

负载型 TiO_2 光催化剂降解酸性玫瑰红 B 的研究

杨玉旺^{1,2}, 季民¹, 傅剑锋¹, 刘敬利², 张磊², 许岩², 孙彦民²

(1. 天津大学环境科学与工程学院 天津 300072; 2. 天津化工研究设计院 天津 300131)

[摘要] 采用溶胶-凝胶方法, 经过数次浸渍制备成负载型纳米 TiO_2 光催化剂, 研究光催化氧化降解酸性玫瑰红 B (简称为 AR)。考察了浸渍次数和煅烧温度对光催化活性的影响, 表明浸渍 3 次和煅烧温度为 550 °C 时催化剂的活性最好。研究了掺杂镧的催化剂活性并与 P25 作了比较, 掺杂镧后, 催化剂活性明显提高, 光催化活性比 P25 高出 13.5%。同时进行了负载型 TiO_2 /硅胶的动力学研究, 表明光催化降解 AR 过程符合伪一级反应动力学模型。

[关键词] 光催化氧化; 酸性玫瑰红 B; 二氧化钛

[中图分类号] X703.1 [文献标识码] B [文章编号] 1005-829X(2005)07-0038-04

Researches on the application of loaded nanometer TiO_2 photocatalysis to the degradation of acid red 52

Yang Yuwang^{1,2}, Ji Min¹, Fu Jianfeng¹, Liu Jingli², Zhang Lei², Xu Yan², Sun Yanmin²

(1. College of Environmental Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China;

2. Tianjin Chemical Research & Design Institute, Tianjin 300131, China)

Abstract: The loaded nanometer TiO_2 photocatalysis is prepared by sol-gel method, being dipped for several times. Photocatalysis, oxidation for the degradation of acid red 52 (AR) has been studied. The effect of dipping times and calcination temperature on photocatalysis activity have been investigated. The results show that the photocatalysis activity is the best when the dipping times is 3 and the calcination temperature is 550 °C. The activity of catalysis which is adulterated with La has been studied and a comparison of its activity to P25 is made. After being adulterated with La, its catalysis activity is improved obviously. The photocatalysis activity is 13.5% higher than P25. At the same time, a kinetics study of the loaded TiO_2 /silica gel has been made. The results indicate that the process of degrading AR by photocatalysis accords with the pseudo-first-grade-reaction-kinetics model.

Key words: photocatalysis; acid red 52; titanium dioxide

3 结论

(1) 本研究共分离出 3 株能够耐较高 CN⁻浓度的真菌, 这三株真菌在 16 h 内对氰化物的降解率均达到 95% 以上, 其中 Fw 菌株在 16 h 内使氰化物剩余质量浓度降至 0.49 mg/L, 达到国家一级排放标准。

(2) Fw 菌株的最适降氰条件: 温度 20~30 °C、pH 5~7、摇床转数 100~180 r/min、接种量 6%~20%, 且该菌株在其降氰的最适条件下, 16 h 内对氰化物达到 95% 以上的降解率, 剩余氰化物质量浓度为 1 mg/L 以下。

(3) Fw 菌株利用 CN⁻作为碳源和氮源, 在不外加碳源或氮源的含氰培养基中, 氰化物剩余质量浓度分别为 0.25 mg/L 和 0.49 mg/L, 均达到了国家一级排放标准。

[参考文献]

- [1] Atsushi W, et al. Cyanide hydrolysis in a cyanide-degrading bacterium, *Pseudomonas stutzeri* AK61, by cyanidase [J]. *Microbiology*, 1998, 144: 1 677-1 682
 - [2] Alain D, et al. Cyanide degradation under alkaline conditions by a strain of *fusarium solani* isolated from contaminated soils [J]. *Appl. Environ. Microbiol.*, 1997, 63(7): 2 729-2 734
 - [3] Kao C M, et al. Biotransformation of cyanide to methane and ammonia by *Klebsiella oxytoca* [J]. *Chemosphere*, 2003, 50: 1 055-1 061
 - [4] 国家环保局. 水和废水监测分析方法 [M]. 第 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002. 169-152
 - [5] 李军, 等. 微生物与水处理工程 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002. 134
 - [6] Stephen E. Biological degradation of cyanide compounds [J]. *Current Opinion in Biotechnology*, 2004, 15: 1-6
- [作者简介] 季军远 (1980—) 四川大学建筑与环境学院环境工程专业 2002 级硕士研究生。电话: 028-89597754 E-mail: tengfei_945@163.com
- [收稿日期] 2005-02-10 (修改稿)

