

空气中 NO₂ 和 SO₂ 的光催化反应动力学实验研究

鹿院卫, 马重芳, 訾学红, 王 伟, 常梦媛

(北京工业大学 传热强化与过程节能重点实验室, 北京 100022)

摘 要: 为了研究污染物 NO₂ 和 SO₂ 的光催化降解规律, 分析了不同污染物初始浓度对光催化降解效果的影响; 采用反应速率这个衡量光催化反应进程的重要参数, 通过实验发现污染物 NO₂、SO₂ 的光催化氧化过程符合 L-H 反应动力学方程; 实验证明, 将催化剂与吸附性材料相结合可以提高室内污染物降解速率。

关键词: 光催化; 空气净化; 反应动力学

中图分类号: TU 838.8

文献标识码: A

文章编号: 0254-0037(2005)03-0505-04

光催化反应是表面反应, 其反应过程包括以下步骤: ① 污染物通过质量传递到达催化剂表面; ② 污染物吸附到催化剂表面; ③ 在催化剂表面发生光化学反应; ④ 反应产物从催化剂表面脱附; ⑤ 反应产物通过质量传递离开催化剂表面; 因此, 污染物在催化剂表面的预吸附是光催化反应的关键。在不同的污染物浓度条件下, 污染物通过质量传递到达催化剂表面的量不同, 因而导致光催化反应效率的不同。人们通过实验发现, 随着污染物初始浓度的增加, 光催化反应速率增大^[1-3], 但是当污染物浓度增大到一定数值时, 光催化反应速率的增大逐渐变慢, 甚至不变^[2,3]。可见, 光催化反应受到污染物质量传递的限制。随着污染物浓度的增加, 污染物向催化剂表面传递的量增加, 直至达到饱和, 从而引起光催化反应速率增大, 直至不变。这些研究只是对于有机污染物的光催化氧化结果, 作者从不同污染物起始浓度对无机污染物 NO₂ 和 SO₂ 的光催化反应动力学进行了分析。

1 光催化反应速率

由于光催化反应机理的复杂性, 在整个光催化反应过程中, 很难建立一个统一模型来综合考虑反应过程中各种参数对光催化反应速率的影响。因此, 光催化反应动力学模型往往被限定在分析光催化反应初始速率, 这样可以忽略反应中间产物对光催化反应速率的影响。

一般情况下, 光催化降解反应遵从 Langmuir-Hinshelwood(L-H) 动力学表达式。在 L-H 表达式中, 反应速率(r)与表面覆盖度(θ)成正比, 2 者之间的关系可表示为^[4-6]

$$r = k\theta = kK\rho / (1 + K\rho) \quad (1)$$

式中: k 为反应速率常数; K 为吸附平衡常数; ρ 为有害气体的质量浓度(mg/m^3)。

这样, 初始反应速率即可通过将污染物初始浓度 ρ_0 代入到式(1)计算得到

$$r_0 = kK\rho_0 / (1 + K\rho_0) \quad 1/r_0 = 1/(kK\rho_0) + 1/k \quad (2)$$

理论上, 对于简单的反应 $A \rightarrow B + C$, 反应速率可表示为反应物浓度的降低速率或者反应产物的增加速率, 即 $r = -d\rho_A/dt = d\rho_B/dt = d\rho_C/dt$, ρ_A 、 ρ_B 、 ρ_C 分别为反应物 A 和生成物 B、C 的质量浓度。一般情况下, 反应速率的表达式可以用幂指数的形式来表示, 即 $r = -d\rho_A/dt = k(\rho_A)^n$, 此处 k 为反应速率常数, n 为反应级数。当 $n=0$ 时, 反应为零级反应, 反应初始速率即为反应速率常数 $r_0 = k$; 当 $n=1$ 时, 反

收稿日期: 2004-01-06。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50346006, 50476036); 国家 SARS 攻关专项基金资助项目(2003A10); 北京工业大学博士启动基金资助项目(52005014200303); 北京工业大学青年基金资助项目(97005014200401)。

作者简介: 鹿院卫(1971-)女, 陕西蓝田人, 副研究员。

应为一级反应,反应初始速率即为反应速率常数与反应初始浓度的乘积 $r_0 = k\rho_0$.

