

珍珠岩/ TiO_2 光催化复合材料降解罗丹明 B 的性能研究

李曙光 白春华* 张金山

(内蒙古科技大学矿业研究院, 包头 014010)

摘要 采用溶胶-凝胶法制得珍珠岩/二氧化钛(TiO_2)复合光催化材料,并对罗丹明 B 进行降解。考查了影响对罗丹明 B 降解的主要因素,包括罗丹明 B 溶液的初始浓度、催化剂的投放量和降解时间。研究表明:在罗丹明 B 溶液为 50mL 浓度 50mg/L,降解时间为 2.5h,珍珠岩/ TiO_2 用量为 1.0g 条件下,制得的珍珠岩/ TiO_2 对罗丹明 B 的降解率最高达到 100%,对污水中的罗丹明 B 具有较好的降解性能。

关键词 光催化材料,二氧化钛,动力学

Study on the kinetic model of rhodamine B degradation by perlite/ TiO_2 photocatalytic composite

Li Shuguang Bai Chunhua Zhang Jinshan

(Mining Research Institute, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010)

Abstract Perlite/ TiO_2 composite photocatalytic material was prepared by sol-gel method and rhodamine B was degraded. The main factors affecting the degradation of rhodamine B were investigated, including the initial concentration of rhodamine B solution, the amount of catalyst and the degradation time. The results showed that under the condition including the concentration of rhodamine solution B was 50mL, degradation time of 2.5h and the dosage of perlite/ TiO_2 was 1.0g, the highest degradation rate of perlite/ TiO_2 to rhodamine B was 100%, and the degradation rate of rhodamine B in wastewater was better.

Key words photocatalytic material, titanium dioxide, kinetics

随着我国经济的高速发展,导致污染问题也日益严重。在我国的环境污染中,废水污染占很大比例,传统的处理方法对污染大户如印染厂、造纸厂污水中的有机染料处理能力有限。所以探索新的高效节能的处理方法势在必行。二氧化钛(TiO_2)是一种优秀的光催化材料,具有强氧化性,可以在光照条件下对传统处理方法下难处理的有机物进行氧化反应,将其完全降解为二氧化碳(CO_2)和水(H_2O)。但是直接使用 TiO_2 作为光催化材料时,由于 TiO_2 晶体的尺寸过小,所以在反应中会发生团聚,影响光催化效率,同时因 TiO_2 晶体过于小会造成回收特别困难,导致水体的二次污染。所以在使用中一般使用载体对 TiO_2 进行负载。珍珠岩是一种优秀的

矿物材料,廉价,同时只进行高温焙烧加工即可。

在复合光催化材料的实际应用中,往往有很多因素影响其变化,如制备时的焙烧温度、焙烧时间、在光催化反应过程中的光照强度、溶液初始浓度和光催化材料的投放用量等。为了定量研究这些变量对光催化反应的影响。傅剑锋等^[1]采用 TiO_2 降解水中天然有机物富里酸,研究发现影响富里酸光催化氧化的因素有 pH、 TiO_2 投放量、添加剂过硫酸钾用量和光的强度等因素。颜晓莉等^[2]采用负载型 TiO_2 光电催化降解苯酚废水,根据反应液初始浓度的 pH、反应物的初始浓度、外加直流偏压值和催化剂用量等因素,探究了对苯酚废水的降解性能。本研究采用的珍珠岩为焙烧后的膨胀珍珠岩。珍珠岩

基金项目:国家自然科学基金(51464037);内蒙古科技大学创新基金项目(2014QDL056)

作者简介:李曙光(1992-),男,硕士,研究方向为矿产资源综合利用。

联系人:白春华(1978-),女,博士,副教授,研究方向为矿产资源综合利用。

具有的疏松特性可以使 TiO₂ 晶体负载其之上,采用溶胶-凝胶法制得一种优秀的复合光催化材料,并探究珍珠岩/TiO₂ 光催化复合材料对降解罗丹明 B 的吸附性能。

