

光催化氧化法处理腐殖酸溶液的实验研究

朱爱梅, 李培, 张秋根, 刘庆林

(厦门大学 化学化工学院, 福建 厦门 361005)

摘要: 以腐殖酸类物质作为废水中有机物的代表, 研究了水体中腐殖酸在纳米 TiO_2 颗粒上的吸附行为及以此为催化剂对水中腐殖酸进行的光催化氧化行为。考察了不同催化剂质量浓度、初始 pH 值、腐殖酸初始质量浓度等因素对腐殖酸去除率的影响。结果表明: 腐殖酸在 TiO_2 颗粒上的平衡吸附量对溶液的初始 pH 值依赖性很小; 初始 pH 值降低、腐殖酸初始质量浓度减小, 均能显著提高腐殖酸的去除率。同时将光催化氧化与单纯紫外线照射的去除率作对比, 光催化氧化法明显优于单纯紫外线照射。

关键词: 光催化氧化; 腐殖酸; TiO_2 ; 吸附

中图分类号: X 703; O 625

文献标识码: A

文章编号: 1005-9954(2009)05-0062-04

Experimental studies on treating humic acid solution by photocatalytic oxidation

ZHU Aimeij LI Peij ZHANG Qiugen LIU Qinglin

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, China)

Abstract Humic acid (HA) is the representation of organic matter in wastewater. The behaviors of adsorption and photocatalytic oxidation of HA in water on TiO_2 particles were studied. The effects of different factors on removal of HA from water were investigated, such as mass concentration of catalyst, initial value of pH, initial mass concentration of HA, etc. The results show that the adsorption amount of HA in balance on TiO_2 particles is independent of initial pH value of the solution. The removal efficiency of HA is improved greatly with the decreasing of initial pH value and initial mass concentration of HA. Comparing the removal efficiency of photocatalytic oxidation with that of ultraviolet radiation alone, the photocatalytic oxidation is better than ultraviolet radiation alone.

Key words photocatalytic oxidation; humic acid; TiO_2 ; adsorption

工业废水中有机物的存在是造成水质差, 影响其回用的一个重要因素。腐殖酸类物质(其分子结构较特殊)已被广泛应用为石油钻井泥浆的调整剂、循环冷却系统缓蚀阻垢剂、颜料增充剂、乳化剂等。尽管真实废水所含的有机物非常复杂, 但腐殖酸(HA)是由高分子酚羟基、芳香羧酸等^[1]所组成的复杂有机混合物, 其组成、极性、相态的复杂性以及其分子结构中所含有的酚羟基和苯羧基以及可能含有的氮等杂原子都与废水中的极性化合物的性质非常相似^[2]。同时, 天然水体中 HA 占总有机物数量的半数以上, 是三卤甲烷最重要的前驱物质。因此, 实验选用腐殖酸类物质代表为废水中的主要有机物, 其实验结果在光催化处理废水应用中有一定的参考价值。

纳米 TiO_2 光催化处理废水显示出较好的应用前景。HA 作为水中主要有机污染物, 无疑成为光催化氧化的研究对象。近年来, 人们在 HA 的降解机理、催化性能等方面做了不少工作^[3-5], 对于反应物在催化剂表面吸附这个重要步骤的研究却鲜有报道^[6]。本文研究了纳米 TiO_2 对水中 HA 的吸附作用、光催化氧化去除水中 HA 的效果及其影响因素。

1 实验

1.1 实验试剂与仪器

HA, 生化试剂; 浓盐酸(HCl), 分析纯; 氢氧化钠(NaOH), 分析纯; TiO_2 粉末, 自制, 约 60 nm; 去离子水。所有药品均未进一步提纯, 直接使用。

基金项目: 厦门大学人才引进基金项目(0000X071C1)

作者简介: 朱爱梅(1975—), 女, 博士, 研究方向为水处理技术及膜与膜过程, E-mail: anzhu@xmu.edu.cn

pH 计, HANNA PH 211, 意大利; 紫外-可见分光光度计, ThermoUNICAM UV 300, 美国。

1.2 实验装置

光催化氧化实验装置见图 1。

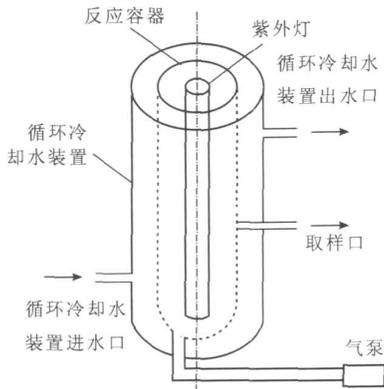


图 1 实验装置

Fig 1 Experimental set-up

光催化实验在圆柱状带冷却夹套的玻璃间歇反应器中进行, 中心光源为 125 W 汞灯。反应所需空气由微型空气泵供给。反应时, 先开气泵, 然后加入一定量 HA 溶液和 TiO_2 , 打开光源。每隔一定时间, 抽取一定量反应液, 澄清后取上清液用于 HA 质量浓度分析。

