

高度分散 TiO_2 催化超声降解乙基紫及与悬浮 TiO_2 催化活性的比较

王君¹, 姜岳峰¹, 张朝红², 张向东¹, 马腾¹, 张冠¹, 赵刚¹, 张鹏¹

(1. 辽宁大学化学系, 沈阳 110036; 2. 辽宁大学环境科学系, 沈阳 110036)

摘要: 采用输出功率为 50 W, 频率为 40 kHz 的超声波作为激发源激发 TiO_2 , 比较了分散和悬浮 2 种不同形态 TiO_2 存在时超声降解乙基紫的情况。结果表明, 在高度分散 TiO_2 存在的条件下, 超声降解乙基紫的效果要远远好于悬浮 TiO_2 , 超声照射 40 min 降解率达到 78.45 %, 而在悬浮 TiO_2 存在下降解率只有 27.12 %, 在单纯超声波作用下同样时间内降解率只有 10 %。另外还研究了不同因素包括: 反应时间、初始浓度、催化剂加入量、超声功率和温度等对 TiO_2 催化超声降解乙基紫反应的影响, 讨论了 TiO_2 催化超声降解乙基紫可能的反应机理。

关键词: 超声降解; 二氧化钛(TiO_2); 高度分散; 乙基紫

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)02-0363-05

Sonocatalytic Degradation of Ethyl Violet in the Presence of High Dispersion TiO_2 and the Comparison of Catalytic Activity with Suspension TiO_2

WANG Jun¹, JIANG Yue-feng¹, ZHANG Zhao-hong², ZHANG Xiang-dong¹, MA Teng¹, ZHANG Guan¹, ZHAO Gang¹, ZHANG Peng¹

(1. Department of Chemistry, Liaoning University, Shenyang 110036, China; 2. Department of Environment Science, Liaoning University, Shenyang 110036, China)

Abstract: Ethyl violet was chose as a model compound in this paper. The ultrasound of 50 W power and 40 kHz frequency was used as an irradiation source to induce TiO_2 particles. We have compared sonocatalytic degradation ratios in the presence of dispersion TiO_2 and suspension TiO_2 sonocatalysts. It was found that the degradation effect in the presence of dispersion TiO_2 was much higher than that in the presence of suspension TiO_2 . The degradation ratios of ethyl violet in the presence of dispersion TiO_2 attains 78.45 %, while the degradation ratios of ethyl violet in the presence of suspension TiO_2 with onefold ultrasonic irradiation are only 27.12 % and 10 %, respectively. In addition, a variety of affecting factors including irradiation time of ultrasound, adding amount of TiO_2 catalyst, initial concentration of ethyl violet, ultrasonic power and temperature on sonocatalytic degradation of ethyl violet were also reviewed, as well as the possible degradation mechanism was also discussed. The experimental results indicate that the sonocatalytic degradation method in the presence of dispersion TiO_2 catalyst is an advisable choice for the treatments of non- or low-transparent organic wastewaters in future.

Key words: sonocatalytic degradation; titanium dioxide (TiO_2); high dispersion; ethyl violet

染料废水的处理是目前大家关注的课题之一。近十几年发展起来的半导体光催化氧化水处理技术, 为解决这一难题提供了一种有效的方法^[1,2]。其中半导体材料 TiO_2 光催化剂活性高、稳定性好、无毒, 在废水处理中具有较好的应用前景^[3,4]。利用紫外光照射 TiO_2 产生具有很强氧化能力的 $\cdot\text{OH}$ 自由基, 最终可使有机污染物完全降解生成 CO_2 、 H_2O 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 和 Cl^- 等简单无毒无害的无机离子^[5,6]。但该方法在实施过程中存在着光穿透能力差和耗能较多的缺陷, 因此限制了该方法的大规模实际应用。

紫外光对任何非透明物质的穿透能力都是很低的, 一般只有几 mm, 用光结合 TiO_2 处理浑浊或透明度很低的污水, 特别是染料废水, 则光的利用率相当

低^[7-9]。针对这个缺点, 研究人员考虑到用低功率超声波代替紫外光激发 TiO_2 进行声降解有机污染物^[10-15], 因为超声波的穿透力很强, 一般情况下水介质中的洞穿能力都在 15 ~ 20 cm。同时, 该方法耗能相对也较少。本研究为了进一步提高 TiO_2 催化超声降解有机污染物的能力, 使非均相催化变成高效率的均相催化, 或者介于两者之间的催化形式, 首次采用高度分散的 TiO_2 作为催化剂, 结合超声波照射进行声催化降解有机染料乙基紫实验, 乙基紫结构

