

微波无极紫外点阵光催化氧化降解 酸性蓝 BGA 的研究

成 功¹, 夏东升¹, 曾庆福¹, 毛满意², 沈 超¹, 刘 强³

(1. 武汉科技学院环境科学研究所, 湖北武汉 430073; 2. 武汉科技学院化工学院, 湖北武汉 430073;
3. 山东省轻工业设计院山东贝利工程咨询有限公司, 山东济南 250014)

[摘要] 以不规则石英片作为 TiO₂ 光催化剂的载体, 与微波无极紫外灯形成点阵光催化氧化降解酸性蓝 BGA。通过比较不同反应体系的处理效果, 验证了微波无极紫外点阵光催化氧化法的优越性。实验结果表明, 当反应时间为 60 min、H₂O₂ 投加量 2 mL/L、酸性蓝 BGA 初始质量浓度 300 mg/L、曝气量 0.15 L/min 时, 其对酸性蓝 BGA 废水的 TOC 去除率和脱色率分别达到 42.74% 和 90.17%。在降解的过程中它受 pH 影响较大, 采用分段控制 pH 的方法, 能够进一步提高脱色效果。

[关键词] 石英片; 微波无极点阵光; 光催化氧化

[中图分类号] X703.1 [文献标识码] A [文章编号] 1005-829X(2009)04-0031-04

Study on the degradation of acidic blue BGA by photocatalytic oxidation based on microwave electrodeless UV lattice

Cheng Gong¹, Xia Dongsheng¹, Zeng Qingfu¹, Mao Manyi², Shen Chao¹, Liu Qiang³

(1. *Research Institute of Environmental Science, Wuhan University of Science and Engineering, Wuhan 430073, China*; 2. *College of Chemical Engineering, Wuhan University of Science and Engineering, Wuhan 430073, China*; 3. *Shandong Poyry Engineering Consult Co., Ltd., Shandong Light Industry Design Institute, Ji'nan 250014, China*)

Abstract: Irregular quartz flat has been used as TiO₂ photocatalyst carrier, and formed lattice photocatalytic oxidation degradation acidic blue BGA with microwave electrodeless UV lamp. Through comparative experiments, the superiority of photocatalytic oxidation based on microwave electrodeless UV lattice is validated. The results show that when the reaction time is 60 min, H₂O₂ dosage 2 mL/L, initial concentration of dyestuff 300 mg/L, aerobic volume 0.15 L/min, the TOC removal rate and decoloration rate of acidic blue BGA are 42.74% and 90.17% respectively. The key factor having influence on the degradation of the photocatalytic oxidation is pH. Subsection control is used for controlling the pH, and further improvement of decoloration is obtained.

Key words: quartz flat; microwave electrodeless UV lattice lamp; photocatalytic oxidation

20 世纪 90 年代开始, 微波无极紫外灯应用于光化学领域中的研究逐渐增多^[1]。与一般电极发射电子维持放电的普通紫外灯相比, 它具有启动快、发光稳定、光强度高、短波长紫外光比例大、处理速度快、矿化程度高等优点^[2-4]。因此越来越多的学者将其应用于染料废水的光催化降解的研究中, Xi-wang Zhang 等^[5]利用微波无极灯作光源, 以微波辅助光催化 (TiO₂/MWL) 降解高浓度活性艳红 X-3B,

结果表明, 质量浓度为 400 mg/L 的活性艳红 X-3B 光催化降解 180 min 后, 脱色率达 100%, TOC 去除率达 65%。

在光催化反应所用的半导体催化剂中, 纳米二氧化钛凭借其独特的优越性成为研究热点之一。使用悬浮态二氧化钛的缺点是二氧化钛粒子难以分离回收, 并且光催化过程中量子化效率降低, 因而难以在实际中应用^[6]。因此对负载型 TiO₂ 的研究越来越

[基金项目] 武汉市科技产业化专项(200860223025); 武汉市引导计划项目(20066009138-07)

