

文章编号: 1001-3555(2011)04-0336-05

基于 GM(1, 1) 的 TiO₂ 光催化降解苯胺的动力学研究

李峰^{1,2}, 蒋文强³, 刘慧³, 卞贺⁴, 郑经堂^{1*}

(1. 中国石油大学(华东) 重质油国家重点实验室, 山东 青岛 266555;

2. 山东省无棣县人民政府, 山东 无棣 251900;

(3. 山东轻工业学院 轻化与环境工程学院, 山东 济南 250353;

(4. 滨化集团股份有限公司, 山东 滨州 256600)

摘要: 采用溶液浸渍法制备 TiO₂ 并将其担载到瓷砖上, 通过添加过渡金属离子和 H₂O₂, 来考察对 TiO₂ 光催化降解苯胺的影响, 其动力学过程利用 GM(1, 1) 模型进行模拟. 结果表明, 添加 Cu²⁺、Mn²⁺ 和 Co²⁺ 均能提高 TiO₂ 催化活性, 且提高程度为 Cu²⁺ > Mn²⁺ > Co²⁺; 掺杂 Ni²⁺ 反而降低其活性. H₂O₂ 能提高瓷砖固载 TiO₂ 的催化活性, 与 Mn²⁺ 协同作用后效果更佳. 反应时间为 50 min 时, Cu²⁺、Mn²⁺ 与 H₂O₂ 的添加能提高 TiO₂ 光催化活性 19% ~ 88%. 动力学研究表明, GM(1, 1) 模型对 TiO₂ 光催化降解苯胺能进行很好的模拟.

关键词: TiO₂ 催化剂; 降解; 苯胺; 动力学; GM(1, 1) 模型

中图分类号: X703; O643.3 **文献标识码:** A

近年来, 半导体多相光催化技术在有机废水处理方面受到了人们的普遍关注^[1]. 在众多的半导体光催化剂材料中, TiO₂ 因其具有活性高, 热稳定性好、持续性长、价廉等特点而倍受重视, 成为光催化氧化处理废水的“明星分子”^[2-6]. 大量的研究工作发现, TiO₂ 对水中卤代脂肪烃、卤代芳烃、有机酸类、烃类、酚类、表面活性剂、农药等都能有效地进行光催化反应, 进行除毒、脱色、矿化, 最终分解为 CO₂ 和 H₂O, 从而消除其对环境的污染^[7]. 过渡金属离子和外加氧化剂的存在对 TiO₂ 光催化反应活性都有一定影响, 在这方面已有一些实验研究^[8-10], 但是对相关动力学的研究^[11-16] 却不够深入和细致.

动力学研究主要是考察光催化剂的活性, 催化动力学的研究可使用两类手段: 真实的实验和计算机模拟, 后者获得的一些结果能够使研究者对催化反应过程有进一步的和更加深入的理解. 但是, 计算机模拟结果的真实性和可靠性极大地取决于所建立的催化过程模型的正确性. 文献^[17] 报道了 Fe₂O₃-TiO₂ 光催化剂对碱性嫩黄的降解, 动力学分析表明碱性嫩黄的光催化降解符合一级反应动力学方程, 即 Langmuir-Hinshelwood 模型^[18]. 虽然多相

光催化的降解动力学普遍采用 L-H 模型来描述^[19], 但也有不遵从 L-H 模型的体系^[20-22]. 因此, 有必要建立和发展更加准确的模型来进行催化动力学的模拟.

为此, 利用溶液浸渍法制备 TiO₂ 并将其担载到瓷砖上, 通过添加过渡金属离子和 H₂O₂, 来考察对 TiO₂ 光催化降解苯胺的影响. 同时, 采用邓聚龙创立的 GM(1, 1)^[23-24] 模型来进行动力学模拟, 来探索该反应的光催化活性规律, 以期对实验研究起到预测和指导作用.

1 实验部分

1.1 试剂与材料

偏钛酸(济南裕兴化工厂)、苯胺(分析纯)、浓 H₂SO₄(分析纯)、硫酸银(分析纯)、硝酸银(分析纯)、双氧水、瓷砖(市售建筑用墙面砖, 其背面(非釉面)用砂纸打磨平整, 切成 15 × 15 cm 大小, 用超声波洗涤干净, 在干燥箱内干燥后备用)

1.2 仪器

DHG-9140 型电热恒温鼓风干燥箱、DRZ-4 型电阻炉、AS3120 cleaners 超声波清洗器、756MC 分光光度计、PH CHN060 型 pH 计、78-1 磁力加热搅

收稿日期: 2011-03-28; 修回日期: 2011-07-06.

