

影响光催化超滤膜反应器降解 Acid Blue 7 的因素研究

傅剑锋 季 民 金洛楠

(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膜反应器, 并选用一种颗粒状纳米级 TiO_2 作光催化剂, 对染料 Acid Blue 7 光氧化降解进行了研究。影响染料降解的因素包括: 错流速度、催化剂浓度、染料初始浓度、溶液的 pH 值以及曝气条件。研究发现, 光催化超滤反应器对染料废水处理具有较高的处理效果, 且颗粒状光催化剂能够实现良好分离。

关键词 光催化; 颗粒状纳米 TiO_2 ; Acid Blue 7; 超滤; 反应器

中图分类号 TQ 032 **文献标识码** A **文章编号** 1000-6613(2005)08-0916-06

Factors Affecting Degradation of Acid Blue 7 by Using photocatalysis - Ultrafiltration Separation Reactor

Fu Jianfeng, Ji Min, Jin Luonan

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

Abstract A set of photocatalysis - ultrafiltration separation reactor for the degradation of Acid Blue 7 as pollutant by nano - particle TiO_2 was designed. The factors affecting the degradation of dye, including cross - flow velocity, catalyst concentration, initial dye concentration, pH values of solution and aeration conditions were investigated. The experimental results showed that better degradation of dye wastewater was achieved with this reactor and TiO_2 particle could be separated from water successfully.

Key words photocatalysis; nanoparticle TiO_2 ; Acid Blue 7; ultrafiltration; reactor

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, 为了满足越来越严格的污水排放标准和周边环境的要求, 需要发展一些新型的、高效的、低成本的染料废水处理技术。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 TiO_2 光催化氧化技术被认为是最有潜力的氧化技术, 它可使难生物降解的染料降解成 CO_2 和 H_2O 。这主要是由于光催化反应过程产生氢氧自由基 ($\cdot\text{OH}$) 和过氧自由基 ($\cdot\text{O}_2$)^[1], 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。国内外的大量光催化实验研究也证实^[2], 光催化氧化技术可与多种有机污染物进行有效的光催化反应, 脱色、去毒、矿化为无毒的无机小分子物质, 从而消除对环境的污染。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, 尽管许多研究者将光催化剂固定在一些板状或颗粒状的载体上来解决这个问题, 但是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]。据报道, 悬浮

体系的 TiO_2 光催化比固定化的 TiO_2 光催化具有更高的反应效率^[5]。

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。Molinari R^[6]将 P25 负载到不同材料的膜表面进行废水处理, 膜表面长时间被紫外灯照射会造成膜材料的损坏。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。

本文作者主要针对这个问题, 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

收稿日期 2005-03-01; 修改稿日期 2005-05-08。

第一作者简介 傅剑锋(1976-), 男, 博士研究生。E-mail: ftf_tju@126.com。

面沉积很长时间，可维持膜的通量基本不变。本试验主要研究了影响这种反应器的主要参数：错流速度、染料初始浓度、TiO₂ 浓度、pH 值、溶解氧，并对这些参数进行了动力学分析。

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 BET 为 275 m²/g, 平均原生粒径为 50 μm, 由澳大利亚昆士兰大学纳米材料研究中心提供), 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较高的活性。Acid Blue 7, 天津第二染料厂, 分析纯, 其染料废水均由蒸馏水配置而成, 其 pH 值为 5.33。溶液的 pH 值由 H₂SO₄ 或 NaOH 调节。试验所用的中空纤维超滤膜由聚丙烯制成 (天津海水淡化研究所提供), 膜的主要参数为: 孔内径为 1 mm, 平均孔尺寸为 0.2 μm, 截留相对分子质量为 50 000, 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 溶液中的标准曲线见图 1。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)。溶解氧由便携式溶解氧仪测定 (Model MC-82, Australia)。pH 值由 HACA 数字式 pH 计测定 (model pHs-3C)。

