

光催化反应系统降解酸性湖兰7的试验研究

季 民 张 亮 金洛楠

(天津大学环境科学与工程学院, 天津 300072)

摘要 设计一个光催化反应系统,选择 TiO_2 作为光催化剂,以低压紫外灯为光源,对酸性湖兰7模拟废水的光催化降解的影响因素进行研究。研究发现,当染料浓度从 10 mg/L 增加到 25 mg/L 时,相应的染料降解速率常数也从 0.1206 min^{-1} 降为 0.0539 min^{-1} 。催化剂投加量小于 2 g/L 时,染料降解率随着投加量的增加而增加。pH 为 4 左右降解酸性湖兰7的效果较好。投加适量的 H_2O_2 对染料脱色有一定的促进作用,但对 TOC 的去除没有太大作用。适量 NO_3^- 对染料降解有一定的促进作用,而 Cl^- 对染料降解的影响不大。投加 Fenton 试剂对 TOC 和色度的去除率均有很大的提高。

关键词 光催化 染料废水 酸性湖兰7 染料脱色 影响因素

0 前言

光催化氧化是一种新型的水污染处理技术,但目前主要存在两个问题:一是光催化反应的效率不是很高,二是由于染料废水成分复杂,光催化影响因素较多。本试验设计了一套光催化反应系统,以酸性湖兰7为代表研究光催化反应系统的影响因素:初始浓度、催化剂的投加量、pH、 NO_3^- 、 Cl^- 、 Fe^{2+} 及 Fenton 试剂等对色度和 TOC 去除率的影响。

1 试验部分

1.1 试剂及仪器

本试验使用的酸性湖兰7由天津第二染料厂提供;光催化剂是粉末态 TiO_2 (比表面积 BET 为 $50 \text{ m}^2/\text{g}$, 平均原生粒径为 30 nm, Degussa, P25 商品)。

染料溶液均由蒸馏水配置而成,其 pH 为 5.33。溶液的 pH 由 H_2SO_4 或 NaOH 调节。

其他试剂均为分析纯级。

光强采用紫外辐照计测定(Model UV-A, 北京师大光源仪器厂),本试验光强为 $0.75 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 。紫外可见分光光度计(Cary100, Varian, USA)用于测定染料废水的吸光度值。

酸性湖兰7在 $\lambda_{\text{max}} = 640 \text{ nm}$ 溶液标准曲线如图1所示。总有机碳 TOC 由 TOC-V_{CPH} 非分散红外吸收 TOC 分析仪测定(Model TOC-5000A, Shimadzu, Japan)。

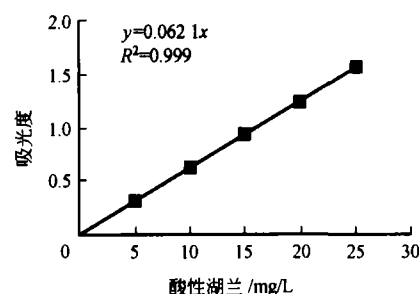


图1 酸性湖兰7标准曲线

1.2 反应系统

反应器系统如图2所示,用机玻璃加工而成,底部放置气体扩散装置。反应区有效体积 1250 mL,中间设有一根石英灯套管,紫外光源(功率 11 W, 波长 253.7 nm)置于石英灯套管中并垂直放置于反应器中心。底部设有微孔曝气头进行搅拌使反应均匀。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,以防止反应体系被加热,反应器内部的温度在 30°C 左右。光催化反应单元外部被铝薄包裹即可防止其他光线的进入,又可提高紫外光的利用率。 TiO_2 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。

1.3 操作方法

在每次运行之前,先将染料和光催化剂混合溶液在光催化单元内循环 5 s,使混合液在光照区内均匀、稳定。然后开启预热好的紫外灯,同时在整个光

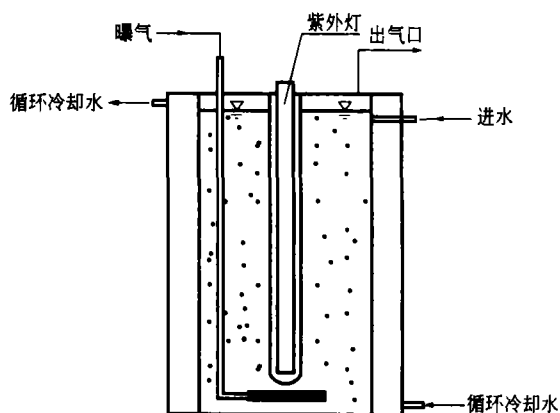


图2 光催化-超滤反应系统示意

催化反应单元内连续曝气并根据试验所需投加预先配制好的 H_2O_2 或 Fenton 试剂,反应一定时间后取样,经微孔膜($\varnothing 0.45 \mu m$)过滤后分析透过液色度和 TOC。在每次试验过程中,自来水在光催化氧化单元外套中循环以稳定整个系统的温度。