很多有机污染物在化学性质上是稳定的,很难被传统微生物法降解,因此,人们对高效的化学、生物和物理化学方法进行了大量的研究工作,以去除空气和水中的有毒化学物质^[1,2]。以二氧化钛等半导体为催化剂的光催化技术是近 20 多年来迅速发展的研究热点之一。二氧化钛因其化学性质稳定,价廉易得,被广泛应用于光催化领域。对于二氧化钛,光激发波长为低于 385 nm 的近紫外光,可见光的利用率低,而且二氧化钛的量子产率低,因此不能应用于实际的环境净化。许多研究表明,可以利用 Ag、Pd、Fe、Au 和 Pt 等金属掺杂提高二氧化钛的光催化效率^[3]。由于传统的粉末光催化剂存在着二次分离和回收等问题,许多研究者开始研究二氧化钛固化体系,即把二氧化钛固化在某种载体上,用于光催化^[4]。

笔者对负载型纳米二氧化钛光催化处理酸性玫瑰红 B (AR) 废水进行了研究,考察了掺杂铜对二氧化钛光催化活性的影响,并与粉末态的 Degusa P25 型 TiO₂ 比较,表明自制的催化剂光催化活性好于 Degusa P25。

1 试验部分

1.1 实验材料和分析方法

实验所用的光催化剂为自制的 TiO₂/硅胶和粉末 Degusa P25 型 TiO₂ (比表面积为 50 m²/g,平均原生粒径为 21 nm,压实密度为 130 g/L),酸性玫瑰红 B (天津第二染料厂,分析纯),钛酸丁酯(天津汇英化学试剂有限公司,分析纯),异丁醇(天津市化学试剂二厂),硅胶(青岛海洋化工有限公司,FNG 硅胶,0.149~0.177 mm);紫外可见分光光度计(Cary100,Varian,USA)用于测定吸光度值;XRD 衍射仪(PhilipsX'Port MPD)。

样品测定时,先经高速离心机分离 20 min 和 0.45 μm 微孔膜过滤后,再进行分析。AR 在 λ_{max}=520 nm 的溶液标准曲线见图 1。

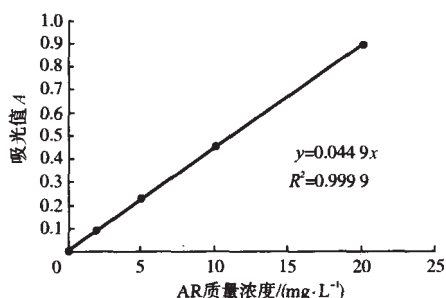


图 1 AR 标准曲线

1.2 评价试验装置

以光催化降解酸性玫瑰红 B 废水来评估负载 TiO₂ 催化剂的活性。反应在自制的光催化反应器内进行,试验装置见图 2。紫外光源(功率 11 W,波长 253.7 nm)置于石英灯套中并垂直放置于反应器中心。最外层的套管里面充入循环冷却水可将紫外灯引起的水体热量带走,保证反应器内部的温度在 25℃ 左右。TiO₂ 光催化剂和处理水样形成的混合溶液在石英灯套与反应区之间,在曝气泵(2 L/min)的作用下,将空气通入悬浊液底部,既起到向溶液中充氧的作用,又起到搅拌作用,使得催化剂和溶液混合均匀。整个反应器外部被铝箔包裹,这样即可防止其他光线的进入,又可提高紫外光的利用率。

