

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第33卷 第4期

Vol.33 No.4

2012

中国科学院生态环境研究中心 主办

科学出版社 出版



目次

碳同位素比技术定量估算城市大气 CO ₂ 的来源	刘卫, 位楠楠, 王广华, 姚剑, 曾友石, 范雪波, 耿彦红, 李燕 (1041)
广州大气降水中稳定同位素对 2008 年初华南地区冰雪灾害期间水汽来源的反映	廖聪云, 钟巍, 马巧红, 薛积彬, 尹焕玲, 龙昆 (1050)
北京雾霾天气期间气溶胶光学特性	于兴娜, 李新妹, 登增然登, 德庆央宗, 袁帅 (1057)
白马泉风景区夏季大气 PM _{2.5} 中二次有机物的初步研究	代东决, 李黎, 刘子芳, 赵敏, 冯加良, 赖玮, 曾燕梅, 周宇, 刘露云, 邓仕槐 (1063)
机动车尾气排放 VOCs 源成分谱及其大气反应活性	乔月珍, 王红丽, 黄成, 陈长虹, 苏雷燕, 周敏, 徐骅, 张钢锋, 陈宜然, 李莉, 陈明华, 黄海英 (1071)
法国梧桐叶片氮含量及氮同位素对城市大气湿沉降氮的响应研究	王燕丽, 肖化云, 肖红伟 (1080)
胶州湾及邻近海域表层海水中一氧化氮浓度分布及其影响因素探讨	薛超, 刘春颖, 杨桂朋, 祝陈坚, 张洪海 (1086)
基于不确定性分析的太湖水体多环芳烃的生态风险评价	郭广慧, 吴丰昌, 何宏平, 冯承莲, 张瑞卿, 李会仙 (1091)
流域水质时空分布特征及其影响因素初析	黄金良, 黄亚玲, 李青生, 周增荣, 冯媛, 张祯宇 (1098)
潮白河周丛生物群落元素组成与水质变化的生态计量学关系研究	崔经国, 单保庆, 王帅 (1108)
春季盘溪水质日变化规律及水质评价	张千千, 王效科, 郝丽岭, 逯非, 欧阳志云, 侯培强 (1114)
西南喀斯特流域风化作用季节性变化研究	肖琼, 沈立成, 杨雷, 伍坤宇, 陈展图 (1122)
三峡水库开县消落区水域冬季蓄水期间藻类群落结构与水质评价	郭劲松, 谢丹, 李哲, 陈园, 孙志禹, 陈永柏, 龙曼 (1129)
淀山湖水华高发期浮游植物群落变化特征研究	徐春燕, 杨洁, 马明睿, 胡雪芹, 由文辉 (1136)
三峡库区典型消落带草本植物氮磷养分浸泡释放实验	王建超, 朱波, 汪涛, 易礼军 (1144)
沂蒙山区典型小流域特殊降雨的磷素输出特征	李振伟, 于兴修, 刘前进, 井光花 (1152)
合肥城区地表灰尘氮磷形态分布及生物有效性	李如忠, 周爱佳, 童芳, 李峰, 钱家忠 (1159)
鹤地水库沉积物营养盐及重金属分布和污染特征分析	张华俊, 陈修康, 韩博平, 罗勇, 杨浩文, 曾艳, 陈敬安 (1167)
三门峡库区河流湿地沉积物重金属赋存形态和风险评价	敖亮, 单保庆, 张洪, 唐文忠 (1176)
黄河三角洲滨海湿地表层沉积物重金属区域分布及生态风险评价	刘志杰, 李培英, 张晓龙, 李萍, 朱龙海 (1182)
竺山湾重金属污染底泥环保疏浚深度的推算	姜霞, 王雯雯, 王书航, 金相灿 (1189)
雷州近海、流沙湾和深圳湾沉积物 PAHs 污染特征分析	赵利容, 孙省利, 柯盛 (1198)
中国与印度典型城市道路街尘中多环芳烃与黑碳的对比研究	潘苏红, 张千, 孙亚莉, 解启来 (1204)
三江平原典型灌区井灌地下水中铁的随水迁移特征	邹元春, 于晓菲, 霍莉莉, 吕宪国, 姜明 (1209)
海水淡化水在既有管网输配的铁释放控制研究	田一梅, 刘扬, 赵鹏, 单金林, 杨所印, 刘伟 (1216)
新生态铁的混凝作用探索	杨雪, 张景成, 关小红 (1221)
饮用水中甲羟孕酮的臭氧氧化降解研究	岳婵媛, 缪恒峰, 任洪艳, 阮文权 (1227)
核壳式磁性碳纳米吸附剂的制备及其对水环境中金霉素的吸附研究	王懿萱, 张娣, 牛红云, 孟昭福, 蔡亚岐 (1234)
络合-超滤耦合工艺去除水中镍离子的研究	秦妹, 邵嘉慧, 何义亮, 李雯玺 (1241)
赤铁矿光助类 Fenton 降解有毒有机污染物	张钰, 顾彦, 杨慧, 何燕, 李瑞萍, 黄应平, 张爱清 (1247)
掺氮 Ta ₂ O ₅ 诱发可见光-类 Fenton 体系降解阿特拉津研究	赵璐, 邓一荣, 杜瑛珣, 傅翔 (1252)
O ₃ /H ₂ O ₂ 降解水中扑灭通效能研究	李绍峰, 孙楚 (1260)
Pr-N 共掺杂 TiO ₂ 光电催化降解孔雀石绿动力学	沙爽, 周少奇, 张小娜, 周晓 (1267)
铜陵相思谷尾矿用于处理酸性矿山排水的实验研究	张楠, 陈天虎, 周跃飞, 黎少杰, 金杰, 王延明 (1272)
聚合铝铁对 A ² /O 系统 EPS 及生物絮凝性能的影响	温沁雪, 刘爱翠, 陈志强, 施汉昌, 吕炳南 (1278)
温度对污水脱氮系统污染物去除效果及氧化亚氮释放的影响	张婷婷, 张建, 杨芳, 谢慧君, 胡振, 李一冉 (1283)
温度对厌氧氨氧化反应器脱氮效能稳定性的影响	李祥, 黄勇, 郑宇慧, 袁怡, 李大鹏, 潘杨, 张春蕾 (1288)
好氧颗粒污泥处理制糖工业废水厌氧出水的除磷特性研究	王硕, 于水利, 时文歆, 暴瑞玲, 衣雪松, 李建政 (1293)
除磷颗粒污泥系统中不同粒径颗粒的理化特性分析	李志华, 张玉蓉, 杨帆, 李胜, 姬晓琴 (1299)
利用氧化亚氮还原酶基因 (nosZ) 评价人工湿地系统中的反硝化菌	王晓君, 陈少华, 张兆基, 肖俊超 (1306)
紫外诱变法提高好氧反硝化菌降解性能的研究	于佳佳, 陈浚, 杨宣, 陈建孟 (1313)
1 株异养硝化菌胞外聚合物的研究	陈哲, 张斌, 湛志强, 邱志刚, 郭迎庆, 李君文, 王景峰 (1318)
氨氮对稀有鮕鲫胚胎及卵黄囊期仔鱼的毒性效应研究	王志坚, 鲁增辉, 石萍 (1323)
多年蔬菜连作对土壤氨氧化微生物群落组成的影响	孟德龙, 杨扬, 伍延正, 吴敏娜, 秦红灵, 朱亦君, 魏文学 (1331)
生物质炭施用对土壤中氯虫苯甲酰胺吸附及消解行为的影响	王廷廷, 余向阳, 沈燕, 张超兰, 刘贤进 (1339)
水稻光合同化碳向土壤有机碳库输入的定量研究: ¹⁴ C连续标记法	聂三安, 周萍, 葛体达, 童成立, 肖和艾, 吴金水, 张杨珠 (1346)
油田污染土壤残油组成与特征参数分析	王坚, 张旭, 李广贺 (1352)
挥发性氯代烃在湿润土壤中的平衡吸附研究	孟凡勇, 刘锐, 小林刚, 万梅, 余素林, 陈吕军 (1361)
田间土壤外源铜镍在小麦中的累积及其毒害研究	黄锦孙, 韦东普, 郭雪雁, 马义兵 (1369)
中国磷消费结构的变化特征及其对环境磷负荷的影响	马敦超, 胡山鹰, 陈定江, 李有润 (1376)
基于 3MRA 模型的填埋场安全填埋废物污染物阈值评估方法与应用研究	袁英, 席北斗, 何小松, 魏自民, 李鸣晓, 姜永海, 苏婧, 安达 (1383)
填埋垃圾初始含水率对渗滤液产量的影响及修正渗滤液产量计算公式	兰吉武, 詹良通, 李育超, 陈云敏 (1389)
生物反应器填埋场中邻苯二甲酸二丁酯的迁移转化	方程冉, 龙於洋, 沈东升 (1397)
岩溶区峰丛洼地植被指数的克里格分析	杨奇勇, 蒋忠诚, 马祖陆, 曹建华, 罗为群, 李文军, 段晓芳 (1404)
《环境科学》征订启事 (1062) 《环境科学》征稿简则 (1107) 信息 (1135, 1215, 1396)	