2 结果与讨论

2.1 酸性湖兰初始浓度对降解速率的影响

在本试验中,通过改变染料初始浓度来研究整个反应系统对染料废水的降解情况,光催化剂投加量为 $0.5 g/L$,试验结果见图 3,其表示 $\ln(C/C_0)$ 与处理时间 t 的动力学曲线。由图 3 可以看出,当染料浓度由 $10 mg/L$ 增加到 $25 mg/L$,染料的降解速率也从 $0.1206 min^{-1}$ 减小到 $0.0539 min^{-1}$ 。这主要是由于随着染料浓度越大,光透过性越差,因此可以到达催化剂表面的光子数就越少,根据光催化降解染料表达式^[1]可知 $[\cdot OH]$ 的产率下降,最终导致了染料降解速率的下降。

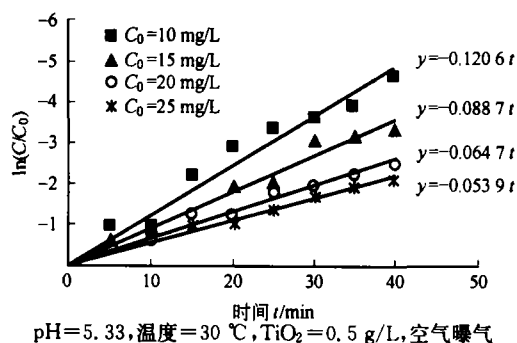


图3 染料初始浓度对降解速率的影响

目前一般认为染料的脱色有两种途径:一是通过催化剂表面的电子直接转移到染料分子上而完成的。另一种是通过与电子空穴反应而直接氧化。即

随着染料浓度的增加,较低的催化剂活性必然导致较少的电子和空穴可用于降解染料。因此,随着染料浓度的增加,降解速率相应减小。

2.2 催化剂投加量的影响

在其他条件不变的情况下改变催化剂投加量,来考察催化剂对试验的影响。由图 4 可以看出,色度和 TOC 的降解率随着催化剂投加量的增大而提高,当催化剂投加量达到 $2 g/L$ 时,色度和 TOC 的去除率基本达到饱和。

根据 TiO_2 表面活性位置的可利用性和光透过溶液时的散射来解释这种现象是很合理的。一方面,随着悬浮催化剂负荷的增加,可利用的活性空位也增加,从而增加催化剂投加量可提高染料降解率。另一方面,活性分子在与基态分子碰撞时被惰化从而导致高催化剂负荷时降解的百分数反而下降^[2]。因此,合适的催化剂投入量是影响光催化反应的一个重要因素。试验条件(波长、降解物等)不同,催化剂的最佳投加量也不同^[3]。

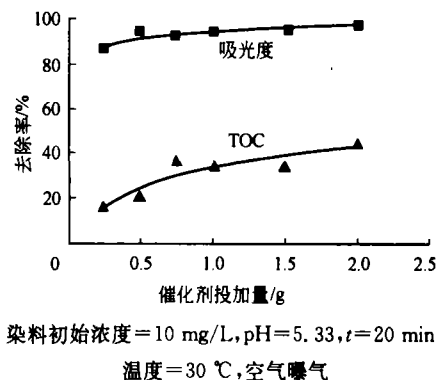


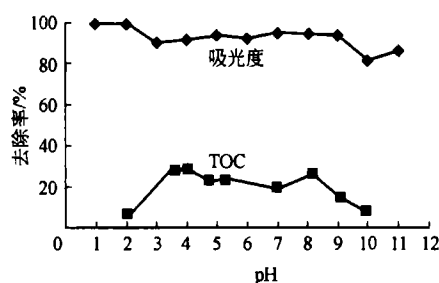
图4 催化剂投加量对处理效果的影响

2.3 pH 的影响

体系的酸度是影响光催化还原的重要因素,溶液 pH 对有机物的去除率有着明显的影响,这主要是由于 pH 的变动直接影响着半导体带边电位的移动^[4]。pH 对染料降解的作用很复杂,有报道 pH 较高时有利于染料的降解^[3,5],然而也有一些文献报道某些染料的降解率随着 pH 的减少而增加^[6,7]。

本试验在其他条件不变的情况下,采用 H_2SO_4 和 $NaOH$ 调节溶液的 pH,考察酸度对反应的影响。由图 5 可知,当 pH 为 4 左右时降解酸性湖兰 7 的效果较好,而在 $pH < 2.4$ 和 $pH > 11$ 时有很强的抑制作用。同时发现 pH 对色度的去除和 TOC 的降

