

玻璃纤维负载 P25 光催化接触氧化活性艳红 X3B

汤心虎^{1,2}, 韦朝海^{1*}, 原炜明², 张娜²

(1. 华南理工大学环境科学研究所, 广州 510640; 2. 暨南大学环境工程系, 广州 510632)

摘要:在玻璃纤维上焙烧 P25 制备了负载型 TiO_2 光催化剂, 探讨了焙烧温度对催化活性的影响, 设计了光催化接触氧化反应器, 并以活性艳红 X3B 为模型污染物, 考察溶液 pH 值、共存阴离子 (CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 Cl^-) 对光催化反应的影响。结果表明, 焙烧温度直接影响负载后催化剂的活性, 300 °C 负载时活性最高, SEM 照片显示此时 P25 与载体结合牢固、负载颗粒均匀。酸性条件对活性艳红 X3B 的降解有利, 当溶液初始 pH 由 2.0 上升到 10.0 时, 活性艳红 X3B 的降解率从 90.06 % 下降至 42.71 %。共存的 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 对活性艳红 X3B 降解的影响不大, 但 Cl^- 对氧化过程有明显的抑制, 使活性艳红 X3B 的降解率下降 17.03 %。利用成熟的光催化剂 P25, 通过烧结的方法制备负载型催化剂是当前替代粉末催化剂的较为可行的方案。

关键词: 玻璃纤维; 负载; 光催化接触氧化; 活性艳红 X3B

中图分类号: X788 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2005)05-0124-04

Photocatalytic Degradation of Reactive Red X3B by Immobilized P25 in a Contact Oxidation Reactor

TANG Xin hu^{1,2}, WEI Chao hai¹, YUAN Wei ming², ZHANG Na²

(1. Institute of Environmental Science, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China; 2. Department of Environmental Engineering, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

Abstract: The immobilized photocatalyst, P25 supported by glass fiber, was prepared by calcining method. The effect of calcining temperature on the photocatalytic activity and the effect of initial pH and inorganic anions on the photocatalytic degradation of Reactive Red X3B were explored in a new photocatalytic contact oxidation reactor. The results show that catalyst activity is affected drastically by calcining temperature, the optimal temperature is 300 °C; the SEM photos of immobilized catalyst indicated that P25 adhered to glass fiber firmly; The Reactive Red X3B was more easily degraded in acid solution, when initial pH increasing from 2.0 to 10.0, the degradation rate of Reactive Red X3B decreased from 90.06 % to 42.71 %; inorganic anions, CO_3^{2-} and SO_4^{2-} , had little effect on the degradation of Reactive Red X3B. However, the degradation of Reactive Red X3B significantly decreased, 17.03 % down, in the presence of Cl^- . So it was a good alternate scenario to conduct photocatalytic oxidation by using immobilized P25 in a contact oxidation reactor.

Key words: glass fiber; immobilized P25; photocatalytic contact oxidation; Reactive Red X3B

TiO_2 因其催化反应驱动力大、活性高、化学稳定性好、对人体无害而成功地应用于有毒/难降解有机废水的处理^[1,2]。然而由于回收困难等问题, 粉末 TiO_2 的应用受到了一定限制。现在人们对 TiO_2 负载处理的研究越来越多, 已有文献报道的载体有膨润土、空心玻璃微球、硅胶、不锈钢板、不锈钢筛网、陶瓷、聚酯纤维等材料^[3,4]。玻璃纤维是一种优良的无机非金属材料, 具有强度高、耐酸碱、抗腐蚀、电性能好、透光性能好等特性, 是非常有前途的光催化剂载体^[5]。

本文采用德国 DEGUSSA 公司生产的 P25 型纳米 TiO_2 , 以玻璃纤维为载体经过焙烧制得负载型催化剂, 设计了光催化接触氧化反应器, 探讨了影响催化剂制备及有机物降解的几个主要因素。

1 材料与方法

1.1 仪器设备

JS94G+ 型微电泳仪, 上海中晨数字技术设备有限公司; SRJX-4-9 型马弗炉, 江苏省东台县电器厂; KP-250E 型超声波清洗仪, 江苏省昆山市超声仪器有限公司; S54 紫外可见分光光度计, 上海棱光技术有限公司; XD2 型粉末 X 射线衍射仪, 北京大学微构分析实验室; Philips XL-30 ESEM。