Pr-N 共掺杂 TiO₂ 光电催化降解孔雀石绿动力学

沙爽¹, 周少奇^{1,2,3*}, 张小娜¹, 周晓¹

(1. 华南理工大学环境科学与工程学院, 广州 510006; 2. 华南理工大学亚热带建筑科学国家重点实验室, 广州 510641; 3. 广东省教育厅环境保护与生态修复重点实验室, 广州 510006)

摘要: 以溶胶-凝胶法制备的 Pr-N 共掺杂 TiO₂ 催化剂为电极, 在光电催化反应器中, 研究了光电催化降解孔雀石绿的动力学过程。结果表明, 孔雀石绿氧化降解速率与溶液的初始浓度、pH、外加电压及反应的温度有关, 在初始浓度为 10 ~ 30 mg·L⁻¹、pH 为 3 ~ 8、电压 1 ~ 5 V、温度为 298 ~ 338 K 的实验范围内, 反应的氧化降解符合一级反应动力学模型且模型值与实验值吻合良好。模型中反应的初始反应活化能 E_a 为 11.99 kJ·mol⁻¹, 说明反应较易进行; pH 的反应级数 1.634 7, 远远高于电压的级数 0.850 2 及初始浓度的级数 0.123 8, 表明通过控制 pH 可有效地提高光电催化的氧化降解速率。

关键词: 光电催化; 孔雀石绿; TiO₂; Pr-N 共掺杂; 动力学

中图分类号: X52 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2012)04-1267-05

Photoelectrocatalytic Degradation Kinetics of Malachite Green by Pr-N Co-doped TiO₂ Photocatalyst

SHA Shuang¹, ZHOU Shao-qi^{1,2,3}, ZHANG Xiao-na¹, ZHOU Xiao¹

(1. College of Environmental Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China; 2. State Key Laboratory of Subtropical Building Science, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China; 3. Key Laboratory of Environmental Protection and Eco-Remediation of Guangdong Regular Higher Education Institutions, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Malachite green oxidation degradation was kinetically investigated in a photoelectrocatalytic reactor, using Pr-N co-doped TiO₂ photocatalyst as the electrode which was prepared by a sol-gel method. The result shows that the initial concentration, pH, voltage and temperature had a significant impact on the oxidation rate. The kinetic equation for malachite green oxidation under the conditions of 10-30 mg·L⁻¹ of initial concentration, 3-8 of pH, 1-5 V of voltage, 298-338 K of temperature could be described using the first order kinetics, which was fitted well with the experimental data. The lower activation energy of 11.99 kJ·mol⁻¹ shows the reaction can be initiated easily; The reaction order of pH (1.634 7) is higher than that of voltage (0.850 2) and initial concentration (0.123 8), which indicates that the oxidation rate can be controlled efficiently through adjusted pH.

