

亚甲基兰在 AC 和 TiO_2/AC 上的吸附 及催化臭氧氧化

崔龙哲¹, 吴桂萍¹, 张杰², 丁泰燮²

(1. 中南民族大学化学与材料科学学院催化材料科学湖北重点实验室, 湖北 武汉 430074;

2. 韩国全北国立大学环境工学科, 全罗北道 全州 561-756)

摘要: 研究了活性炭 (AC) 和负载二氧化钛的活性炭 (TiO_2/AC) 对亚甲基兰的吸附特性及单独臭氧氧化、AC 催化臭氧氧化和 TiO_2/AC 催化臭氧氧化处理水中亚甲基兰的效果。结果表明: AC、 TiO_2/AC 吸附亚甲基兰均较好地符合一级动力学模型及 Langmuir 方程, AC 对亚甲基兰的吸附性能优于 TiO_2/AC ; 催化臭氧氧化的脱色速率比单独臭氧氧化略高, 且对亚甲基兰吸附性能好的 AC 作催化剂时脱色效率更高。催化臭氧氧化比单独臭氧氧化对亚甲基兰的矿化率有明显的提高, TiO_2/AC 的催化活性优于 AC。在催化臭氧氧化过程中, 伴随着亚甲基兰的分解生成一系列中间产物并逐渐完全氧化。

关键词: 催化臭氧氧化; 吸附; TiO_2 ; 活性炭; 亚甲基兰

中图分类号: TQ424.1; TQ31.7

文献标识码: A

文章编号: 1000-3770(2008)02-067-03

臭氧作为一种强氧化剂, 在废水处理中的应用日益受到人们的关注, 但臭氧在水中的溶解度较低且不稳定, 导致臭氧的利用率较低而阻碍了臭氧氧化的广泛应用。催化臭氧氧化是近年来发展起来的一种以提高臭氧利用效率为目的的高级氧化技术, 它是利用反应过程产生的大量强氧化性自由基氧化分解水中的有机物而达到水质净化的目的^[1]。金属氧化物 (TiO_2 、 NiO_2 、 MnO_2 、 CeO_2 等) 催化臭氧氧化降解水中的污染物已有报道^[2-3]。M Sanchez-Polo 等的研究也表明^[4-5], 在水溶液中活性炭有促进臭氧分解产生 $\cdot\text{OH}$ 的能力, 且 AC 催化臭氧氧化降解有机物效率的提高不仅与 AC 的催化活性有关, 也与 AC 对有机物的吸附密切相关^[6]。

本文采用活性炭 (AC) 和负载二氧化钛的活性炭 (TiO_2/AC) 作为催化剂, 利用活性炭特有的吸附和催化性能及活性组分 TiO_2 的协同催化作用, 以水溶液中的亚甲基兰 (Methylene blue, MB) 为目标物, 分析了 AC、 TiO_2/AC 对亚甲基兰的吸附特性, 并通过单独臭氧氧化、AC 催化臭氧氧化、 TiO_2/AC 催化臭氧氧化降解有机物效果的比较, 探讨了催化

剂的吸附性能、催化活性等对有机物降解的影响。

1 试验部分

试验采用水溶液中的亚甲基兰为降解目标物。控制温度 25°C 条件下, 考察亚甲基兰在 AC、 TiO_2/AC 上吸附特性, 并进行等温吸附及吸附动力学分析。臭氧氧化在自制反应器中进行, 反应器直径 0.03m, 高 0.4m; 以空气为气源, 经臭氧发生器产生臭氧, 用硅胶管导入, 经微孔曝气头分散成微小气泡进入溶液进行氧化反应, 反应后尾气用 KI 溶液吸收。试验中采用粒径为 0.1mm 的 AC 和以活性炭为载体, 钛酸丁酯和乙醇为原料, 用浸渍法制备而成的 TiO_2/AC 两种催化剂^[7]。

臭氧氧化方法 取 100mL 亚甲基兰溶液置于反应器中, 加入 1.5g 催化剂 (AC、 TiO_2/AC , 单独臭氧氧化不添加催化剂), 放置暗处使之达到吸附平衡, 取样, 然后通入臭氧 (流量 50L/h, 臭氧浓度 16.5mg/L), 每隔一定时间取样, 用紫外分光光度计 (Shimadzu UV-VIS 2450) 在 200~800nm 范围对样品进行扫描, 并在 665nm 处分析亚甲基兰水样浓

收稿日期 2007-04-24

基金项目 中南民族大学引进人才科研启动基金 (yzz05019)

作者简介 崔龙哲 (1968-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为废水处理技术 联系电话 13207154907; E-mail: cuilongzhe@hotmail.com

度,重铬酸钾法测水样的 COD。

2 结果与讨论

2.1 AC、TiO₂/AC 对亚甲基蓝的吸附特性

2.1.1 吸附动力学

亚甲基蓝溶液初始浓度为 1000mg/L,AC、TiO₂/AC 吸附 MB 达到吸附平衡约需 48h,对试验数据进行了近似一级和二级动力学方程拟合,结果列于表 1,两个动力学方程拟合 AC、TiO₂/AC 吸附 MB 数据的相关性均较好 ($R^2 > 0.95$);一级动力学模型中的 q_t 与试验数据更加符合。