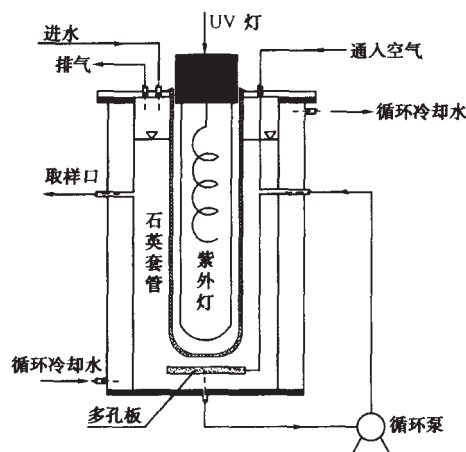


图 2 光催化氧化试验装置

1.3 实验方法

1.3.1 催化剂制备

采用溶胶-凝胶法在载体上浸渍,将 TiO₂ 负载到硅胶表面。将 15.0 mL 钛酸丁酯溶解到 20.0 mL 异丁醇中,搅拌 0.5 h,然后在搅拌下加入到稀酸溶液中,继续搅拌 0.5 h,得到淡黄色的透明溶胶。在此溶胶中加入助剂,浸渍硅胶数次,经过煅烧得到负载型的光催化剂。

1.3.2 催化剂评价

每次处理的溶液体积为 1 250 mL,整个试验采用间歇式运行方式。将不同浓度的 AR 溶液注入反应器中,并加入光催化剂(投加质量浓度为 0.2 g/L),在整个反应时间内连续曝气,使催化剂与废水构成的悬浆溶液在光照反应区内均匀、稳定,开启循环泵和紫外灯,测定出水酸性玫瑰红 B 浓度的变化。

2 结果与讨论

2.1 浸渍次数对催化活性的影响

用制备的透明溶胶分别浸渍硅胶 1~5 次,得到

催化剂。在相同 AR 初始浓度和反应时间的条件下进行光催化降解试验,得到 AR 浓度随时间的变化规律,将结果绘成转化率,见图 3。

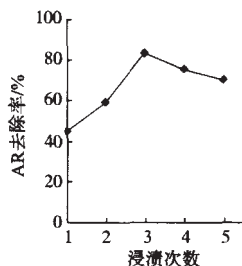


图3 浸渍次数对催化剂活性的影响

从图 3 可以看出,随着浸渍次数的增加,AR 的降解率在增加,浸渍次数为 3 的催化剂活性最好,浸渍次数继续增加,AR 去除率下降。原因是随着浸渍次数的增加,载体上的活性位增多,当浸渍次数继续增加时,载体的有些孔道被阻塞,使催化剂的比表面积和孔容下降(见表 1),催化剂吸附能力降低,导致催化剂活性下降。

表 1 浸渍对催化剂物性影响

次数	1	2	3	4	5
比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	268	251	225	196	189
孔容/($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)	1.13	0.99	0.86	0.78	0.75

2.2 煅烧温度对催化活性的影响

从图 4 的催化剂 X 射线衍射图可以看到,随着温度的提高, TiO_2 的结晶度逐渐变好,锐钛矿晶相逐渐清晰且粒径增加,400℃时即出现锐钛矿晶相,继续提高温度会由锐钛矿相向金红石相转化。550℃