收稿日期: 2006-03-08; 修订日期: 2006-04-06

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20371023); 辽宁省教育厅自然科学基金项目 (2004C018)

作者简介: 王君(1960 ~), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为无机材料及超声化学, E-mail: wangjun890@126.com

式如图 1 所示.结果表明,在高度分散的 TiO_2 存在下,声催化降解有机污染物的降解率有了显著提高,并且要远远好于相同条件下悬浮的 TiO_2 存在下的声催化降解率.高度分散 TiO_2 声催化剂有着制备简单,安全无毒,降解效果明显等突出优点.因此高度分散的 TiO_2 结合低功率超声的声催化降解技术为将来的废水处理提供了一个快速可行的好方法,必将受到人们的广泛关注.

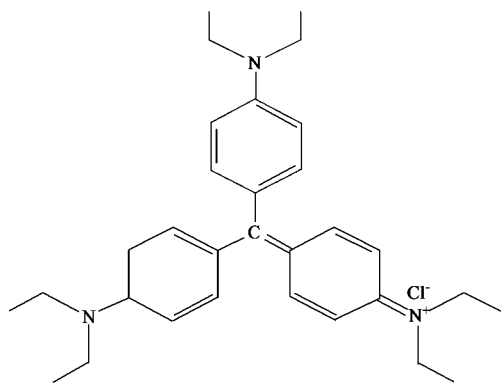


图 1 乙基紫结构

Fig.1 Structure of ethyl violet

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

Lambda-17 型紫外-可见光谱仪(美国 Perkin-Elmer 公司); D8ADVANCE 型全自动 X-射线衍射仪(德国 Bruker axs 公司); Philip-EM400T 型透射电镜(荷兰飞利浦公司); KQ-100 型系列超声反应器(昆山超声仪器有限公司); 752N 型紫外可见分光光度计(上海精密科学仪器有限公司); 乙基紫(AR 级, 哈尔滨化学化工试剂厂); TiO_2 (纳米金红石, 哈尔滨化学化工试剂厂); 实验用水为自制蒸馏水.

1.2 TiO_2 催化剂的预处理

将纳米金红石型 TiO_2 粉末放入坩埚, 在马弗炉中以 $2.0\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 速度升温, 加热至 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 并保温 3.0 h , 对纳米 TiO_2 进行活化, 进一步粉碎到 200 目, 过筛后待用.

1.3 TiO_2 催化剂的分散

取 $5.0\text{ g Na}_2\text{SiO}_3$ 加入到 1.0 L 水中, 在剧烈搅拌的同时按 1:1 的比例分批加入处理过的纳米金红石型 TiO_2 粉末和 Na_2SiO_3 . 加入后超声分散 20 min , 得到基本透明的 TiO_2 溶液. 利用紫外-可见光谱仪测定 TiO_2 分散液的漫反射吸收光谱, 结果见图 2.

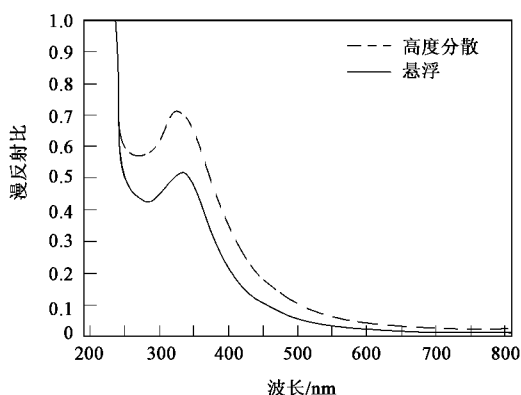


图 2 分散和悬浮 TiO_2 漫反射紫外-可见光谱

Fig.2 UV-Vis diffuse reflectance spectra of dispersion and suspension TiO_2

1.4 分析方法及 TiO_2 粉末催化性能的确定

乙基紫的定量分析采用紫外-可见分光光度法, 对乙基紫溶液进行紫外-可见光谱全程扫描, 确定最大吸收峰的波长(596 nm)和吸光度对浓度作曲线. 乙基紫浓度在一定范围内与其吸光度成线性关系. 待测溶液浓度用内插法确定, 由浓度变化计算乙基紫的降解率.

