over V₂O₅/TiO₂[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 19(3): 224~ 227(in Chinese with English abstract).

Lu Anhuai. 2001. Basic properties of environmental minerals materials [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 20(4): 371~ 381(in Chinese with English abstract).

Nie Meng_Yan, Zhou Liang_Mo, Liu Xue_Liang, *et al.* 2000. Gas chromatographic enantiomer separation on long_chain alkylated β_cyclodextrin chiral stationary phases [J]. *Analytica Chimica Acta*, (408): 279~ 284.

Wang Liansheng. 1996. *Progress on Environmental Chemistry* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 315~ 321(in Chinese).

Xu Bolian, Fan Yining, Liu Liu, *et al.* 2002. Dispersing characteristic and catalyzing property of V oxides on surface of catalyst of V₂O₅/TiO₂[J]. *Chinese Sciences(B)*, 32(3): 235~ 242(in Chinese).

附中文参考文献

李琳. 1994. 多相光催化在水污染治理中的应用[J]. *环境科学进展*, 2(6): 23~ 31.

李宁, 鲁安怀, 秦善, 等. 2003. 孕育光催化活性的天然含砷金红石矿物学特征[J]. *岩石矿物学杂志*, 22(4): 332~ 338.

林明, 范以宁, 刘浏, 等. 2001. 高能机械球磨法制备V₂O₅-TiO₂超细微粒催化剂[J]. *催化学报*, 22(6): 585~ 588.

刘娟, 鲁安怀, 李宁, 等. 2003. 天然含砷金红石加热、淬火及电子辐射改性实验研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 22(4): 339~ 344.

刘晔, 刘蒲, 高润雄, 等. 1998. 微波条件下V₂O₅/TiO₂低温选择氧化甲苯制苯甲酸[J]. *催化学报*, 19(3): 224~ 227.

鲁安怀. 2001. 环境矿物材料基本性能——无机界矿物天然自净化功能[J]. *岩石矿物学杂志*, 20(4): 371~ 381.

王连生. 1996. *环境化学进展* [M]. 北京: 化学工业出版社, 315~ 321.

许波连, 范以宁, 刘浏, 等. 2002. V₂O₅/TiO₂催化剂表面砷氧化物分散状态和催化性能[J]. *中国科学(B)*, 32(3): 235~ 242.