

载银 TiO_2 半导体催化剂降解染料水溶液的研究*

蒋伟川

谭湘萍

(浙江大学化学系, 杭州 310027) (浙江省环境保护科学研究所, 杭州 310007)

摘要 以新型载银 TiO_2 为催化剂, 采用高压汞灯为光源对染料水溶液进行光催化降解。实验结果表明: 采用 TiO_2 催化剂使直接耐酸大红(35 mg/L)、直接耐晒翠蓝(50 mg/L)和直接黑(50 mg/L)染料溶液脱至无色的时间分别为35 min、60 min 及60 min, 而采用载银 TiO_2 催化剂, 上述染料溶液脱至无色的时间分别为20 min、30 min 及20 min。探讨了 pH、光强、催化剂用量及灼烧温度等对催化降解的影响。

关键词 载银催化剂, 染料, 光催化。

染料废水具有较大的毒性, 大多数多蒽醌染料和对二甲氨基偶氮染料具有致突变性, 有22种酸性染料具有致癌性^[1]。染料废水处理难度大, 探索治理新方法是当前环境工作者的重要研究课题之一。用半导体催化光降解有机物的研究已有大量报道^[2-5]。用该法治理染料废水的研究也有报道^[6-9]。为了进一步提高对染料降解的催化能力, 本工作根据文献报道^[10], 研制了一种新型的载银 TiO_2 催化剂(以下简称 TSA)。用该催化剂对染料溶液进行了光催化降解, 其催化活性比 TiO_2 催化剂的活性高得多。本工作还探讨了 pH、光强、催化剂用量及催化剂灼烧温度等因素对光催化降解的影响。

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器

二氧化钛(TiO_2), 上海钛白粉厂。染料, 浙江临安化工厂。

主要仪器: 岛津 UV-260型分光光度计(日本岛津公司); 光强测定仪(浙江大学机械厂); pH-S-W 智能型 pH 计(浙江肖山仪器标准件厂)。

1.1 光源

采用上海亚明灯泡厂生产的 GGZ-300 W 直管高压汞灯, 其光谱主波长为365 nm。

1.3 实验装置与方法

光降解的实验装置见图1。

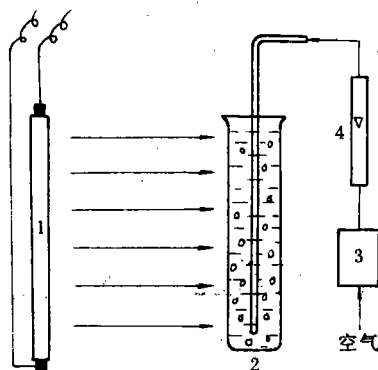


图1 光解实验装置

1. 高压汞灯 2. 石英管 3. 气泵 4. 转子流量计

将一定浓度的染料溶液置于100 ml 的石英管中, 再加入一定量的催化剂搅拌5 min, 调节进入石英管中的空气流量, 使反应管中的染料和催化剂处于悬浮状态。经一定时间光照后取样, 离心分离出催化剂, 对上层清液进行分析测定。

对于染料溶液降解的 $A-\lambda$ 曲线用 UV-260 型分光光度计进行全波段(190—900 nm)扫描。对于在降解过程中最大吸收峰波长基本不变的染料采用最大吸收峰处的 $c-A$ 标准曲线法测定

* 国家自然科学基金资助项目

收稿日期: 1994-05-15

其浓度。对所研究的3种染料,由 $A-\lambda$ 曲线可知:其最大吸收峰波长基本不变,故可用本法测定其浓度。

COD_C的测定按国家环保局编制的《水和废水监测分析方法》(第三版)进行。

2 实验结果与讨论

2.1 TSA 催化剂和 TiO₂ 催化剂催化效果比较

本实验选用直接耐酸大红4BS、直接黑 EW 和直接耐晒翠蓝 RGL 3种染料。

图2-5为直接耐酸大红(35 mg/L)和直接耐晒翠蓝分别以 TSA 及 TiO₂ 为催化剂经不同时间光降解后的可见光谱图(直接黑光谱图略)。由谱图可见, TSA 对染料的降解效果明显优于 TiO₂, 将2张图重合对比可知,达到同样降解效果的时间 TSA 比 TiO₂ 缩短15-40 min 左右。本法采用 Sn²⁺ 还原法制得 TiO₂ 表面上的镀银