引起人们的关注,常用的载体有活性炭、沸石、硅藻土、陶瓷等,然而这些载体虽然具有较大的比表面积,但是本身却不透光,严重影响了 TiO₂ 光催化剂的利用率,所以开发新型的载体成为光催化法研究的一个重点。同时,由于紫外线在水中透射距离只有 10 cm,紫外光源有效作用距离较短,造成处理效率相对较低,因而加大光源作用距离,充分利用光效,成为光催化氧化水处理方法研究的又一重点。针对光催化氧化法中存在的两方面问题,本实验采用不规则石英片负载 TiO₂ 薄膜,并与微波无极紫外灯形成特殊的光催化反应体系。一方面,无极紫外灯能够伸入水面以下,与反应溶液直接接触;另一方面,相对于其他载体,石英片具有良好的透射紫外光的性质。通过微波无极紫外光源与石英片的相互接触,传导并散射紫外光,将微波无极紫外光源分散成若干个“小光源”,形成“点阵光”,这样不但可以增大 TiO₂ 薄膜直接接受紫外光照射的面积,同时还能相对延长紫外光在溶液中的传播距离,使光线分布更为均匀,有效光距延长,从而提高紫外光的利用率。

实验采用配制的酸性蓝 BGA 模拟染料废水为研究对象,通过与其他处理方法的比较,探讨了微波无极紫外点阵光催化法处理酸性蓝 BGA 废水过程中的影响因素,建立了微波无极紫外点阵光催化氧化染料废水处理技术,其结果令人满意。

1 实验部分

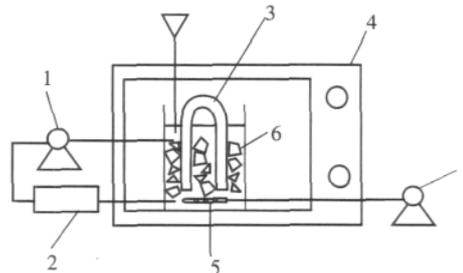
1.1 催化剂的制备

取不规则废旧石英片(厚度 0.5 mm,直径约为 2~3 mm),在稀盐酸中浸泡 2 h,再用蒸馏水反复冲洗以除去表面杂质,在烘箱中于 80 °C 烘干后备用。在冰水浴条件下,取 5 mL 四氯化钛缓慢滴加到 50 mL 的无水乙醇中,同时强烈搅拌 2 h,制成淡黄色半透明溶胶,并密封陈化 2 d。采用浸渍提拉法将 TiO₂ 负载于石英片上,在烘箱中烘干后置于马弗炉内,400 °C 条件下煅烧 2 h,即制得石英片负载 TiO₂ 催化剂。

1.2 实验装置与方法

微波无极紫外光反应装置由家用微波炉改装而成,如图 1 所示。

微波炉输出功率为 700 W,频率 2.45 GHz,循环泵的循环量为 0.7 L/min,反应液温度为 30 °C。将无极灯放置于反应容器中间,周围堆放负载石英片。加入 1 000 mL 酸性蓝 BGA 初始质量浓度为 150 mg/L 的溶液及一定体积 H₂O₂ 作为氧化剂,反应一



1—循环泵;2—冷凝水;3—微波无极紫外灯;4—家用微波炉;5—曝气装置;6—负载石英片。

图 1 实验装置

定时间后取样,测其吸光度及 TOC。

1.3 仪器及试剂

仪器:UV-1201 紫外-可见分光光度计(北京瑞利分析仪器公司);Multi N/C TOC 测定仪(德国耶拿分析仪器股份有限公司);BP 221S 型电子天平(德国 Sartorius 公司);HR-6701AV 型微波炉(青岛海尔微波制品有限公司);SX₂-2.5-10 型马弗炉(武汉松涛分析仪器有限公司);101C-1 型干燥箱(上海市实验仪器总厂);PP-15 型 pH 计(德国 Sartorius 公司)。

试剂:四氯化钛、H₂O₂(质量分数 30%)、无水乙醇均为化学纯,所用酸性蓝 BGA 为市售商品染料。酸性蓝 BGA 外观为深蓝色粉末,是一种混合型的强酸性染料,由酸性蓝 2R 与酸性绿 BS 按一定比例混合而成⁽⁷⁾,最大吸收波长为 636 nm。

2 结果与讨论

2.1 不同处理方法的比较

选择 H₂O₂ 投加量为 1 mL/L,在其他条件相同的情况下,实验分别考察了 UV 辐射、H₂O₂ 氧化、光催化及光催化/H₂O₂ 对酸性蓝 BGA 的去除效果。结果如图 2 所示。

