

TiO₂ 光催化超滤反应器降解酸性胡兰的试验研究

金洛楠, 季民, 傅剑锋

(天津大学环境科学与工程学院 天津 300072)

摘要]设计研制了一种光催化超滤反应器,并选用一种纳米级颗粒状 TiO₂ 做光催化剂,对染料酸性胡兰 (Acid Blue 7) 氧化降解进行了研究。试验结果表明,光催化超滤反应器对染料废水有很好的降解效果,且粉末态催化剂能够实现良好分离。通过对影响反应系统的操作参数研究发现,当错流速度从 0.45 m/s 增加到 1.06 m/s 时,降解速率常数也从 0.070 8 min⁻¹ 提高到 0.151 5 min⁻¹;反应系统的最佳 TiO₂ 投加质量浓度为 0.5 g/L;当染料质量浓度从 5 mg/L 增加到 25 mg/L 相应的反应速率常数也从 0.162 5 min⁻¹ 降为 0.053 0 min⁻¹;反应系统中用纯氧曝气可以得到最佳的染料去除效果;当染料废水在 pH 为 2 时,其去除效果非常明显。

关键词]颗粒状纳米 TiO₂;光催化;超滤;酸性胡兰

中图分类号]X791 **文献标识码**]A **文章编号**]1005-829X(2005)10-0032-04

Application of TiO₂-photocatalysis-ultrafiltration reactor to the degradation of acid blue 7

Jin Luonan, Ji Min, Fu Jianfeng

(School of Environmental Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract :A set of photocatalytic-ultrafiltration separation reactor for the degradation of acid blue 7 by using nano-particle TiO₂ as photocatalyst has been designed. The experimental results show that the well degradation effects of dye wastewaters are achieved by this reactor and TiO₂ particle can be separated from water successfully. The results obtained from influencing parameters of photocatalytic membrane reactor's kinetic studies indicates that the rate increases from 0.070 8 min⁻¹ to 0.151 5 min⁻¹ with increasing cross-flow velocity ranging from 0.45 m/s to 1.06 m/s. The optimum TiO₂ dosage is 0.5 g/L. The increase in the initial dye concentration from 5 mg/L to 25 mg/L can decrease the degradation rate constant from 0.162 5 min⁻¹ to 0.053 0 min⁻¹. Being aerated with industrial grade oxygen in the experiment can get the best removal results. The pH values have substantial effect on the degradation of acid blue 7, particularly at pH 2.

Key words : nano-particle TiO₂; photocatalysis; ultrafiltration; acid blue 7

由印染工业排出的大量染料废水已经引起了严重的水环境污染问题。近年来,高级氧化技术已被试验证明可应用在难降解的染料废水处理中,其中 TiO₂ 光催化氧化技术是最具潜力的氧化技术,它可使难生物降解的染料降解成 CO₂ 和 H₂O。这主要是由于光催化反应过程产生的羟基自由基 HO· 和过氧自由基·O₂⁻ [1,2] 具有很强的氧化性,这些自由基在半导体光催化中被认为是最重要的氧化物种。目前影响光催化应用前景的主要问题之一是催化剂从水体中的分离和回收问题,催化剂的固定化严重阻碍了质量传递的进行,使得光催化反应效率下降 [3,4]。据文献 [5] 报道,悬浮体系的 TiO₂ 光催化比固定化

的 TiO₂ 光催化具有更高的反应效率。

近年来,一些研究者通过与膜技术耦合来解决催化剂与水体的分离, Mdinari R. [6] 将 P25 负载到不同材料的膜表面进行废水处理,表明膜表面长时间被紫外灯照射会造成膜材料的损坏。J. C. Lee 等 [7] 也将半连续式悬浮型光催化反应器与中空纤维超滤组合降解腐殖酸,但是使用的都是粉末态 P25 光催化剂,长时间运行时会引起膜通量下降很快,催化剂容易沉积在膜孔道内,最终导致膜的严重污染。针对以上问题,我们在光催化超滤反应系统中引入一种颗粒状纳米级光催化剂,并利用该反应器应用于染料废水的处理,这种催化剂能够靠重力自由沉淀而