效果。3种染料经一定时间光照后,溶液在可见光范围内已无吸收峰,在紫外区吸收峰也几乎消失。说明采用 TSA 光降解染料不仅能迅速破坏染料中的发色基团,而且能有效地破坏染料分子中的芳香基团。

2.2 各种因素对光催化降解的影响

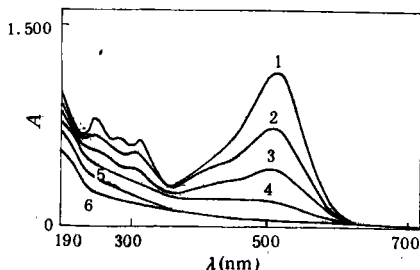


图3 直接耐酸大红光降解不同时间 $A-\lambda$ 扫描曲线

1. 原液 2. 10 min 3. 20 min 4. 30 min
5. 40 min 6. 50 min 催化剂: TiO₂

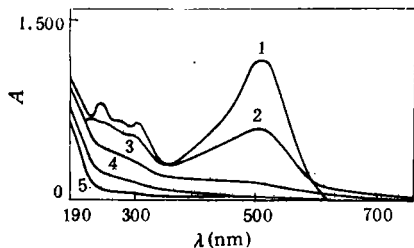


图2 直接耐酸大红光降解不同时间 $A-\lambda$ 扫描曲线

1. 原液 2. 10 min 3. 20 min 4. 30 min
5. 40 min 催化剂: TSA

层,该镀层是一均匀的半透明薄膜,当光线照射到其表面上时,在 TiO₂ 与 Ag 薄膜的分界面上形成一阻挡层。这一阻挡层对半导体 TiO₂ 中的空穴和金属 Ag 中的电子具有位垒作用,但当入射光透过半透明的金属 Ag 薄膜照射到 TiO₂ 表面时,其满带中的电子吸收入射光子的能量,跃迁到导带中,成为自由电子, TiO₂ 中出现自由电子和空穴,自由电子仍可无阻碍地越过阻挡层而到 Ag 膜上。由于阻挡层的存在,促使空穴与电子的分离,而减少了其复合机会,提高了光生电子和空穴的寿命,从而相应地增加了催化剂表面的空穴数目,提高了催化剂的催化