Key words: photoelectrocatalytic; malachite green; TiO₂; Pr-N co-doped; kinetics

孔雀石绿(malachite green, MG)是一种带有金属光泽的三苯甲烷类染料,印染工业废水往往含有多种有机染料及中间体,以 TiO₂ 为催化剂的光催化技术是处理染料废水较有发展前景的方法^[1~3],它可以将多种难生物降解有机物降解成 CO₂、H₂O 和一些无机小分子^[4,5]。但 TiO₂ 为白色粉末悬浮分散于水中,并且只有在紫外光下才有较高的催化活性,这极大地限制了 TiO₂ 的应用。故现如今国内外研究多以对 TiO₂ 进行掺杂改性^[6~9]。本研究中选择稀土金属 Pr 与非金属 N 对 TiO₂ 进行共掺杂改性^[10],利用掺入金属离子起扩展 TiO₂ 光响应范围的作用^[11,12],而非金属的掺入可以抵制光生载流子的复合^[4,13],并以泡沫镍为载体负载 TiO₂ 解决光催化氧化技术中催化剂与水体难以分离的问题^[14]。使用改性后的催化剂作为光电极对孔雀石绿进行光电催化

氧化的研究,建立孔雀石绿光电催化氧化降解的动力学模型并进行验证,以期预测有机物的降解规律以及工程实践提供依据。

1 材料与方法

1.1 催化剂制备

溶胶-凝胶法制备 TiO₂ 室温下,由 15 mL 钛酸丁酯、25 mL 无水乙醇、10 mL 冰醋酸组成混合液 A,在磁力搅拌器搅拌下,逐滴加入到尿素、硝酸锆、乙醇与乙酸混合形成的溶液 B 中,静置一段时间得到均匀的溶胶。其中, $n(\text{PrN}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) : n(\text{尿素})$:

收稿日期: 2011-06-24; 修订日期: 2011-08-23

基金项目: “十一五”国家科技支撑计划项目(2008BAE64B05); 广州市重大科技项目(2008DLB2080500)

作者简介: 沙爽(1987~),女,硕士研究生,主要研究方向为水污染控制技术, E-mail: shashuang_alva@163.com

* 通讯联系人, E-mail: fesqzhou@scut.edu.cn

n (钛酸丁酯) = 0.002:0.2:1, 乙醇、乙酸、钛酸丁酯的体积比为 5:2:3. 将预处理好的尺寸为 10 cm × 6.5 cm 泡沫镍浸入到溶胶液中, 浸渍提拉 2 次, 在干燥箱中烘干后, 于马弗炉 400℃ 下焙烧. 冷却后制成泡沫镍负载的催化剂^[15~18].

1.2 实验装置

实验装置如图 1 所示: 将自制的体积 2 L 的圆柱体反应器置于恒温水槽中以调节反应温度, 反应器上方使用日光灯作为光源, 功率 30 W; 反应器内部以制备的负载 Pr-N 共掺杂 TiO₂ 泡沫镍为正极, 碳棒为负极, 连接至外部恒压稳定电源; 在反应器内部的目标降解液中置入曝气头, 通过曝气器向内部充分曝气. 实验结束后负载电极可取下经处理后重复使用. 整套装置处于密闭空间以使得整个反应的条件单一、稳定.

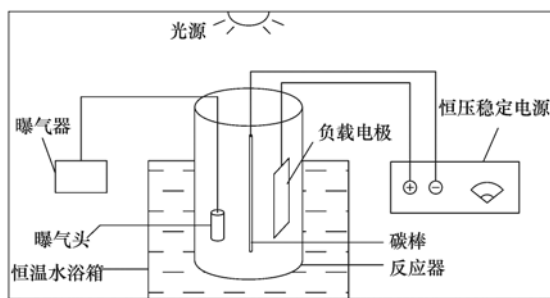


图 1 光电催化反应器示意

Fig. 1 Design of photoelectrocatalytic reactor

1.3 分析方法

在光电催化降解孔雀石绿实验中, 量取 500 mL 孔雀石绿溶液于反应器中曝气, 曝气量为 2 L·min⁻¹. 置入处理好的催化剂电极, 使用 Unico 2800 UV/VIS 紫外可见分光光度计测定溶液吸光度 A . 孔雀石绿在 616 nm 处具有最大的吸收峰^[19], 依据 Langmuir-Beer 定律, 根据下式计算 MG 在反应 t 时间之后的浓度.

$$c_t = c_0 \times A_t / A_0$$

式中, A_0 为初始吸光度值, A_t 为反应 t 时间后的吸光度值, c_0 为溶液的初始浓度 (mg·L⁻¹), c_t 为反应 t 时间后 MG 的浓度 (mg·L⁻¹).

2 结果与讨论

2.1 光电催化降解孔雀石绿反应动力学模型的建立

大量研究表明, 低浓度下有机物在光催化氧化过程中遵循假一级反应动力学^[20~22], 为了描述 MG 降解的动力学过程, 设定 MG 的光电催化氧化过程

为一级反应, 即:

$$\ln(c_t/c_0) = -kt$$

式中 k 为反应速率常数 (min⁻¹), 本研究中 k 值主要受到反应温度 T (K)、溶液 pH、溶液初始浓度 c_0 及外加电压 V (V) 的影响, k 与上述影响因素的关系可用经验公式表示:

$$k = f(T, c_0, -\lg H^+, V)$$

$$= m \exp(-E_a/RT) [c_0]^x [-\lg H^+]^y V^z$$

式中, m 为常数, x, y, z 分别为 c_0 、pH 及 V 的分级数, E_a 为反应的活化能 (J·mol⁻¹), R 为普适常数, $R = 8.314 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$.

由于 $\ln(c_t/c_0)$ 与 t 存在着线性关系, 故通过 Origin 8.0 软件建立线性回归模型得出反应的动力学常数 k , 及 m, x, y, z 的值, 从而建立光电催化氧化降解孔雀石绿的动力学模型.

2.2 初始浓度对 MG 光催化降解的影响

在温度为 298 K、pH 值为 6、外加电压为 1V 的条件下, 为研究初始浓度 c_0 对 MG 氧化速率的影响, 分别配制浓度为 10、20、30、40 及 50 mg·L⁻¹ MG 溶液进行了 5 组对比实验, 对 MG 的降解按一级动力学方程 $\ln(c_t/c_0) = -kt$ 进行拟合, MG 的降解的动力学曲线与时间的变化情况如图 2 所示, 该反应遵循一级动力学规律.