不会产生颗粒的聚集,所以它能够很容易被超滤膜分离和回收,而且不易在膜表面沉积很长时间可维持膜的通量基本不变。

1 试验部分

1.1 试验材料及分析方法

试验所用的光催化剂是颗粒状纳米 TiO₂ (比表面积为 275 m²/g,平均原生粒径为 121 μm,由澳大利亚昆士兰大学纳米材料研究中心提供),这种颗粒状催化剂在曝气或搅动时既可以成悬浮状态,又可在短时间内靠重力自由沉降而且比其他同类产品具有更高的活性。酸性胡兰 (Acid Blue 7,天津第二染料厂,分析纯级)染料废水由蒸馏水配制而成,其 pH 为 5.33。溶液的 pH 由 H₂SO₄ 或 NaOH 调节。试验所用的中空纤维超滤膜由聚丙烯 (PP) 制成 (天津海水淡化研究所提供),膜的主要参数:平均孔尺寸为 0.2 μm,截留分子质量为 50 000 u,有效膜面积为 0.97 m²。

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。Acid Blue 7 在 λ_{max} = 640 nm 的溶液标准曲线见图 1。溶解氧由便携式溶解氧仪测定 (Model MC-82, Australia)。pH 由数字式 pH 计测定 (Model pHs-3C)。

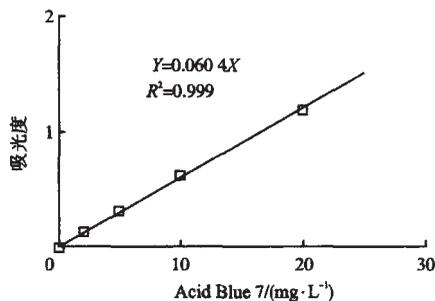


图 1 酸性胡兰标准曲线

1.2 反应器

反应器见图 2 所示。整个反应器主要由光催化氧化单元和超滤膜分离单元组成。光催化反应单元由双层套桶的有机玻璃加工而成,反应器底部放置气体扩散装置。反应区的中间设有一根石英灯套,反应区有效体积为 1 250 mL,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,以防止反应体系被加热,保证反应器内部的温度约 30℃。光催化反应单元外部被铝箔包裹即可防止其他光线的进入,又可提高紫外光的利用率。颗粒状纳米 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/氧气通入混合液底部。超滤膜分离单元用于颗粒状催化剂的分离和回收。光催化反应单元混合液出水被分为两部分:一部分回流到光催化反应单元中部,可起到减轻石英套管表面污染作用,保证紫外灯的透过率;另一部分混合液被泵压至超滤膜分离单元,浓缩液则再回流到光催化反应单元,出水从透过液出口流出。

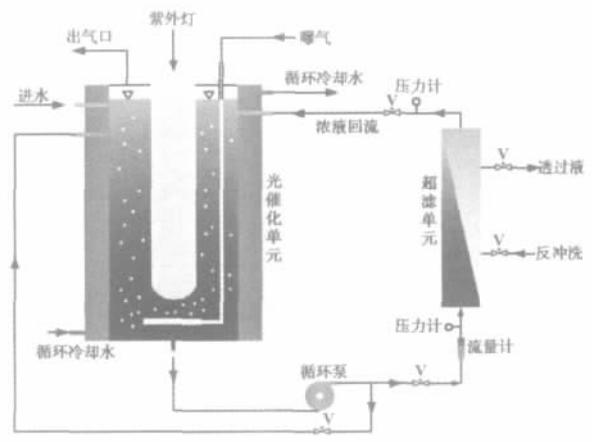


图 2 光催化超滤反应器示意

1.3 试验方法

在每次运行之前,先将染料和光催化剂混合溶液在光催化氧化单元内循环 1 min,使混合溶液在光照反应区内均匀、稳定,然后开启预热好的紫外灯和超滤单元组件的各个阀门并使透过液流量稳定,同时整个光催化反应单元内连续曝气或充氧,在一定的时间间隔内取样分析透过液吸光度。在实验过程中,通过调解循环泵频率可以改变错流速度。

