

不锈钢/TiO₂ 复合膜光催化降解 活性染料的研究

傅华安, 隋贤栋

(华南理工大学机械与汽车工程学院, 广东 广州 510640)

摘要:以金属/TiO₂ 复合膜为光催化剂, 活性艳蓝为模拟染料废水, 研究了光照时间、溶液初始浓度、pH、H₂O₂ 用量和无机盐对染料光降解率的影响。结果表明, 金属/TiO₂ 复合膜具有较好的光催化活性和超亲水性。活性艳蓝的光降解率随染料初始浓度和 pH 的升高而降低, 在实验条件下 5 h 内的光降解率可达到 85% 以上, 且能重复利用。催化剂 H₂O₂ 的加入促进光降解的进行, 且存在一个最佳值, 最佳 H₂O₂ 浓度为 0.02 mol/L, 低于或超过该值均会导致染料光降解率的下降。而无机盐的加入则抑制了光降解反应的进行, 且 Na₂SO₄ 的抑制作用明显强于 NaCl 和 NaNO₃。

关键词:光催化; 二氧化钛; 活性艳蓝染料; 降解率

中图分类号: TB333/X703

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)06-0074-04

Photocatalyzed degradation of reactive dye by using stainless steel/TiO₂ composite membranes

FU Hua-an, SUI Xian-dong

(School of Mechanical and Automotive Engineering, South China University of Technology,
Guangzhou 510640, China)

Abstract: By using metal-TiO₂ composite membrane as photocatalyst and reactive brilliant blue as simulated wastewater, the effects of irradiation time, initial dye concentration, pH, hydrogen peroxide dosage and inorganic salts on degradation degree are studied. The results show that the metal-TiO₂ composite membrane has good hydrophilic property and excellent photo-catalytic degradation ability. The degradation degree of the reactive brilliant blue is decreased with the increase in the dye concentrations and pH. And the degradation degree can reach above 85% in 5 hours and be repeatedly used under the experimental conditions. H₂O₂ can improve the degradation of the dye. The optimum amount of H₂O₂ is 0.02 mol/L. However, the addition of inorganic salts inhibits the photodegradation process. And the inhibition effect of the inorganic salts is dependent on their concentration and ranked as follows: Na₂SO₄ > NaNO₃ > NaCl.

Key words: photo-catalytic; titanium dioxide; reactive dyes; degradation

染料废水含有许多盐、氯化物或酸碱等物质, 高 COD, 高色度, 毒性大, 可生化性差, 对环境污染严重, 属于较难治理的行业性废水^[1-2]。传统的废水治理工艺有吸附法、膜分离技术、电化学法及生物法等, 但由于成本和工艺条件等因素都很难达到满意的去除效果^[3]。光催化氧化法是利用光催化剂产生具有强氧化性的羟基自由基·OH 和光生空穴, 能将难降解的有机分子转化为无毒无害的可生物降解的低分子物质, 最终转化为 CO₂、H₂O 和无机盐等, 可将有机污染物彻底降解, 成为近年来处理染料废水的研究热点^[4-6]。

光催化剂 TiO₂ 因其来源丰富, 价格相对较低, 化学稳定性好, 耐光腐蚀, 对生物无毒性, 具有较大的禁带宽度和较高的氧化还原电位^[7-9]。但纳米 TiO₂ 粉体颗粒细微, 在水溶液中容易团聚, 使得纳

米 TiO₂ 光催化剂活性成分损失大, 难以回收, 不易再生和利用, 重复利用率低, 排出液容易产生二次污染, 严重限制了其应用, 而 TiO₂ 薄膜则解决了上述问题^[10]。同时, 金属/TiO₂ 复合膜不仅使 TiO₂ 薄膜能够发挥很好的光催化效果, 而且可以使复合膜强韧性好, 易安装。