解并不同步。当 pH 较低时,几乎可以去除全部色度,但几乎没有 TOC 的去除。pH 的影响依赖于染料类型和 TiO₂ 表面特性,因此在实际应用前应对 pH 对光催化有效性进行精确的确定。

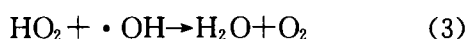
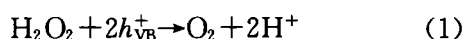


染料初始浓度=10 mg/L, pH=5.33, $t=20$ min,
温度=30 °C, 空气曝气

图5 pH 对处理效果的影响

2.4 H₂O₂ 的影响

溶液中 H₂O₂ 的存在对光催化的影响存在争议,其作用依赖于基质种类和不同的试验参数。一方面, H₂O₂ 通过反应生成的中间自由基[·OH]可以抑制半导体表面的电子空穴的再结合;另一方面,在高浓度时, H₂O₂ 也可能造成价带空穴和[·OH]的减少^[8]:

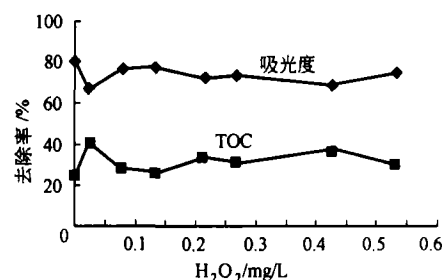


由于 $h\nu_{\text{VB}}$ 和 [·OH] 对染料来说都是强氧化剂,因此当 H₂O₂ 浓度太高时会抑制光催化氧化。此外, H₂O₂ 会吸附在 TiO₂ 颗粒上改变催化剂表面而降低催化剂的活性。

投加 H₂O₂ 对酸性湖兰 7 降解的影响由图 6 可知,投加一定浓度 H₂O₂ 可稍稍增加 TOC 的降解率,但色度的去除率反而有所下降。同时,由图还可看到色度的去除和 TOC 的降解呈抵制趋势。

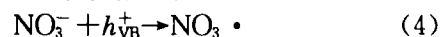
2.5 离子强度的影响

实际染料废水的成份很复杂,常有不同离子的存在,如 NO₃⁻ 和 Cl⁻ 等。当这些离子强度较大的,会对染料废水的降解产生影响。本文以 NO₃⁻ 和 Cl⁻ 为代表研究离子强度对酸性湖兰 7 光催化的影响。一般认为 NO₃⁻ 存在对染料降解有抑制作用。其原因是 NO₃⁻ 与催化剂表面的电子空穴和自由基[·OH]发生如下反应^[1]:

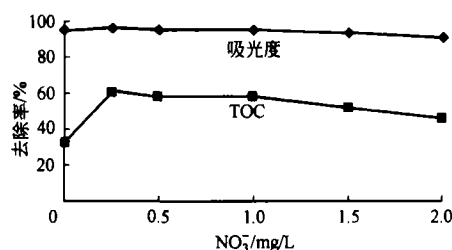


染料初始浓度=20 mg/L, pH=5.33, $t=30$ min,
温度=30 °C, 空气曝气

图6 H₂O₂ 对处理效果的影响



然而在本试验中却得出相反的结果,由图 7 可知,体系中存在一定浓度的 NO₃⁻ 可提高 TOC 的降解率。当 NO₃⁻ 浓度为 0.25 mg/L 时, TOC 的降解率是没有 NO₃⁻ 时的 2 倍,但随着 NO₃⁻ 的进一步增加, TOC 的降解率呈缓慢下降。但 NO₃⁻ 对色度的影响不明显。



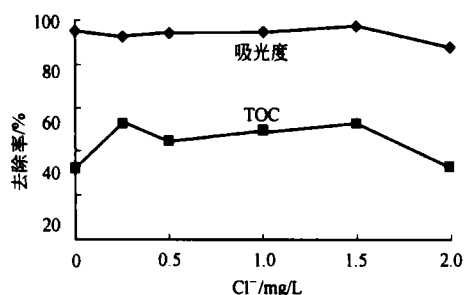
染料初始浓度=15 mg/L, pH=5.33, $t=30$ min,
温度=30 °C, 空气曝气