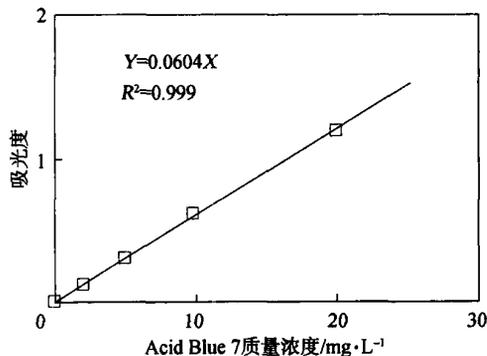


图 1 Acid Blue 7 标准曲线

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筒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在 30 ℃ 左右。光催化反应单元外部被铝包裹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, 即起到提供溶液中的气相氧, 又起到搅拌作用使得催化剂和溶液混合均匀。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; 另一部分混合液被循环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。在超滤单元中, 催化剂被超滤膜有效截留实现了固液分离的目的。通过调节循环泵频率可以改变循环流量, 从而确定不同的错流速度。

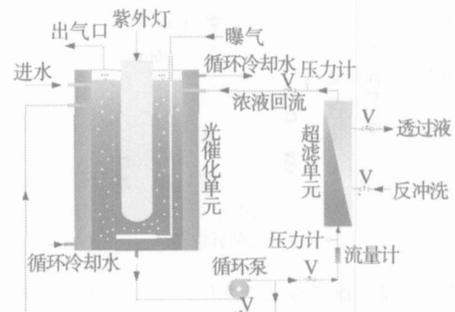


图 2 光催化-超滤反应器示意图

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和总有机碳 TOC 等参数。在实验过程中, 通过调解循环泵频率可以改变错流速度和过膜压力 (kPa), 由式 (1) 算出:

$$\text{过膜压力} = \frac{p_{in} + p_{out}}{2} - p_{permeate} \quad (1)$$

式中, p_{in} 、 p_{out} 、 $p_{permeate}$ 分别表示膜组件进口处, 浓缩液出口及透过液出口的压力。本试验控制过膜压

力为 25 kPa。

2 结果与讨论

2.1 错流速度

在本试验中，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，光催化剂的投加量为 0.5 g/L，初始染料浓度 $c_0 = 10 \text{ mg/L}$ ，试验结果见图 3 所示。图 4 表示 $\ln(c_0/c)$ 与处理时间 t 的动力学曲线。由图 4 可以看出，随着错流速度的增加，染料的降解速率也从 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、快速地回流到光氧化单元而被紫外光激化，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。

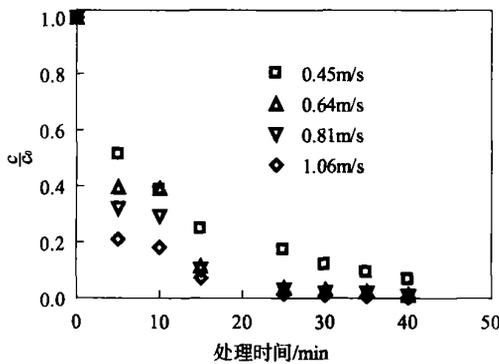


图 3 错流速度对 Acid Blue 7 的降解效果影响
初始浓度 $c_0 = 10 \text{ mg/L}$ ；pH=5.33；空气曝气； TiO_2 质量浓度 0.5 g/L；温度 30

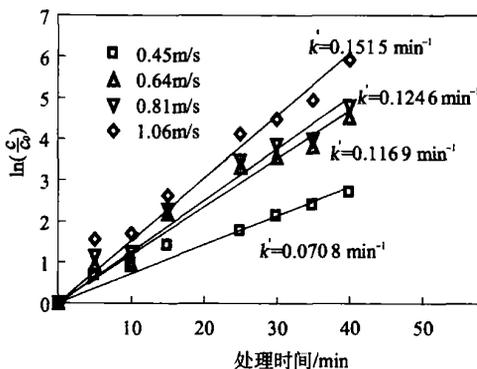


图 4 $\ln(c_0/c)$ 与处理时间的关系曲线
初始浓度 $c_0 = 10 \text{ mg/L}$ ；pH=5.33；空气曝气； TiO_2 质量浓度 0.5 g/L；温度 30

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。确定适宜的催化剂投加量，对于节省运行费用、优化工艺具有重要意义。本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 5 所示。图中清楚地表明反应速率常数随着 TiO_2 浓度的增加而增加，但逐渐趋近于 0.5 g/L。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。当催化剂投加量大于该值后，污染物降解速率变化不大或呈现略微下降的趋势。