1.3 HA 溶液的制备

称取一定量的 HA 充分溶解于 0.025 mol/L 的氢氧化钠溶液中, 抽滤除去不溶物得到溶解态的 HA 原液, 将滤过液储存于密封容器中在 4 °C 下保存待用。实验时, 取 HA 原液, 用去离子水稀释到所需质量浓度, 通过滴加稀 HCl 和稀 NaOH 溶液调节 pH 值。

1.4 水质分析

采用紫外分光光度法和比色法分析水样中 HA 的质量浓度及其色度。一定条件下, HA 溶液在 254 nm 波长下有 1 个特征吸收峰, 利用紫外-可见分光光度计测定 UV_{254} 值, 通过标准曲线法得到 HA 溶液的质量浓度。

2 结果与讨论

2.1 pH 值对 HA 在催化剂吸附的影响

取一定量由 HA 原液稀释至质量浓度 20 mg/L 的溶液于 250 mL 锥形瓶 (锡箔纸包裹), 调节其 pH 值到设定值, 然后加入一定量的 TiO_2 , 置于振荡器上以一定的速度 (200 r/min) 连续振荡, 每隔一定时间从锥形瓶中抽取一定量的料液, 用 0.45 μ m

Millipore 滤纸过滤后取清液用于 HA 质量浓度的分析。考察不同 pH 值下 TiO_2 对溶液中 HA 的吸附作用, 如图 2 所示。

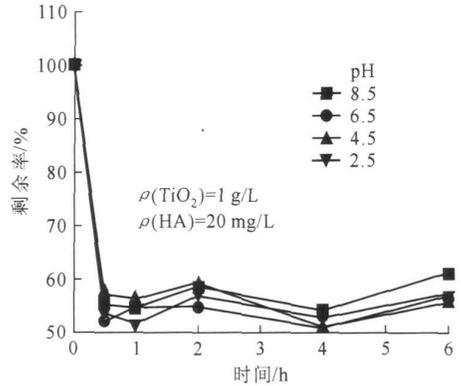


图 2 pH 值对 HA 吸附行为的影响

Fig 2 Effect of initial pH values on adsorption of HA

结果表明: 在吸附开始后 0.5 h 内, 纳米 TiO_2 对水中 HA 表现出很强的吸附能力, HA 在 TiO_2 颗粒上的吸附量很高; 此后纳米 TiO_2 对水中 HA 的吸附量不再增加, 基本达到吸附平衡, 其平衡吸附量基本不受 pH 值影响。这与文献报道的 pH 值显著影响 TiO_2 颗粒的平衡吸附量有一定的差异。究其原因是 pH 值对 HA 去除率的影响机制是复杂的。实验测试证明, 随着吸附过程的进行, 溶液的 pH 值随着改变, 在吸附进行到 30 min 时就降到相同值, 这样文献结果也得到了解释。

2.2 不同催化剂质量浓度对 HA 去除率的影响

催化剂的质量浓度不同时, 光催化氧化对 HA 去除率的影响如图 3 所示。

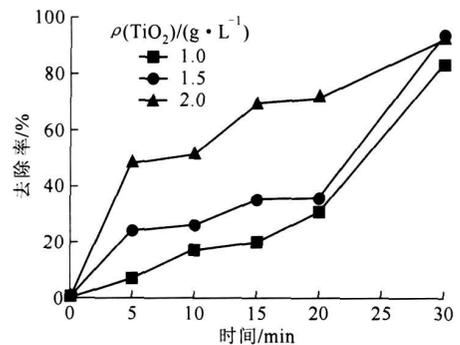


图 3 HA 去除率与 $\rho(TiO_2)$ 关系

Fig 3 Relationship of removal efficiency of HA and $\rho(TiO_2)$

从图 3 可知, 在本实验的催化剂质量浓度范围内, 随着 TiO_2 质量浓度增加, 反应速率增加, 去除率增加。当 TiO_2 质量浓度为 2.0 g/L 时, HA 去除率最大, 反应 20 min 即达 70% 以上, 反

应 30 min 后, TiO_2 质量浓度为 1.5 g/L 和 2.0 g/L 时, HA 的去除率均可达 90% 以上, 水样的色度为 0, 呈无色透明。因此从节省催化剂考虑, 后续考察其他因素的影响, TiO_2 质量浓度均为 1.5 g/L。