1.5 实验方法

100 mL 锥形瓶中放入 40 mL 浓度为 12.5 mg/L 乙基紫储备液和 10 mL 浓度为 5.0 g/L 的 TiO_2 分散液, 控制 $\text{pH} = 5.00$, 反应温度 $20\text{ }^\circ\text{C}$, 放到频率 40 kHz , 功率 50 W 超声发生器中, 照射 40 min , 测定乙基紫溶液的紫外可见光谱, 结果如图 3. 另外, 为了对照用含量相同的预处理过的 TiO_2 悬浮液代替上述分散液进行同样的实验. 其它条件同上, 改变超声照射时间, 间隔 10 min , 得到乙基紫降解率与时间的关系, 结果如图 4. 改变乙基紫溶液初始浓度, 乙基紫浓度变化范围 $0\sim 20\text{ mg/L}$, 间隔 5.0 mg/L , 得到乙基紫浓度对降解率的影响, 结果如图 5. 改变 TiO_2 催化剂的加入量, 加入量变化范围 $0.25\sim 1.25\text{ g/L}$, 间隔 0.25 g/L , 得到加入量对降解率的影响, 结果如图 6. 改变体系温度, 温度变化范围 $20.0\sim 40.0\text{ }^\circ\text{C}$, 间隔 $10.0\text{ }^\circ\text{C}$, 得到温度对降解率的影响, 结果如图 7. 改变超声波功率, 范围 $30\sim 50\text{ W}$, 间隔 10 W , 得到了功率对降解率的影响, 结果如图 8. 采用同样加入量的 TiO_2 悬浮液作为对比进行同样的实验.

2 结果与讨论

2.1 不同条件下乙基紫溶液的紫外-可见光谱

如图 3 所示, 单纯的超声照射和结合 TiO_2 悬浮

液时的超声照射,对溶液中的乙基紫只有微弱的破坏作用,与原溶液相比,紫外-可见光谱的吸光度没有太明显的降低.而超声波照射时间相同(40 min),采用高度分散 TiO₂ 作催化剂降解乙基紫的效果要明显好于悬浮 TiO₂ 和单纯超声照射的降解效果,紫外-可见光谱的吸光度有大幅度地降低.这说明高度分散 TiO₂ 结合超声波照射对溶液中的有机污染物有很强的降解作用.

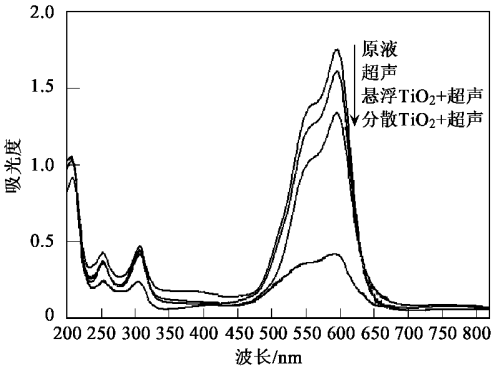


图3 不同条件下乙基紫溶液的紫外-可见光谱
Fig.3 UV-Vis spectra of ethyl violet solution under different conditions

2.2 超声照射时间对乙基紫降解率的影响

如图4所示,不同条件下乙基紫的降解率随超声照射时间有不同的变化.高度分散 TiO₂ 催化超声降解时,40 min 内乙基紫降解率就达到 78.45 %,而悬浮 TiO₂ 催化降解率只有 27.12 %,单纯超声降解率只有 10 %左右.