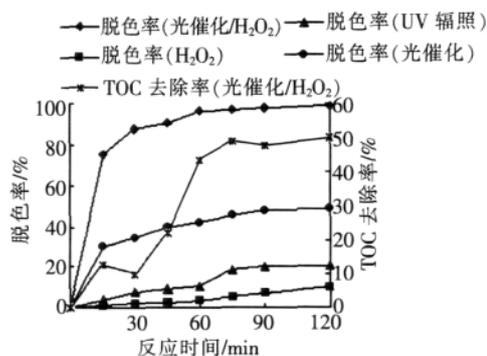


图 2 不同处理方式对酸性蓝 BGA 的降解效果

由图 2 可以看出,分别在 UV 辐射及 H₂O₂ 氧化作用下,酸性蓝 BGA 的去除率不高。在光催化的条件下,溶液脱色有了一定的升高,说明按照 1.1 方

法制备的二氧化钛具有光催化活性,并且使用石英片负载二氧化钛薄膜是可行的。而当光催化与 H_2O_2 共同作用时,溶液脱色率显著提高,而且高于两者单独作用之和,说明两种方法共同处理酸性蓝 BGA 时存在着明显的协同效果。这是因为不仅光催化反应能够产生强氧化性的 $HO\cdot$, 并且在紫外光的辐射下, H_2O_2 中 $O-O$ 链断裂也能产生大量的 $HO\cdot$ 。此外 H_2O_2 本身具有强氧化性,是一种很好的电子受体,在反应过程中作为电子捕获剂,减少了电子与空穴的复合,促进了光催化降解^[8-9]。随着反应的进行,染料废水的脱色率逐渐升高,当反应时间到达 60 min 后基本稳定。而废水中 TOC 去除率的变化趋势为先减小后增加最终达到稳定,原因可能是由于在降解的过程中产生了单苯环的中间产物,造成 TOC 的升高,最后单苯环中间产物部分被矿化为 H_2O 和 CO_2 。60 min 后 TOC 去除率的增幅也趋于平缓,因此确定反应时间为 60 min。

2.2 H_2O_2 投加量对酸性蓝 BGA 降解的影响

当光催化氧化反应时间为 60 min 时,改变 H_2O_2 的投加量分别为 0.25、0.5、1.0、2.0、3.0、4.0 mL/L,考察其对酸性蓝 BGA 降解的影响,结果见图 3。

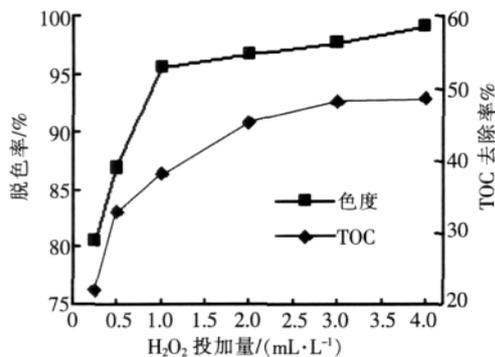


图 3 H_2O_2 投加量对酸性蓝 BGA 降解的影响

由图 3 可以看出,随着 H_2O_2 投加量的增加,溶液的脱色率和 TOC 去除率呈增大的趋势,当投加量达到 2 mL/L 以后,增大的趋势逐渐平缓。这是由于随着 H_2O_2 投加量的增加,生成的 $HO\cdot$ 的量也相应增加,从而提高了对有机物的降解效率,但 H_2O_2 的投加量进一步增加时,过量的 H_2O_2 反而与 $HO\cdot$ 反应生成氧化能力相对较弱的过氧化羟基自由基 $HO_2\cdot$,因此脱色率和 TOC 去除率趋于稳定^[10]。实验中确定 H_2O_2 的投加量为 2 mL/L。

2.3 初始浓度对酸性蓝 BGA 降解的影响

确定反应时间为 60 min、 H_2O_2 的投加量为 2

mL/L,改变染料酸性蓝 BGA 的初始质量浓度分别为 100、150、200、300、400、500 mg/L,考察酸性蓝 BGA 的初始浓度对降解效果的影响如图 4 所示。