由此可见，在一定的入射光通量下，对于一定的污染物浓度，催化剂投加量有一个限值。低于此限值则催化剂投加量会限制反应速率；而高于此限值则催化剂投加量不成为限制因素；但过高的催化剂投加量会使反应速率出现下降的趋势。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。

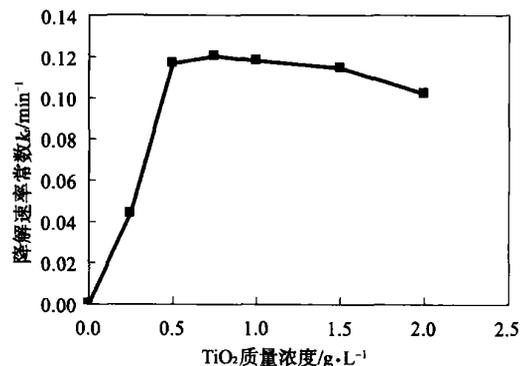


图 5 TiO_2 投加量对降解速率常数的影响
初始浓度 $c_0 = 10 \text{ mg/L}$ ；pH=5.33；空气曝气；错流速度 0.64 m/s；温度 30

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，本试验研究了不同初始染料浓度对光催化超滤反应器的影响，结果见图 6 所示。图 7 表示染料浓度与反应时间 t 的动力学关系。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^[8]。当质量浓度从 5 mg/L 增加到 25 mg/L 时，降解速率则从 0.1625 min^{-1} 降为 0.053 min^{-1} 。因此，这种染料的降解速率也符

合伪一级反应速率模型。近年来，Langmuir - Hinshelwood 动力学表达式已成功地被用在异相光催化反应中来描述降解速率与初始浓度的关系^[9]，其反应速率的倒数与初始浓度的倒数之间服从直线关系(见图 8)。

$$\frac{1}{v_{rate}} = \frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_r K c_0} \quad (2)$$

式中， v_{rate} 为初始反应速率， $mg/(L \cdot min)$ ； c_0 为染料初始浓度， mg/L ； K 为吸附平衡常数， L/mg ； k_r 为表观反应速率常数， $mg/(L \cdot min)$ 。由图 8 可以得到相应的参数 v_{rate} 为 $1.676 mg/(L \cdot min)$ ， K 为 $0.1949 L/mg$ 。Turchi and Ollis^[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。在本试验中所得到的线性关系符合 $L \rightarrow H$ 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。

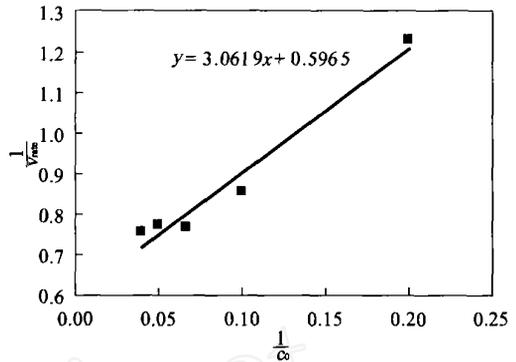


图 8 染料降解动力学倒数曲线
pH=5.33; TiO_2 质量浓度 0.5 g/L; 空气曝气;
错流速度 0.64 m/s; 温度 30

2.4 溶解氧

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(e^-)和空穴(h^+)的复合，见式(3)，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^[11]。



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，在本试验中，通过对比空气曝气和纯氧曝气来研究溶解氧对整个反应效果的影响。当光催化反应单元用简单的空气曝气($2 L/min$)时，初始溶解氧质量浓度为 $4 \sim 6 mg/L$ ；用纯氧曝气($2 L/min$)时，初始溶解氧质量浓度 $13 \sim 15 mg/L$ 。结果见图 9、图 10 所示。从图 10 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 $0.0647 min^{-1}$ 。而且从 TOC 的变化来看(见图 11)，纯氧曝