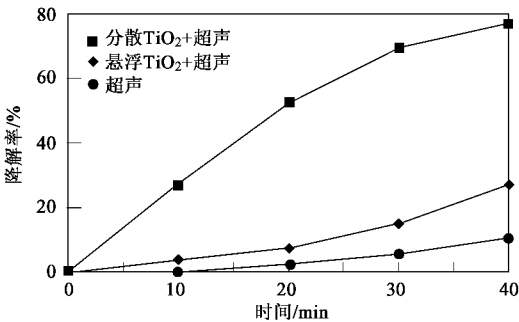


图4 降解率随超声照射时间的变化

2.3 初始浓度对乙基紫降解率的影响

如图5所示,当乙基紫溶液初始浓度从 5.0 mg/L增加到 10.0 mg/L时,高度分散 TiO₂ 的催化降解率呈增大趋势,但当浓度继续增大,降解率又开始下降.这是因为初始浓度较低时,乙基紫被 TiO₂ 表面

所吸附,同时被其表面生成的·OH 自由基破坏.进一步增大浓度,则 TiO₂ 表面吸附量达到饱和,乙基紫相对过剩,导致大部分 TiO₂ 表面的活性位置被乙基紫占据,影响了 TiO₂ 对超声波的吸收和·OH 自由基的生成,从而导致降解率下降.对悬浮 TiO₂ 和未加 TiO₂ 催化剂的体系也出现类似情况,但原因有所不同.单纯超声波的降解能力是有限的,过量的乙基紫自然使降解率相对降低.

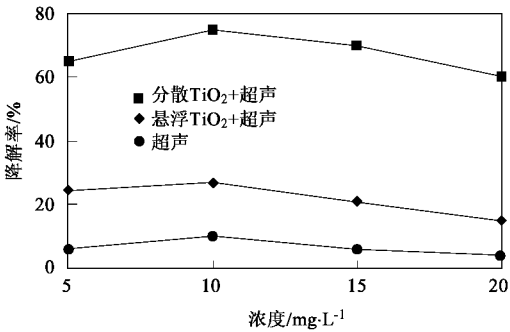


图5 降解率随初始浓度的变化
Fig.5 Change of degradation ratio with concentration

2.4 催化剂加入量对乙基紫降解率的影响

如图6所示,开始时乙基紫的降解率随着高度分散 TiO₂ 加入量的增加不断提高,加入量为 0.75 g/L时降解率达到最大,但以后又开始降低.与高度分散 TiO₂ 的情况略有不同,乙基紫的降解率则一直随着悬浮 TiO₂ 加入量的增加而缓慢上升,直到加入量为 1.00 g/L以后才有所下降.这说明高度分散 TiO₂ 的屏蔽效应要强于悬浮 TiO₂ 粉末.

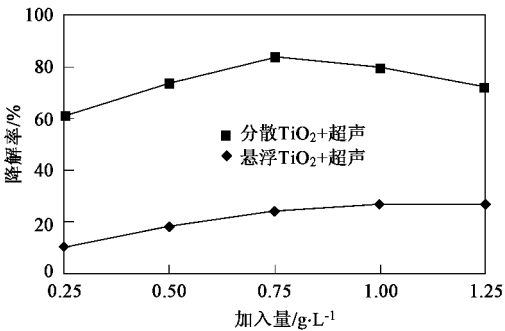


图6 降解率随 TiO₂ 加入量的变化
Fig.6 Change of degradation ratio with TiO₂ adding amount

2.5 体系温度对乙基紫降解率的影响

如图7所示,对高度分散 TiO₂ 体系,乙基紫的降解率随温度的升高先增大再降低,原因可能是温度升高使高度分散 TiO₂ 运动加快,不利于对乙基紫

分子的吸附.而对于悬浮 TiO_2 和单纯超声的情况,降解率随温度的升高而略有增加,但升高不是很快.