同文献比较, 由于实验条件和处理对象不同, 得到的最佳催化剂质量浓度不尽相同。Wang 等^[7]对水中 4-硝基苯酚的光催化氧化动力学研究表明, TiO_2 质量浓度从 0 增加到 2.0 g/L 时, 反应速度从 0 增加到 $2 \times 10^{-5} \text{ m/s}$ 此变化趋势与实验结果基本一致。谭小萍等^[8]利用光催化氧化深度处理垃圾渗滤液的结果表明, TiO_2 最佳质量浓度为 10 g/L。分析其原因认为, 实验条件和处理对象不同是影响 TiO_2 最佳质量浓度的重要因素, 其中光强的影响比较显著。究其原因: ①增大光强后, 产生的光子数目增多, TiO_2 质量浓度过大, 会造成对光的散射作用, 影响反应速度; ②增大光强后, 若 TiO_2 质量浓度不变, 则产生大量空穴和电子对, 它们之间简单复合的几率增大, 使 $\cdot OH$ 减少, 影响有机物去除。

2.3 不同初始质量浓度对 HA 去除率的影响

在光强、催化剂质量浓度不变的情况下, 考察了 HA 初始质量浓度不同时, 光催化氧化对 HA 去除率的影响, 实验结果如图 4 所示。

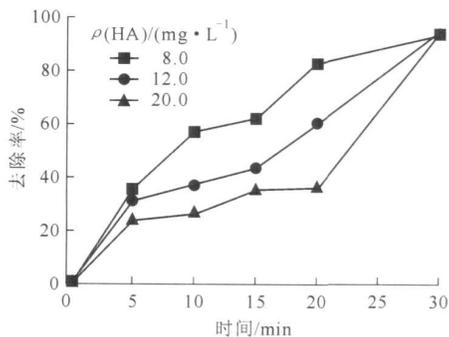


图 4 不同初始质量浓度对 HA 去除率的影响

Fig 4 Removal efficiency of HA at different initial mass concentration

从图 4 可以看出, 反应少于 30 min 时, 随着质量浓度的降低, HA 去除率增大; 当反应达 90 min 后, HA 去除率基本相同, 水样的色度为 0, 呈无色透明。因为低质量浓度的 HA 是 $\cdot OH$ 的促进剂, 而高质量浓度的 HA 是 $\cdot OH$ 的消除剂。由此可见, 质量浓度增大, 要达到相同的去除率, 则需较长的反应时间, 在同样反应时间内要达到相同的去除率, 则需考虑改变其他条件。在不同的反应

时间, 初始质量浓度对去除率的影响有差异, 主要是由于随着反应过程的进行, HA 溶液的 pH 值也在改变, 初始质量浓度不同时, 改变后的 pH 值不同。

2.4 不同 pH 值对 HA 去除率的影响

不同初始 pH 值对 HA 去除率的影响如图 5 所示。

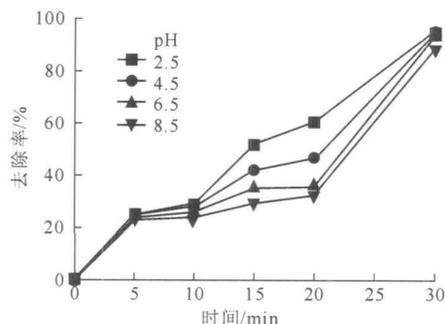


图 5 不同初始 pH 值对 HA 去除率的影响

Fig 5 Removal efficiency of HA at different initial pH values

文献表明, 在光催化氧化过程中, 不同初始 pH 值对去除 HA 有不同的影响, 为考察 pH 值对水中 HA 去除效果的影响。本文在初始 pH 值分别为 2.5、4.5、6.5、8.5 的条件下, 进行对比实验。从图 5 可以看出, 反应前 10 min, 酸性、碱性、中性条件下 HA 去除率曲线基本重合, 都达到了 30%, 随后则出现差别, 从总体效果来看, 中性略低于酸性, 但都明显高于碱性。在酸性条件下, 反应 30 min 去除率达 90% 以上, 水样的色度为 0, 呈无色透明。由此可见, HA 的光催化氧化速率随起始 pH 值的减少而增大。随着反应过程的进行, HA 溶液的 pH 值在进一步改变, 因此在不同的反应时间, 对 HA 去除率的影响程度不同。

许多研究证明, HA 在光催化剂表面的吸附是其高效率降解的一个先决条件。随着 pH 值降低, HA 光催化速率增大的结果, 可能与溶液 pH 值降低时 TiO_2 表面的吸附增加有关。同时随 pH 值减小, HA 的水溶性减小, 有利于其在 TiO_2 表面的吸附。除上述原因以外, 另一原因是, 当 pH 值增大时溶液中 HCO_3^- , CO_3^{2-} 增多, 此二者是 $\cdot OH$ 的清除剂, 消耗自由基, 不产生 $O_2^{\cdot -}$ 和一些有机自由基, 因此光催化氧化速率降低。