2 实验过程

为了分析不同反应初始浓度对光催化反应速率的影响,进行了不同工况条件下的光催化实验. 实验测试是在 $2\text{ m} \times 2\text{ m} \times 1\text{ m}$ 的玻璃密封室内进行,密封室主要由双层玻璃组成,接合处用铝合金材料连接,密封仓的侧面设有采样孔和湿度控制口. 采用 4 m^3 的大密封室是为了充分模拟室内环境. 纳米 TiO_2 催化剂被均匀地喷涂在 8 块 $1\text{ m} \times 0.5\text{ m}$ 的长方形普通玻璃板上,8 块玻璃板分为 4 排,每 2 排玻璃板之间布置 40 W 的黑灯管,以产生主波长为 365 nm 的紫外光,光源平均光强为 $150\ \mu\text{W}/\text{cm}^2$. 在密封仓内布置 2 个 50 W 的落地风扇,以使仓内污染物均匀分布. 污染物浓度变化是采用美国热电子公司生产的氮氧化物分析仪和二氧化硫分析仪进行实时在线测量,其测量精度为 $1.25\ \mu\text{g}/\text{m}^3$.

3 实验结果与分析

为了计算不同初始浓度下光催化反应的初始反应速率,以 NO_2 、 SO_2 为污染物,分别进行了不同初始浓度下光催化反应实验. 图 1、2 分别为不同初始浓度条件时,光催化作用下污染物浓度随时间的变化情况. 通过对实验数据进行分析,结果发现,在污染物初始浓度较高($\rho_0(\text{NO}_2) = 4.34\ \text{mg}/\text{m}^3$, $\rho_0(\text{NO}_2) = 3.24\ \text{mg}/\text{m}^3$, $\rho_0(\text{SO}_2) = 6.08\ \text{mg}/\text{m}^3$)条件下, NO_2 、 SO_2 的光催化反应是零级反应,这时光催化反应初始速率在数值上等于反应速率常数;在较低污染物浓度($\rho_0(\text{NO}_2) = 2.33\ \text{mg}/\text{m}^3$, $\rho_0(\text{NO}_2) = 1.5\ \text{mg}/\text{m}^3$, $\rho_0(\text{NO}_2) = 1.05\ \text{mg}/\text{m}^3$, $\rho_0(\text{SO}_2) = 5.27\ \text{mg}/\text{m}^3$, $\rho_0(\text{SO}_2) = 3.69\ \text{mg}/\text{m}^3$, $\rho_0(\text{SO}_2) = 2.39\ \text{mg}/\text{m}^3$, $\rho_0(\text{SO}_2) = 1.35\ \text{mg}/\text{m}^3$)条件下,污染物 NO_2 、 SO_2 的光催化反应浓度的对数 $\ln(\rho_0/\rho_t)$ 与光照时间 t 成线性关系,反应为一级反应,这时光催化反应初始速率为 $r_0 = k\rho_0$,其中 ρ_t 为 t 时刻污染物浓度(mg/m^3); ρ_0 为初始时刻污染物浓度(mg/m^3).

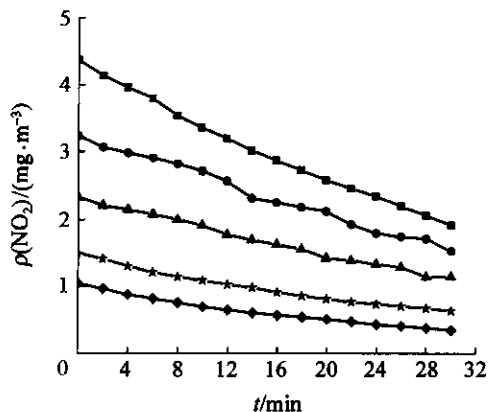


图 1 不同初始浓度下 NO_2 光催化降解结果

Fig. 1 The photodegradation of NO_2 in the different initial concentration

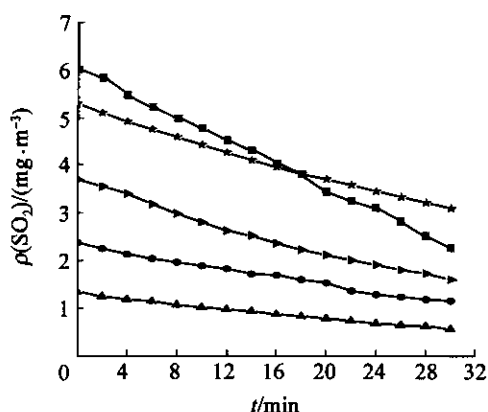


图 2 不同初始浓度下 SO_2 光催化降解结果

Fig. 2 The photodegradation of SO_2 in the different initial concentration

通过对不同初始污染物浓度条件下 NO_2 、 SO_2 的光催化实验结果进行分析,得出不同初始浓度条件下光催化反应的初始速率,结果如表 1 所示.