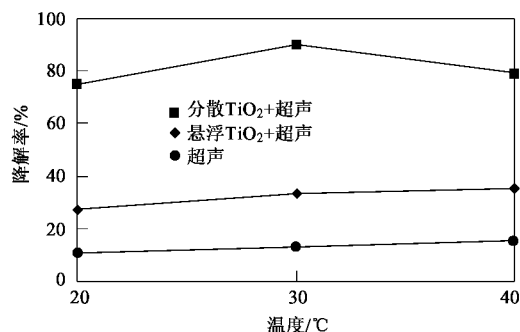


图7 降解率随体系温度的变化

Fig.7 Change of degradation ratio with temperature

2.6 超声波功率对乙基紫降解率的影响

超声波照射功率是影响 TiO_2 催化超声降解有机污染物的一个重要因素.如图8所示,增大超声波的输出功率有利于在高度分散 TiO_2 和悬浮 TiO_2 存在时乙基紫的降解.增大超声波功率导致超声空化效应的增强,进而增加 $\cdot\text{OH}$ 自由基单位时间内产生的数量,从而提高乙基紫的降解率.这一点与单纯超声波照射降解乙基紫的变化趋势一致.另外,增大超声波的功率,有利于高度分散 TiO_2 和悬浮 TiO_2 的进一步分散,使溶液中乙基紫分子有更多的机会接触到 TiO_2 的表面而被降解.

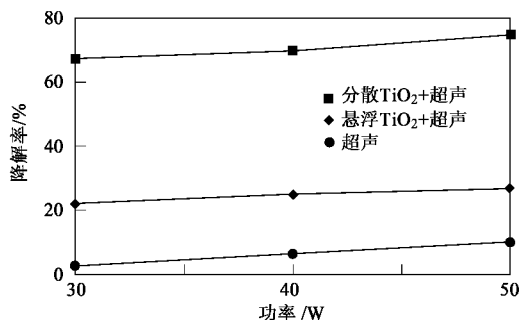


图8 降解率随超声功率变化

Fig.8 Change of degradation ratio with ultrasonic power

3 乙基紫降解机理的探讨

目前对 TiO_2 催化超声降解有机污染物的解释还没有定论,一些观点认为^[16,17]:①声致发光机理认为,超声波在水溶液中的空化效应可以产生波长范围很宽的光,其中紫外光部分可以使分散的 TiO_2 发挥光催化剂的作用;②高热激发机理认为,空化效应产生的“热点”温度高达几千 K 甚至上万 K,本身就

可以使水分子产生氧化性极强的 $\cdot\text{OH}$ 自由基,但效率较低.分散后的 TiO_2 催化剂获得这部分能量后,电子被激发同样可以产生空穴导致 $\cdot\text{OH}$ 自由基的生成;③氧原子逃逸机理认为,超声照射的机械波可以使 TiO_2 的氧原子逃逸离开晶格产生空穴,遇到 H_2O 分子和 OH^- 离子时夺取电子生成 $\cdot\text{OH}$ 自由基.3种机理都归结为 $\cdot\text{OH}$ 自由基的氧化,最终分解有机污染物.但是具体的降解机理还有待于进一步研究.因为高度分散的 TiO_2 分布均匀,有效表面积大大增加,能够充分与乙基紫分子接触.而悬浮的 TiO_2 粒子之间相互靠近,彼此屏蔽,只是与溶液接触的 TiO_2 表面才有机会吸附到乙基紫分子使其靠近.

4 结论

通过加入无机分散剂 Na_2SiO_3 和超声波的作用,可以得到在水中高度分散的 TiO_2 催化剂.在超声波的照射下,高度分散的 TiO_2 催化剂有着较高的催化活性,而且对大多数有机污染物具有一定的普遍性,显示出较好的应用前景.

参考文献:

- [1] 邢核,王怡中.多相光催化水处理技术发展过程中反应器研究的现状及发展趋势[J].环境科学,2001,22(4):123~127.
- [2] 冷文华,童少平,成少安,等.负载型二氧化钛光电催化降解苯胺机理[J].环境科学学报,2000,20(6):781~784.
- [3] Hager D G. Industrial wastewater treatment by granular activated carbon[J]. Am. Dyestuff Reporter, 1998, 62(11):69~75.
- [4] Karcher S, Kommulter A, Jekel M. Removal of reactive dyes by sorption/complexation with cucurbituril[J]. Wat. Sci. Tech., 1999, 40(4~5):425~433.
- [5] Oh Youn-Chul, Bao Yun, Jenks W S. Isotope studies of photocatalysis TiO_2 -mediated degradation of dimethyl phenylphosphonate [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2003, 161: 69~77.
- [6] Doong Ruey-An, Chang Wen-Huei. Photoassisted titanium dioxide mediated degradation of organophosphorus pesticides by hydrogen peroxide [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Cheafistry, 1997, 107: 239~244.
- [7] 傅敏,高宇,王孝华,等.超声波降解苯胺溶液的实验研究[J].环境科学学报,2002,22(3):402~404.
- [8] 王怡中,符雁,汤鸿霄.二氧化钛悬浆体系太阳光催化降解甲基橙[J].环境科学学报,1999,19(1):63~67.
- [9] 张天永,李祥忠,赵进才.国产二氧化钛在光催化降解染料废水中的应用[J].催化学报,1999,20(3):356~258.
- [10] 王君,张向东,韩健涛,等. TiO_2 催化超声降解甲基橙溶液[J].应用化学,2004,21(1):32~35.
- [11] 王君,张向东,李绮,等. SiO_2 掺杂 TiO_2 催化超声降解甲基橙溶液[J].化学研究,2004,15(1):12~15.

