

可见光下 TiO₂ 协同过硫酸盐光催化降解罗丹明

刘杨 郭洪光 李伟 张永丽*

(四川大学 建筑与环境学院 成都 610065)

摘要 应用过硫酸盐(PS)协同 TiO₂在可见光下光催化/降解了废水中残留的典型稳定阳离子碱性染料罗丹明(RhB),考察了 PS 和 TiO₂投加量、pH、黄腐酸浓度对 RhB 降解的影响,并通过自由基抑制剂实验,验证了体系中主要的自由性基团种类。结果表明:投加固定量的 PS,能够有效提高 RhB 的降解速率;当 PS 与 TiO₂的投放量分别为 1.0 mmol/L 与 0.5 g/L 时,去除效率最高;溶液初始 pH 对 RhB 的降解影响较小,而水中存在的黄腐酸对于 RhB 降解具有明显的抑制作用;反应 120 min 后,体系中 TOC 的去除率最高为 58%。探针实验表明:硫酸根自由基(SO₄^{·-})以及超氧自由基(O₂^{·-})为可见光/TiO₂/PS 体系中的主要活性物质;且催化剂在 5 次循环利用后,RhB 去除率仍保持在 95% 以上。

关键词 TiO₂协同;可见光催化;过硫酸盐;罗丹明 B;动力学

中图分类号 X131.2 文献标识码 A 文章编号 1672-4321(2019)01-0034-05

DOI 10.12130/znmzdk.20190106

引用格式 刘杨,郭洪光,李伟,等.可见光下 TiO₂ 协同过硫酸盐光催化降解罗丹明[J].中南民族大学学报(自然科学版) 2019,38(1):34-38.

LIU Yang, GUO Hongguang, LI Wei, et al. Photocatalytic degradation of rhodamine B by persulfate-assisted TiO₂ under visible-light irradiation[J]. Journal of South-Central University for Nationalities (Natural Science Edition), 2019, 38(1): 34-38.

Photocatalytic degradation of rhodamine B by persulfate-assisted TiO₂ under visible-light irradiation

LIU Yang, GUO Hongguang, LI Wei, ZHANG Yongli

(College of Architecture and Environment, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract Persulfate (PS) was used in synergy with TiO₂ for the visible light induced photocatalytic degradation of Rhodamine B, which is a typical stable cationic basic dye residual in wastewater. The effect of PS concentration, TiO₂ dosage, pH, and the concentration of fulvic acid (FA) on the degradation of RhB were studied. Moreover, the main free radical species in this system were identified by radical scavenger experiment. The results showed that the degradation rate was markedly improved by adding a certain amount of PS. The highest efficiency could be obtained with the dosage of PS and TiO₂ of 1.0 mmol/L and 0.5 g/L, respectively. In addition, the initial pH of the solution had only slight effect on RhB degradation, but the presence of FA inhibited the degradation appreciably. The highest removal rate of TOC in this system was 58% after 120 min. of reaction. The radical scavenger experiment results demonstrated that sulfate radical (SO₄^{·-}) and superoxide free radicals (O₂^{·-}) were the main active species in the visible-light/TiO₂/PS system. The degradation efficiency of RhB remained above 95% after the catalyst being recycled for five times.

Keywords TiO₂ synergistic; visible light photocatalysis; persulfate; rhodamine B; kinetics

染料在纺织、印染、造纸、制革等领域得到普遍应用,给人体健康和环境污染造成潜在威胁。传统的生物法、物理法及简单的化学法难以达到完全去除的效

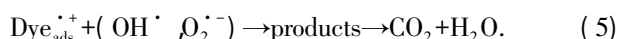
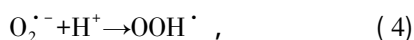
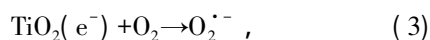
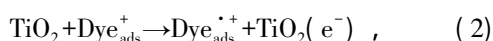
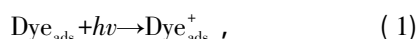
果。自 20 世纪 70 年代, Fujishima 等报道光辐射 TiO₂ 可持续光解水产生 O₂ 和 H₂ 以来,基于 TiO₂ 的光催化技术在光解水、杀菌净化、太阳能电池及光降解水中