2.5 工艺条件对 HA 去除率的影响

考察了不同工艺条件, 即是否催化剂加入紫外光照射对 HA 去除率的影响, 其结果如图 6 所示。

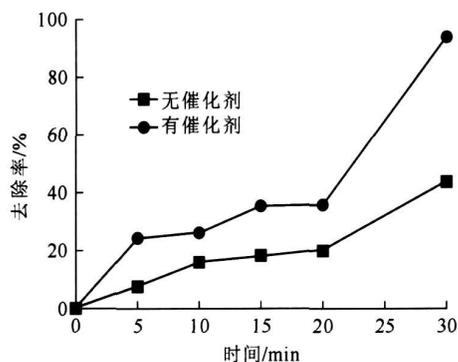


图 6 不同工艺条件对 HA 去除率的影响

Fig 6 Removal efficiency of HA under different conditions

从 HA 去除率来看, 光催化氧化法明显优于单纯紫外照射法, 反应 30 min 后, 有催化剂的去除率增加 50% 以上, 达 95% 以上, 水样的色度为 0, 呈无色透明。这个结果比已报道的结果具有更好的效果, 这也说明本实验选用的催化剂具有更好的催化活性。

3 结论

(1) 在不同的 pH 值条件下, 吸附达 30 min 后, HA 在催化剂 TiO_2 上的平衡吸附量基本相同, 与溶液初始 pH 值无关。

(2) 对于光催化氧化法去除水溶液中 HA, 催化剂质量浓度、初始 pH 值、有机物初始质量浓度等因素对去除效果均有显著影响。初始 pH 值降低、HA 初始质量浓度减小均能显著提高 HA 的去除率; 实验范围内, 催化剂质量浓度增加可以显著

提高 HA 的去除率。

(3) 与单纯紫外光照射比较, 光催化氧化法能够明显提高 HA 的去除率。

参考文献:

- [1] WEI Yan, ZYDNEY A L. Humid acid fouling during microfiltration[J]. Journal of Membrane Science, 1999, 157(1): 1-12
- [2] STEPNOWSKI P, SEDLECKA E, BEHREND P, et al. Enhanced photo-degradation of contaminants in petroleum refinery wastewater[J]. Water Research, 2002, 36(9): 2167-2172
- [3] 姜安玺, 高洁, 王化云, 等. 水中腐殖酸的光催化氧化研究[J]. 哈尔滨建筑大学学报, 2001, 34(2): 44-47.
- [4] HUSEYIN S, JEOSADAQUE JS, MARCA A. Photoelectrocatalytic humic acid degradation kinetics and effect of pH, applied potential and inorganic ions[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2003, 78(9): 979-984
- [5] KU Yong, HSIEH Chingbin. Photocatalytic decomposition of 2,4-dichlorophenol in aqueous TiO_2 suspensions[J]. Water Research, 1992, 26(11): 1451-1456
- [6] 樊彩梅, 孙彦平. 纳米 TiO_2 对水中腐殖酸的吸附及光催化降解[J]. 应用化学, 2001, 18(11), 912-914
- [7] WANG Chen, LI Jun, MELE G, et al. Efficient degradation of 4-nitrophenol by using functionalized porphyrin- TiO_2 photocatalysts under visible irradiation[J]. Applied Catalysis B Environmental, 2007, 76(3/4): 218-226
- [8] 谭小萍, 王国生, 汤克敏. 光催化法深度处理垃圾渗滤液的影响因素[J]. 中国给水排水, 1999, 15(5): 52-54

优惠征订粉体专著

- ◆ 中国粉体企业大全 (2008 版): 优惠价 150 元/本;
- ◆ 中国粉体工业通鉴 (2008 版): 优惠价 150 元/本;
- ◆ 中国粉体工业通鉴 (2007 版): 优惠价 150 元/本;
- ◆ 中国粉体工业通鉴 (2006 版): 优惠价 120 元/本;
- ◆ 中国粉体工业通鉴 (2005 版): 优惠价 100 元/本;
- ◆ 超细粉碎工程: 优惠价 50 元/本;
- ◆ 中国粉体工业产业政策汇编: 优惠价 50 元/本。

注: 1 均免邮费; 2 如原价订各版《通鉴》均可获赠名片广告。

邮购地址: (310012) 杭州市西湖区学院路枫华府第 5-3-602

联系人: 中国粉体工业通鉴·吴宏富主编

联系电话: 0571-8878518& 13735823588

网址: www.ftj.cn