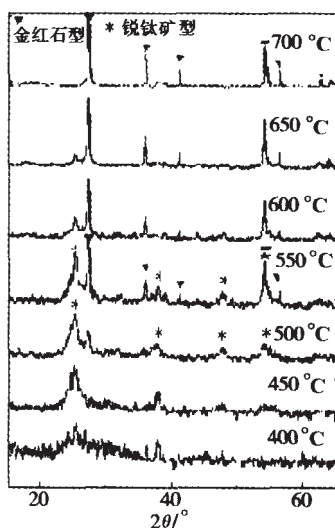


图4 不同煅烧温度 TiO_2 催化剂的 XRD

时既有少量金红石相出现,750℃时,大部分都已转化成金红石相。另外,X 射线衍射谱图显示出由于颗粒细化引起的衍射峰的宽化,根据 Sherrer 公式求得表面二氧化钛颗粒的平均粒径,见表 2。为了考察煅烧温度对催化剂活性的影响,进行了不同煅烧温度的催化剂样品降解 AR 的实验,结果见图 5。从图 5 可以看到,由于 TiO_2 在低于 450℃时结晶不好,而煅烧温度大于 600℃时,金红石晶相较多,AR 的降解效果都不好。只有煅烧温度在 500℃和 550℃两个催化剂样品的催化活性较好,其中又以 550℃煅烧的为最好,这是因为此时的催化剂上有少量金红石相出现,而且二氧化钛颗粒粒径比较小,对光催化降解有机物有利^[5]。

表 2 煅烧温度对晶粒粒径的影响

项 目	数 据					
煅烧温度/℃	450	500	550	600	650	700
粒径/nm	8.9	11.8	14.6	15.5	18.6	21.5

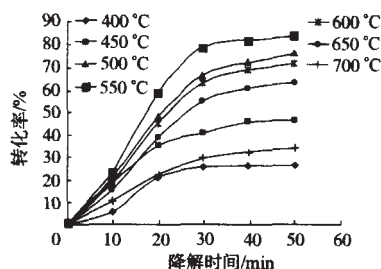


图5 煅烧温度对催化剂活性的影响

2.3 掺杂镧对光催化活性的影响

采用浸渍 3 次和煅烧温度为 550℃的制备条件,制备了不同掺杂量的催化剂,并考察了其光催化活性,并与粉末态的 Degusa P25 型 TiO_2 比较,结果见图 6。从图 6 可以看到,掺杂的 TiO_2 光催化剂的活性确实提高,又以掺杂的质量分数为 0.02%的光催化活性最高,活性比 Degusa P25 高出 13.5%。随着掺杂量的继续增加,催化活性降低。可能是由于 La^{3+} 的离子半径远大于 Ti^{4+} 的,随着 La^{3+} 的加入,在两者的界面上引起电荷的不平衡,为了平衡电荷,更多的

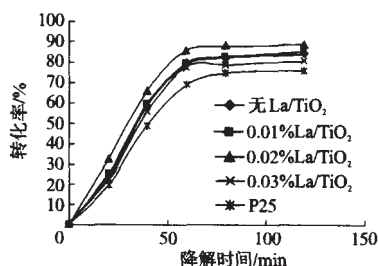


图6 不同掺杂量对催化活性的影响

OH⁻被吸收到其表面,而表面的 OH⁻能够降低光生空穴和电子的复合几率,从而提高光生空穴和电子的分离,表现出更好的光催化活性。但随着 La₂O₃ 的增加,过量的 La₂O₃ 沉积到 TiO₂ 晶粒表面,阻碍了光催化反应的进行,引起 TiO₂ 光催化活性降低。

2.4 光催化反应动力学研究

分别对不同初始浓度的酸性玫瑰红 B 利用 TiO₂/硅胶做光催化氧化试验,在不同的 AR 初始质量浓度下,AR 随时间的降解曲线见图 7。由图 7 可以看出,当初始浓度增加时,AR 的降解率减少。将图 7 绘制成 $\ln(C_0/C)$ 与时间的变化曲线,见图 8。可以看出 AR 的光催化氧化过程符合伪一级反应动力学模型:

$$-\frac{dC}{dt} = k'C \Rightarrow \ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k't$$

式中 C ——AR 在某时刻的瞬时浓度;

C_0 ——AR 的初始浓度;

t ——反应时间;

k' ——伪一级速率常数。

由回归分析可得到 AR 初始质量浓度为 2、4、8、10 mg/L 时的速率平衡常数分别是 0.073 3、0.062 7、0.042 4、0.031 2。速率常数随着初始浓度的升高而降低。