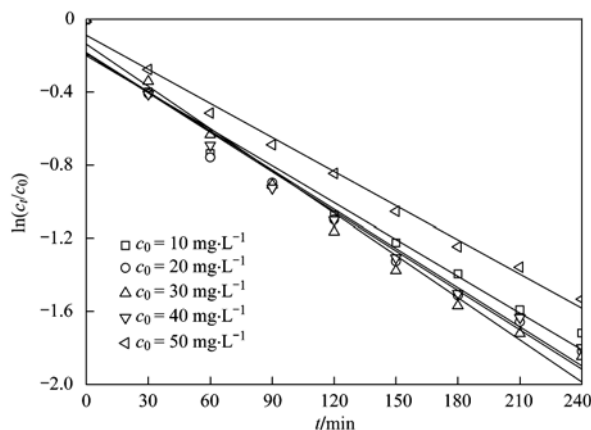


图 2 同初始浓度条件下 $\ln(c_t/c_0)$ 与反应时间的关系

Fig. 2 Relationship between $\ln(c_t/c_0)$ and reaction time at different initial concentrations

当溶液初始浓度由 10 mg·L⁻¹ 上升至 50 mg·L⁻¹, 反应速率常数 k 分别为 0.006 71、0.007 2、0.007 71、0.007 15、0.006 62 min⁻¹, 这是由于当溶液初始浓度较低时, 溶液中可以提供足够的 ·OH 将有机化合物氧化, 当浓度超过了 30 mg·L⁻¹ 时, 染料色度加深, 可见光穿过溶液的能力减弱, 催化剂被激

发跃迁的光电子数量也就相对减小,氧化效率也就降低^[23]. 设反应速率常数 k 与不同浓度的溶液之间存在如下关系: $k = k_c c_0^x$, 式中 k_c 为常数. 根据表 1 中初始浓度与反应速率常数的数据, 当初始浓度为 $10 \sim 30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 对 k 与 c_0 之间的关系曲线进行趋势模拟, 可得到 $k = 0.005c_0^{0.1238}$.

表 1 不同 MG 初始浓度条件下光电催化反应动力学特征

Table 1 Kinetic parameters of degradation of MG at different initial concentrations			
初始浓度 c_0 / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	k/min^{-1}	R^2	动力学方程
10	0.006 71	0.962 39	$-0.006\,71t - 0.200\,1$
20	0.007 2	0.970 04	$-0.007\,2t - 0.189\,4$
30	0.007 71	0.976 69	$-0.007\,71t - 0.137\,8$
40	0.007 15	0.971 64	$-0.007\,15t - 0.184$
50	0.006 22	0.989 9	$-0.006\,22t - 0.088\,8$

2.3 初始 pH 对 MG 光催化降解的影响

溶液的 pH 值会影响半导体氧化物的表面电荷, 在反应温度为 298 K、初始浓度为 $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、外加电压为 1 V 的条件下, 分别研究了不同 pH 值 3、4、5、6、7、8、9 催化剂对 MG 的氧化降解速率的影响. 实验结果如图 3 所示, 反应遵循一级动力学规律且相关性良好. 表 2 为不同 pH 条件下光电催化降解 MG 反应动力学特征, 溶液在酸性条件下对 MG 的氧化速率较低, 随着溶液初始 pH 的升高, 氧化速率也随之提升, 当溶液初始 pH 提高至 9 时, 降解速率下降. 这是因为在酸性条件下, 酸性离子可消耗 $\cdot\text{OH}$ 的产生, 光生电子与氧气的结合抑制了活性基团超氧负离子的产生, 光催化活性降低^[24]; 而当 pH 值较高时, 光催化剂的价带会向负方向漂移, 从而使在碱性条件下光生空穴的氧化电位下降, 导致光催化活性降低^[25].

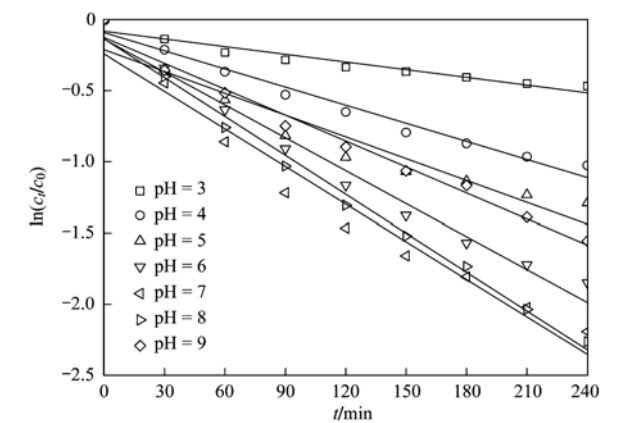


图 3 不同 pH 条件下 $\ln(c_t/c_0)$ 与反应时间的关系

Fig. 3 Relationship between $\ln(c_t/c_0)$ and reaction time at different pH

表 2 不同 pH 光电催化降解 MG 反应动力学特征

Table 2 Kinetic parameters of degradation of MG at different pH			
pH	k/min^{-1}	R^2	动力学方程
3	0.001 8	0.916 03	$-0.001\,8t - 0.081\,62$
4	0.004 25	0.969 97	$-0.004\,25t - 0.092\,42$
5	0.005 11	0.908 86	$-0.005\,11t - 0.212$
6	0.007 71	0.976 67	$-0.007\,71t - 0.137\,8$
7	0.008 8	0.954 5	$-0.008\,8t - 0.241\,5$
8	0.009 11	0.989 37	$-0.009\,11t - 0.135\,3$
9	0.006 07	0.982 63	$-0.006\,07t - 0.125\,6$

在 pH 为 3~8 时, 设反应速率常数 k 与不同 pH 的溶液之间存在如下关系: $k = k_{\text{pH}}[-\lg H^+]^y$, 式中 k_{pH} 为常数. 利用 Origin 软件对 k 与 pH 之间的关系曲线进行趋势模拟, 可以得到:

$$k = 0.000\,361[-\lg H^+]^{1.634\,7}$$

2.4 电压对 MG 光电催化降解的影响

在温度为 298 K、浓度 $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、pH 为 6 的条件下分别研究了电压为 1、3、4、5、6、8、10 V 下催化剂对 MG 的氧化速率的影响, 实验结果如图 4 所示. 随着外加电压的升高, 氧化速率也随之提高, 当电压升到 5 V 后, 氧化速率下降, 外加电压的增大使得催化剂价带的电子更快地向阴极移动而减少了电子与空穴的简单复合, Li 等^[26]认为电压与反应速率常数 k 之间呈抛物线关系, 电压过大对反应不利. 在不同电压下反应速率常数 k 及其相关系数 R^2 见表 3, 设反应速率常数 k 与外加电压存在如下关系:

$$k = k_v V^z$$

式中 k_v 为常数. 根据表 3 中电压与反应速率常数 k 的数值, 在外加电压为 1~5 V 时, 对 k 与 V 的关系曲线进行趋势模拟, 可得 $k = 0.078V^{0.850\,2}$.