基金项目: 国家自然科学基金项目(20776159); 中央高校基本科研业务专项资金资助(项目编号: 09CX05009A);

山东省自然科学基金资助项目(项目编号: ZR2009FL028).

作者简介: 李峰, 男, 生于 1963, 研究员, 博士生.

* 通讯联系人, E-mail: jtzheng03@163.com.

拌器、小型气泵、紫光灯(20W)、黑光灯(20W)

1.3 固载化 TiO₂ 催化剂的制备

称取 10 g 偏钛酸, 溶于 20 mL 水中, 缓慢加入 200 mL 浓硫酸, 加热得到淡黄色澄清的硫酸氧钛. 取经过预处理的干燥瓷砖, 置于硫酸氧钛溶液中浸泡 5 min, 取出后用干燥箱干燥 0.5 h, 再用马福炉

煅烧. 先缓慢升温到 500 °C, 然后在此温度下煅烧 2 h. 有关反应为: $\text{HTiO}_3 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{TiOSO}_4 + \text{Ti}(\text{SO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, 硫酸氧钛煅烧得到固载化二氧化钛.

1.4 催化活性的测定

1.4.1 实验装置 实验装置如图 1 所示, 载有催

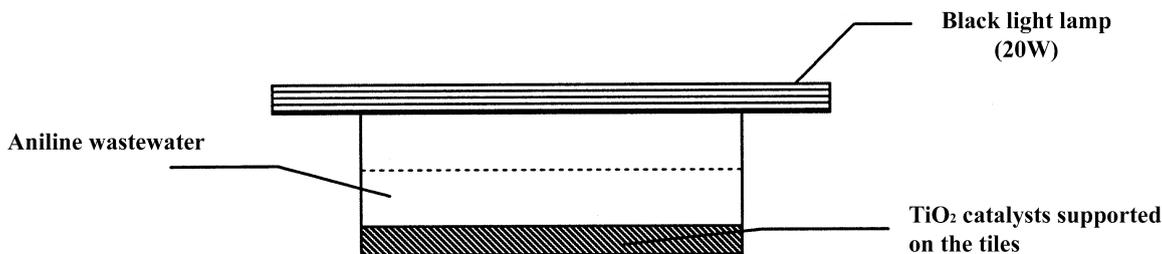


图 1 光催化氧化实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of photocatalytic experimental device

化剂的瓷砖放在容器底部, 上部用光源照射, 光程为 4 cm.

1.4.2 实验参数 苯胺废水浓度: 2 mg/L (将苯胺分析纯溶解于水中配置而成), 体积: 200 mL; 照射时间: 分别为 0、5、10、20、30、40 min; 光源为主波长 365 nm, 功率 20 W 的黑光灯.

1.4.3 空白实验 不使用催化剂在上述条件下测定黑光灯对苯胺废水的降解作用. 结果表明, 黑光灯对苯胺废水不存在降解作用.

1.4.4 实验步骤 用量筒分别量取 200 mL 苯胺废水于反应槽中, 开启黑光灯, 并计时开始, 按时间间隔取样, 用高效液相色谱仪测定苯胺的含量; 计算苯胺去除率, 并评价催化剂的活性.

2 动力学方法原理-GM(1, 1) 模型

设等时间间隔化学测量信号(我们以浓度比表示的催化剂活性)序列为 $X^{(0)} = \{X_i^{(0)} \mid i = 1, 2, \dots, n\}$, 对 $X^{(0)}$ 做一次累加生成得到 $X^{(1)} = \{X_i^{(1)} \mid i = 1, 2, \dots, n\}$. $X_i^{(1)} = \sum_{i=1}^i X_i^{(0)}$ ($i = 1, 2, \dots, n; t = 1, 2, \dots$),

GM(1, 1) 模型的数学表达式为:

$$\frac{dX^{(1)}}{dt} + aX^{(1)} = u \quad (2)$$

(2) 式的最小二乘解为:

$$\hat{X}_{t+1}^{(1)} = (X_1^{(0)} - \frac{u}{a}) \exp(-at) + \frac{u}{a} \quad (3)$$