按照式(2),对初始反应浓度的倒数和初始反应速率的倒数做图,结果如图 3 和图 4 所示. 通过最小二乘法分析,即可得到光催化反应动力学方程(L-H)的反应速率常数 k 和平衡吸附常数 K . 对于污染物 NO_2 , $k = 0.386$, $K = 0.077$; 对于污染物 SO_2 , $k = 0.45$, $K = 0.057$; 由 k 和 K 按照式(1)可以得出反应速率随浓度的变化曲线,如图 5 和图 6 中实线所示,可见实验点与计算值很好地符合,这进一步证明了污染物

NO₂、SO₂ 的光催化降解反应符合动力学方程——L-H 方程。

表 1 污染物不同初始浓度条件下光催化反应初始速率

Tab.1 The initial reaction rate in the different initial concentration

$\rho_0(\text{NO}_2)(\text{mg}\cdot\text{m}^{-3})$	$r_0(\text{NO}_2)(\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{min}^{-1})$	$\rho_0(\text{SO}_2)(\text{mg}\cdot\text{m}^{-3})$	$r_0(\text{SO}_2)(\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{min}^{-1})$
4.336	0.080 3	6.08	0.130
3.241	0.056 8	5.27	0.090
2.330	0.056 8	3.69	0.099
1.503	0.042 6	2.39	0.055
1.045	0.036 5	1.35	0.034

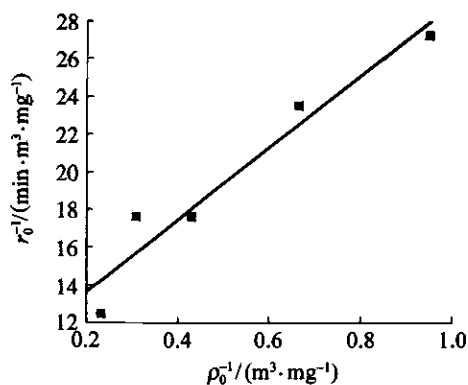


图 3 以 NO₂ 初始浓度倒数 1/ρ₀ 与初始速率倒数 1/r₀ 绘制的 L-H 曲线

Fig. 3 L-H plots of reciprocal of the initial reaction rate versus the reciprocal of the initial NO₂'s concentration

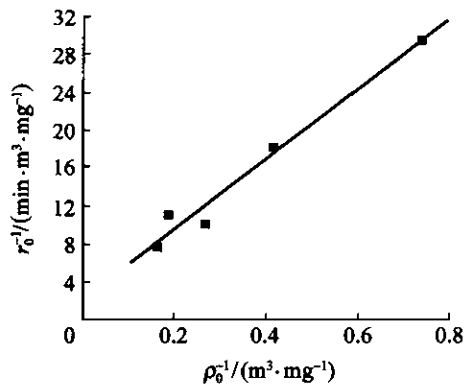


图 4 以 SO₂ 初始浓度倒数 1/ρ₀ 与初始速率倒数 1/r₀ 绘制的 L-H 曲线

Fig. 4 L-H plots of reciprocal of the initial reaction rate versus the reciprocal of the initial SO₂'s concentration

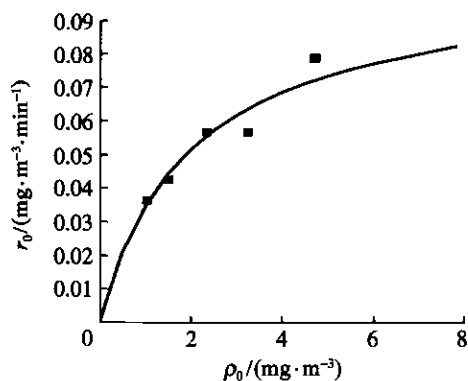


图 5 NO₂ 初始反应速率与初始浓度之间关系

Fig. 5 Initial reaction rate of NO₂ photocatalytic degradation versus initial concentration.