2 结果与讨论

2.1 错流速度

试验中通过改变错流速度从 0.45 L/min 到 1.06 L/min 来研究整个反应系统对染料废水的降解情况,光催化剂的投加质量浓度为 0.5 g/L,初始染料质量浓度 C₀ = 10 mg/L,试验结果见图 3 所示。反应速率遵循一级反应动力学方程^[1],见公式 (1) 和 (2)。

$$r_0 = -dC/dt = kKC = kC \quad (1)$$

$$\ln(C_0/C) = kt \quad (2)$$

式中 r₀ ——反应速率;

k ——一级反应动力学常数;

k ——伪一级反应速率常数;

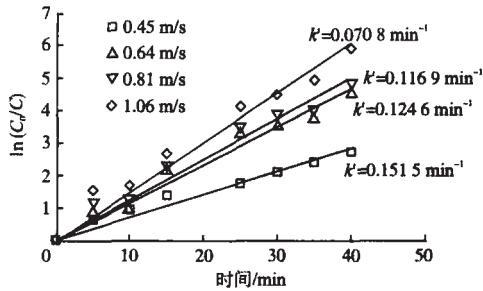
t ——时间;

K ——吸附常数;

C ——染料浓度;

C_0 ——染料初始浓度。

由图 3 可以看出,随着错流速度的增加,染料的降解速率常数也从 0.0708 min^{-1} 增加到 0.1515 min^{-1} 。这主要是由于错流速度的增加提高了膜表面的剪切力从而限制了 TiO_2 在膜表面的沉积,使得颗粒状光催化剂能有效、快速的回流到光氧化单元被紫外光激活,保证光催化氧化反应单元的 TiO_2 浓度基本保持不变,从而使得染料废水被光催化反应有效连续降解。

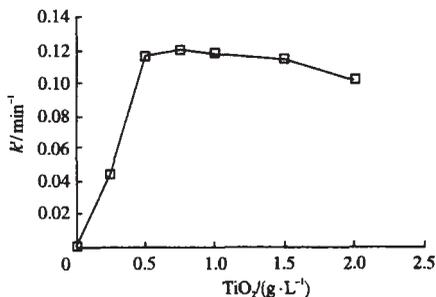


操作条件 $C_0=10 \text{ mg/L}$ $\text{pH}=5.33$ 空气曝气; $(\text{TiO}_2)=0.5 \text{ g/L}$ 30

图 3 错流速度对 Acid Blue 7 的降解效果影响

2.2 TiO_2 浓度

光催化剂在光催化氧化反应中起着关键作用,试验中主要考察了催化剂质量浓度从 0.25 g/L 增加到 2 g/L 时对整个反应系统的影响,试验结果见图 4 所示。图 4 中清楚的表明反应速率常数随着 TiO_2 浓度的增加而增加,当其达到 0.5 g/L 时,反应速度常数达到最大,之后随着催化剂浓度的增加,反而减少。这说明催化剂投加量并非越大越好,存在一个最佳的催化剂投加量。这似乎可以这样解释:高催化剂浓度下催化剂颗粒对光子的散射作用也随之增加,意味着有较多的光子被颗粒状催化剂散射出反应器,从而减小了光子的入射量,导致反应速率的减小,可见选择合适的催化剂投加量是很重要的。



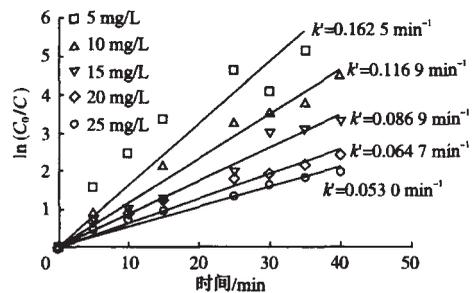
操作条件 $C_0=10 \text{ mg/L}$ $\text{pH}=5.33$ 空气曝气,错流速度= 0.64 m/s 30