收稿日期 2017-11-21 * 通信作者 张永丽 教授 博导 研究方向:水处理理论与技术 饮用水安全 E-mail: xyl_scu@126.com

作者简介 刘杨(1991-) 男 博士 研究方向:水处理理论与技术 E-mail: liuyang_scu@126.com

基金项目 国家自然科学基金资助项目(51508354);成都市科技局科技惠民技术研发项目(2015-HM01-00502-SF)

污染物等领域已得到广泛关注^[1,2]. 研究发现: 在可见光条件下染料可以被 TiO₂ 光分解, 降解机理如下式(1~5)所示^[3].



近年来, 基于硫酸根自由基的高级氧化技术广泛应用于给水及污水处理研究. 紫外光(UV)、热、金属离子等工艺激活的过硫酸盐, 分子内部过氧键能断裂形成硫酸根自由基(SO₄^{·-}), 其氧化能力与羟基自由基(OH[·])相当, 且具有选择性更强、半衰期更长等优点^[4,5]. 但迄今为止, 硫酸根自由基协同 TiO₂ 光降解水中污染物的研究鲜有报道.

基于此, 本文研究了在可见光条件下, PS 协同 TiO₂ 工艺对 RhB 的降解情况, 考察了该工艺的关键控制因素及相关反应动力学模型, 验证了体系中主要氧化活性物质种类, 对比了该工艺对目标物的矿化效率, 探究了 TiO₂ 的稳定性, 为该复合工艺的应用提供了理论依据.

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

二氧化钛(TiO₂, 99.9%, 北京百灵威科技); 罗丹明 C₂₈H₃₁ClN₂O₃; 过硫酸钠 Na₂S₂O₈; 氢氧化钠 NaOH; 高氯酸 HClO₄; 黄腐酸 FAs; 甲醇 MA; 叔丁醇 TBA; 1,4-对苯醌 BQ(AR, 成都市科龙化学试剂); 使用时未经进一步纯化; 玻璃纤维滤膜(上海安谱实验科技); 超纯水(成都优普生物).

实验用氙灯(北京普林塞斯, PL-X500C, 500W); 紫外分光光度计(上海元析, UV-8000); TOC 分析仪(德国 elementar, TOC II); pH 计(上海雷磁, PHB-4); 数字光度计(MS 6612, MASTECH).

1.2 实验方法

实验装置: 采用双层玻璃光反应器(内径约 11 cm, 高 8 cm) 通过中间夹层的冷却水控制反应温度. 氙灯光强通过电流调节的方式控制, 本实验固定电流 10 A, 数字照度计测得光强为 1745 mw/cm².

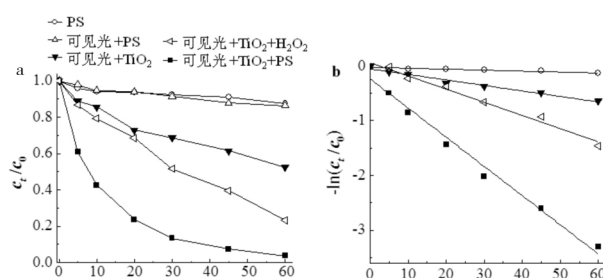
实验步骤: 配置 20 mg/L 的罗丹明 B 溶液共 200 mL, 称取一定量的 TiO₂ 粉末于反应器中, 避光搅拌 30 min. 打开氙光源稳定 3~5 min, 盖上遮光板及滤光片(>420 nm), 移开遮光板, 加入一定体积的 0.5 mol/L

的过硫酸盐溶液, 并开始计时. 每隔一定时间取样, 用 0.45 μm 的玻璃纤维滤膜过滤后测定.