2.1.2 吸附等温线

在中性 pH 条件下,等温吸附试验结果表明,随着初始浓度的增加,活性炭的吸附量也随之增加,最终达到饱和吸附量。对试验数据进行了 Langmuir 和 Freundlich 方程的非线性拟合,拟合结果列于表 2。比较表 2 中相关系数可以看出,AC、TiO₂/AC 吸附亚甲基蓝的等温线均更好地符合 Langmuir 方程。TiO₂/AC 最大吸附量较活性炭的吸附量小,是因为活性炭的部分吸附位已经被 TiO₂ 占据,而 TiO₂ 对阳离子型染料的吸附作用很弱,并且减少了活性炭的比表面积,因此对亚甲基蓝的吸附量减小。

2.2 氧化降解亚甲基蓝的效果比较

2.2.1 脱色率比较

以亚甲基蓝浓度的变化为参数考察了臭氧氧化、AC 催化臭氧氧化、TiO₂/AC 催化臭氧氧化 3 种不同的方法对亚甲基蓝的脱色效果,结果如图 1 所示。由图 1 可知,在 10min 内,3 种方法的脱色率均可达到 90%以上,反应进行到 15min 时,3 种方法的脱色率几乎都达到 100%。催化臭氧氧化的脱色速率比单独臭氧氧化略高,且对亚甲基蓝吸附性能好的 AC 作催化剂时脱色效率更高。分析原因可能是因为催化剂吸附亚甲基蓝,为氧化反应提供了反应

界面,加快了反应速率。

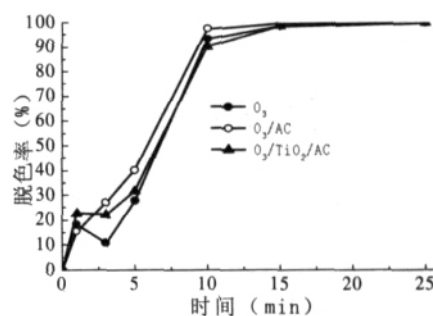


图 1 脱色率比较

Fig.1 Comparison of decoloration rate

2.2.2 矿化率比较

以溶液 COD 为指标考察了氧化过程中亚甲基蓝的矿化情况,结果如图 2 所示。可以看出催化臭氧氧化比单独臭氧氧化 COD 的降解效果有较明显的提高。比较分析图 1 和图 2 可知,随着脱色率的增加,COD 去除率也不断增加,当脱色率达到 100%时(反应 15min,即亚甲基蓝分子基本去除完全后),单独臭氧氧化、AC 催化臭氧氧化、TiO₂/AC 催化臭氧氧化亚甲基蓝的 COD 的降解率分别为 42%、53%、60%。继续通入臭氧,COD 去除率仍缓慢上升,反应结束时(反应 210min),单独臭氧氧化、AC 催化臭氧氧化、TiO₂/AC 催化臭氧氧化亚甲基蓝的 COD 的降解率分别为 60%、74%、86%。由图 2 可以

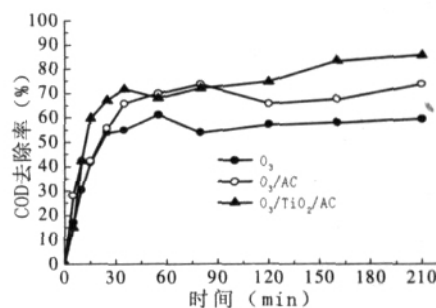


图 2 COD 去除率比较

Fig.2 Comparison of COD removal efficiency

表 1 吸附动力学参数及相关系数

Table 1 Parameters and correlation coefficients of adsorption kinetics

吸附剂	一级动力学模型			二级动力学模型		
	q_t (mg/g)	k_t	R_t^2	q_e (mg/g)	$k_e (\times 10^3)$	R_e^2
AC	315.07 ± 1.11	0.0023 ± 0.0002	0.9838	366.54 ± 1.19	131.432 ± 5.29	0.9854
TiO ₂ /AC	253.24 ± 1.11	0.0020 ± 0.0002	0.9655	293.06 ± 1.28	61.228 ± 1.970	0.9868

表 2 Langmuir 及 Freundlich 方程的参数及相关系数

Table 2 Parameters and correlation coefficients of the Langmuir and Freundlich models

吸附剂	Langmuir			Freundlich		
	q	k_L	R^2	n	k_F	R^2
AC	337.6200	0.6122	0.9795	17.9056	238.1619	0.9151
TiO ₂ /AC	301.5858	0.0050	0.9929	4.6337	54.8624	0.9898