1 实验部分

1.1 试剂

钛酸四丁酯(化学纯)、无水乙醇(分析纯)、硝酸(分析纯),国药集团化学试剂有限公司;膨胀珍珠岩、罗丹明 B,阿拉丁化学试剂有限公司。

1.2 仪器

电子分析天平(BS124S 型),德国赛多利斯公司;磁力搅拌器(JB-3 型),江苏澳华有限公司;箱式电阻炉(5-12 型),北京市永光明医疗仪器厂;电热鼓风干燥箱(101 型),北京市永光明医疗仪器有限公司;恒温油水浴锅(XMTE-7000 型),上海申顺生物科技有限公司;马弗炉(XL-100 型),上海意丰电炉有限公司;分液漏斗(GG-17. BZ 型),中山精密玻化厂;高速离心机(CR22G 型),日本日立公司;气相色谱仪(GC1100 型),南京皓海仪器仪表有限公司。

1.3 珍珠岩/TiO₂ 的制备

1.3.1 珍珠岩预处理

称取一定量膨胀珍珠岩^[3]进行 100 目过筛,然后取筛上产物采用硝酸进行浸泡,对酸洗后的膨胀珍珠岩使用清水洗涤,洗涤至珍珠岩表面趋近于中性即可,然后采用电热鼓风干燥箱(101 型,北京市永光明医疗仪器有限公司)烘干,取出晾干备用。

1.3.2 珍珠岩/TiO₂ 的制备

称取 12mL 钛酸四丁酯和 15mL 无水乙醇放入烧杯中,采用磁力搅拌器(JB-3 型,江苏澳华有限公司)搅拌 30min,将混合液滴入 28mL 1mol/L 的硝酸中,搅拌 1h,获得 TiO₂ 前驱体。

称取 5g 珍珠岩和 95mL 去离子水,混合后得到漂珠悬浮液,在特定温度下采用恒温油水浴锅(XMTE-7000 型,上海申顺生物科技有限公司)恒温水浴,将上一步制得的 TiO₂ 前驱体滴入漂珠混合液中,完成后,采用磁力搅拌器(JB-3 型,江苏澳华有限公司)磁力搅拌特定时间,再经过 14h 陈化,抽滤,采用电热鼓风干燥箱(101 型,北京市永光明医疗仪器有限公司)65℃干燥 1h,然后采用马弗炉(XL-100 型,上海意丰电炉有限公司)在特定温度下焙烧一定时间后取出,自然降温,即制得光催化材料珍珠岩/TiO₂。

1.4 光催化降解测试

以罗丹明 B 为目标降解物,对制得的珍珠岩/

TiO₂ 进行光催化性能测试。在室温条件下,称取浓度为 20mg/L 的罗丹明 B 溶液 100mL 放入烧杯中,加入 0.5g 珍珠岩/TiO₂,暗反应 30min 后,用自然光照射,每隔 1h 取 1 次样,采用高速离心机(CR22G 型,日本日立公司)离心过滤后,采用气相色谱仪(GC1100 型,南京皓海仪器仪表有限公司)对滤液进行浓度分析。罗丹明 B 溶液的降解率计算见式(1)。

$$\eta = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中, η 为降解率,%; C_0 为降解前罗丹明 B 溶液的浓度,mg/L; C_t 为降解 t 时刻时罗丹明 B 溶液的浓度,mg/L。