2 结果讨论

2.1 动力学研究

为考察 TiO₂ 在不同体系条件下, 由可见光照射后对 RhB 的降解情况, 进行了 4 组对比实验. 实验条件为: TiO₂ 投加量均为 0.5 g/L, 氧化剂(H₂O₂ 和 PS) 浓度为 1.0 mmol/L, RhB 初始浓度为 20 mg/L, 初始 pH(4.2±0.2). 结果如图 1a. 采用一级动力学模型拟合在不同体系条件下, RhB 随反应时间的降解情况, 结果如图 1b, 其中 k_{obs} 为一级动力学反应速率常数 (min⁻¹), c_t(RhB) 为罗丹明浓度.



a) c_t/c_0 ; b) 一级动力学拟合: PS 的 $R^2=0.86$, $K_{\text{obs}}=0.002 \text{ min}^{-1}$;

可见光+TiO₂ 的 $R^2=0.97$, $K_{\text{obs}}=0.018 \text{ min}^{-1}$;

可见光+TiO₂+H₂O₂ 的 $R^2=0.98$, $K_{\text{obs}}=0.024 \text{ min}^{-1}$;

可见光+TiO₂+PS 的 $R^2=0.98$, $K_{\text{obs}}=0.053 \text{ min}^{-1}$

图 1 不同工艺对 RhB 降解的影响

Fig.1 Effect of different processes on RhB degradation

由图 1 可见: 单独 PS 及 TiO₂/PS 工艺对 RhB 的降解效果较弱, 60 min 降解率仅为 10.3%; TiO₂ 在可见光照射下, RhB 的降解效果显著增加, 60 min 降解率为 48.2%, 反应速率常数为 0.018 min⁻¹. 在相同条件下, 分别加入相同摩尔浓度的 H₂O₂ 及 PS 协同 TiO₂ 可见光降解, RhB 的降解速率分别提高了 1.3 倍(0.024 min⁻¹) 和 2.9 倍(0.053 min⁻¹), 60 min 降解率分别达到 76.9% 和 96.4%. 因为加入 H₂O₂ 和 PS 后, TiO₂ 表面电子在跃迁的过程中, 被吸附在 TiO₂ 表面的 H₂O₂ 及 PS 捕获, 生成了 OH[·], SO₄^{·-} 等活性基团, 使 RhB 降解率提高. 相同浓度的 PS 协同效果明显优于 H₂O₂, 由于 SO₄^{·-} 较 OH[·] 对 RhB 更具有选择性氧化能力, 同时 H₂O₂ 捕获光电子的能力弱于 PS^[6]. 此外, 可见光照射下 PS 协同 TiO₂ 降解 RhB 效率远高于杨娟等^[7] 利用 TiO₂ 薄膜电极光降解 RhB, 而与汪清等^[8] 利用多壁碳纳米管负载 TiO₂ 光降解 RhB 相比, 一级反应速率提高了约 42 倍. 因此, 可见光下 TiO₂/PS 工艺优势明显, 具有非常重要的研究

价值.

一级反应动力学,并呈现出很好的线性.

一级反应动力学参数如表 1 所示.由表 1 可见:
在可见光/TiO₂/氧化剂的体系中,RhB 的降解符合

$$-d_{c(\text{RhB})}/d_t = k_{\text{obs}}c_{(\text{RhB})}. \quad (6)$$

表 1 不同反应体系一级反应动力学参数

Tab.1 Fitting parameters of first-order kinetics model under different reaction systems