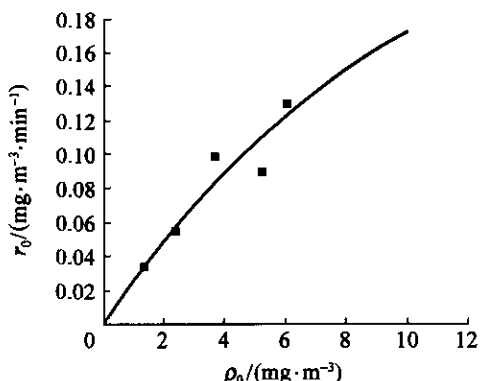


图 6 SO₂ 初始反应速率与与初始浓度之间关系

Fig. 6 Initial reaction rate of SO₂ photocatalytic degradation versus initial concentration.

由式(1)得到,光催化反应速率与 k 和 K 有关,因此,尽管可以认为较高的反应速率常数具有较高的反应速率,但是催化剂具有较高的吸附常数却并不意味着较高的反应速率。从表 1 可见,在污染物吸附的 K 相同条件下,反应物初始浓度越高,反应速率越大,说明污染物在催化剂表面的吸附几率越大,反应越易进行。而一般情况下,空气中污染物浓度较低,污染物向催化剂表面扩散的量很小,因此在较低污染物

浓度条件下,增大反应物向催化剂表面积聚成为提高反应速率的关键因素.将吸附材料与催化剂相结合,一方面在吸附性材料表面,可以起到污染物在催化剂表面富集的作用,另一方面光催化作用的提高可以抑制吸附性材料吸附饱和,这样吸附和催化的协同作用可以提高光催化反应速率.这种处理方法将会成为室内污染物光催化净化技术发展的一个方向.

4 结 论

1) 污染物 NO_2 、 SO_2 的光催化降解符合兰缪尔-欣伍德(Langmuir-Hinshelwood(L-H))反应动力学表达式.

2) 光催化反应污染物初始浓度对光催化反应效率有重要影响.在催化剂吸附常数一定的前提下,污染物初始浓度越高,污染物与催化剂表面接触的几率越大,催化反应效率越大.

3) 在室内污染物浓度较低情况下,将催化剂与吸附性材料相结合,一方面提高了污染物向催化剂表面的扩散,提高反应效率,另一方面光催化作用可以抑制吸附性材料的吸附饱和.

4) 室内污染物光催化空气净化应该以吸附性材料为载体,将吸附与光催化技术耦合在一起可提高光催化反应速率.

参考文献:

- [1] OBEE T N, HAY So. Effects of moisture and temperature on the photooxidation of ethylene on titania[J]. Environmental Science and Technology, 1997, 31: 2304-2308.
- [2] NOGUCHI T, FUJISHIMA A, SAWUNYTAMA P. Photocatalytic degradation of gaseous formaldehyde using TiO_2 film[J]. Environmental Science and Technology, 1998, 32: 3831-3833.
- [3] CAO L. Gas-phase oxidation of 1-butene using nanoscale TiO_2 photocatalyst[J]. Journal of Catalysis, 1999, 188: 48-57.
- [4] SANG Bum Kim, SUNG Chang Hong. Kinetic study for photocatalytic degradation of volatile organic compounds in air using thin film TiO_2 photocatalysts[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2002, 35: 305-315.
- [5] DEVAHASDIN Sid, FAN Chium, LI Kuyen, et al. TiO_2 photocatalytic oxidation of nitric oxide: Transient behavior and reaction kinetics[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2003, 156: 161-170.
- [6] 李作骏. 多相催化反应动力学基础[M]. 北京: 北京大学出版社, 1990. 54-58.
LI Zuo-jun. Basic in Reaction Kinetics of Heterogeneous Catalysis[M]. Beijing: Beijing University Press, 1990. 54-58. (in Chinese)

The Experimental Study on the Reaction Mechanism of Photocatalytic Air Purification

LU Yuan-wei, MA Chong-fang, ZI Xue-hong, WANG Wei, CHANG Meng-yuan

(Key Laboratory of Enhanced Heat Transfer and Energy Conservation, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China)

Abstract: The effect of initial concentration of pollutant on the photocatalytic efficiency was analyzed to study the photodegradative rules of NO_2 and SO_2 . The results shown that the kinetics of the photocatalytic oxidation of NO_2 and SO_2 fitted the L-H kinetic equation, which confirm that integrating the catalyst with absorbed materials can improve the efficiency of photocatalytic indoor air purification.

Key words: photocatalysis; air purifying; reaction kinetics