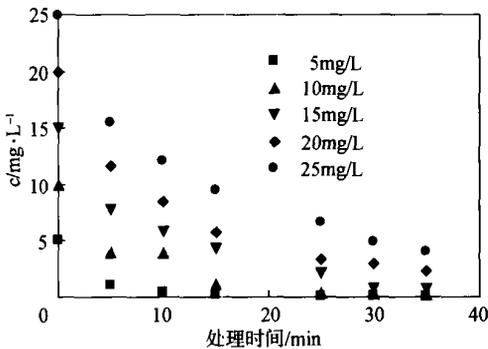


图 6 不同初始浓度对染料降解效果的影响
pH=5.33; TiO_2 质量浓度 0.5 g/L; 空气曝气;
错流速度 0.64 m/s; 温度 30

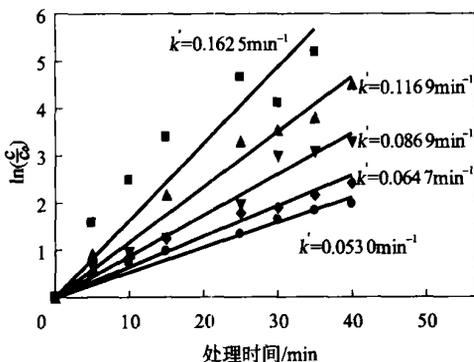


图 7 $\ln(c/c_0)$ 与处理时间的关系曲线
pH=5.33; TiO_2 质量浓度 0.5 g/L; 空气曝气;
错流速度 0.64 m/s; 温度 30

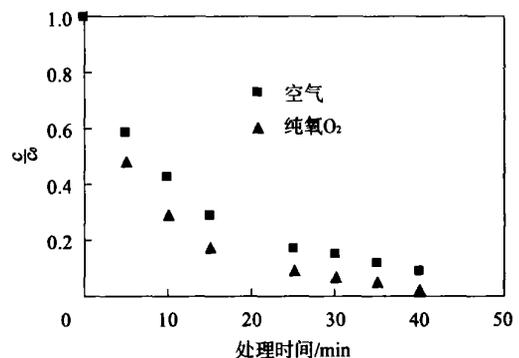


图 9 溶解氧浓度对光催化降解的影响
初始浓度 $c_0 = 20 mg/L$; TiO_2 质量浓度 0.5 g/L;
错流速度 0.64 m/s; 温度 30

气可以得到最佳的矿化效果，而且染料降解过程完全彻底。这也表明在实际的工业应用中用纯氧代替空气的运行可行性。总之，溶解氧在光催化反应中的主要作用就是加强光生电子和空穴的分离，相应地增加了氢氧自由基($\cdot\text{OH}$)的浓度。

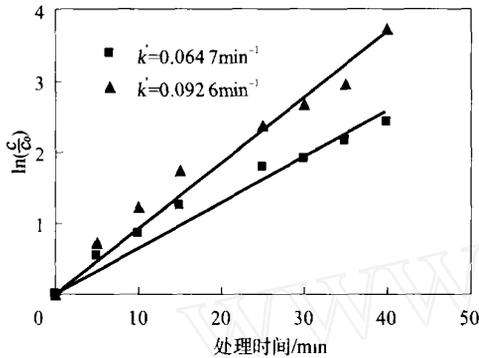


图 10 $\ln(c/c_0)$ 与处理时间的关系曲线
初始浓度 $c_0 = 20 \text{ mg/L}$; TiO_2 质量浓度 0.5 g/L ;
错流速度 0.64 m/s ; 温度 30

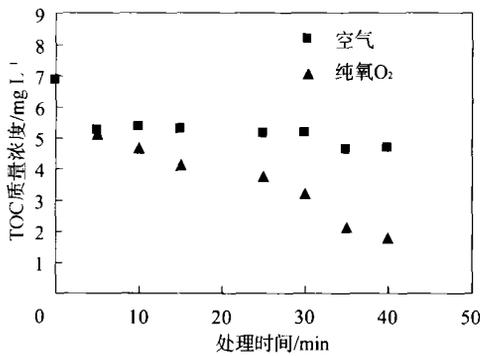


图 11 溶解氧浓度对 TOC 的影响
初始浓度 $c_0 = 20 \text{ mg/L}$; TiO_2 质量浓度 0.5 g/L ;
错流速度 0.64 m/s ; 温度 30