序号	$c(\text{PS}) / (\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{TiO}_2) / (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	pH	$k_{\text{obs}} / \text{min}^{-1}$	半衰期 $t_{1/2} / \text{min}$	R^2
1	1.0	-	4.2(±0.2)	0.002	7.04	0.86
2	-	0.5	4.2(±0.2)	0.010	5.30	0.97
3*	-	0.5	4.2(±0.2)	0.024	4.42	0.98
4	0.25	0.5	4.2(±0.2)	0.023	4.48	0.98
5	0.5	0.5	4.2(±0.2)	0.036	4.03	0.97
6	1.0	0.5	4.2(±0.2)	0.053	3.62	0.98
7	1.5	0.5	4.2(±0.2)	0.056	3.57	0.95
8	1.0	0.1	4.2(±0.2)	0.021	4.53	0.99
9	1.0	0.2	4.2(±0.2)	0.029	4.24	0.98
10	1.0	1.0	4.2(±0.2)	0.061	3.49	0.98
11	1.0	0.5	3.0(调节)	0.065	3.43	0.98
12	1.0	0.5	5.0(调节)	0.061	3.50	0.98
13	1.0	0.5	7.0(调节)	0.055	3.59	0.99
14	1.0	0.5	10.0(调节)	0.050	3.68	0.97

注:*表示 $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

2.2 过硫酸钠浓度影响

当 RhB 浓度为 20 mg/L,TiO₂ 投加量为 0.5 g/L,初始 pH 为 4.2±0.2 时,PS 浓度在 0.25 ~ 1.5 mmol/L 过程中,可见光/TiO₂/PS/体系 RhB 降解变化,结果如图 2 所示.

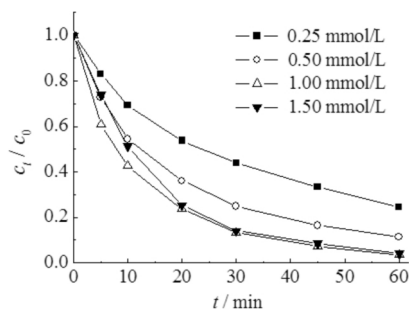
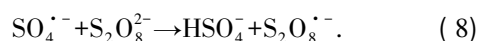
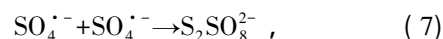


图 2 PS 浓度对 RhB 降解的影响

Fig.2 Effect of PS initial concentration on RhB degradation

由图 2 可知:当 PS 浓度由 0.25 mmol/L 增至 1.0 mmol/L 时,RhB 的降解速率逐渐增大;而增至 1.5 mmol/L 时,RhB 的降解反而受到一定程度的抑制.由于 2.1 中表 1 显示了不同 PS 投加量体系中一级动力学反应速率常数,当 PS 浓度由 1.0 mmol/L 增加到 1.5 mmol/L 时,化学反应速率常数 k_{obs} 仅由 0.05 min^{-1} 增加到 0.056 min^{-1} ,几乎无变化,所以引起 RhB 降解率变化的原因是:在反应前期,随着 PS 投加量的增加,体系中生成的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 逐渐增多,并促使其逐渐转化成 HO^{\cdot} [4];随着 PS 投加过量,生成的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 相互淬灭(见式 7,8),最后导致 RhB 的降解速率降低.



2.3 催化剂投加量影响

TiO₂ 浓度为 0.1,0.2,0.5,1.0 g/L 时,体系中 RhB 不同降解效率结果见图 3.

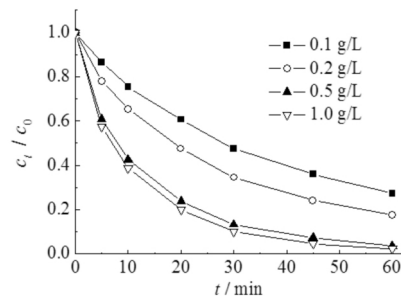


图 3 TiO₂ 投加量对 RhB 降解的影响

Fig.3 Effect of TiO₂ dosage on RhB degradation

由图 3 可知:随着 TiO₂ 投量的增加,RhB 的降解逐渐增加;在 TiO₂ 浓度为 0.1~0.5 g/L,RhB 的降解效率变化较快;由 0.5 g/L 增至 1.0 g/L 时,RhB 去除率仅由 96.4% 增至 97.6%,变化不明显.当 TiO₂ 浓度增加到一定量时,光降解速率受到严重影响 [9],因为体系过量的 TiO₂ 使溶液浑浊度增加,光透性受阻,光电子转移效率降低,目标物的降解速率受限 [10].此外,如 2.1 中表 1 中显示:当 TiO₂ 投加量增至 1.0 g/L 时,RhB 的降解速率常数由 0.053 min^{-1} 增至 0.061 min^{-1} ,增加率仅为 13.1%.故本实验体系中 TiO₂ 的最佳投量为 0.5 g/L.