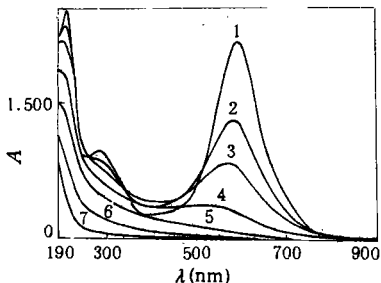


图4 直接耐晒翠蓝(50 mg/L)光降解不同时间 $A-\lambda$ 扫描曲线

1. 原液 2. 10 min 3. 20 min 4. 30 min 5. 40 min
6. 50 min 7. 60 min 催化剂: TSA

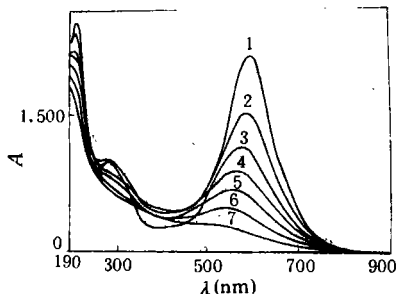


图5 直接耐晒翠蓝(50 mg/L)光降解不同时间 $A-\lambda$ 扫描曲线

1. 原液 2. 10 min 3. 20 min 4. 30 min 5. 40 min
6. 50 min 7. 60 min 催化剂: TiO₂

2.2.1 pH 的影响

图6为一定浓度的直接耐酸大红水溶液以

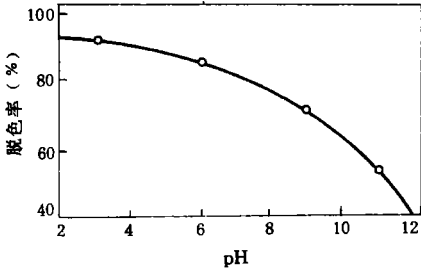


图6 脱色率与pH值的关系

光照时间：20 min 空气流量：1 L/min 温度：23℃
催化剂量：1 g/L 光强： 6.97×10^{21} lx

TSA 为催化剂在不同 pH 时的光降解结果。由图6可见，pH 在3—11的范围内光降解效果随

pH 的增加而逐渐变差，但变化趋势比较缓慢。

2.2.2 光强的影响

用光强测定仪测得300 W 高压汞灯在不同光距时的光强及染料的脱色率和 COD_{Cr}去除率见表1。由表1可知，光强越强，染料溶液的脱色效果和 COD_{Cr}去除率也越大。因为光强增加，照射到催化剂表面的光量子数也增多，因而使更多的半导体电子被激发产生高能电子-空穴对。

2.2.3 催化剂用量的影响

在直接耐酸大红(35 mg/L)染料溶液中，分别加入1, 2, 3, 4, 5, 6 (g/L)的 TSA 催化剂，然后对它们进行光照，光照5 min 后测溶液中染料的浓度并计算反应速度，其结果见图7。

表1 光强对染料溶液光降解的影响¹⁾

光 距 (cm)	光 强 ($\times 10^{21}$ lx)	脱 色 率 (%)		COD _{Cr} 去 除 率 (%)	
		耐酸大红	耐酸翠蓝	耐酸大红	耐酸翠蓝
5	1558	95.6	94.9	89.3	90.6
7	954	85.7	83.4	86.4	81.3
9	697	79.6	76.9	77.9	70.4
11	438	73.7	74.2	70.3	67.2
13	390	69.2	67.3	69.2	61.3
15	257	61.3	60.8	59.8	60.4

1) 温度：23℃ 空气流量：0.8 L/min 催化剂量：1 g/L 光照时间：25 min 染料浓度：50 mg/L

实验表明，开始反应速度 v 随 TSA 量的增加而明显加快，然后缓慢增加。当催化剂用量为4 g/L—6 g/L 时，反应速度达最大值，且基本上不随催化剂的量而改变。由图7可见，对染料的降解 TSA 的用量选择2 g/L 比较恰当。

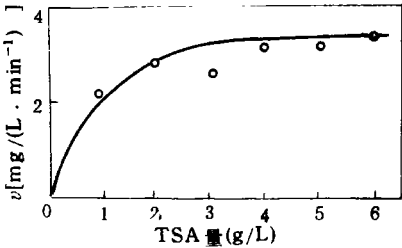


图7 TSA量与反应速度的关系

2.2.4 TSA 制备过程灼烧温度对活性的影响

在 TSA 制备过程中，TiO₂经化学镀银后，为进一步提高镀层的结合力，还需在一定温度下进行灼烧。灼烧温度对 TSA 的活性有一定的

影响。图8是不同灼烧温度的 TSA 对直接耐酸大红的脱色效果。由图8可知，灼烧温度在300

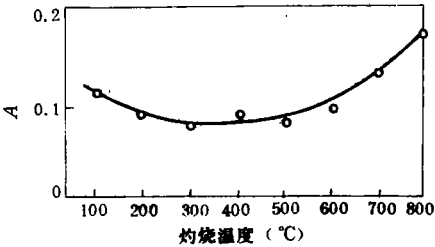


图8 灼烧温度对 TSA 活性的影响

降解时间：10 min 原液吸光度：0.698 空气流量：1 L/min

—400℃时，其降解效果最佳。当温度高于600℃时，TSA 催化活性明显减弱，这可能是由于 TiO₂在600℃以上灼烧时，其晶型由锐钛型逐渐向金红石型转化，而后的催化活性甚小之故。