对(3)式进行一次累减还原后, 即得到模型计算值

$\hat{X}^{(0)}$. 其中: $\hat{X}_t^{(0)} = \hat{X}_t^{(1)} - \hat{X}_{t-1}^{(1)}$, ($t = 1, 2, \dots, n$); $\hat{X}_1^{(0)} = \hat{X}_1^{(1)}$. 这里(3)式中参数的辨识为:

$$\hat{a} = (a, u)^T = (B^T B)^{-1} B^T y \quad (4)$$

其中,

$$B = \begin{pmatrix} -(X_2^{(1)} + X_1^{(1)})/2 & 1 \\ \dots & \dots \\ -X_n^{(1)} + X_{n-1}^{(1)}/2 & 1 \end{pmatrix}, y = (X_2^{(0)} \dots X_n^{(0)})^T$$

3 结果与讨论

3.1 固载化 TiO₂ 催化剂的形貌表征

图 2 为 TiO₂ 催化剂负载在瓷砖表面的扫描电

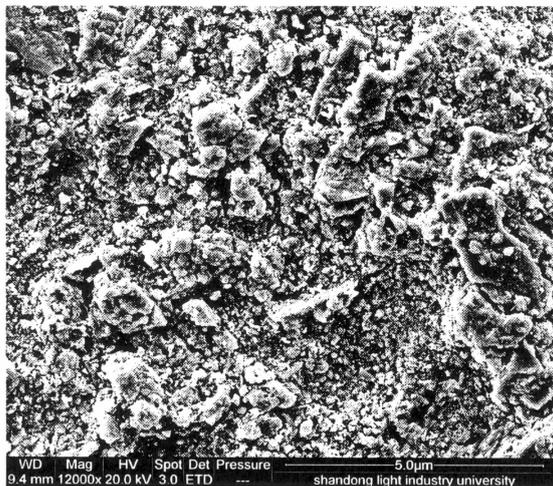


图 2 TiO₂ 催化剂表面 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of TiO₂ catalysts

镜(SEM, scanning electron microscope)照片. 选择瓷砖为基材, 具有比表面积大, 负载能力强, 且与实际应用结合紧密的特点, 有利于进一步推广使用. 二氧化钛镀膜的研究多采用溶胶—凝胶法, 其工艺复杂, 原料价格高, 本文以偏钛酸、硫酸为原料, 采用溶液浸渍法制备 TiO₂ 催化剂, 原料价格低, 来源广, 有效降低了制备固载化 TiO₂ 催化剂的成本. 从图 2 可见, 可见制备出的催化剂为多方位颗粒状, 这种催化剂催化活性较高, 耐摩擦, 使用寿命较长.

3.2 掺杂金属离子对催化活性影响的动力学分析

Co²⁺、Ni²⁺、Cu²⁺、Mn²⁺ 等过渡金属离子以 0.1 mmol/L 的浓度加入到光催化体系中, 模型化合物苯胺的含量通过高效液相色谱法测定, 精确度高, 研究结果更加真实, 结果如图 3. 进行添加过渡金属离子 TiO₂ 对苯胺光催化降解的动力学模拟, 建模过程以未掺杂的为例:

苯胺的初始浓度为 2 mg/L. 以 C_t/C₀ 表示催化剂活性, 令 X_k⁽⁰⁾ = C_t/C₀, 则 t = 0, 10, 20, 30, 40; k = 1, 2, 3, 4, 5; X_k⁽⁰⁾ = (1, 0.7644, 0.7081, 0.6591, 0.6234); X_k⁽¹⁾ = (1, 1.7644, 2.4725,

$$3.1316, 3.7550); B = \begin{pmatrix} -1.3822 & 1 \\ -2.1185 & 1 \\ -2.8021 & 1 \\ -3.4433 & 1 \end{pmatrix};$$

表 1 添加过渡金属离子与 H₂O₂ 后 TiO₂ 对苯胺 (X = C_t/C₀) 光催化降解的动力学拟合

Table 1 Kinetics fit of aniline photodegradation reaction by TiO₂ when transition metals or H₂O₂ were added