看出,COD 变化曲线大致可分为两阶段,当亚甲基兰浓度较高时,随着亚甲基兰浓度的快速下降,COD 浓度下降也较快(但低于亚甲基兰浓度的下降速率),表明此时亚甲基兰分子分解为小分子有机中间产物;当亚甲基兰分子基本消除后,COD 浓度仍不断下降,表明此时主要为小分子有机中间产物继续矿化为 CO_2 和 H_2O 等无机产物。试验结果表明,在催化臭氧氧化过程中,伴随着亚甲基兰的分解,生成一系列中间产物并逐渐完全氧化。 TiO_2/AC 催化臭氧氧化亚甲基兰的 UV-Vis 谱图也证实:反应初期亚甲基兰的特征吸收峰(665nm)迅速降低至消失,同时在 200nm 及 400nm 处的吸光度有所增大,这表明亚甲基兰的发色基团被打断并生成了小分子物质。随着反应继续进行,200nm、400nm 处的吸收峰逐渐降低,说明生成的小分子物质继续被氧化降解。

催化臭氧氧化比单独臭氧氧化对 COD 的降解效果有较明显的提高,这是因为催化剂存在的条件下,促进臭氧分解产生较多强氧化自由基,其无选择的高氧化性使 COD 去除率有明显的提高。 TiO_2/AC 的催化活性优于 AC,是因为活性炭非极性的吸附特性使其对氧化过程中产生的极性小分子吸附性较差^[9],而 TiO_2/AC 增加了本身对极性中间产物的吸附特性,且极性小分子与 TiO_2/AC 上的 TiO_2 表面络合生成络合态有机分子,均有利于 COD 的进一步降解。

3 结 论

AC、 TiO_2/AC 吸附亚甲基兰均较好地符合一级动力学方程,等温线均较好地符合 Langmuir 方程,

活性炭对亚甲基兰的吸附性能优于 TiO_2/AC 。

催化臭氧氧化的脱色速率比单独臭氧氧化略高,且对亚甲基兰吸附性能好的 AC 作催化剂时脱色效率更高。

催化臭氧氧化比单独臭氧氧化对亚甲基兰的矿化率有较明显的提高, TiO_2/AC 的催化活性优于 AC,在催化臭氧氧化过程中,伴随着亚甲基兰的分解生成一系列中间产物并逐渐完全氧化。

参考文献:

- [1] Barbar Kasprzyk Hordem, Jacek Nawrocki, et al. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2003, 46: 639-669.
- [2] Ma J, Graham N. Degradation of atrazine by manganese catalysed ozonation: Influence of humic substances [J]. Water Research, 1999, 33: 785-792.
- [3] Rakitskaya T L, Bandurko A Y, Ennan A A, et al. Carbon fibrous material supported base catalysts of ozone decomposition [J]. Microporous and Mesoporous Material, 2001, 43: 153-160.
- [4] Rivera Utrilla J, Sanchez Polo M. Ozonation of 1,3,6-naphthalenetrisulphonic acid catalysed by activated carbon in aqueous phase [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2002, 39(4): 319-329.
- [5] M Sanchez Polo, J Rivera Utrilla. Effect of the ozone-carbon reaction on the catalytic activity of activated carbon during the degradation of 1,3,6-naphthalenetrisulphonic acid with ozone [J]. Carbon, 2003, 41: 303-307.
- [6] 崔龙哲,申哲昊,吴桂萍,等. 活性炭臭氧氧化处理水中的聚乙二醇的研究 [J]. 环境科学与技术, 2006, 29(8): 73-74.
- [7] 王玉萍,彭盘英,丁海燕,等. TiO_2 /活性炭负载光催化剂的制备与光催化性能 [J]. 环境科学学报, 2002, 25(5): 611-617.

ADSORPTION OF METHYLENE BLUE ON AC AND TiO_2/AC AND CATALYTIC OZONATION

CUI Long-zhe¹, WU Gui-ping¹, ZHANG Jie², JEONG Tae-seop²

(1. Key Laboratory of Catalysis and Materials Science of Hubei Province, College of Chemistry and Materials Science, South-Central University for Nationalities, Wuhan 430074, China; 2. Department of Environmental Engineering, Chonbuk National University, Chonju 561-756, Korea)

Abstract: The adsorption of Methylene Blue (MB) on activated carbon (AC) and TiO_2 -loaded activated carbon (TiO_2/AC) was studied. The efficiencies of ozonation and catalytic ozonation with AC and TiO_2/AC as catalysts for removal of MB were investigated too. The results indicated that the experimental data of adsorption of MB on AC and TiO_2/AC conformed to Pseudo-first class kinetic model and the Langmuir model well. The adsorption capability of AC was better than that of TiO_2/AC . The presence of catalysts improved the efficiency of decoloration and mineralization. TiO_2/AC was active in degradation MB into CO_2 and H_2O . The results suggested that a series of intermediate products were produced and then mineralized into CO_2 and H_2O by the oxidation of MB.

Key words: catalytic ozonation; adsorption; TiO_2 ; activated carbon; methylene blue

全面规划, 统筹兼顾, 综合利用水资源