因此, 笔者采用溶胶凝胶法制备纳米级的 TiO₂ 溶胶, 并在不锈钢网上多次浸涂烧结后制得金属/TiO₂ 复合膜。以活性艳蓝为模拟染料废水, 研究了光照时间、溶液初始浓度、pH、H₂O₂ 用量和无机盐对染料光降解率的影响。

1 实验部分

1.1 金属/TiO₂ 复合膜的制备

以钛酸丁酯为前驱体, 利用溶胶凝胶法, 通过水

解缩聚反应制得淡蓝色溶胶;溶胶在不锈钢网上多次浸涂干燥,并于450℃进行热处理,制得金属/TiO₂复合膜。

1.2 金属/TiO₂复合膜的表征

利用日本日立公司生产的U-3010型双光束紫外可见分光光度计对在不同温度煅烧2h的TiO₂薄膜进行紫外线吸收分析;采用日本理学Dmax/III A型X射线衍射仪对粉末进行衍射分析;采用荷兰FEI公司生产的NaNo-SEM430扫描电镜观察复合膜的形貌及成分分析;采用日本岛津公司生产的UV-2450紫外可见分光光度计测量染料废水的最大波长和吸光度。

1.3 不锈钢/TiO₂复合膜的光催化实验

取体积为100 mL的活性艳蓝溶液进行紫外光降解,定时取样分析,测其特征波长575 nm的吸光度。定义膜的光降解率为:

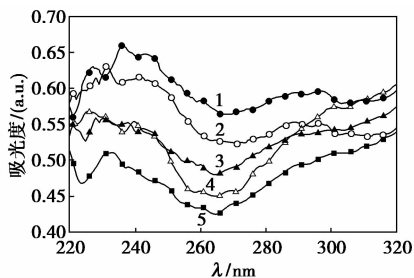
$$\eta = (C_0 - C_p) / C_0 \times 100\% = (A_0 - A_p) / A_0 \times 100\%$$

其中, C_p 和 A_p 分别为溶液降解后的浓度和吸光度, C_0 和 A_0 为溶液初始浓度和初始吸光度。

2 结果与讨论

2.1 TiO₂粉末的XRD及紫外吸收分析

不同焙烧温度下TiO₂的吸收光谱如图1所示。由图1可知,在450℃煅烧时,复合膜在紫外范围内具有较高的吸收能力。450℃时TiO₂粉末的XRD分析图如图2所示。由图2可知,450℃时所制备的样品为纯锐钛矿晶型,具有很好的光催化活性。



1—450℃;2—550℃;3—350℃;4—250℃;5—650℃

图1 不同焙烧温度对TiO₂紫外吸收光谱的影响

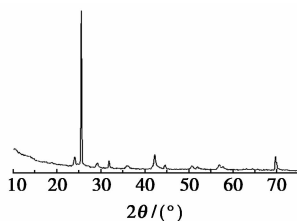
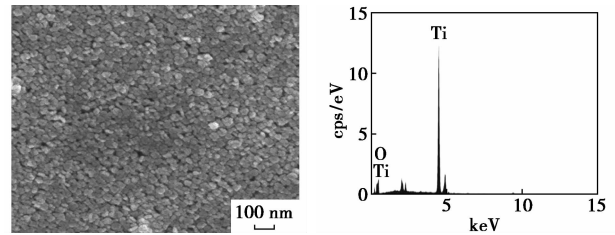


图2 TiO₂粉末的XRD图谱

因此,要得到具有一定数量锐钛矿晶型的金属/TiO₂复合膜,应将热处理温度控制在450℃左右。

2.2 金属/TiO₂复合膜的形貌分析

金属/TiO₂复合膜的表面形貌图和成分分析如图3所示。由图3可知,表面膜的主要成分是TiO₂,Ti的原子质量分数为63.33%,O的质量分数为36.67%。TiO₂膜表面平整均匀,颗粒细小,颗粒间连结性较好,而且孔分布均匀,孔密度较小;从尺寸比例看出,TiO₂颗粒粒径为20~30 nm,具有纳米结构。