Added transition metals	Development factor (a)	Kinetic equations
Pure	0.06888	X _{k+1} ⁽¹⁾ = -11.4364e ^{-0.068876k} + 12.436
Co ²⁺	0.06935	X _{k+1} ⁽¹⁾ = -11.0209e ^{-0.06935k} + 12.0209
Ni ²⁺	0.05391	X _{k+1} ⁽¹⁾ = -14.5216e ^{-0.05391k} + 15.5216
Mn ²⁺	0.09491	X _{k+1} ⁽¹⁾ = -8.1379e ^{-0.09491k} + 9.1379
Cu ²⁺	0.10600	X _{k+1} ⁽¹⁾ = -7.0895e ^{-0.10600k} + 8.0895
H ₂ O ₂	0.17621	X _{k+1} ⁽¹⁾ = -4.3898e ^{-0.17621k} + 5.3898

Co²⁺、无 Ni²⁺ 的体系降解率都未到 50%, 添加 Ni²⁺ 后, 反而使体系的降解率有所降低. 此时未添加过渡金属离子的降解率约为 42%, 那么 Cu²⁺、Mn²⁺ 的添加能提高 TiO₂ 光催化活性 19% ~ 36%. 由表 1 可断定, 表观速率常数可与 GM(1, 1) 模型的发展变量 a 形成一定的“映照”关系, a 从大到小

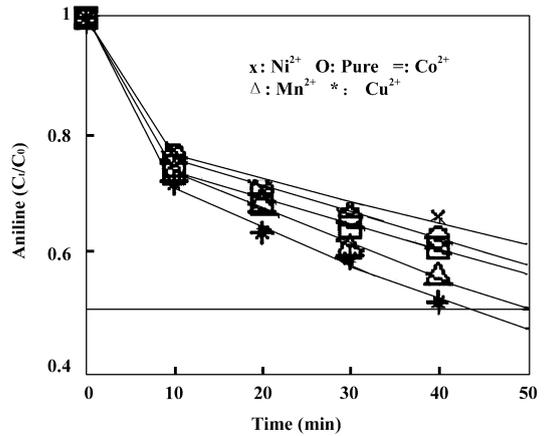


图 3 添加过渡金属对 TiO₂ 催化降解苯胺的影响

Fig. 3 Effects of transition metals adding on photo catalytic activity of TiO₂

y = (0.7644, 0.7081, 0.6591, 0.6234)^T; â = (a, u)^T = (B^TB)⁻¹B^Ty = $\begin{pmatrix} 0.0689 \\ 0.8566 \end{pmatrix}$. 故, 预测的灰方程为: X_{k+1}⁽¹⁾ = -11.4364e^{-0.068876k} + 12.436. 其它模拟相同, 结果列于表 1 和图 3.

由图 3 可以看出: GM(1, 1) 模型对 TiO₂ 光催化降解苯胺的动力学过程可进行较好的模拟与预测; 除 Ni²⁺ 外, 其它过渡金属离子均对催化剂的催化活性有一定程度的提高. 当反应时间为 50 min 时, 只有添加 Cu²⁺ 的体系苯胺降解率高于 50% (约为 55%), 对于 Mn²⁺, 降解率刚刚达到 50%, 而

的顺序即为表观速率顺序: Cu²⁺、Mn²⁺、Co²⁺、无、Ni²⁺, 也即为催化活性以如此次序. 研究认为, 过渡金属离子一方面可以吸收电子, 抑止电子和空穴的复合, 另一方面被还原的金属离子可以与光反应过程中产生的 H₂O₂ 作用, 生成 ·OH.

3.3 H₂O₂ 对 TiO₂ 催化活性的影响

在反应体系中添加一定量的在 H₂O₂, 然后在 TiO₂/H₂O₂ 光催化体系中添加 0.1 mmol/L 的 Mn²⁺, 做对比试验, 结果见图 4.