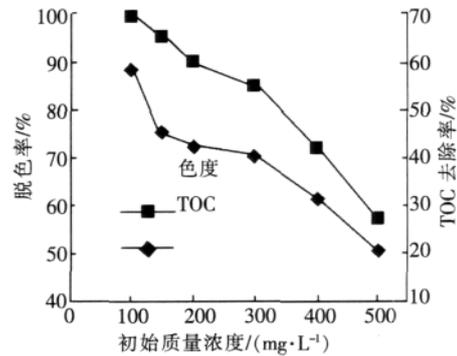


图 4 初始浓度对酸性蓝 BGA 降解的影响

由图 4 可以看出,当酸性蓝 BGA 质量浓度为 100 mg/L 时处理效果最佳,在质量浓度为 150~300 mg/L 时,脱色率和 TOC 去除率变化不大且均达到较高的水平,浓度继续增加则降解效果明显下降,因此选择酸性蓝 BGA 初始质量浓度为 300 mg/L。

2.4 曝气量对酸性蓝 BGA 降解的影响

在酸性蓝 BGA 初始质量浓度为 300 mg/L、 H_2O_2 投加量 2 mL/L、反应时间为 60 min 的条件下,改变曝气量,试验考察了曝气量对酸性蓝 BGA 降解的影响,如图 5 所示。

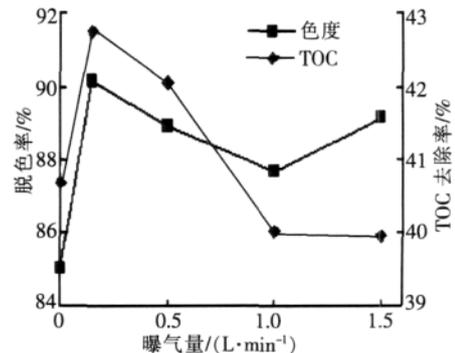


图 5 曝气量对酸性蓝 BGA 降解的影响

由图 5 可以看出,曝气对酸性蓝 BGA 的降解有一定的增强效果,当曝气量为 0.15 L/min 时,酸性蓝 BGA 废水的脱色率和 TOC 去除率比未曝气时分别提高了 5% 和 2%,这是因为曝气的搅拌作用,使废水中 H_2O_2 分布更均匀,提高了氧化剂的利用效率。并且在紫外光的照射下,空气中的 O_2 会生成 O_3 , O_3 是一种强氧化剂,在参与有机物质分解的同时,还可以捕获催化剂表面光生电子,从而阻止光生电子与空穴的简单复合,可促进 $HO\cdot$ 的生成,提高光催化效率^[11]。然而随着曝气量的增加,染料废水的脱色

率、TOC 去除率稍有下降,分析原因为曝气过大时,水中的含氧量已达到平衡,产生过多的气泡反而会造成溶液的透光性下降,使紫外光的辐射效率降低,影响了光催化反应的进行。

2.5 pH 对酸性蓝 BGA 降解的影响

在酸性蓝 BGA 初始质量浓度为 300 mg/L、H₂O₂ 投加量 2 mL/L、曝气量为 0.15 L/min、反应时间为 60 min 的条件下,调节溶液初始 pH,考察 pH 对酸性蓝 BGA 降解的影响,结果如表 1 所示。

表 1 pH 对酸性蓝 BGA 降解的影响

pH	3.11	5.01	7.19	9.00	11.22
脱色率 /%	88.91	90.08	90.17	79.64	75.07
反应后溶液颜色	淡绿色	淡绿色	蓝绿色	淡蓝色	蓝色

由表 1 可以看出,当溶液初始 pH 为酸性及中性时,酸性蓝 BGA 的脱色率保持在较高的范围内,随着 pH 进一步升高,染料的脱色率逐渐下降。同时,溶液 pH 从 3.11 升高到 11.22,反应完成后废水颜色由绿色逐渐向蓝色转变,说明当溶液偏酸性时,酸性蓝 BGA 染料中的酸性蓝 2R 较为容易降解去除,溶液最终为淡绿色;反之则酸性绿 BS 较易降解,溶液呈蓝色。根据光催化氧化的反应机理,HO·可以有不同的来源,在碱性条件下,HO·易通过 OH⁻直接迁移至 TiO₂ 表面进而俘获光生空穴而产生,在酸性条件下,HO·易通过 H⁺与 O 形成 H₂O₂ 的基础上进一步反应生成。酸性蓝 BGA 中两种染料分子在 HO·氧化降解的过程中对 pH 具有选择性。