2 结果与讨论

2.1 罗丹明 B 溶液初始浓度对降解率的影响

在珍珠岩/TiO₂ 用量为 1g,罗丹明 B 用量为 50mL 条件下,珍珠岩/TiO₂ 对罗丹明 B 不同初始浓度的降解率曲线见图 1。从图可以看出,珍珠岩/TiO₂ 对罗丹明 B 不同初始浓度的降解率随着降解时间的延长,均呈下降态势,在降解时间为 2.5h,珍珠岩/TiO₂ 用量为 1g 条件下,对 50mL 浓度为 50mg/L 的罗丹明 B 的降解最高达到 100%。这是由于罗丹明 B 初始浓度过高会导致溶液的透光率过低,导致 TiO₂ 的光催化效率下降,反应生成的中间物质也会进一步加大溶液浓度导致溶液的透光率持续下降,同时还占据珍珠岩表面的吸附位,从而进一步影响光催化效率^[4-6]。

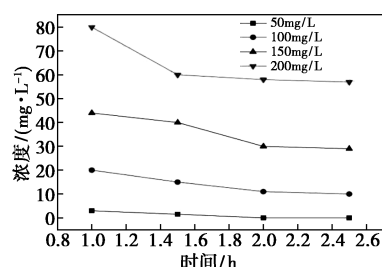


图 1 珍珠岩/TiO₂ 对罗丹明 B 不同初始浓度的降解率曲线图

2.2 珍珠岩/TiO₂ 用量对降解率的影响

珍珠岩/TiO₂ 不同用量对罗丹明 B 降解率的曲线见图 2。从图可以看出,在珍珠岩/TiO₂ 用量为 0.2g 条件下,尽管光催化反应能够进行,但是由于用量过少,无法将罗丹明 B 完全降解,同时由于中间降解产物的产生,也导致了光催化反应对罗丹明 B 的完全降解时间过长;在珍珠岩/TiO₂ 用量为 1.2g 条件下,由于珍珠岩/TiO₂ 用量过多,并混合

在液体中,对光照产生了遮挡作用,降低了催化效率^[7-8];在珍珠岩/TiO₂ 用量为 1.0g 条件下,珍珠岩/TiO₂ 对罗丹明 B 的光催化效果最好^[9-10],降解率达到 100%。

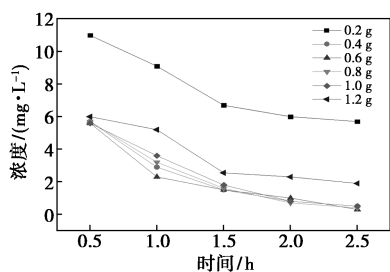


图 2 珍珠岩/TiO₂ 不同用量对罗丹明 B 降解率的曲线图

2.3 珍珠岩降解罗丹明 B 动力学模型的建立

对珍珠岩/TiO₂ 降解罗丹明 B 模拟废水的光催化过程建立动力学方程,采用幂指数方程的方法,首先使用 Langmuir-Hinshelwood 动力学模型的基础上建立公式,见式(2)。

$$k = f(C, Q) = \alpha C^b Q^c \quad (2)$$

式中, α 为罗丹明 B 的 Langmuir 常数; C 为罗丹明 B 的初始浓度, mg/L; Q 为光催化材料的投放量, g。

结合上述的研究数据,对数据进行处理,模拟数据的计算公式,见式(3)。

$$K = 9.431C^{-1.76693}Q^{1.294} \quad (3)$$

将实际数据与模拟公式计算的数据相对比,并作图。珍珠岩/TiO₂ 对罗丹明 B 降解率的实际数据与模拟数据对比图见图 3。从图可以看出,实际

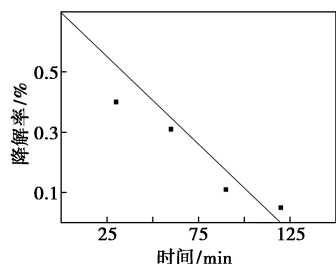


图 3 珍珠岩/TiO₂ 对罗丹明 B 降解率的实际数据与模拟数据对比图
(方形为实际数据,直线为模拟数据)