2.5 pH 值

在三相(气-液-固)光催化反应系统中，pH 值对于催化剂表面性质和水分子都有重要的影响，所以 pH 值可以影响光催化降解速率。在本试验中，初始染料质量浓度为 10 mg/L ，控制错流速度为 0.64 m/s ，催化剂质量浓度为 0.5 g/L ，溶液分别加入 H_2SO_4 或 NaOH 来调节 pH 值。pH 值为 2、7、10 时的试验结果见图 12 所示。根据试验结果，反应速率常数 k 可通过绘制 $\ln(c_0/c)$ 与时间 t 曲线来确定(见图 13 所示)。从图 13 可见，在 pH 值为 2 时，光催化降解速率是最快的，反应速率常数也从 0.0823 min^{-1} 增加到 0.2694 min^{-1} 。这主要由于在低 pH 值时，光催化反应系统中半导体的 Fermi 能迁移 $-0.059/\text{pH}$ 单位，导致空穴 h^+ 氧化

电位的升高，所以光氧化效率提高^[12]。另外，在酸性条件下，光催化反应效率的增加可从 TiO_2 的解离机理来解释，见式(4)。在水溶液中 TiO_2 晶体表面由 TiOH 覆盖，所以，在酸性条件下解离不再进行^[13]；反之，当 pH 值升高时，空穴 h^+ 的氧化电位减少导致 TiOH 解离成 TiO^- 。因此光催化反应的最佳效果是在 pH 值为 2 的时候。

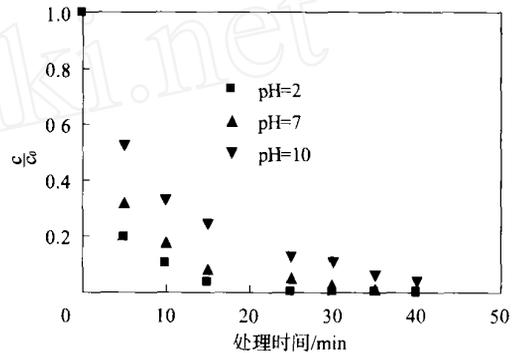


图 12 pH 值对染料降解的影响
初始浓度 $c_0 = 10 \text{ mg/L}$; TiO_2 质量浓度 0.5 g/L ;
错流速度 0.64 m/s ; 空气曝气; 温度 30

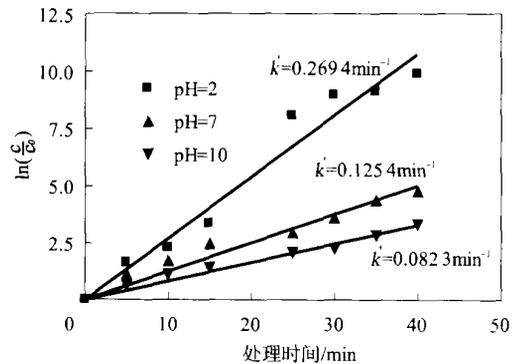


图 13 $\ln(c/c_0)$ 与处理时间的关系曲线
初始浓度 $c_0 = 10 \text{ mg/L}$; TiO_2 质量浓度 0.5 g/L ;
错流速度 0.64 m/s ; 空气曝气; 温度 30

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，本试验选用颗粒状纳米 TiO_2 作催化剂能够完全被超滤膜分离，而且不易在膜表面沉积，所以能够有效地减少凝胶层的形成
(下转第 924 页)

4 结 语

可以预计, 通过污水回用和凝结水回用的实施, 可使凝结水用作锅炉给水, 循环水场的补水全部用处理后的回用污水。新鲜水用量由原来的 430 t/h 降低到 250 t/h, 工艺废水排放量由原来的 290 t/h 降低到 110 t/h, 使福建炼化公司的吨原油消耗水量和加工吨原油的工业废水排放量接近 0.5 t/t 和 0.2 t/t 的世界先进水平。

污水及凝结水回用不仅合理利用、节约宝贵的水资源, 而且减少了污水排放, 减少了环境污染, 有明显的经济效益和社会效益。

参 考 文 献

- 1 张德义. 保护淡水资源, 实现可持续发展 [C]. 见: 中国石油化工集团科学技术委员会论文集. 北京: 中国石化出版社, 1999
- 2 任炽刚. 污水回用循环冷却水技术开发及工业应用 [C]. 见: 中国石油化工集团科学技术委员会论文集. 北京: 中国石化出版社, 2003

(编辑 黄丽娟)

(上接第 910 页)

的分布比较均匀。滤管微孔壁内的径向速度沿圆周方向分布均匀, 沿轴向方向变化不大, 只是在接近滤管开口端处速度明显减小, 这不利于此处的滤饼去除。滤管外气体径向速度沿圆周方向分布变化很大。