2.4 pH 影响

当 RhB 的初始浓度为 20 mg/L, PS 投加量为 1.0 mmol/L, TiO₂ 投加量为 0.5 g/L 时, 分别用 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液和 0.1 mol/L 的 HCl, 调节 pH 至 3.0, 5.0, 7.0, 10.0, 并与未做调节的体系作比较, 结果如图 4 所示(不同 pH 条件下的一级动力学参数见表 1)。由图 4 可知: 在 PS 协同 TiO₂ 光降解 RhB 体系中, 加入酸碱调节后的反应体系与未做调节的体系基本无变化, 说明 pH 对于 RhB 的降解影响较小。因此, 在其他影响因素探讨中, 反应体系保持初始 pH 不变。

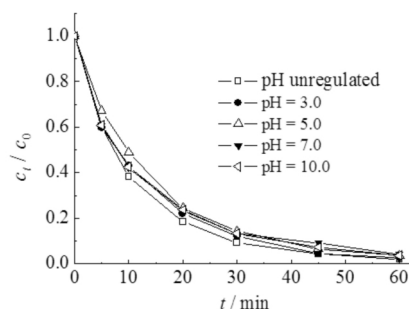


图 4 溶液初始 pH 对 RhB 降解的影响

Fig.4 Effect of initial pH in the solution on RhB degradation

2.5 天然有机物影响

黄腐酸(FAs)作为一种天然有机质的复合体, 其性质与腐殖酸相似。在自然环境条件下, 天然有机质会淬灭高级氧化中生产的自由性活性基团^[11]。当 RhB 初始投加量为 20 mg/L, PS 浓度为 1.0 mmol/L, TiO₂ 投加量为 0.5 g/L 时, FAs 初始投加量分别为 10, 20, 30, 40 mg/L, FAs 对 PS 协同 TiO₂ 光降解 RhB 的影响结果见图 5。

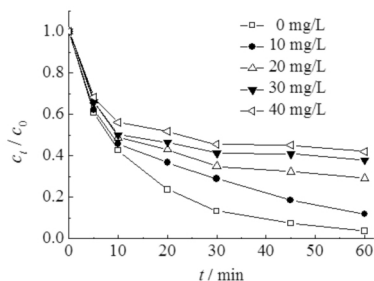


图 5 FAs 对 RhB 降解的影响

Fig.5 Effect of the fulvic acids on RhB degradation

由图 5 可知: 加入不同浓度的 FAs 后, RhB 的降解效率均受到抑制, 且 FAs 初始浓度越大, 抑制效果越明显。在反应前 5 min, 加入 FAs 抑制效果不明显, 由于体系中存在大量 PS, 生成了过量的活性基团, 使 RhB 降解能够持续进行; 而随着反应进行, PS 浓度降低, 生成的活性基团大量被体系中 FAs 捕