数据与模拟公式计算的数据,误差为 10% 左右,即实验数据基本符合模拟公式计算的数据。

3 结论

采用溶胶-凝胶法成功制得珍珠岩/TiO₂ 复合光催化材料。分析了罗丹明 B 溶液的初始浓度、珍珠岩/TiO₂ 的用量、光照时间等因素对降解罗丹明 B 的影响。研究表明:珍珠岩/TiO₂ 在光照条件下可以对罗丹明 B 进行有效的降解,在降解时间为 2.5h,珍珠岩/TiO₂ 用量为 1.0g 条件下,珍珠岩/TiO₂ 对 50mL 浓度为 50mg/L 的罗丹明 B 的降解率最高达到 100%。对整体的数据进行了动力学拟合,实验数据与模拟数据结果相差不大。

参考文献

- [1] 傅剑锋,季民,金洛楠,等. TiO₂ 光催化降解水中天然有机物富里酸的动力学模型[J]. 化工学报, 2005, 56(6): 1009-1014.
- [2] 颜晓莉,史惠祥,雷乐成,等. 负载型二氧化钛光电催化降解苯酚废水的反应动力学[J]. 化工学报, 2004, 55(3): 426-433.
- [3] Degaard H, Eikebrokk B, Storhaug R. Processes for the removal of humic substances from water: overview based on norwegian experiences[J]. Water Sci Tech, 1999, 40(9): 37-46.
- [4] Wang Zhansheng, Liu Wenjun. Micropolluted drinking water treatment[M]. Beijing: Architecture Industry Press, 1999, 15-16.
- [5] 徐锁洪,钟俊波,白春学. 膨胀珍珠岩负载 TiO₂ 光催化脱色性能的研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2003, 4(10): 40-42.
- [6] 雍卫卫. 膨胀珍珠岩的改性制备及其降解有机污染物的研究[C]. 扬州: 扬州大学, 2011.
- [7] Luo J, Hepel M. Photoelectrochemical degradation naphthol blue black diazo dye on WO₃ film electrode[J]. Electrochimica Acta, 2001, 46(19): 2913-2922.
- [8] 薛红波,吴继阳,刘妹彤,等. Fe³⁺/TiO₂ 负载膨胀珍珠岩降解水和土壤中苯酚的研究[J]. 环境工程, 2016(7): 71-75, 81.
- [9] 范诗迎. TiO₂/膨胀珍珠岩降解活性艳蓝 X-BR 模拟染料废水的研究[C]. 沈阳: 辽宁科技大学, 2014.
- [10] Leng Wenhua, Zhang Zhao, Cheng shaoan. Photoelectrocatalytic degradation of aniline-comparison of single compartment with double compartment photoreactor[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2002, 22(1): 40-44.

收稿日期: 2017-06-13

修稿日期: 2018-07-23

(上接第 111 页)

- [12] 杨水金,孙聚堂. 掺杂 Eu³⁺ 离子的钨酸锂的固相合成及其发光特性[J]. 稀土学报, 2004, 25(1): 17-19.
- [13] 李桂芳,曹全喜,黄云霞,等. 溶胶-凝胶法合成 YAl₃(BO₃)₄: Eu³⁺ 荧光粉及其发光性能[J]. 硅酸盐学报, 2008, 36(8): 1114-1118.
- [14] 杨志平,郭智,朱肚超,等. Eu³⁺ 摩尔浓度对 Y₂O₃S: Eu³⁺,

Mg²⁺, Ti⁴⁺ 红色长余辉材料光谱的影响[J]. 光谱学与光谱分析, 2004, 24(12): 1506-1510.

- [15] 杨志平,王凤和,李盼来,等. Eu³⁺ 在 LiSrPO₄ 中的发光及浓度猝灭机理[J]. 硅酸盐通报, 2010, 29(2): 431-435.
- [16] 李兆,吴坤尧,王永锋,等. SrMoO₄: Pr³⁺ 红色荧光粉的水热合成及光致发光[J]. 材料研究学报, 2017, 31(4): 274-278.

收稿日期: 2018-04-13