1.2 负载催化剂制备

称取 2.00g P25 与 200 mL 去离子水混合, 用超声波混合上述溶液 30 min, 把经过清洁预处理玻璃纤维放入上述混合液中浸泡 30s, 100 °C 烘干, 在马弗炉中焙烧 30 min。

1.3 试验方法

光催化接触氧化反应装置如图 1 所示, 由双层

收稿日期: 2004-09-13; 修订日期: 2004-11-09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20277010)

作者简介: 汤心虎(1974~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为水污染控制理论及工程技术。

* 通讯联系人, E-mail: cecwei@scut.edu.cn

石英套管组成,夹套内填充玻璃纤维束,内管安装紫外灯(30 W,253.7 nm),底部曝气.试验步骤:取一定量浓度为 25.00 mg/L 的活性艳红 X-3B 于反应器中,用 H_2SO_4 和 NaOH 调节 pH,在紫外灯下进行反应,用 UV-VIS 图谱变化评估活性艳红 X-3B 的降解情况^[6].

2 结果与讨论

2.1 焙烧温度对催化活性的影响

不同焙烧温度下负载后 P25 的活性如图 2 所示.从图 2 可以看出,焙烧温度直接影响负载催化剂的性能,300 ℃焙烧时效果最好,升高或降低负载温度均使处理效果下降.在焙烧温度较低时,P25 和载体结合不够紧密,容易脱落,使有效负载量不足,不利于活性艳红 X-3B 的光催化降解,随焙烧温度的不断升高,这一问题得到改善,到 300 ℃时达到最佳(图 3a),如温度继续升高则可能使玻璃纤维破裂,影响其透光性,并造成已负载上去的 P25 重新脱落(图 3b),导致活性艳红 X-3B 的处理效果下降.同时,焙烧过程中可能引起 TiO_2 晶型比例发生变化,为此对 100 ℃和 500 ℃灼烧后的 P25 进行了 XRD 表征,结果见图 4.由 Quantitative 公式^[7]: $X_a = 1 / (1 + 1.265 \cdot I_b / I_a)$ 可计算出锐钛型 TiO_2 的比例分别为 82.63 %和 74.81 %,相对最初 P25 中 88.18 %的锐钛型 TiO_2 有不同程度地下降,因此焙烧过程中 TiO_2 晶型的变化可能也是导致催化性能下降的一个重要原因.有学者认为,当焙烧温度为 300 ℃时,可引起 TiO_2 表面活性基团变化,提高了 P25 的催化

活性^[8].