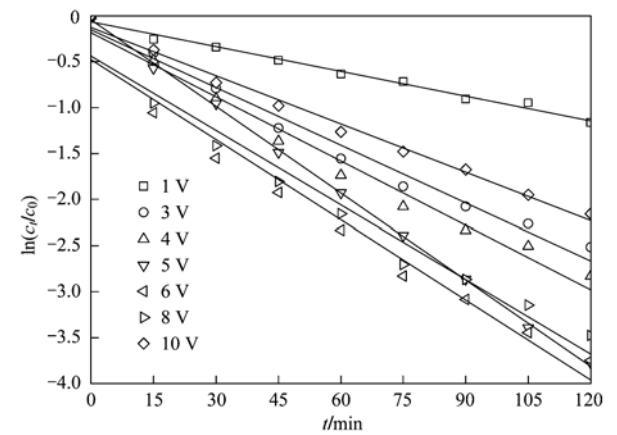


图 4 不同电压下 $\ln(c_t/c_0)$ 与反应时间的关系

Fig. 4 Relationship between $\ln(c_t/c_0)$ and reaction time at different voltage

表 3 不同电压光电催化降解 MG 反应动力学特征

Table 3 Kinetic parameters of degradation of MG at different voltages			
电压/V	k/min^{-1}	R^2	动力学方程
1	0.007 71	0.976 67	$-0.007\ 71t - 0.137\ 8$
3	0.020 94	0.978 6	$-0.020\ 94t - 0.153\ 5$
4	0.023 29	0.904 25	$-0.023\ 29t - 0.184\ 4$
5	0.031 43	0.999 04	$-0.031\ 43t - 0.044\ 24$
6	0.029 04	0.960 71	$-0.029\ 04t - 0.477\ 6$
8	0.027	0.957 57	$-0.027t - 0.438\ 8$
10	0.017 51	0.988 6	$-0.017\ 51t - 0.127\ 7$

2.5 温度对 MG 光催化降解的影响

在 pH 为 6、MG 初始浓度为 $30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、外加电压为 1 V 的条件下以改性的催化剂做为电极降解 MG,温度对 MG 的降解速率影响如图 5 所示,在 120 min 内,随着反应温度由 298 K 上升到 338 K,氧化反应速率由 $0.014\ 24\text{ min}^{-1}$ 迅速上升至 $0.025\ 11\text{ min}^{-1}$,但升高幅度逐渐减缓,这说明温度对氧化降解 MG 溶液有明显影响,温度升高体系中平均分子动能增加,使得反应速度加快. 在温度为 298 ~ 338 K 时,设 k 与不同温度 T 之间存在如下关系: $k = k_T\exp(-E_a/RT)$,式中 k_T 为常数. 根据实验结果所得 k 值进行回归分析,得出 $-E_a/RT = -11\ 990/RT$,反应活性能 $E_a = 11.99\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,说明该反应较易进行.

2.6 光电催化降解 MG 的动力学模型

光电催化降解孔雀石绿符合一级动力学反应,其反应氧化降解速率与反应的初始浓度、初始 pH、外加电压及温度存在着一定量的关系,通过上述实验结果及讨论,可以得出下式:

$$k = m\exp\left(-\frac{11\ 990}{RT}\right)c_0^{0.123\ 8}[-\lg H^+]^{1.634\ 7}V^{0.850\ 2}$$

将以上实验数据代入到上式中,得出 m 平均值为 0.031 78,故负载型 Pr-N 共掺杂纳米 TiO_2 降解孔

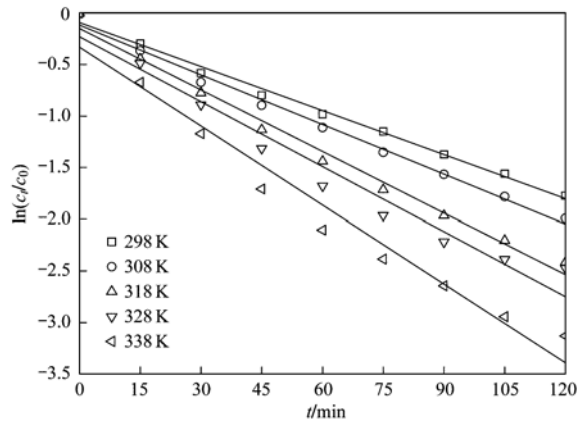


图 5 不同温度下 $\ln(c_t/c_0)$ 与反应时间的关系

Fig. 5 Relationship between $\ln(c_t/c_0)$ and reaction time at different temperatures

雀石绿动力学方程可表示为:

$$\ln(c_t/c_0) = -0.03\ 178\exp\left(-\frac{11\ 990}{RT}\right)c_0^{0.123\ 8}[-\lg H^+]^{1.634\ 7}V^{0.850\ 2}t$$

由上式可以看出,反应模型中 pH 的分级数为 1.634 7 高于电压 V 的分级数 0.850 2 和初始浓度 c_0 的分级数 0.123 8,故可通过控制溶液的 pH 值来提高反应的降解效率.

在 pH 为 5、MG 初始浓度为 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、外加电压为 2 V、温度为 308 K 下重复上述实验验证该模型,理论值与实际结果如图 6 所示,图 6(a) 为反应时间与反应 t 时间后溶液浓度的关系,实验进行 120 min 后, MG 的浓度从 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降至 $1.52\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 催化剂对孔雀石绿具有良好的降解作用,实验值与理论值只有少许偏差,图 6(b) 中模型的理论值略高于实验值,这可能是因为在实验中溶液的 pH 有波动所致.