图 4 TiO_2 投加量对降解速率的影响

2.3 初始浓度

污染物浓度在污水处理中是非常重要的参数,

试验研究了不同初始染料浓度对光催化超滤反应器降解效率的影响。结果见图 5 所示。由图 5 可以看出,初始浓度增加会降低染料的降解速率常数,同样的结论也被其他类型的染料光催化降解所证实^[9]。在本实验中,当初始染料质量浓度从 5 mg/L 增加到 25 mg/L 时,降解速率常数则从 0.1625 min^{-1} 降为 0.0530 min^{-1} 。C. S. Turchi 等^[10]报道了在光催化反应中,底物的降解是通过吸附在催化剂表面或自由分子到达催化剂表面来实现的。试验所得到的线性关系符合 L-H 动力学方程,所以颗粒状纳米 TiO_2 光催化的主要机理也是染料分子先吸附在催化剂表面然后被氧化降解。



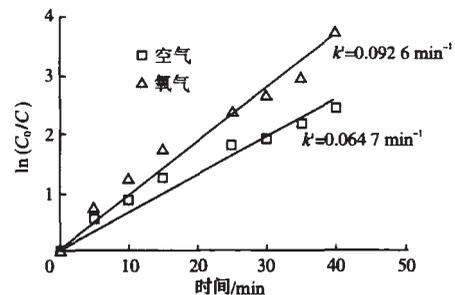
操作条件 $\text{pH}=5.33$; $(\text{TiO}_2)=0.5 \text{ g/L}$; 空气曝气; 错流速度= 0.64 m/s ; 30

图 5 初始浓度 C_0 对降解速率的影响

2.4 曝气条件

在 TiO_2 光催化氧化反应中,溶液中溶解氧浓度对提高光催化反应速率起着很重要的作用,氧是导带电子的有效接受体,是一种光生电子捕获剂,能够防止光激发产生的电子和空穴的复合^[11],因此足够的溶解氧浓度对于光催化反应的顺利进行是非常重要的。

在光催化反应单元里通过放置溶解氧仪确定溶液中的溶解氧浓度,试验通过对比空气曝气和纯氧曝气来研究溶解氧对反应效果的影响,结果见图 6。



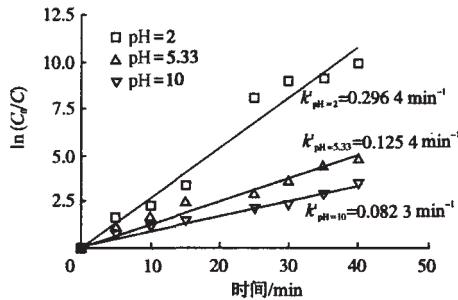
操作条件 $C_0=20 \text{ mg/L}$, $(\text{TiO}_2)=0.5 \text{ g/L}$; 错流速度= 0.64 m/s ; 30

图 6 溶解氧浓度对 TOC 的影响

从图6可以看出,用纯氧曝气时染料的降解速率要比用空气曝气时染料的降解速率大,速率常数分别为0.0926 min⁻¹和0.0647 min⁻¹。这主要是因为溶解氧在光催化反应中加强了光生电子和空穴的分离,相应的增加了HO·的浓度。

2.5 pH

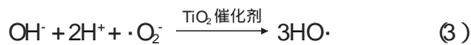
试验探讨了pH对光催化反应的影响,并且建立了ln(C₀/C)与时间t之间的关系,见图7所示。



操作条件: C₀=10 mg/L; (TiO₂)=0.5 g/L;
错流速度=0.64 m/s; 空气曝气; 30

图7 pH对染料降解的影响

从图7可见,在pH为2时,光催化降解速率是最快的,反应速率常数是0.2694 min⁻¹,但是当pH增加到10时,速率常数减少到0.0823 min⁻¹。整个光催化反应可以由反应式(3)来描述^[12]。



其平衡常数K_e可以写为

$$K_e = [\text{HO}\cdot] / ([\text{OH}^-][\text{H}^+]^2[\cdot\text{O}_2]) \quad (4)$$