获, 使 RhB 降解速率减缓^[12]。

2.6 自由基验证实验

TiO₂ 在可见光下降解染料的体系中, 染料被降解主要包括 2 个途径: 一是体系中产生了具有强氧化性的自由基, 如 OH· 和 O₂⁻ 等; 另一条途径是染料自身结合 1 个电子后, 与 TiO₂ 表面的空穴形成作用, 被空穴氧化褪色。为探讨加入 PS 后, 可见光/TiO₂/PS 体系中存在的主要自由性基团, 分别将 0.5 mol/L 的 SO₄⁻ 与 OH· 探针物质甲醇(MA)、叔丁醇(TBA)及 20 mmol/L 的 O₂⁻ 探针物质 1,4-对苯醌(BQ, O₂⁻ 的特征捕获)加入体系进行对照实验^[13]。实验控制 RhB 初始浓度为 20 mg/L, PS 浓度 1.0 mmol/L, TiO₂ 浓度为 0.5 g/L, 结果如图 6 所示。由图 6 可知: 加入 MA, TBA 和 BQ 后, RhB 降解均受到一定程度的抑制; 在 60 min 时, 加入 MA, TBA 和 BQ 后, RhB 的降解率由 96.3% 分别降至 51.6%, 90.2%。其中, MA 与 BQ 的抑制作用明显强于 TBA, 而 TBA 对 RhB 降解效率仅抑制了 6.0%。说明在 PS 协同 TiO₂ 光降解 RhB 体系中, 主要存在的活性自由基是 SO₄⁻ 和 O₂⁻, 并存在部分 OH·。

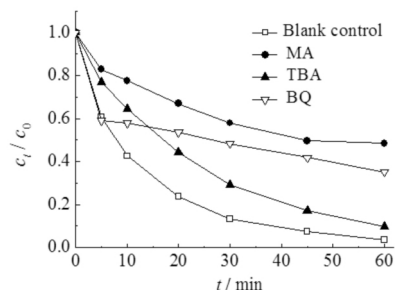


图 6 3 种自由基抑制剂对 RhB 降解的影响

Fig.6 Effect of three kinds of free-radical inhibitors on RhB degradation

2.7 TOC 变化

可见光/TiO₂/PS 体系中目标物矿化程度的考察结果见图 7。

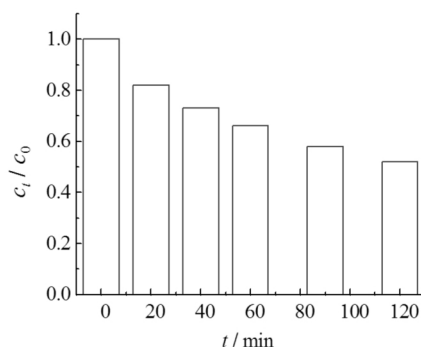


图 7 可见光/TiO₂/PS 体系降解 RhB 体系 TOC 变化

Fig.7 TOC changes with RhB degradation in the Vis-light/TiO₂/PS system

结合图 1 和图 7 分析发现:虽然在 60 min 时, RhB 染料分子基本被降解,但 TOC 去除率仅有 34.4%; 120 min 时, TOC 去除率降至 58.2%。说明在 RhB 降解过程中,首先是在 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 等作用下, 染色基团被破坏,生成了难挥发的有机物溶解在水中, 随着反应进行,体系中生成的活性自由基团继续氧化中间产物,最后将 RhB 氧化成 CO_2 和 H_2O , 此结论在 Chen 等^[14]的研究中也得到证实。

2.8 材料稳定性

在相同条件下,将反应后 TiO_2 回收进行材料稳定性实验,结果如图 8 所示。

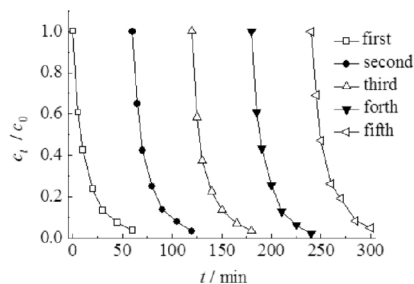


图 8 材料可重复及稳定性

Fig.8 Stability and reusability of material

由图 8 可知: TiO_2 在经过 5 次回收利用后, RhB 去除率仍保持在 95% 以上。说明在可见光照射 TiO_2 , PS 协同过程中, TiO_2 提供了光电子的转移通道, 其具有强氧化性的空穴, 而原表面结构未发生变化, 材料性质稳定, 可实现多次重复使用。