(3) 正常过滤的滤管的多孔壁内的径向速度沿圆周方向分布均匀, 沿轴向差别不大。

(4) 反吹滤管开口端附近温度降低最多, 最容易受到热应力影响, 是在操作过程中容易损坏的部位。

参 考 文 献

- 1 Ji Z L, Shi M X, Ding F X. [J]. *Powder Technology*, 2004, 139 (3): 200 ~ 207

- 2 Sasatsu H, Misawa N, Shimizu M, et al. [J]. *Powder Technology*, 2001, 118 (1): 58 ~ 67
- 3 Dittler A, Ferer M V, Mathur P, et al. [J]. *Powder Technology*, 2002, 124 (1): 55 ~ 66
- 4 姬忠礼, 彭书, 陈鸿海. [J]. *化工学报*, 2003, 54 (1): 35 ~ 41
- 5 张卫东, 苏海佳, 高坚. [J]. *化工进展*, 2003, 22 (3): 380 ~ 384
- 6 康勇, 魏巧莲, 姚鹏等. [J]. *化工进展*, 2004, 23 (4): 412 ~ 417
- 7 Kanaoka C, Amormkitbamrung M. [J]. *Powder Technology*, 2001, 118 (2): 113 ~ 120
- 8 Ahmadi G, Smith D H. [J]. *Powder Technology*, 2002, 128 (1): 1 ~ 10
- 9 姬忠礼, 郭建光. [J]. *工程热物理学报*, 2000, 21 (1): 58 ~ 61
- 10 Choi J H, Seo Y G, Chung J W. [J]. *Powder Technology*, 2001, 114 (1): 129 ~ 135

(编辑 奚志刚)

(上接第 920 页)

和减轻膜的污染。试验结果表明: 当错流速度从 0.45 m/s 增加到 1.06 m/s 时, 降解速率常数可从 0.0708 min^{-1} 提高到 0.1515 min^{-1} ; 反应系统的最佳 TiO_2 投加量为 0.5 g/L; 当染料浓度从 5 mg/L 增加到 25 mg/L, 相应的染料降解速率常数也从 0.1625 min^{-1} 降为 0.053 min^{-1} ; 反应系统中用纯氧曝气可以得到最佳的 TOC 去除效果; 当染料废水在低 pH 时, 其降解效果非常明显。

参 考 文 献

- 1 葛飞, 戴友芝, 罗卫玲. [J]. *化工进展*, 2001, 20 (12): 20 ~ 22
- 2 范少华, 崔玉民. [J]. *化工进展*, 2002, 21 (5): 345 ~ 348
- 3 Lepore G P, Persaud L, Langford C H. [J]. *J. Photochem. A: Chem.*, 1996, 98 (1-2): 103

- 4 Loddo V, Marci G, Palmisano L, Sclafani A. [J]. *J. Mat. Chem. Phys.*, 1998, 53 (3): 217
- 5 Robert D, Gauthier A. [J]. *Water Qual. Int.*, 1998, 11-12: 27
- 6 Raffaele Molinari, Lenoardo Palmisano, Enrico Drioli, et al. [J]. *Journal of Membrane Science*, 2002, 206: 399 ~ 415
- 7 Lee Soo Ah, Choo Kwang Ho, Lee Chung Hak, et al. [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2001, 40: 1712 ~ 1719
- 8 San Nevim, Hatipoglu Arzu, Koçt Ük Güin, et al. [J]. *J. Photochem. Photobiol A: Chem.*, 2001, 139: 225
- 9 Al-Sayyed, D' Oliveira G J C, Pichat P. [J]. *J. Photochem. Photobiol A: Chem.*, 1991, 58: 99 ~ 114
- 10 Turchi C S, Ollis D F. [J]. *J. Catal.*, 1990, 122 (1): 178 ~ 192
- 11 Tang C, Chen V. [J]. *Water Res.*, 2004, 38: 2775 ~ 2781
- 12 Schmelling D C, Gray K A. [J]. *Water Res.*, 1997, 29: 2651 ~ 2662
- 13 Dhananjeyan M R, Annapoorani R, Lakshmi S, et al. [J]. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1996, 96: 187 ~ 191

(编辑 奚志刚)