2.2.5 TSA 制备时 Sn²⁺ 用量对活性的影响

本研究采用 Sn^{2+} 还原法(以 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为还原剂)将溶液中的 Ag^+ 还原在 TiO_2 表面上, 实验中以 $\text{Sn}^{2+} 0.05\text{--}20\text{ g/L}$ 作敏化液制备了一系列的催化剂, 并用于对直接耐酸大红水溶液进行光降解, 多次实验平均结果见表2。

从理论上说, 在一定范围内, TiO_2 表面 Sn^{2+} 的量越多, 在活化处理时, 所形成的催化中心越致密, 化学镀的诱导周期就越短, 所得到的镀层均匀性越好。但当 Sn^{2+} 过多时, 可导致催化金属微粒的过多堆积, 引起化学镀层疏松以致脱落。

由表2可见, Sn^{2+} 浓度为 1.0 g/L 时最佳。

表2 不同 Sn^{2+} 含量 TSA 对直接耐酸大红的降解效果(%)¹⁾

Sn ²⁺ 含 量(g/L)	5 min		10 min		15 min	
	脱色率	降解率	脱色率	降解率	脱色率	降解率
20	48.3	49.3	82.3	83.8	94.6	96.3
15	45.3	46.2	73.0	74.4	91.7	93.4
10	40.3	41.2	69.9	71.2	91.1	92.8
5	44.3	45.2	75.0	76.4	93.1	94.8
2.5	44.0	44.9	73.4	78.5	88.0	89.6
2.0	51.3	52.1	74.8	75.9	86.0	87.3
1.5	51.8	52.6	77.0	78.2	91.8	93.2
1.0	58.4	59.3	81.2	82.4	95.3	96.7
0.5	49.7	50.8	69.8	70.8	87.7	89.0
0.1	39.2	40.2	59.9	60.7	83.2	84.3
0.05	30.6	31.5	49.2	51.3	75.3	76.1

1) 原液浓度: 25 mg/L

3 结论

(1) 采用自制的 TSA 催化剂与 TiO_2 比较对几种染料水溶液进行了光降解, TSA 的催化活性明显比 TiO_2 大, 达到同样降解效果的时间可缩短15—40 min。

(2) TSA 制备时, 灼烧温度在300—400℃较合适, 敏化液组成 Sn^{2+} 的浓度以 1.0 g/L 为佳。

(3) TSA 对染料水溶液降解用量以 2.0 g/L 较适宜。

(4) pH 减小光催化降解效果变好, 光强增加也有利于降解。

参考文献

1 王连生编. 有机污染物化学. 北京: 科学出版社. 1991: 70

2 Matthews R W. Water Res.. 1986, 20(5): 569

3 Barkeni M et al.. Chemosphere. 1987, 16(6): 1165

4 Pelizzetti E et al.. Environ. Sci. Technol.. 1990, 24(10): 1559

5 Kormann C et al.. Environ. Sci. Technol.. 1991, 25(3): 494

6 樊邦棠等. 环境污染与防治. 1989, 11(4): 16

7 郭新章等. 工业水处理. 1992, 12(2): 15

8 游道新等. 水处理技术. 1992, 18(2): 90

9 文学株等. 太阳能学报. 1990, 11(3): 339

10 严钦元等. 塑料电镀. 重庆: 重庆出版社. 1987: 110

Key words: wastewater treatment, two-phase granular sludge, UASB, mathematic model, anionic exchange.