3 结语

PS 能够有效强化可见光/ TiO_2 光解 RhB 效率, 降解 RhB 过程符合一级反应动力学; PS 初始浓度与 TiO_2 投加量对 RhB 降解具有重要影响, 最优投加量为 1.0 mmol/L 和 0.5 g/L; 溶液初始 pH 对 RhB 降解影响较小, 而天然有机物黄腐酸对于 RhB 降解具有显著抑制作用, 随着浓度升高, 抑制效果加强; 自由基实验表明硫酸根自由基与超氧自由基是可见光/ TiO_2 /PS 体系中主要的活性自由基团; 该复合工艺能够有效矿化 RhB, 反应 120 min 后, TOC 去除率为 58.2%; TiO_2 经过 5 次回收利用后, 仍保持较高的催化活性。

参 考 文 献

[1] 胡军成, 陈盛焕, 刘勇, 等. Au-Ag 共掺杂 TiO_2 纳米片的制备及其光催化性能[J]. 中南民族大学学报(自然科学版) 2010, 29(3): 1-5.

- [2] WANG P, YANG S, SHAN L, et al. Involvements of chloride ion in decolorization of Acid Orange 7 by activated peroxydisulfate or peroxymonosulfate oxidation[J]. J Environ Sci(China) 2011, 23(11): 1799-1807.
- [3] ZHUANG J D, DAI W X, TIAN Q F, et al. Photocatalytic degradation of RhB over TiO_2 bilayer films: effect of defects and their location[J]. Langmuir, 2010, 26(12): 9686-9694.
- [4] MATZEK L W, CARTER K E. Activated persulfate for organic chemical degradation: A review[J]. Chemosphere, 2016, 151: 178-188.
- [5] 郭洪光, 高乃云, 张永丽, 等. 热激活过硫酸盐降解水中典型氟喹诺酮抗生素分析[J]. 四川大学学报(工程科学版) 2015, 47(2): 191-197.
- [6] ANANDAN S. Photocatalytic effects of titania supported nanoporous MCM-41 on degradation of methyl orange in the presence of electron acceptors[J]. Dyes Pigments, 2008, 76(2): 535-541.
- [7] 杨娟, 戴俊, 缪娟, 等. 纳米 TiO_2 薄膜电极光电催化降解染料 RhB 的研究[J]. 化学研究与应用, 2009, 21(2): 277-280.
- [8] 汪青, 尚静, 赵凤伟, 等. 多壁碳纳米管负载 TiO_2 复合器件可见光光催化降解 RhB[J]. 分子催化, 2010, 24(6): 537-541.
- [9] CHONG M N, JIN B, CHOW C W, et al. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review[J]. Water Res, 2010, 44(10): 2997-3027.
- [10] LIU Y, GUO H G, ZHANG Y L, et al. Activation of peroxymonosulfate by BiVO_4 under visible light for degradation of Rhodamine B[J]. Chem Phys Lett, 2016, 653: 101-107.
- [11] WESTERHOFF P, MEZYK S P, COOPER W J, et al. Electron pulse radiolysis determination of hydroxyl radical rate constants with Suwannee river fulvic acid and other dissolved organic matter isolates[J]. Environ Sci Technol, 2007, 41(13): 4640-4646.
- [12] 郭佑罗, 关小红, 高乃云, 等. 紫外/过硫酸盐工艺降解水中氯贝酸的研究[J]. 中国环境科学, 2016, 36(7): 2014-2019.
- [13] LIANG C J, SU H W. Identification of sulfate and hydroxyl radicals in thermally activated persulfate[J]. Ind Eng Chem Res, 2009, 48(11): 5558-5562.
- [14] CHEN X, WANG W, XIAO H, et al. Accelerated TiO_2 photocatalytic degradation of Acid Orange 7 under visible light mediated by peroxymonosulfate[J]. Chem Eng J, 2012, 193/194(12): 290-295.

(责任编辑 刘 钊)