针对酸性蓝 BGA 在不同 pH 条件下降解过程不同的情况,实验采用分段控制 pH 的方法,先在酸性或中性条件下降解酸性蓝 2R,再调节 pH 至碱性降解酸性绿 BS,以达到进一步提高对溶液的脱色效果的目的。考虑到便于实际操作,取染料废水初始 pH 为 7.19,调节后到 9.00。取 5 组染料废水,分别在反应时间为 10、20、30、40、50 min 时,进行 pH 的调节,其处理效果如表 2 所示。

表 2 pH 调节时间对酸性蓝 BGA 降解的影响

调节时间/min	10	20	30	40	50
脱色率/%	82.22	97.41	92.43	94.43	92.87
反应后溶液颜色	蓝色	几乎无色	蓝绿色	淡绿色	淡绿色

由表 2 可以看出,分段控制 pH 能够进一步提高染料的脱色效果,当 pH 调节时间为 20 min 时,反应完成后废水几乎呈无色透明。因此在不增加其他试剂的投加量,不延长反应时间的情况下,通过控制 pH 的方式,能够使其对酸性蓝 BGA 溶液的脱色效果进一步提高。

3 结论

(1)将负载 TiO₂ 薄膜的不规则石英片与微波无

机紫外灯形成“点阵光”催化体系与 H₂O₂ 协同氧化染料酸性蓝 BGA,通过与 UV 辐照、H₂O₂ 氧化及光催化法比较,该法具有良好的协同效果。

(2)当酸性蓝 BGA 初始质量浓度为 300 mg/L, H₂O₂ 投加量 2 mL/L,曝气量 0.15 L/min,反应时间 60 min 时,酸性蓝 BGA 染料废水的脱色率和 TOC 去除率分别达到 90.17%和 42.74%。

(3)染料废水初始 pH 对酸性蓝 BGA 脱色率有较大的影响,酸性条件下反应后废水颜色为淡绿色,碱性条件下反应后废水颜色为蓝色,说明酸性蓝 BGA 中两种染料分子在被 HO·氧化降解的过程中对 pH 具有选择性,采用分段控制 pH 的方法,能够进一步提高脱色效果。

[参考文献]

[1] 夏兰艳,顾丁红,董文博,等. 无极紫外灯及其在环境污染治理中的应用[J]. 四川环境,2007,26(4):107-112.

[2] 夏东升,施银桃,曾庆福,等. 新型微波无极紫外光源用于光化学反应的综合评述[J]. 自然杂志,2005,27(3):147-150.

[3] Kataoka S, Tompkins D T, Zeltner W A, et al. Photocatalytic oxidation in the presence of microwave irradiation: observation with ethylene and water [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry, 2002,148(1):323-330.

[4] Horikoshi S, Hidaka H, Serpone N, et al. Environmental remediation by an integrated microwave/UV illumination method . characteristics of a novel UV-VIS-microwave integrated irradiation device in photodegradation process[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry, 2002,153(1-3):185-189.

[5] Zhang Xiwang, Li Guoting, Wang Yizhong. Microwave assisted photocatalytic degradation of high concentration azo dye Reactive Brilliant Red X-3B with microwave electrodeless lamp as light source[J]. Dyes and Pigments, 2007,74(3):536-544.

[6] 刘瑛,苏会东. 硫酸处理对微弧氧化 TiO₂ 膜光催化性能的影响[J]. 电镀与精饰,2007,29(4):5-7.

[7] 最新染料使用大全编写组.最新染料使用大全[M]. 北京:中国纺织出版社,1996:727-728.

[8] 胡勤海,王志荣,陈艳,等. UV/Fenton 氧化降解水溶液中甲基叔丁基醚的试验研究[J]. 环境污染与防治,2005,27(8):564-567.

[9] 王有乐,常德政,袁金华.双氧水助光催化降解直接大红染料废水的研究[J]. 兰州理工大学学报,2007,33(2):70-72.

[10] 胡勤海,王志荣,陈艳,等. UV/H₂O₂ 氧化降解甲基叔丁基醚(MTBE)的试验研究[J]. 浙江大学学报:理学版,2006,33(4):439-443.

[11] 李晓斌,呼世斌,袁松虎,等. TiO₂/浮石光催化降解活性艳红 X-3B 的中试研究[J]. 工业水处理,2006,26(9):65-68.

[作者简介] 成功(1984—),硕士研究生,研究方向为水污染控制技术。电话:13277935849,E-mail:chenggong021@163.com。通讯联系人:夏东升,电话:13237130238,E-mail:xds01@163.com。

[收稿日期] 2008-11-27(修改稿)