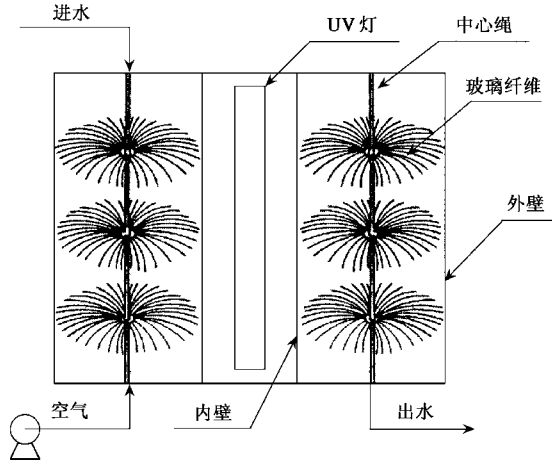


图 1 光催化接触氧化反应示意装置

Fig.1 Scheme of photocatalytic degradation system

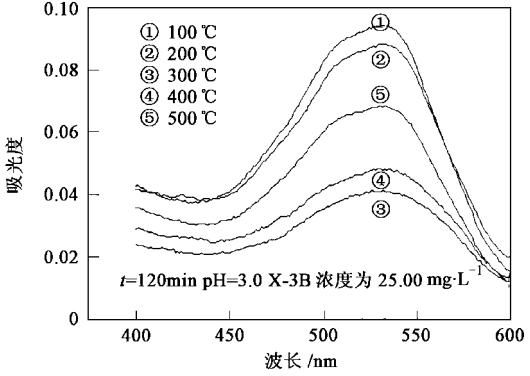


图 2 焙烧温度对负载后 P25 催化活性的影响

Fig.2 Effect of calcining temperature on the activity of immobilized P25

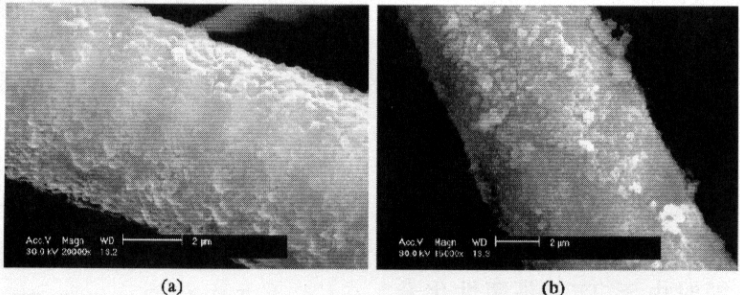


图 3 焙烧温度对负载效果的影响

Fig.3 Effect of calcining temperature on the immobilization

2.2 溶液初始 pH 的影响

取 80.00 mL 浓度为 25.00 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的活性艳红 X-3B 于反应器中,分别调节 pH 2.0、4.0、6.0、8.0、10.0,考察 pH 对催化活性的影响,结果如图 5

所示.从图 5 可以看出,随溶液 pH 升高,活性艳红 X-3B 的降解率逐渐下降,由 pH 2.0 时的 90.06 %降低到 pH 10.0 时的 42.71 %.一般认为,由于光致空穴和电子的复合在 ns ~ ps 的时间内就可以发生,

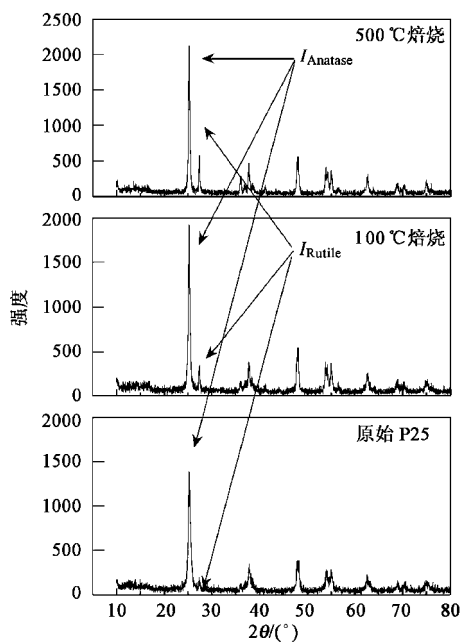


图 4 焙烧温度对 P25 晶型比例的影响

Fig.4 Effect of calcining temperature on the P25 structure

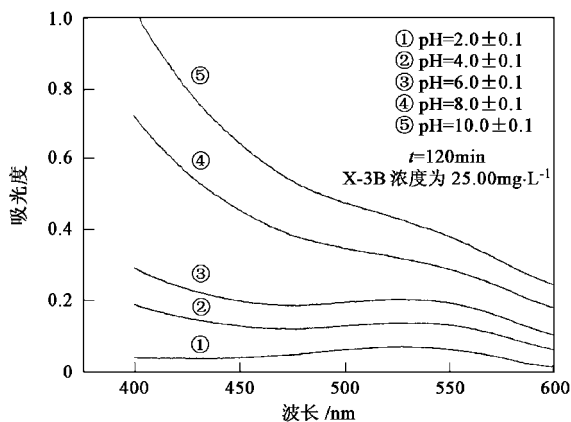
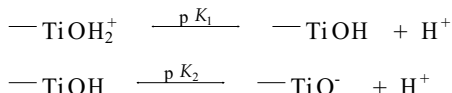


图 5 溶液 pH 对活性艳红 X3B 降解的影响

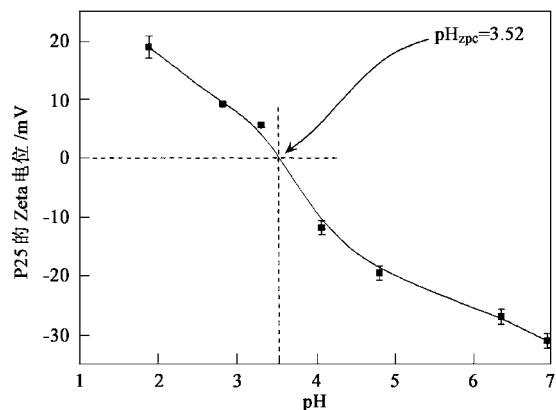
Fig.5 Effect of initial pH on the degradation of Reactive Red X-3B