由图 4 可看出, H₂O₂ 的加入提高了 TiO₂ 光催

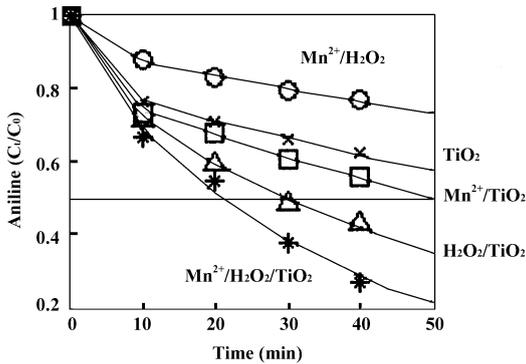


图 4 H₂O₂ 对 TiO₂ 催化降解苯胺的影响

Fig. 4 Effects of transition metals adding on photocatalytic activity of H₂O₂

化的活性, 反应 50min 苯胺的去除率约从 42% 提高到 65%, 苯胺的半寿期也降到了 30 min 左右; 由于 Mn²⁺ 的存在, 与 H₂O₂ 作用, 首先成为高价态的 Mn³⁺ 或 Mn⁴⁺, 这些离子又催化 H₂O₂ 合成 ·OH, 所以该体系的脱色率比其它体系都高, 反应 50 min 苯胺的去除率近 79%, 苯胺的半寿期更降到 20 min 以下; 而未存在 TiO₂ 时, Mn²⁺/H₂O₂ 对苯胺的降解率也不高这可能是由于 Mn²⁺/H₂O₂ 对苯胺降解作用不佳所致. 从上述分析可以看出, 加入 H₂O₂ 或加入 Mn²⁺/H₂O 能提高 TiO₂ 光催化的活性 55% ~ 88%.

4 结 论

4.1 采用溶液浸渍法制备 TiO₂, 并将其担载到瓷砖上, 添加过渡金属离子 Co²⁺、Mn²⁺、和 Cu²⁺ 均能提高其催化活性, 且提高程度 Cu²⁺ > Mn²⁺ > Co²⁺; Ni²⁺ 反而降低其活性.

4.2 添加 H₂O₂ 能提高瓷砖固载 TiO₂ 的催化活性, 与 Mn²⁺ 的协同作用效果更佳.

4.3 多相光催化的降解动力学可利用灰色系统理论的 GM(1, 1) 模型进行成功模拟.

参考文献:

[1] a. Li Jin-huan (李金环), Kang Wan-li (康万利), Yan Wen-hua (闫文华), *et al. J. Mol. Catal. (China)*

(分子催化)[J], 2008, **22**(3): 265 - 270

b. Wang Qing (汪青), Shang Jing (尚静), Zhao Feng-wei (赵凤伟), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2010, **24**(6): 537 - 541

[2] a. Yu Dan-qing (俞丹青), Tong Shi-tang (童仕唐), Ren Gui-shan (任桂山). *Appl Chem Indus* (应用化工)[J], 2003, **32**(6): 17 - 19

b. Zhang Gui-qin (张桂琴), Bi Xian-jun (毕先钧). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2010, **24**(6): 542 - 548

[3] a. Ren Bai-Xiang (任百祥), Sun Shu-Bo (孙淑波). *Industrial Water Treatment* (工业水处理)[J], 2010, **30**(8): 36 - 39

b. Li Jin-lian (李金莲), Li Jin-huan (李金环). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2010, **24**(5): 469 - 473

[4] a. Masakazua, Masatot. *J. Catal.* [J], 2003, **216**: 505 - 516

b. Tang Yu-chao (唐玉朝), Huang Xian-huai (黄显怀), Li Wei-hua (李卫华). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2010, **24**(4): 363 - 371

[5] Watanabe T, Nakajima A, Wang R, *et al. Thin Solid Films* [J], 1999, **351**(1 - 2): 260 - 263

[6] Hoffman M R, Martin S T, Choi W, *et al. Chem. Rev.* [J], 1995, **95**(1): 69 - 96

[7] Guo Kai-min (郭凯敏), Qing Ning (卿宁), Chen Peng (陈鹏). *Materials Review* (材料导报)[J], 2010, **24**(15): 122 - 138

[8] a. Zhang Ying (张颖), Li Chao-hui (李朝晖), Yang Ling-xiao (杨凌霄), *et al. Research of Environmental Sciences* (环境科学研究)[J]. 2000, **13**(6): 40 - 42

b. Zhu Lei (朱蕾), Wang Qi-zhao (王其召), Yuan Jian (袁坚), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2009, **23**(4): 362 - 365

[9] a. Xu Yue-hua (徐悦华), Gu Guo-bang (古国榜), Chen Xiao-quan (陈小泉), *et al. J. South China University of Technology* (Natural Science Edition) (华南理工大学学报: 自然科学版)[J], 2001, **29**(11): 76 - 80

b. Yang Xi-kun (杨喜昆), Hu Xian-zhi (胡显智), He Bin (胡显智), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2009, **23**(4): 366 - 371

[10] a. Xie Hai-sheng (谢海生), Lu Ke-feng (卢科峰). *Applied Chemical Industry* (应用化工)[J], 2009, **38**(12): 1777 - 1779

b. Yang Jing (杨静), Deng An-ping (邓安平), Huang Ying-ping (黄应平), *et al. J. Mol. Catal.*