(a) TiO₂膜的表面形貌

(b) TiO₂膜的能谱分析

图3 TiO₂膜表面的形貌图及能谱分析

2.3 光降解率染料废水实验研究

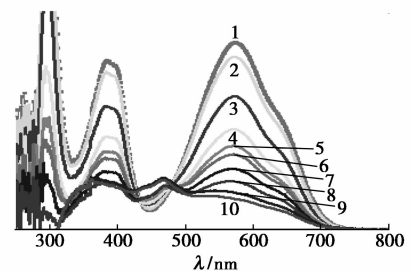
为了说明和解释TiO₂在紫外光照射下的光催化降解作用,笔者做了3组空白组实验,结果如表1所示。采用质量浓度为50 mg/L的染料溶液100 mL,光照3 h,取样测量并计算光降解率。在单独的紫外光、TiO₂薄膜和H₂O₂作用下,染料的光催化降解率很低,不能有效进行光催化降解。

表1 空白组实验

空白组	紫外光	TiO ₂ 薄膜	H ₂ O ₂
染料降解率/%	5.4	8.28	10.3

2.3.1 光照时间对染料光降解率的影响

对100 mL质量浓度50 mg/L的染料溶液进行光催化降解,取不同反应时间的溶液进行分析,结果如图4和图5所示。随着光照时间的延长,产生的



1—0 h;2—0.5 h;3—1 h;4—1.5 h;5—2 h;
6—2.5 h;7—3 h;8—3.5 h;9—4 h;10—4.5 h

图4 紫外光下不同时间艳蓝的UV-Vis吸收光谱分析

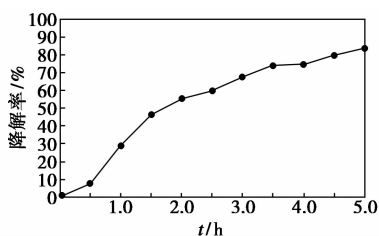


图 5 不同光照时间下染料的光催化降解率

·OH 越多,与染料分子的作用加强,染料溶液的 3 个吸收峰强度都在变弱,直至消失,且溶液颜色逐渐变浅直至变成白色,说明染料分子中的发色基团被破坏,生成有机小分子化合物或水和 CO_2 ,经计算可得,在 5 h 内活性艳兰的光催化降解率为 85% 以上。在 3 h 时染料废水的降解率达到 65%,染料颜色变为白色,可选择 3 h 作为实验研究的光照时间。

2.3.2 溶液初始质量浓度对染料光降解率的影响

取 100 mL 不同质量浓度的染料溶液,取紫外灯光照 3 h 后的样品进行测试并计算,结果如图 6 所示。由图 6 可以看出,染料质量浓度越高,透光性越差,被溶液吸收的光子能量越多, TiO_2 薄膜对紫外光的吸收越少,光催化反应速率越慢,完全降解时间越长,同一时间内光降解率越低。因此,选择 50 mg/L 为染料降解的初始质量浓度。

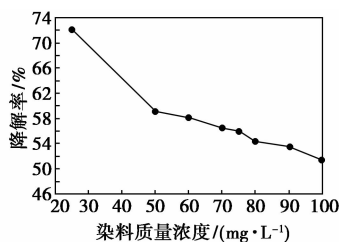


图 6 不同浓度染料的光降解率

2.3.3 pH 对染料光降解率的影响

在染料起始质量浓度为 50 mg/L,光照 3 h,取溶液的 pH 为 2、4、6、9、12 进行光催化实验,结果如图 7 所示。由图 7 可以看出,随着 pH 的增大,光降解率越低,说明在酸性条件下,染料溶液的吸附和复

