

文章编号: 1673-9965(2010)05-454-04

硅钨酸光催化降解煮绿染料溶液的研究^{*}

张治宏^{1,2}, 薛峰^{1,3}, 王晓昌¹, 张蓓², 王丹丹²

(1. 西安建筑科技大学 环境与市政工程学院, 西安 710055; 2. 西安工业大学 材料与化工学院, 西安 710032;
3. 总后勤部西安建筑工程研究所, 西安 710032)

摘要: 以硅钨酸为催化剂光催化降解煮绿染料溶液. 对溶液的 pH 值、催化剂的投加量、溶液的初始浓度及紫外光灯的强度对脱色效果的影响进行了研究. 实验结果表明: 溶液的 pH 值、催化剂的投加量、溶液的初始浓度及紫外光灯的强度对煮绿染料溶液的光催化脱色效率都有一定的影响. 当煮绿染料溶液的初始浓度为 10 mg/L, 溶液的 pH 为 1, 硅钨酸浓度 0.6 g/L, 在高度为 13.2 cm 的紫外灯辐射下, 降解率最高可达到 42.8%.

关键词: 硅钨酸; 光催化降解; 煮绿染料; 废水处理

中图分类号: O643 **文献标志码:** A

染料废水由于含有多种有机物及中间体, 色度深, 难降解, pH 值波动大且浓度高, 一直是工业废水处理的难点. 光催化氧化法可在常温常压下反应、条件温和, 且可以将有机物降解为无毒害的无机物, 已成为目前水处理领域的研究热点^[1-3], 其中具有代表性的光催化剂是 TiO_2 . 而用 TiO_2 作光催化剂降解有机污染物, 在某些情况下, 由于生成了稳定的中间体, 使其不能彻底矿化为 CO_2 、 H_2O 等无机离子. 另外, TiO_2 光催化效率比较低, 因此有必要针对不同的有机物, 筛选不同于 TiO_2 的其他催化材料. 近年来, 同样具有光催化活性的杂多酸(盐)引起了人们的广泛关注^[4-6]. 杂多酸是由杂原子(P, Si, Fe 等)和多原子(Mo, W, V 等)按一定的结构通过氧原子配位桥联组成的一类含氧多酸. 它不仅具有确定的结构, 酸性, 而且氧化还原性好, 催化活性高, 反应条件温和, 不腐蚀设备, 不污染环境, 因此被国内外众多学者广泛地应用于有机合成^[7]及药物化学领域^[8], 而且有人将其作为光催化剂, 应用于印染废水的降解处理^[9-11].

文中以硅钨酸作光催化剂, 在紫外光照射下降解模拟煮绿染料废水, 并探讨其最佳反应条件.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

UV-2550 紫外-可见分光光度计(岛津有限公司); SPM-10A 数字酸度计(浙江萧山仪器标准件厂); ZW 型紫外光灯(40 W, 波长为 254 nm); 78-1 型恒温电磁搅拌器(金坛市华峰仪器有限公司); TDL-40B 型离心机(上海安亭科学仪器厂).

硅钨酸, 分析纯, 上海第一化学试剂有限公司; 氢氧化钠, 分析纯, 沈阳化学试剂厂; 高氯酸, 分析纯, 天津市东方化工厂; 染料, 天津化工原料公司染料批发部.

1.2 实验方法

实验所用的水样为自配煮绿色的染料溶液. 取 100 mL 染料溶液放入烧杯并加入一定量的硅钨酸, 紫外灯下光解, 并调节紫外灯至液面的高度, 通过电磁搅拌使溶液受光均匀, 间隔一定时间取样, 经离心机分离后, 在最大吸收波长处测量溶液的吸光度进而求其脱色率.

* 收稿日期: 2009-10-13

基金资助: 西安工业大学基金资助项目(XAGDXJJ0911)

作者简介: 张治宏(1973-), 男, 西安工业大学副教授, 西安建筑科技大学在读博士研究生, 主要研究方向为水污染控制及资源化.

E-mail: zhzhang0416@163.com.

1.3 分析方法

用紫外可见分光光度计在 200~ 700 nm 的波长范围内对煮绿色染料溶液进行扫描, 确定煮绿色染料溶液的最大吸收波长为 650 nm, 在此波长下测定样品的吸光度, 根据 Lambert-Beer 定律可知, 光催化降解煮绿染料溶液的脱色率可以表示为

$$DC = [(A_0 - A) / A_0] \times 100\%$$

式中: A_0 为光照前试样的吸光度; A 是光照时间为 t 时试样的吸光度.

2 结果与讨论

2.1 催化剂量对煮绿染料溶液降解效果的影响

向 100 mL, 21.5 mg/L 的染料溶液中加入不同量的催化剂进行反应, 紫外灯的高度为 18.2 cm, 催化剂投加量对煮绿染料溶液降解率的影响见图 1.