Study on the photodegradation of Dyes in Aqueous Solution over a Ag-loaded TiO_2 Catalyst. Jiang Weichuan et al. (Dept. of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(2), 1995, pp. 15–18

Photodegradation of dyes in aqueous solution was investigated by irradiating with a 300 watts high pressure mercury lamp and using silver loaded titanium as a catalyst. The results show that the Ag loaded TiO_2 had a higher catalytic activity than a pure TiO_2 . An aqueous solution containing 50 mg/L of dye could be decoloured over a Ag loaded TiO_2 catalyst with a 40–60 min irradiation, which was 15–40 min less than that in the case of using a pure TiO_2 as a catalyst. The effects of temperature, pH, photo-intensity and quantity of catalyst agent were also investigated.

Key words: silver, catalyst, photodegradation, dye.

Radon Levels in the Regional Environment of Gejiu, Yunnan, and Their Relationship to the Geological Features. Lu Wei et al. (Tianjin Institute of Geology and Minerals, Tianjin 300107); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(2), 1995, pp. 19–22

By using a SSNTD method, the study on the concentrations of radon and its distribution and transportation patterns in the regional environment of Gejiu was carried out, during the period of 1990–1992, through an environ-geological field survey and the soil and indoor monitoring at selected sites, with 479 data obtained. The results show that, although uranium or thorium ores had not yet discovered in this area, the soil radon levels were generally higher than the world average of soil radon in the earth's crust. In the residential houses located on geological faults, there was an average indoor radon level of up to $471.9 \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3}$, much higher than the average radon level measured in some parts of this country in recent years. In contrast to the results reported in domestic and international literatures, the indoor radon levels in this area were higher in summer and lower in winter and were positively correlated to the number of building storeys, with the indoor radon level at a top storey being as much as 2.70 times that at a ground storey. This could be related to the environmental and geological factors in Gejiu area. It was suggested that

the measures for preventing radon from causing a cancer should be taken, including the construction of residential houses at a distance far away from the geological faults, and the prevention of ascending air streams with radon radiation from the escape into the residential rooms.

Key words: Gejiu area, radon level, soil, indoor.

Study on the Combined Bacteria-Emulsion Process for Coal Desulfurization. Chen Min, Xu Fuming et al. (School of chemical Eng., Nanjing Univ. of Science and Technology, Nanjing 210094); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(2), 1995, pp. 23–26

A study was made on the principles of a combined bacteria-emulsion process for removing sulfur from coal, the species of bacteria used for this purpose, and the operation conditions of this process. The results show that a combination of emulsification technology with microbial desulfurization technology has substantially improved the efficiency of desulfurization. During a period of 2 or 3 days, 53.2% of pyrite were removed from coal at a total desulfurization rate of 32.7%. The sulfur removal varies with the changes in the size of coal particle and the conditions of reaction, with a maximum removal of up to 47% in 2 days.

Key words: coal desulfurization, microbial desulfurization, combined bacteria-emulsion, desulfurization process.

Study on Desulfuration Characteristics of Limestone with Thermogravimetric Analysis Technique. Liu Qianxin, Ni Xiaofen et al. (Thermoenergy Eng. Research Institute, Southeast Univ., Nanjing 210008); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(2), 1995, pp. 27–30

A thermogravimetric analyzer was used in studying the desulfuration reaction of limestones from Jiawang, Changshan and Tongshan in Xuzhou city. The effects of limestone type, desulfuration temperature, the concentration of SO_2 and limestone particle size on sorbent conversion rate were investigated; the values of constant K of chemical reaction velocity and the coefficient b of reaction velocity were calculated. A particle size of less than 0.5 mm gave a value of K in the range of $9.4 \times 10^{-4} - 22 \times 10^{-4} \text{ ms}^{-1}$; a particle size between 0.5–1.0 mm, $b = 1254 \text{ min}^{-1}$; and a particle size between 1.0–2.0 mm, $b = 1103 \text{ min}^{-1}$.

Key words: thermogravimetry, limestone, desulfuration.