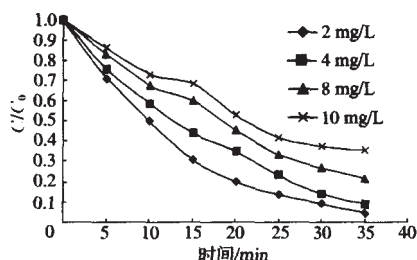


图 7 不同初始浓度下 C/C_0 与时间的关系

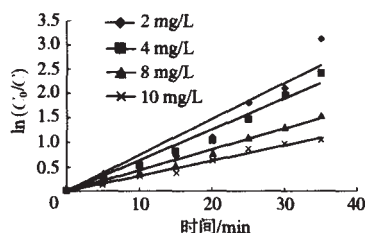


图 8 $\ln(C_0/C)$ 对时间的变化曲线

3 结语

光催化氧化技术对染料废水有很好的降解效果,这主要是由于半导体催化剂 TiO₂ 悬浮于水体中并用接近紫外的光照射水体时(波长 < 385 nm),具有强氧化性的 HO[·] 和 O₂⁻ 就会产生,这些自由基能最终将有机物氧化分解成无毒的无机物质。

采用溶胶-凝胶法制备 TiO₂/硅胶光催化剂,研究表明,在浸渍 3 次,煅烧温度 550 ℃ 时,催化剂活性最好。研究了掺杂金属镧的光催化剂催化活性,表明金属镧掺杂量为 0.02% La/TiO₂ 时光催化活性最高。同时与 Degusa P25 型 TiO₂ 光催化剂的光催化活性进行了比较,表明该光催化剂比 Degusa P25 光催化剂活性高出 13.5%。

对 TiO₂/硅胶光催化降解 AR 的动力学进行了研究,表明 AR 的光催化氧化过程符合伪一级反应动力学模型。

[参考文献]

- [1] Hermann J M. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants[J]. Catal. Today, 1999, 53: 115.
- [2] Lee Byung-Yong, et al. Preparation of Al/TiO₂ nanometer photocatalyst film and the effect of H₂O₂ addition on photo-catalytic performance for benzene removal[J]. Applied Catalysis A General, 2003, 253: 371-380.
- [3] Ishitani O, et al. Photocatalytic Reduction of Carbon Dioxide to Methane and Acetic Acid by an Aqueous Suspension of Metal-Deposited TiO₂[J]. J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 1993, 72: 269-271.
- [4] 赵翠花, 陈建华, 单志强. 不同载体对负载 TiO₂ 薄膜光催化活性影响的实验研究[J]. 工业用水与废水, 2004, 35(3): 15-17.
- [5] Bacsa R R, Kiwi J. Effect of rutile phase on the photocatalytic properties of nanocrystalline titania during the degradation of *p*-coumaric acid[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 1998, 16: 19-29.
- [6] 刘崎, 陈晓青. 掺镧纳米 TiO₂ 的光催化性能研究[J]. 工业催化, 2004, 12(6): 33-36.

[作者简介] 杨玉旺(1971—), 1995 年毕业于天津大学, 工程师。电话 022-26689231 E-mail: yrici@163.com。

[收稿日期] 2005-02-20 (修改稿)

水处理动态

感应气浮在水处理中的应用——Hideki Tsuge, Pan Li, Ohnari Hirofumi. The 10th APCCHE Congress, Kitakyushu, Japan, 2004. A-202

开发了一种使用新型微泡发生器的感应气浮技术以替代溶气气浮。在该微泡发生器中,空气能通过喷嘴处旋流的自抽吸、切割作用产生大量的直径为 5~30 μm 的微气泡。为了优化操作条件,采用间歇式感应气浮反应器进行了试验。结果表明,感应气浮可以从水中去除低浓度的悬浮颗粒;在很宽的絮凝剂投加剂量和絮凝时间的条件下,都具有很高的处理效率;同时,在较低的空气流速下表现出了较好的颗粒去除率,而较低的水流速度可明显的缩短所需要的气浮时间。

(李绍全供稿)