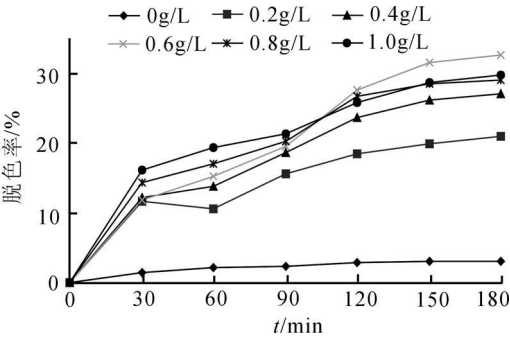


图 1 催化剂用量对煮绿溶液脱色率的影响
Fig. 1 The effect of the catalyst dosage on the decolour rate

从图 1 可以看出, 当催化剂浓度为 0 mg/L 时, 光照 180 min, 煮绿染料溶液的脱色率只有 3% 左右, 而加入 0.2 g/L 的硅钨酸, 脱色率可以达到 20% 以上. 说明在紫外光照射作用下, 添加硅钨酸可以有效增加染料的脱色率. 这主要是因为硅钨酸光催化体系中适当增加催化剂用量能产生更多的活性物质, 有利于脱色率的提高. 但是当催化剂用量超过 0.6 g/L 时, 随着催化剂用量的增加, 脱色率开始下降, 这可能是由于在搅拌条件下, 加入的催化剂超过一定量后, 溶液浊度增加会引起光散射, 影响到光的利用, 从而影响到活性物质的产生, 反而不利于脱色率的进一步提高. 因此, 文中试验条件下催化剂的最佳投加量为 0.6 g/L^[12-13].

2.2 煮绿染料溶液初始 pH 值对降解效果的影响

取上述染料溶液七份, 硅钨酸投加量均为 0.6

g/L, 其他试验条件同上, 用 NaOH、HClO₄ 调节溶液的 pH 值, 降解率如图 2 所示.

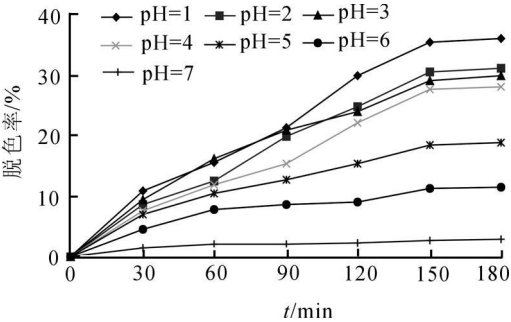
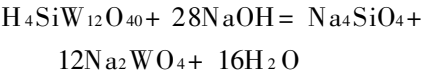


图 2 pH 值对染料溶液脱色率的影响

Fig. 2 The effect of the initial pH on the decolore rate

从图 2 可以看出, 随着 pH 值的增大, 煮绿染料溶液的脱色率逐渐降低. 当 pH=1 时, 脱色率最高可达 36%. 而当 pH>7 时, 脱色率不超过 3%, 这可能是由于在碱性条件下, 溶液与硅钨酸发生如下反应



致使光催化反应很难进行. 而当溶液 pH 介于 1~7 时, 硅钨酸会发生分解^[14], 结合文中实验的结果, 硅钨酸光催化降解煮绿染料溶液的最佳 pH 应该在 1 左右, 与文献^[15]的结果基本一致.

2.3 煮绿染料初始浓度对降解效果的影响

分别配制 10 mg/L、20 mg/L、30 mg/L 和 40 mg/L 的染料废水溶液, 以 HClO₄ 溶液调节 pH 为 1, 其他条件同上, 测其降解率, 结果如图 3 所示.

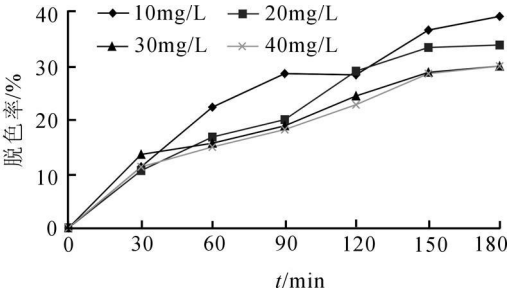


图 3 煮绿染料初始浓度对脱色率的影响

Fig. 3 The effect of the initial concentration on the decolour rate

从图 3 可以看出, 随着染料溶液初始浓度的增加, 脱色率有所降低, 这可能是由于以下两方面的原因: 一方面是因为染料溶液浓度越大, 色度越高, 紫外光透过率就会降低, 硅钨酸所受紫外光照射强度降低, 被激活的量减少, 催化效果降低; 另一方面, 催化剂的量一定, 产生的活性自由基也是一定