由于[OH⁻][H⁺]=K_w=1×10⁻¹⁴,所以公式(4)可以变为如下形式:

$$[\text{HO}\cdot] = K_e K_w [\text{H}^+]^3 [\cdot\text{O}_2] \quad (5)$$

从公式(4)可以看出,羟基自由基的浓度随H⁺浓度的增加而增加,因此光催化反应速率在pH=2时要比pH=10时大一些。

3 结论

连续光催化超滤反应器既可实现染料废水的降解,也可以实现光催化剂的有效分离,是一种非常有前途的水处理工艺,它将提高光催化氧化技术的工业化应用前景。另外,试验选用可沉降颗粒状纳米TiO₂做催化剂能够完全被超滤膜分离,而且不易在膜表面沉积,所以能够有效的减少凝胶层的形成和减轻膜的污染。对Acid Blue 7染料的降解进行了研究,重点探讨了影响染料废水降解的主要影响因素:

错流速度、初始染料浓度、TiO₂浓度、溶液的pH、曝气条件。试验结果表明,光催化超滤反应器对染料废水处理效果显著,能够实现光催化剂与水溶液的有效分离,因此这种反应器的设计可为光催化氧化技术工业化应用提供新的思路和新的工艺。

参考文献

- [1] Butler E C, Davis A P. Photocatalytic oxidation in aqueous titanium dioxide suspensions: the influence of dissolved transition metals [J]. J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 1993, 70 (3): 273- 283
- [2] Goswami D Y. A Review of Engineering Developments of Aqueous Phase Solar Photocatalytic Detoxification and Disinfection Processes [J]. Journal of Solar Energy Engineering, 1997, 119 (3): 101- 107
- [3] Lepore G P, Persaud L, Langford C H. Supporting titanium dioxide photocatalysts on silica gel and hydrophobically modified silica gel [J]. J. Photochem. A: Chem., 1996, 98 (1- 2): 103- 111
- [4] Joddo V, Marci G, Palmisano L, et al. Preparation and characterization of Al₂O₃ supported TiO₂ catalysts employed for 4- nitrophenol photodegradation in aqueous medium [J]. Mat. Chem. Phys., 1998, 53 (3): 217- 224
- [5] Robert D, Gauthier A. Prospects for a Supported Photocatalyst in the Detoxification of Drinking Water [J]. Water Qual. Int., 1998, (11- 12): 27- 28
- [6] Raffaele Molinari, et al. Studies on various reactor configurations for coupling photocatalysis and membrane processes in water purification [J]. Journal of Membrane Science, 2002, 206 (1- 2): 399- 415
- [7] Lee Soo-Ah, et al. Use of Ultrafiltration Membrane for the Separation of TiO₂ Photocatalysts in Drinking Water Treatment [J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2001, 40 (7): 1712- 1719
- [8] Lee J C, Kim M S, Kim C K, et al. Removal of paraquat in aqueous suspension of TiO₂ in an immersed UV photoreactor [J]. Korean J. Chem. Eng., 2003, 20 (5): 862- 868
- [9] San N, Hatipoglu A, Kocurk G, et al. Prediction of primary intermediates and the photodegradation kinetics of 3- aminophenol in aqueous TiO₂ suspensions [J]. J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 2001, 139 (2- 3): 225- 232
- [10] Turchi C S, Ollis D F. Photocatalytic degradation of organic water contaminants: mechanisms involving hydroxyl radical attack [J]. J. Catal., 1990, 122 (1): 178- 192
- [11] Fox M A, Dulay M T. Heterogeneous photocatalysis [J]. Chem. Res., 1993, 93 (1): 341- 357
- [12] Legrini O, Oliveros E, Braun A M. Photochemical process for water treatment [J]. Chem. Rev., 1993, 93 (2): 671- 698

作者简介:金洛楠(1981—),2003级天津大学在读研究生。电话:022- 27407240, E-mail: xiaonan_002@163.com。
收稿日期:2005- 03- 25