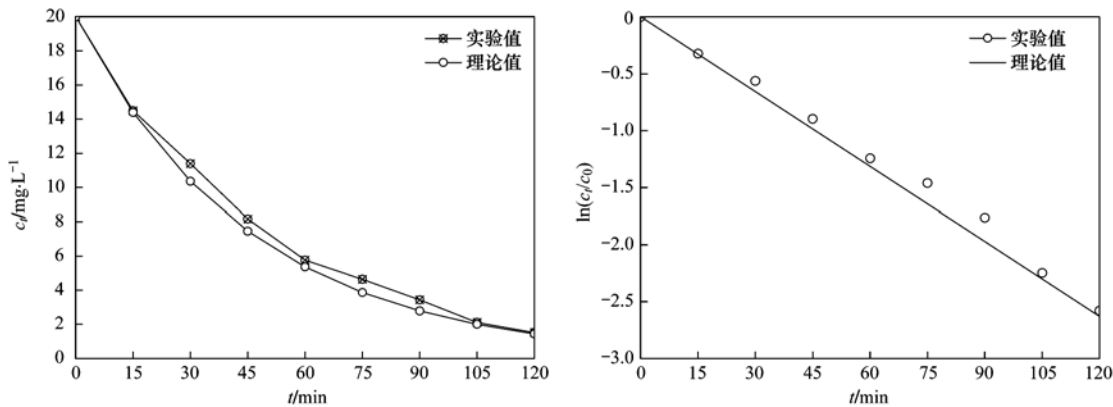


图 6 理论与实验结果的比较

Fig. 6 Comparison of theoretical and experimental results

3 结论

(1) 使用溶胶-凝胶法制备 Pr-N 共掺杂纳米二氧化钛催化剂作为光电催化电极进行光电催化反应, 对孔雀石绿具有良好的去除效果。

(2) 在溶液初始浓度为 10 ~ 30 mg·L⁻¹、pH 为 3 ~ 8、外加偏电压 1 ~ 5 V、温度为 298 ~ 338 K 的实验范围内, 反应的氧化降解符合一级反应动力学模型, 模型值与实验值吻合良好。

(3) 反应的活化能为 11.99 kJ·mol⁻¹, 说明整个反应较易发生。由模型中的反应分级数可知, 影响光电催化降解孔雀石绿的降解速率大小顺序为 pH > 电压 > 初始浓度, 故通过控制溶液的 pH 值可以有效提高反应的降解速率。

参考文献:

- [1] Esparza P, Borges M E, Díaz L, *et al.* Photodegradation of dye pollutants using new nanostructured titania supported on volcanic ashes[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2010, **388**(1-2): 7-14.
- [2] Liu Y G, Ohko Y, Zhang R Q, *et al.* Degradation of malachite green on Pd/WO₃ photocatalysts under simulated solar light[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **184**(1-3): 386-391.
- [3] Mahapatra S, Madras G, Row T N G. Structural and photocatalytic activity of lanthanide (Ce, Pr, and Nd) molybdoxovanadates[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, **111**(17): 6505-6511.
- [4] Marques S M, Tavares C J, Oliveira L F, *et al.* Photocatalytic degradation of C. I. Reactive Blue 19 with nitrogen-doped TiO₂ catalysts thin films under UV/visible light [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2010, **983**(1-3): 147-152.
- [5] Jadhav S U, Jadhav M U, Kagalkar A N, *et al.* Decolorization of Brilliant Blue G dye mediated by degradation of the microbial consortium of *Galactomyces geotrichum* and *Bacillus* sp. [J]. *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers*, 2008, **39**(6): 563-570.
- [6] Nezamzadeh-Ejhi A, Hushmandrad S. Solar photodecolorization of methylene blue by CuO/X zeolite as a heterogeneous catalyst[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2010, **388**(1-2): 149-159.
- [7] Gong J Y, Yang C Z, Pu W H, *et al.* Liquid phase deposition of tungsten doped TiO₂ films for visible light photoelectrocatalytic degradation of dodecyl-benzenesulfonate [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, **167**(1): 190-197.
- [8] Fu X L, Wang X X, Leung D Y C, *et al.* Photocatalytic reforming of glucose over La doped alkali tantalate photocatalysts for H₂ production [J]. *Catalysis Communications*, 2010, **12**(3): 184-187.
- [9] Meng Z D, Chen M L, Zhang F J, *et al.* Rare earth oxide-doped Fullerene and Titania composites and photocatalytic properties of Methylene Blue under visible light [J]. *Asian Journal of Chemistry*, 2011, **23**(5): 2327-2331.
- [10] Liang C H, Liu C S, Li F B, *et al.* The effect of praseodymium on the adsorption and photocatalytic degradation of azo dye in aqueous Pr³⁺/TiO₂ suspension [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, **147**(2-3): 219-225.
- [11] Uno M, Kosuga A, Okui M, *et al.* Photoelectrochemical study of lanthanide titanium oxides, Ln₂Ti₂O₇ (Ln = La, Sm, and Gd) [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2005, **400**(1-2): 270-275.
- [12] Chiou C H, Juang R S. Photocatalytic degradation of phenol in aqueous solutions by Pr-doped TiO₂ nanoparticles[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, **149**(1): 1-7.
- [13] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, *et al.* Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides[J]. *Science*, 2001, **293**(5528): 269-271.
- [14] 苏理成, 储成林, 董寅生, 等. 泡沫镍负载 N 掺杂 TiO₂ 及其可见光催化降解甲醛的性能[J]. *无机材料学报*, 2010, **25**(7): 753-757.
- [15] Llano B, Restrepo G, Marín J M, *et al.* Characterisation and photocatalytic properties of titania-silica mixed oxides doped with Ag and Pt[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2010, **387**(1-2): 135-140.
- [16] Alvarez P M, Jaramillo J, Lopez-Pinero F, *et al.* Preparation and characterization of magnetic TiO₂ nanoparticles and their utilization for the degradation of emerging pollutants in water[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, **100**(1-2): 338-345.
- [17] Xu C C, Huang J R, Tan X, *et al.* Preparation, characteristics, and photocatalytic tests of Fe-doped TiO₂ films prepared by a sol-gel drain coating via homemade devices [J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2010, **31**(12): 1732-1739.
- [18] Bangkedphol S, Keenan H E, Davidson C M, *et al.* Enhancement of tributyltin degradation under natural light by N-doped TiO₂ photocatalyst [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **184**(1-3): 533-537.
- [19] 侯毓份, 朱振华, 王任之. 染料化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 1994. 364-366.
- [20] 姜艳丽, 刘惠玲, 姜兆华, 等. 腐殖酸在掺硼 TiO₂/Ti 催化剂上光电催化反应动力学[J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2007, **39**(6): 870-874.
- [21] 潘留明, 季民, 王秀朵, 等. TiO₂ 纳米管/UV/O₃ 对腐殖酸的降解动力学[J]. *化工学报*, 2009, **60**(9): 2215-2220.
- [22] Bekci Z, Seki Y, Cavas L. Removal of malachite green by using an invasive marine alga *Caulerpa racemosa* var. *cylindracea* [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **161**(2-3): 1454-1460.
- [23] 黄卫红, 刘瑞, 王晶博, 等. H₃PW₁₂O₄₀/TiO₂ 可见光下光催化降解孔雀石绿的研究[J]. *环境科学学报*, 2010, **30**(8): 1642-1648.
- [24] Altinisik A, Gur E, Seki Y. A natural sorbent, *Luffa cylindrica* for the removal of a model basic dye[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **179**(1-3): 658-664.
- [25] 杜朝平, 杨幼名. 磁场助 Y₂O₃/TiO₂ 粉体的光催化性能研究[J]. *工业催化*, 2005, **13**(2): 47-50.
- [26] Li X Z, Li F B, Fan C M, *et al.* Photoelectrocatalytic degradation of humic acid in aqueous solution using a Ti/TiO₂ mesh photoelectrode[J]. *Water Research*, 2002, **36**(9): 2215-2224.