[12] 王君,张向东,佟键,等. La₂O₃ 掺杂 TiO₂ 催化超声降解甲基橙溶液的研究[J]. 中国给水排水, 2003, 19(12): 19 ~ 22.

[13] 王君,张向东,佟键,等. TeO₂ 掺杂 TiO₂ 催化超声降解甲基橙溶液[J]. 环境科学与技术, 2004, 27(5): 13 ~ 14.

[14] 王君,韩健涛,张向东,等. 氧化钪掺杂二氧化钛催化超声降解甲基橙的研究[J]. 化工环保, 2004, 24(3): 161 ~ 164.

[15] Wang Jun, Guo Bao-dong, Zhang Xiang-dong, *et al.* Sonocatalytic degradation of methyl orange in the presence of TiO₂ catalysts and catalytic activity comparison of rutile and anatase [J]. Ultrason. Sonochem., 2005, 12 (5): 331 ~ 337.

[16] 沈定中,任国浩,张雁行,等. 掺杂钨酸铅晶体(PWO)的热致发光[J]. 人工晶体学报, 2000, 29(5): 178.

[17] 钱祖文. 关于声致发光的机理研究[J]. 声学技术, 2000, 19 (3): 106 ~ 107.

2005 年环境科学技术类期刊总被引频次和影响因子排序表¹⁾

代码	期刊名称	总被引频次	学科内排名	影响因子	学科内排名
Z027	JOURNAL OF ENVIRONMENTAL SCIENCES	239	28	0.341	24
Z549	安全与环境学报	429	21	0.723	10
Z029	长江流域资源与环境	540	15	0.715	11
Z024	城市环境与城市生态	539	16	0.395	18
Z015	电镀与环保	332	26	0.479	15
Z013	工业水处理	786	9	0.348	23
Z032	工业用水与废水	179	30	0.171	29
Z010	海洋环境科学	472	18	0.474	16
Z009	化工环保	355	24	0.385	20
Z017	环境保护科学	233	29	0.160	31
Z005	环境工程	446	20	0.280	26
Z004	环境科学 ²⁾	2 270	1	1.342	2
Z003	环境科学学报	1 932	2	1.138	3
Z002	环境科学研究	887	7	0.776	7
Z025	环境科学与技术	459	19	0.354	21
Z019	环境污染与防治	571	13	0.389	19
Z021	环境污染治理技术与设备	1 141	6	0.536	14
Z023	农村生态环境	521	17	0.772	8
Z008	农业环境科学学报	1 273	5	0.726	9
Z011	上海环境科学	880	8	0.538	13
H784	生态环境	697	11	0.889	6
Z016	水处理技术	558	14	0.351	22
Z007	四川环境	243	27	0.209	28
T953	消防科学与技术	147	31	0.164	30
Z551	植物资源与环境学报	394	22	0.397	17
G129	中国安全科学学报	589	12	0.598	12
Z030	中国环境监测	340	25	0.274	27
Z001	中国环境科学	1 714	3	0.978	4
Z546	中国人口资源与环境	373	23	0.302	25
Z022	资源科学	763	10	0.974	5
Z012	自然资源学报	1 496	4	1.771	1

1)数据源于:中国科学技术信息研究所.2006 年版中国科技期刊引证报告(核心版)[M].北京:科学技术文献出版社.2006.202.

2)《环境科学》2002、2003、2004、2005、2006 年连续 5 届荣获“百种中国杰出学术期刊”称号