- (China) (分子催化) [J], 2009, **23**(2): 178 - 184
- [11] Peng Shao-hong (彭少洪), Huang Yun-feng (黄运凤). *Chemistry & Bioengineering* (化学与生物工程) [J], 2009, **26**(6): 32 - 35, 94
- [12] Ollis D F, Turchi C. *Environ Prog.* [J], 1990, **9**(4): 229 - 234
- [13] Zhong Jian-jun (钟建军), Zhu Zhii-fei (朱智飞), Chen Da-mei (陈达美). *Environmental Science Survey* (环境科学导刊) [J], 2007, **26**(1): 14 - 16
- [14] Yang Yu-wang (杨玉旺), Liu Jing-li (刘敬利), Zhang Lei (张磊), et al. *Industrial Water Treatment* (工业水处理) [J], 2007, **27**(12): 31 - 33
- [15] Fang Zhi-cheng (方志成), Yao Chao (姚超). *Non-metallic Mines* (非金属矿) [J], 2009: **32**(2): 30 - 32, 71
- [16] Yang Ying (杨莹), Li Xin-jun (李新军), Chen Juntao (陈俊涛), et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals* (中国有色金属学报) [J], 2004, **14**(3): 509 - 514
- [17] Sun Xuan (孙旋), Liu Hong (刘红), Ni Xin (倪昕). *Technology of Water Treatment* (水处理技术) [J], 2008, **34**(4): 61 - 64
- [18] Chen S Y, Chen P, Li Y W, Wang J G. Catalytic reaction dynamics [M]. (Chemical Industry Press, Peking 2007)
- [19] Ollis D F, Turchi C. Heterogeneous photocatalytic for water purification: contaminant mineralization kinetics and elementary reactor analysis. *Environ Prog* [J], 1990, **9**(4): 229 - 234
- [20] Yin Li-song (尹荔松), Zhou Wi-Fi (周歧发), Tang Xin-gui (唐新桂). *Functional materials* (功能材料) [J], 1999, **30**(5): 498 - 500
- [21] Sun Fu-xia (孙福侠), Wu Ming (吴明), Wang Hong (王红), et al. *Chin. J. Catal.* (催化学报) [J], 1999, **20**(3): 301 - 304
- [22] You Hong (尤宏), Yao Jie (姚杰), Luo Wei-nan (罗薇楠), et al. *Environmental Sciences* (环境科学) [J], 2006, **27**(11): 2 154 - 2 158
- [23] Deng J L. *J. Grey. Syst.* [J]. 1989, **1**: 1
- [24] Deng J L. *Grey Prediction and Grey Decision* [M]. (Press of Huazhong University of Science & Technology, Wuhan 2002)

Study of GM (1, 1) Model on Kinetics of Aniline Photodegradation Reaction by TiO₂

LI Feng^{1,2}, JIANG Wen-qiang³, LIU Hui³, BIAN He⁴, ZHENG Jing-tang^{1*}

(1. China University of Petroleum (East China), State Key Laboratory of Heavy Oil, Qingdao 266555, China;

2. Wudi people's county Government of Shandong province, Wudi 251900, China;

3. School of Light Chemical and Environmental Engineering, Shandong Institute of Light Industry, Jinan 250353, China;

4. Befar Group Co., Ltd, Binzhou 256600, China)

Abstract: A series of TiO₂ catalysts supported on the tiles were prepared by a solution impregnation method. In order to improve the activity of catalyst, the dissolved transition metals or H₂O₂ were added in the aniline photodegradation reaction by TiO₂, whose Kinetics was simulated using GM (1, 1) Model. The results indicated that the adding a little amount of Cu²⁺, Mn²⁺ or Co²⁺ can raise the photodegradation efficiency, and Ni²⁺ was just the opposite. Likewise, the adding of H₂O₂ can improve the activity of TiO₂, and it had the more obvious effects after interaction with Mn²⁺. When the reaction time was 50 min, the activity of TiO₂ was improved by 19% ~ 88% after the adding of Cu²⁺, Mn²⁺ or H₂O₂. It was also demonstrated that the kinetics of aniline photodegradation reaction by TiO₂ could be well simulated using GM (1, 1) model.

Key words: TiO₂ catalyst; degradation; aniline; kinetics; GM(1,1) model