CONTENTS

Quantitative Estimation Source of Urban Atmospheric CO ₂ by Carbon Isotope Composition	LIU Wei, WEI Nan-nan, WANG Guang-hua, <i>et al.</i> (1041)
Moisture Sources of Guangzhou During the Freezing Disaster Period in 2008 Indicated by the Stable Isotopes of Precipitation	LIAO Cong-yun, ZHONG Wei, MA Qiao-hong, <i>et al.</i> (1050)
Optical Properties of Aerosol During Haze-Fog Episodes in Beijing	YU Xing-na, LI Xin-mei, DENG Zen-grandeng, <i>et al.</i> (1057)
Secondary Organic Tracers in Summer PM _{2.5} Aerosols from Baima Spring Scenic Area, Yaan, Sichuan Province	DAI Dong-jue, LI Li, LIU Zi-fang, <i>et al.</i> (1063)
Source Profile and Chemical Reactivity of Volatile Organic Compounds from Vehicle Exhaust	QIAO Yue-zhen, WANG Hong-li, HUANG Cheng, <i>et al.</i> (1071)
<i>Platanus orientalis</i> Foliar N% and δ ¹⁵ N Responses to Nitrogen of Atmospheric Wet Deposition in Urban Area	WANG Yan-li, XIAO Hua-yun, XIAO Hong-wei (1080)
Distribution and Controlling Factors of Nitric Oxide Concentrations in Surface Seawater of Jiaozhou Bay and Adjacent Waters	XUE Chao, LIU Chun-ying, YANG Gui-peng, <i>et al.</i> (1086)
Uncertainty Characterization Approaches for Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon in Taihu Lake	GUO Guang-hui, WU Feng-chang, HE Hong-ping, <i>et al.</i> (1091)
Preliminary Analysis of Spatiotemporal Variation of Water Quality and Its Influencing Factors in the Jiulong River Watershed	HUANG Jin-liang, HUANG Ya-ling, LI Qing-sheng, <i>et al.</i> (1098)
Ecological Stoichiometric Relationships of Periphyton Community Elemental Composition and Variations of Water Quality in the Chaobai River	 CUI Jing-guo, SHAN Bao-qing, WANG Shuai (1108)
Diurnal Variation and Evaluation of Water Quality of Panxi River in Spring	ZHANG Qian-qian, WANG Xiao-ke, HAO Li-ling, <i>et al.</i> (1114)
Weathering Seasonal Variations in Karst Valley in Southwest China	XIAO Qiong, SHEN Li-cheng, YANG Lei, <i>et al.</i> (1122)
Algal Community Structure and Water Quality Assessment on Drawdown Area of Kaixian Waters in Three Gorges Reservoir During Winter Storage Period	 GUO Jing-song, XIE Dan, LI Zhe, <i>et al.</i> (1129)
Characteristics of Phytoplankton Community Changes in Dianshan Lake During Peak Period of Algal Blooms	XU Chun-yan, YANG Jie, MA Ming-rui, <i>et al.</i> (1136)
Nitrogen and Phosphorus Release from Herbaceous Vegetation Under Simulated Inundation Experiment of Water-Level Fluctuation Zone in the Three Gorges Reservoir Area	 WANG Jian-chao, ZHU Bo, WANG Tao, <i>et al.</i> (1144)
Output Characteristics of Non-point Phosphorus from a Typical Small Watershed in Yimeng Mountainous Area Under the Special Rainfall	LI Zhen-wei, YU Xing-xiu, LIU Qian-jin, <i>et al.</i> (1152)
Distribution and Bioavailability of Nitrogen and Phosphorus Species in the Urban Dusts from Hefei City	LI Ru-zhong, ZHOU Ai-jia, TONG Fang, <i>et al.</i> (1159)
Distribution and Pollution Characteristics of Nutrients and Heavy Metals in Sediments of Hedi Reservoir	ZHANG Hua-jun, CHEN Xiu-kang, HAN Bo-ping, <i>et al.</i> (1167)
Heavy Metals Distribution and Risk Assessment of Sediments in the Riverine Wetland of Sanmenxia Reservoir	AO Liang, SHAN Bao-qing, ZHANG Hong, <i>et al.</i> (1176)
Regional Distribution and Ecological Risk Evaluation of Heavy Metals in Surface Sediments from Coastal Wetlands of the Yellow River Delta	 LIU Zhi-jie, LI Pei-ying, ZHANG Xiao-long, <i>et al.</i> (1182)
Calculation of Environmental Dredging Depth of Heavy Metal Polluted Sediments in Zhushan Bay of Taihu Lake	JIANG Xia, WANG Wen-wen, WANG Shu-hang, <i>et al.</i> (1189)
Characteristics of PAHs Pollution in Sediments from Leizhou Coastal Marine Area, Liusha Bay and Shenzhen Bay	ZHAO Li-rong, SUN Sheng-li, KE Sheng (1198)
Distribution Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Black Carbon in Road Dusts from Typical Cities of China and India	PAN Su-hong, ZHANG Gan, SUN Ya-li, <i>et al.</i> (1204)
Waterborne Iron Migration by Groundwater Irrigation Pumping in a Typical Irrigation District of Sanjiang Plain	ZOU Yuan-chun, YU Xiao-fei, HUO Li-li, <i>et al.</i> (1209)
Research on Controlling Iron Release of Desalted Water Transmitted in Existing Water Distribution System	TIAN Yi-mei, LIU Yang, ZHAO Peng, <i>et al.</i> (1216)
Exploration of Newly-Formed Ferric as the Coagulant	YANG Xue, ZHANG Jing-cheng, GUAN Xiao-hong (1221)
Degradation of Medroxyprogesterone in Drinking Water by Ozone Oxidation	YUE Chan-yuan, MIAO Heng-feng, REN Hong-yan, <i>et al.</i> (1227)