的,初始质量浓度越高,降解产生的中间产物也越多,要消耗大量的活性自由基,使得染料溶液脱色率降低^[6]。因此,要处理高浓度的染料废水,应适当稀释,以取得比较好的降解效果。

2.4 光强对煮绿染料溶液脱色率的影响

配制 10 mg/L 的煮绿染料溶液三份,硅钨酸的投加量为 0.6 g/L,在 pH=1 的条件下研究光强对脱色率的影响。调节紫外灯高度分别为 13.2 cm, 18.2 cm 和 23.2 cm,试验结果如图 4 所示。

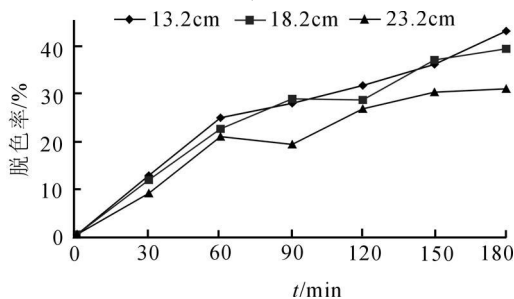


图 4 紫外灯光强对染料溶液脱色率的影响

Fig.4 The effect of the irradiation intensity on the decoloru rate

从图 4 可以看出,紫外灯的光强对溶液的脱色率有一定的影响,总的看来,随着紫外灯高度的升高,也就是紫外光强的减小,溶液的脱色率有所下降。在本实验条件下,当紫外灯高度为 13.2 cm、18.2 cm 和 23.2 cm 时,最高脱色率分别为 42.8%、39.2% 和 30.8%,这主要是因为,随着紫外灯高度的增加,光强减小,能够产生的活性物质数量也会减小,因而脱色率会有所降低,因此要保证比较高的降解率,应适当增加紫外灯的光强^[9]。

3 结 论

1) 硅钨酸和紫外光共同作用对煮绿染料溶液具有一定的降解作用。

2) 溶液的初始酸度,催化剂的投加量,溶液初始浓度以及紫外灯的高度,对煮绿染料溶液降解效果都有一定的影响。

3) 在本试验条件下,煮绿印染废水的初始浓度为 10 mg/L,溶液的 pH=1,硅钨酸浓度为 0.6 g/L,紫外灯高度为 13.2 cm,催化效果最好,脱色率最高为 42.8%。

参 考 文 献:

[1] 罗杰,陈建山. TiO_2 光催化氧化降解印染废水的研究

[J]. 工业催化, 2004, 12(6): 36.

LUO Jin, CHEN Jian-shan. Photocatalytic Oxidative Degradation of Dye Printing Wastewater Catalyzed by Titania[J]. Industry Catalysis, 2004, 12(6): 36. (in Chinese)

[2] 王知彩, 李小君, 王平. SO_4^{2-} 改性 TiO_2 催化降解茜素红水溶液[J]. 中国环境科学, 2003, 23(5): 535.

WANG Zhi-cai, LIN Xiao-jun, WANG Ping. SO_4^{2-} Modified TiO_2 Catalytic Degradation of Alizarin Red Aqueous Solution[J]. China Environmental Science, 2003, 23(5): 535. (in Chinese)

[3] 张定国, 刘芬, 李发亮. $\text{Mn}^{2+}-\text{WO}_3-\text{TiO}_2$ 光催化降解甲基橙的研究[J]. 环境科学与技术, 2007, 30(1): 86.

ZHANG Ding-guo, LIU Fen, LIN Fa-liang. $\text{Mn}^{2+}-\text{WO}_3-\text{TiO}_2$ Photocatalytic Degradation of Methyl Orange[J]. Environmental Science & Technology, 2007, 30(1): 86. (in Chinese)

[4] Kirillova N V, Kuznetsova N I, Kuznetsova L I, et al. Reductive Activation of Dioxygen in Catalytic Systems Including Platinum and Heteropoly Compounds: Oxidation of Cyclohexane[J]. Catalysis Letters, 2002, 84(4): 163.

[5] Nowinska K, Wacław A, Masierak W, et al. Manganese (II) Modified Heteropoly Compounds Studied by ESR[J]. Catalysis letters, 2004, 92(3): 157.

[6] Radostina Palcheva, Alla Spojakina, Georgi Tyulied, et al. Thiophene Hydrodesulfurization Activity of Alumina Supported Heteropoly Compounds: Nickel Effect[J]. React Kinet Catal Lett, 2006, 89(2): 285.

[7] 肖英慧, 郭洪源, 董媛媛, 等. 杂多酸异构体催化合成丁酸正戊酯[J]. 高师理科学刊, 2009, 29(1): 64.