所以只有在有关的电子受体或电子供体预先吸附在催化剂表面时,界面电荷的传递和被俘获才具有竞争性,即有机物在光催化剂表面的吸附是其高效降解的一个先决条件^[3].同时由于 TiO_2 是两性化合物,在水溶液中水合后形成钛醇键,这种钛醇键是二元酸,在不同 pH 时存在如下酸碱平衡:



即 TiO_2 表面至少存在 TiOH_2^+ 、 TiOH 、 TiO^- 3 种功能基团,且它们的相对数量受溶液 pH 影响. P25 表面 Zeta 电位的测定结果见图 6,可知其等电

点 $\text{pH}(\text{pH}_{\text{Zpc}})$ 约为 3.52,当 $\text{pH} < \text{pH}_{\text{Zpc}}$ 时,表面主要是 TiOH_2^+ , $\text{pH} > \text{pH}_{\text{Zpc}}$ 时,主要是 TiO^- .另外, Liu 等^[9]曾用分子轨道理论研究茜素红的光降解,认为染料是通过其分子中磺酸基强烈吸附在 TiO_2 表面上,对活性艳红 X-3B 而言,其分子中含有 2 个 $-\text{SO}_3^-$,在 pH 较低时,由于 TiO_2 表面基团以 TiOH_2^+ 为主,故吸附作用尤为强烈,随溶液 pH 不断升高, TiOH_2^+ 基团数量相对减少,吸附作用下降,致使对活性艳红 X-3B 的降解效果下降.



实验条件:0.2 mg P25 超声分散于 50 mL 浓度为 $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaCl 介质中

图 6 溶液 pH 对 P25 Zeta 电位的影响

Fig.6 Effect of solution pH on the Zeta potential of P25

2.3 催化剂的重复使用试验

将使用过的催化性能显著下降的负载 P25 置于去离子水中并在紫外灯下照射 30 min,100 °C 烘干后重复使用,结果见表 1.从表 1 可以看出,在前 5 个使用周期中催化活性无明显下降,至第 6 个周期其催化活性下降 9.4%,其原因与 P25 的脱落及惰性物质在催化剂表面上的吸附有关.因此,可以认为通过焙烧制备的负载型 P25 光催化剂性能稳定,粘结牢固,至少可以重复使用 5 次以上.

表 1 负载型 P25 催化剂的重复使用试验

Table 1 The recycling test of immobilized catalyst						
次数	1	2	3	4	5	6
反应时间/min	180	180	180	180	180	180
去除率/%	100.0	100.0	100.0	100.0	99.7	90.6

2.4 共存阴离子的影响

在浓度为 $25.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的活性艳红 X-3B 溶液中分别加入 NaCl、 Na_2CO_3 和 Na_2SO_4 ,使浓度分别为 $10.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $5.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $5.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,

调节至 pH 3.0, 然后光催化降解 120 min, 结果如图 7 所示. 从图 7 可知, CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 阴离子的加入仅轻微地减缓了活性艳红 X-3B 的降解速率, 去除率分别降低 1.15 % 和 1.95 %. 而 Cl^- 的抑制作用非常明显, 活性艳红 X-3B 去除率下降高达 17.03 %. 推测存在以下 2 个方面的原因: ①无机阴离子与活性艳红 X-3B 在催化剂上发生竞争吸附; ②阴离子争夺羟基自由基, 发生氧化还原反应, 且由于 Cl^- 水合离子半径较 CO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} 小, 更易于吸附到催化剂表面, 竞争吸附能力最强, 使其抑制作用最为明显. Ozkan A 等^[10]系统探讨了 HPO_4^{2-} 、 CH_3COO^- 、 CO_3^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 等多种无机阴离子对偶氮染料 Sirius Gelb GC 光催化降解过程的影响, 亦发现了类似规律, 并认为原因是共存离子的存在减缓了染料分子在催化剂表面的吸附速率.