Synthesis of Core/Shell Structured Magnetic Carbon Nanoparticles and Its Adsorption Ability to Chlortetracycline in Aquatic Environment	 WANG Yi-xuan, ZHANG Di, NIU Hong-yun, <i>et al.</i> (1234)
Removal of Nickel from Aqueous Solutions Using Complexation-Ultrafiltration Process	QIN Shu, SHAO Jia-hui, HE Yi-liang, <i>et al.</i> (1241)
Degradation of Organic Pollutants by Photo-Fenton-Like System with Hematite	ZHANG Yu, GU Yan, YANG Hui, <i>et al.</i> (1247)
Study on the Degradation of Atrazine in Photo-Fenton-Like System Under Visible Light Irradiation Promoted by N-doped Ta ₂ O ₅	ZHAO Lu, DENG Yi-rong, DU Ying-xun, <i>et al.</i> (1252)
Degradation of Prometon by O ₃ /H ₂ O ₂	LI Shao-feng, SUN Chu (1260)
Photoelectrocatalytic Degradation Kinetics of Malachite Green by Pr-N Co-doped TiO ₂ Photocatalyst	SHA Shuang, ZHOU Shao-qi, ZHANG Xiao-na, <i>et al.</i> (1267)
Experimental Study on Acid Mine Drainage Treatment Using Mine Tailings of Xiangsi Valley, Tongling, China	ZHANG Nan, CHEN Tian-hu, ZHOU Yue-fei, <i>et al.</i> (1272)
Effect of Polymeric Aluminum-iron on EPS and Bio-flocculation in A ² /O System	WEN Qin-xue, LIU Ai-cui, CHEN Zhi-qiang, <i>et al.</i> (1278)
Effect of Temperature on Pollutant Removal and Nitrous Oxide Emission of Wastewater Nitrogen Removal System	ZHANG Ting-ting, ZHANG Jian, YANG Fang, <i>et al.</i> (1283)
Effect of Temperature on Stability of Nitrogen Removal in the ANAMMOX Reactor	LI Xiang, HUANG Yong, ZHENG Yu-hui, <i>et al.</i> (1288)
Phosphorus Removal Characteristics by Aerobic Granules in Normal Molasses Wastewater After Anaerobic Treatment	WANG Shuo, YU Shui-li, SHI Wen-xin, <i>et al.</i> (1293)
Physicochemical Characteristics of Granules with Different Size in a Granular Sludge System for Phosphorus Removal	LI Zhi-hua, ZHANG Yu-rong, YANG Fan, <i>et al.</i> (1299)
Denitrifying Bacteria of Constructed Wetland System Based on Nitrous Oxide Reductase Gene (<i>nosZ</i>)	WANG Xiao-jun, CHEN Shao-hua, ZHANG Zhao-ji, <i>et al.</i> (1306)
Improving Degradation Ability of an Aerobic Denitrifier by Ultraviolet Mutagenesis	YU Jia-jia, CHEN Jun, YANG Xuan, <i>et al.</i> (1313)
Characteristics of the Extracellular Polymeric Substances of a Heterotrophic Nitrifying Bacterium Strain	CHEN Zhe, ZHANG Bin, SEN Zhi-qiang, <i>et al.</i> (1318)
Study on Toxic Effects of Ammonia on Embryonic and Yolk-sac Stage Larvae of Rare minnow	WANG Zhi-jian, LU Zeng-hui, SHI Ping (1323)
Effects of Continuous Cropping of Vegetables on Ammonia Oxidizers Community Structure	MENG De-long, YANG Yang, WU Yan-zheng, <i>et al.</i> (1331)
Impact of Biochar Amendment on the Sorption and Dissipation of Chlorantraniliprole in Soils	WANG Ting-ting, YU Xiang-yang, SHEN Yan, <i>et al.</i> (1339)
Quantifying Rice (<i>Oryza sativa</i> L.) Photo-assimilated Carbon Input into Soil Organic Carbon Pools Following Continuous ¹⁴ C Labeling	NIE San-an, ZHOU Ping, GE Ti-da, <i>et al.</i> (1346)
Compositions and Diagnostic Ratios of Heavily Degraded Crude Oil Residues in Contaminated Soil in Oilfields	WANG Jian, ZHANG Xu, LI Guang-he (1352)
Study on Equilibrium Adsorption of Volatile Chlorinated Hydrocarbons on Humid Soils	MENG Fan-yong, LIU Rui, Kobayashi Takeshi, <i>et al.</i> (1361)
Toxicity and Accumulation of Copper and Nickel in Wheat Plants Cropped on Alkaline and Acidic Field Soils	HUANG Jin-sun, WEI Dong-pu, GUO Xue-yan, <i>et al.</i> (1369)
Change Traits of Phosphorous Consumption Structure in China and Their Effects on Environmental Phosphorous Loads	MA Dun-chao, HU Shan-ying, CHEN Ding-jiang, <i>et al.</i> (1376)
Research Based on 3MRA Model About the Risk Assessment Methods and Applications of the Landfill Waste	YUAN Ying, XI Bei-dou, HE Xiao-song, <i>et al.</i> (1383)
Impacts of Initial Moisture Content of MSW Waste on Leachate Generation and Modified Formula for Predicting Leachate Generation	LAN Ji-wu, ZHAN Liang-tong, LI Yu-chao, <i>et al.</i> (1389)
Transformation of Dibutyl Phthalate in Bioreactor Landfill	FANG Cheng-ran, LONG Yu-yang, SHEN Dong-sheng (1397)
Kriging Analysis of Vegetation Index Depression in Peak Cluster Karst Area	YANG Qi-yong, JIANG Zhong-cheng, MA Zu-lu, <i>et al.</i> (1404)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2012年4月15日 33卷 第4期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 33 No. 4 Apr. 15, 2012

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科学出版社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street , Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科学出版社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian) , P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 70.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行