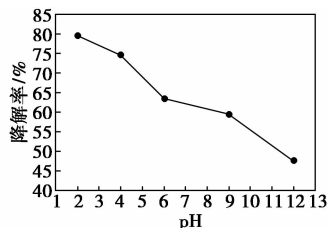
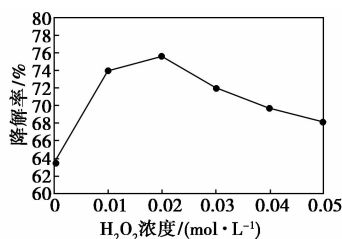


图 7 不同 pH 时染料的光降解率

合膜的光降解促进了光催化反应的进行,而碱性条件下,复合膜表面电势微弱,稳定性很低,致使光降解反应受抑制。

2.3.4 H_2O_2 浓度对染料光降解率的影响

在染料起始质量浓度为 50 mg/L,光照 3 h,加入不同浓度的 H_2O_2 进行光催化实验,结果如图 8 所示。由图 8 可以看出,加入少量 H_2O_2 时,激发态 H_2O_2 会生成 ·OH,促进光降解反应的进行;但加入量过多时,降解率反而下降,这是由于多余的 H_2O_2 会俘获 ·OH,使 ·OH 减少,导致光降解速率下降。

图 8 不同浓度的 H_2O_2 对光降解率的影响

2.3.5 无机盐对染料光降解率的影响

在染料起始质量浓度为 50 mg/L,光照 3 h,加入不同质量浓度的无机盐进行光催化实验,结果如图 9 所示。由图 9 可以看出,不同质量浓度的 NaNO_3 、 Na_2SO_4 和 NaCl 均抑制了光催化作用,但变化趋势却是不一样的。随着质量浓度的增加, NaNO_3 对光催化反应的抑制作用降低, Na_2SO_4 却表现出强烈的抑制作用, NaCl 虽然呈抑制作用,但浓度大时抑制作用减缓。这是由于无机盐的阴离子与染料在 TiO_2 表面产生竞争吸附,且易中和 TiO_2 表面的正电,使表面效应降低,从而抑制光催化反应。而高质量浓度的 NaCl 对光催化反应的抑制作用减缓,这是由于高质量浓度氯离子加快 TiO_2 表面的离子交换反应,使空穴能够氧化吸附在催化剂表面的 TiCl ,生成强氧化性的 $\text{Cl}\cdot$,引起其发生自由基链反应,提高光催化效率。

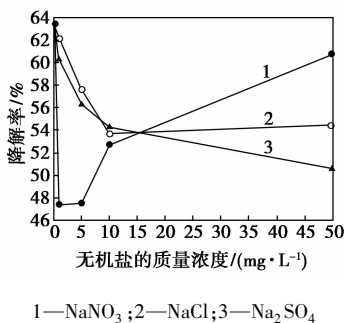


图 9 不同质量浓度的无机盐对染料光降解率的影响

2.3.6 复合膜使用次数对光降解率的影响

将进行完光降解反应的复合膜放入蒸馏水中浸泡12 h,取出,然后自然晾干,放置2~3 d,用于下一次的降解。复合膜使用次数对光降解率的影响如表2所示。从表2可知,复合膜重复使用后,光降解效果有一定程度的下降,但变化不大,这是由于表面吸附一些降解产物,影响·OH自由基的作用,同时,复合膜的质量基本保持不变,故复合膜的光催化降解重复利用率高,TiO₂回收容易。

表2 复合膜使用次数对光降解率的影响

使用次数	1	2	3	4	5	6
3 h 光降解率/%	67.6893	67.2752	66.8865	66.3678	66.1639	65.9836

2.4 金属/TiO₂复合膜的超亲水性研究

紫外线照射前后的金属/TiO₂复合膜样品的表面接触角如图10所示。未经过紫外线照射的接触角为79.5°,当紫外线照射时,接触角随照射时间的延长而变小。光照15 min时,接触角为46.4°,当光照时间达到30 min时,接触角最后几乎为零,水滴平铺在复合膜上。由此可知,复合膜具有超亲水特性,能够自洁去污,可防止染料分子对复合膜产生污染,有效提升光降解率。