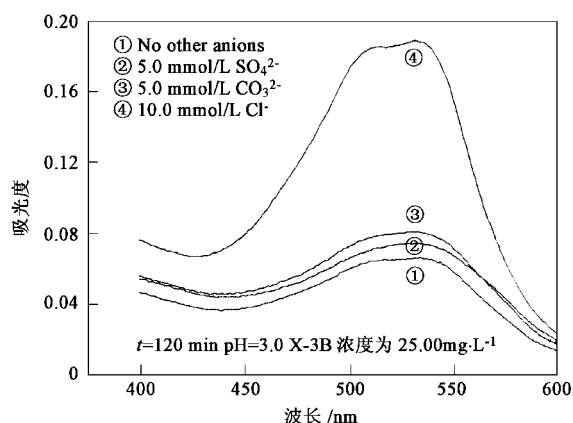


图 7 阴离子类型对活性艳红 X-3B 光催化降解的影响

Fig.7 Effect of inorganic anions on the degradation of Reactive Red X-3B

3 结论

玻璃纤维因具有透光性能好、质地柔软、容易进行酸碱处理、易于负载并加工成形等特性而成为优良的光催化剂载体材料. 300 °C 焙烧制备的负载型光

催化剂性能稳定、粘结牢固, 具有较高的催化活性. 由于 TiO_2 表面活性基团呈二元酸特性, 故其荷电状态与溶液 pH 关系密切, 在 pH 较低时以 TiOH_2^+ 为主, 带正电荷, 有利于活性艳红 X-3B 吸附到催化剂表面并被氧化分解. 随着溶液 pH 值的升高, 降解速度呈下降趋势. CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 对催化降解效果的影响不大, Cl^- 的存在会显著抑制活性艳红 X-3B 的光催化降解速率. 负载型 P25 可以重复使用, 克服了粉末催化剂难以回收的问题.

参考文献:

- [1] Sattler C, Funken K H, de Oliveira L, *et al.* Paper mill wastewater detoxification by solar photocatalysis [J]. Water Sci. Technol., 2004, **49**(4): 189 ~ 193.
- [2] Carey J H. Photodechlorination of PCB's in the presence of titanium dioxide in aqueous suspensions [J]. Bull. of Environ. Contam. Toxicol., 1976, **16**(6): 697 ~ 701.
- [3] 孙振世, 陈英旭, 柯强, 等. TiO_2 /膨润土纳米复合光催化剂降解偶氮染料的研究 [J]. 环境科学学报, 2003, **23**(1): 129 ~ 133.
- [4] Chaturvedi V, Dhodapkar R S, Rao N N, *et al.* Application of solar photocatalysis for colour removal from dye-bath wastewater [J]. Indian J. Chem. Tech., 2003, **10**(6): 632 ~ 637.
- [5] 弓晓峰, 简敏菲, 刘春英, 等. 玻璃纤维布负载 TiO_2 膜光催化氧化垃圾渗滤液 [J]. 重庆环境科学, 2003, **25**(11): 56 ~ 57.
- [6] 汤心虎, 谭淑英, 李明玉. 低强度紫外线催化降解活性艳红 X-3B 溶液研究 [J]. 环境污染治理技术与设备, 2004, **5**(12): 35 ~ 38.
- [7] 高伟, 吴凤清, 罗臻, 等. TiO_2 晶型与光催化活性关系的研究 [J]. 高等学校化学学报, 2001, **22**(4): 660 ~ 662.
- [8] 李英勃. 负载型 TiO_2 光催化降解苯酚水溶液 [J]. 火炸药学报, 2000, (4): 65 ~ 66.
- [9] Liu G M, Li X Z, Zhao J C, *et al.* Photooxidation mechanism of dye alizarin red in TiO_2 dispersions under visible illumination: an experimental and theoretical examination [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2000, **153**: 221 ~ 229.
- [10] Ozkan A, Ozkan M H, Gurkan R, *et al.* Photocatalytic degradation of a textile azo dye, Sirius Gelb GC on TiO_2 or Ag- TiO_2 particles in the absence and presence of UV irradiation: the effects of some inorganic anions on the photocatalysis [J]. J Photoch. Photobio. A, 2004, **163** (1-2): 29 ~ 35.