XIAO Ying-hui, WU Hong-yuan, DONG Yuan-yuan, et al. Catalytic Synthesis of n-amyl Butyrate by Isomerization of Heteropoly Acid[J]. Journal of Science of Teacher's College and University, 2009, 29(1): 64. (in Chinese)

[8] 梁彦秋, 邓斌, 刘婷婷, 等. 杂多酸盐 $\text{K}_7[\text{Pt}_{12}\text{W}_{10}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与牛血清白蛋白相互作用的研究[J]. 无机化学学报, 2007, 23(4): 688.

LIANG Yan-qiu, DENG Bing, LIU Ting-ting, et al. Interaction Between Heteropoly Salt $\text{K}_7[\text{Pt}_{12}\text{W}_{10}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and Bovine Serum Albumin[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2007, 23(4): 688. (in Chinese)

[9] 颜桂炆, 郑柳萍, 郑思宁, 等. 磷钨酸对甲基橙光催化降解的初步研究[J]. 广州化学, 2004, 29(2): 14.

YANG Gui-yang, ZHENG Liu-ping, ZHENG Si

- ning, et al. Photocatalytic Degradation of Methyl Orange Using Phosphotungstic Acid as Catalyst [J]. Guangzhou Chemistry, 2004, 29(2): 14. (in Chinese)
- [10] 王玲. 磷钨酸光催化降解甲基橙溶液的研究[J]. 环境科学与技术, 2006, 29(1): 35.
WANG Ling. Photocatalytic Degradation of Methyl Orange Solution with Phosphotungstic Acid[J]. Environmental Science & Technology, 2006, 29(1): 35. (in Chinese)
- [11] 王敏, 朱左毅, 白爱民, 等. 磷钨酸借自然光催化甲基橙溶液降解脱色研究[J]. 化学试剂, 2006, 28(9): 515.
WANG Min, ZHU Zuoyi, BAI Aimin, et al. Photocatalytic Degradation of the Methyl Orange Solution with Phosphotungstic Acid under Irradiated by the Sun[J]. Chemical Reagent, 2006, 28(9): 515. (in Chinese)
- [12] Curcio D, Gimenez J, Addardak A, et al. Effects of Radiation Absorption and Catalyst Concentration on the Photocatalytic Degradation Pollutants[J]. Catal. Today, 2002, 76(2): 177.
- [13] 杨英杰, 陈建林, 王仪春, 等. Bi_2WO_6 催化剂的合成和表征及其光催化活性[J]. 化工环保, 2007, 27(6): 501.
YANG Yingjie, CHEN Jianlin, WANG Yinchun, et al. Synthesis and Characterization of Catalyst Bi_2WO_6 and Its Photocatalytic Activity[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2007, 27(6): 501. (in Chinese)
- [14] Einaga H, Misono M. Photocatalysis of $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ for 4-chlorophenol Decomposition in Aqueous Media[J]. Bulletin of Chemical Society of Japan, 1996, 69: 3435.
- [15] 朱秀华, 李海成, 王炜. 硅钨酸光催化降解甲基橙溶液研究[J]. 大连铁道学院, 2001, 22(1): 101.
ZHU Xiuhua, LI Haicheng, WANG Wei. Photocatalytic Degradation of Methyl Orange Solution with Silicotungstic Acid[J]. Journal of Dalian Railway Institute, 2001, 22(1): 101. (in Chinese)
- [16] 王玲. 硅钨酸光催化降解甲基橙溶液的研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2006, 7(1): 129.
WANG Ling. Photocatalytic Degradation of Methyl Orange Solution Phosphotungstic Acid[J]. Techniques and Equipment for Environmental Protection Control, 2006, 7(1): 129. (in Chinese)

Study on Photocatalytic Degradation of Boiling green Solution with Silicotungstic Acid

ZHANG Zhi-hong^{1,2}, XUE Feng^{1,3}, WANG Xiao-chang¹, ZHANG Jun², WANG Dan-dan²

(1. College of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China;

2. School of Material and Chemical Engineering, Xi'an Technological University, Xi'an 710032, China;

3. Architecture Engineering Institute of General Logistic Department P. L. A, Xi'an 710032, China)

Abstract: The silicotungstic acid was used as the photocatalyst to degrade boiling-green solution under ultraviolet radiation. The effects of the solution pH, catalyst quantity, initial concentration of the solution and the irradiation intensity on the degradation were discussed in detail. The results show that these factors have a certain effect on the decolour rate of the boiling-green solution. Under the experimental condition, when the initial concentration of the solution is 10 mg/L, the solution pH value is 1, the catalyst quantity is 0.6 g/L, and the distance between the solution and the light source is 13.2 cm, the degradation efficiency can reach up to 42.8%.

Key words: silicotungstic acid; photocatalytic degradation; boiling-green dyestuff; wastewater treatment

(责任编辑、校对 张立新)