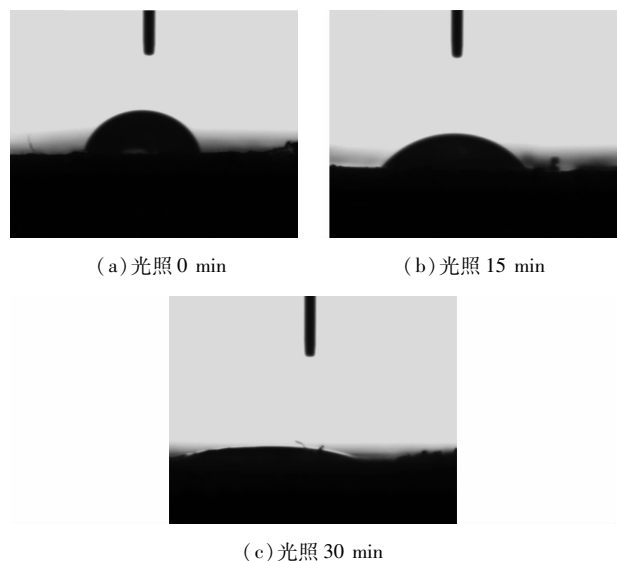


图10 不同光照时间下薄膜的接触角

3 结论

(1)采用溶胶凝胶法自制的锐钛矿TiO₂溶胶涂覆在不锈钢丝网上形成不锈钢/TiO₂复合膜具有较强的光催化活性和超亲水性,活性艳兰染料废水经5 h光催化氧化处理后,光降解率可达85%以上,且复合膜重复利用率高,易回收。

(2)活性艳蓝染料的光降解率随染料浓度和pH的增加而降低,加入少量的H₂O₂能有效提高光催化反应的效率,最佳浓度为0.02 mol/L。而从无机盐对染料光催化降解的影响可以看出,随着质量浓度的增加,Na₂SO₄表现出强烈的抑制作用,NaNO₃对光催化反应的抑制作用降低,NaCl会产生抑制作用,但超过一定质量浓度时,抑制作用减缓。

参考文献

- [1] 姚文华,秦云,刘莉,等. Ce掺杂TiO₂-SiO₂无定型介孔材料的合成及光催化降解染料的研究[J]. 材料导报,2013,(S2): 53-56.
- [2] 李红亚. 催化湿式过氧化氢氧化法处理模拟染料废水的研究[D]. 陕西:西北大学,2008.
- [3] 任南琪,周显娇,郭婉茜,等. 染料废水处理技术研究进展[J]. 化工学报,2013,(1):84-94.
- [4] 潘洁. 高级氧化技术处理印染废水研究进展[J]. 北方环境,2013,(3):100-103.
- [5] 杨红萍. 纳米氧化锌的制备及光催化性能研究进展[J]. 辽宁化工,2010,(8):830-832.
- [6] Aber S, Mehrizade H, Khataee A R. Preparation of ZnS nanocrystal and investigation of its photocatalytic activity in removal of CI acid blue 9 from contaminated water[J]. Desalin Water Treat,2011,28(1/2/3):92-96.
- [7] Nikos L-S, Despina R, Eleftheria K, et al. Disinfection of spring water and secondary treated municipal waste water by TiO₂ photocatalysis[J]. Desalination,2010,250:351-355.
- [8] 刘辉,董晓楠,孙超超. 石墨烯/二氧化钛复合光催化剂的制备及可见光催化性能研究[J]. 陕西科技大学学报:自然科学版,2013,(1):23-28.
- [9] Fujishima A, Zhang X T. Titanium dioxide photocatalysis: Present situation and future approaches[J]. Comptes rendus-Chimie,2006,9(5):750-760.
- [10] 张辉,张国亮,杨志宏,等. TiO₂光催化/膜分离耦合过程降解偶氮染料废水[J]. 催化学报,2009,(7):679-684. ■