图7 NO₃⁻ 对处理效果的影响

据报道,染料废水中的 Cl⁻ 可以和有机物竞争 TiO₂ 表面活性位置或阻碍光的穿透而抵制光催化对染料的降解^[9],因此有必要研究 Cl⁻ 对光催化的影响。由图 8 可知,水体中存在的 Cl⁻ < 1.5 mg/L 时对色度的去除几乎不存在影响,同时还可稍稍提高酸性湖兰 7 光催化的 TOC 的降解率,但随着 Cl⁻ 浓度的进一步增加,会对 TOC 的降解和色度的提高均起到抵制作用。因此在实际工程中应当注意水中 Cl⁻ 浓度很高时,应该考虑采取预处理以降低 Cl⁻ 浓度。

2.6 Fenton 试剂的影响

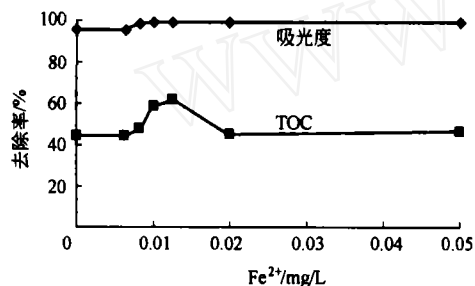
投加 Fenton 试剂可以促进光催化时染料的降解,因为 Fe²⁺ 和 H₂O₂ 之间的链式反应催化生成大量的[·OH]^[10]。针对目前光催化低效率的状态,



染料初始浓度=15 mg/L, pH=5.33, $t=30$ min,
温度=30 ℃, 空气曝气

图8 Cl^- 对处理效果的影响

本试验在保持其他条件不变的情况下投加 Fenton 试剂,以研究对光催化的影响。由图 9 可知,Fenton 试剂的存在几乎可以使染料全部脱色,同时也能提高 TOC 的降解。当 Fe^{2+} 与 H_2O_2 的投加量浓度比为 1 : 10 时,TOC 的降解率最高达到 62%。



染料初始浓度=15 mg/L, pH=5.33, $t=30$ min,
温度=30 ℃, 空气曝气

图9 Fenton 试剂对处理效果的影响

3 结论

光催化对染料脱色效果较好,在一定操作条件下可达 95% 以上。随着酸性湖兰 7 的初始浓度从 10 mg/L 增加到 25 mg/L 时,相应的染料降解速率常数也从 0.1206 min^{-1} 降为 0.0539 min^{-1} 。

催化剂的投加量对 TOC 的去除率影响较大,降解率随着投加量的增加而增加,在催化剂投加量增加到 2 g/L 时达到饱和。在 pH 为 4 左右降解酸性湖兰 7 的效果较好。投加适量的 H_2O_2 对染料脱色有一定的促进作用,但对 TOC 的去除没有太大作用。适量 NO_3^- 对染料降解有一定的促进作用,而 Cl^- 对染料降解的影响不大。Fenton 试剂的投加可

以很好地促进光催化效率,当 Fe^{2+} 与 H_2O_2 的投加量浓度比为 1 : 10 时,TOC 的降解率最高达 62%。

参考文献

- 1 Ioannis K, Triantafyllos A. TiO_2 -assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution; Kinetic and mechanistic investigations; A review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, 49(1): 1~14
- 2 Neppolian B, Choi H C, Sakthivel S, et al. Solar light induced and TiO_2 assisted degradation of textile dye reactive blue 4. *Chemosphere*, 2002, 46(8): 1173~1181
- 3 邓南圣, 吴峰. 环境光化学. 北京: 化学工业出版社, 2003
- 4 雷乐成. 水处理高级氧化技术. 北京: 化学工业出版社, 2001
- 5 Guillard C, Lachheb H, Houas A, et al. Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO_2 comparison of the efficiency of powder and supported TiO_2 . *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2003, 158: 27~36
- 6 Sakthivel S, Neppolian B, Shankar M V, et al. Solar photocatalytic degradation of azo dye; comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO_2 . *Solar Energy Materials and Solar Cell*, 2003, 77: 65~82
- 7 Naskar S, Pillay S A, Chanda M. Photocatalytic degradation of organic dyes in aqueous solution with TiO_2 nanoparticles immobilized on foamed polyethylene sheet. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 1998, 113: 257~267
- 8 Daneshvar N, Salari D, Khataee A R. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water; investigation of the effect of operational parameters. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2003, 157(1): 111~116
- 9 Arslan I, Balcioglu I A, Bahnemann D W. Heterogeneous photocatalytic treatment of simulated dyehouse effluents using novel TiO_2 -photocatalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2000, 26(3): 193~206
- 10 刘冬莲, 黄艳斌. $\cdot\text{OH}$ 的形成机理及在水处理中的应用. *环境科学与技术*, 2003, 26(2): 44~46

☆E-mail: zllqula@gmail.com

收稿日期: 2006-10-18

收回日期: 2007-02-06