

钙钛矿 CaFeO_3 光催化降解大红染料废水性能的研究

Study on Photocatalytic Degradation of Dyes by Perovskite - Type CaFeO_3

王彦 胥学鹏

(1. 沈阳理工大学环境与化学工程学院 沈阳 110159); (2. 辽宁省城市污水处理管理中心 沈阳 110036)

摘要 用柠檬酸络合法制备钙钛矿型复合氧化物 CaFeO_3 , 并以其为光催化剂对水溶性染料进行光催化降解实验。讨论了光催化反应时间、催化剂投加量、光照强度、pH 值、以及外加氧化剂 (H_2O_2) 等因素对光催化活性的影响。实验结果表明: 在催化剂投加量 0.4g, 降解时间 180min, pH 值 2, 光照强度 200W, H_2O_2 的投加量 5mL 时, 大红染料的降解率可达 99.83%。

关键词 钙钛矿复合氧化物 铁酸钙 光催化氧化

Abstract Perovskite - type complex oxide CaFeO_3 is prepared by citrate complexometry. It is used in catalytic degradation of water soluble dye as catalyst. We researched the influence factors on the photo catalysis activity, such as the reaction time, the quantity of the catalyst, the strength of the illumination, the pH value, the amount of the additional oxidant (H_2O_2) and so on. The results showed that the degradation rate of the dye may reach 99.47% when the quantity of the catalyst is 0.4g, the reaction time is 180min, the pH value is 2, the strength of the illumination is 200W and the amount of H_2O_2 is 5mL.

Key words Perovskite - Type Complex Oxides Calcium Ferrite Photocatalytic Oxidation

染料废水是目前最难降解的工业废水之一, 由于其成分复杂^[1], 传统上采用的吸附、絮凝及生物氧化等方法^[2]对染料废水的处理往往不能达到满意的效果, 随着科技的不断进步, 一些新的水污染处理技术开始显露出其独特的效果, 光催化氧化技术就是其中一个典型的代表。在光催化材料中, TiO_2 由于具有稳定性好、光效率高和不产生二次污染等特点, 被广泛研究^[3]。但是由于 TiO_2 较宽的能隙(3.2eV)决定了其只能吸收紫外光波, 因此人们仍在寻找新的高效光催化剂。钙钛矿就是被发现的具有光催化活性的物质之一, 其能隙通常小于 3.0eV, 在可见光范围内表现出良好的光催化活性。本文用柠檬酸络合法合成了一种新型的钙钛矿型 CaFeO_3 , 并研究了其在不同条件下降解染料的光催化活性。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

仪器: 723 型分光光度计, JJ-4 六联电动搅拌器, 800 型离心沉淀器, RJM-28-10 型马弗炉,

电热鼓风干燥烘箱。

试剂: 硝酸铁, 硝酸钙, 柠檬酸, 无水乙醇, 硝酸, 过氧化氢, 氢氧化钠。

染料: 酸性大红 ($\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{Na}_2\text{O}_7\text{S}_2$)

1.2 CaFeO_3 的制备

用柠檬酸络合法制备 CaFeO_3 , 即按化学剂量比 1:1 混合 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液, 用过量的柠檬酸溶液配位, 充分搅拌后, 将溶液在烘箱中烘干至溶胶形成, 放置凝胶后真空干燥 (95 °C, 79 ~ 80Pa) 6 ~ 8h, 然后在 400°C 下预烧 4h, 700°C 煅烧 4h 后, 得到黑色粉末, 即为 CaFeO_3 固体。

1.3 不同条件下染料的光催化降解实验

在 250mL 锥形瓶中, 依次加入一定体积的酸性大红染料 (50mg/L) 和一定量的 CaFeO_3 , 将其放置在搅拌器上, 将白炽灯固定在距混合液的液面一定距离, 以一定速度搅拌一段时间后静置 10min, 取上层溶液于离心管中以 1000r/min 的转速离心 10min, 再取上清液, 用 723 型分光光度计测定其吸光度 ($\lambda = 494\text{nm}$), 根据反应前后溶液的吸光度 A_0 、 A 计算降解率 D :

收稿日期: 2009-10-18

作者简介: 王彦 (1970-), 女, 讲师。研究方向: 化学分析。

$$D = [(A_0 - A)/A_0] \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 反应时间对降解率的影响

在锥形瓶中加入 0.3g CaFeO_3 和 100mL 大红染料溶液,将锥形瓶固定在六联搅拌器上,将 200W 的白炽灯固定在距大红染料溶液液面上方 10cm 处,对混合液进行搅拌。分别在 30min、60min、90min、120min、150min、180min、210min、240min 时取样。实验结果见图 1。

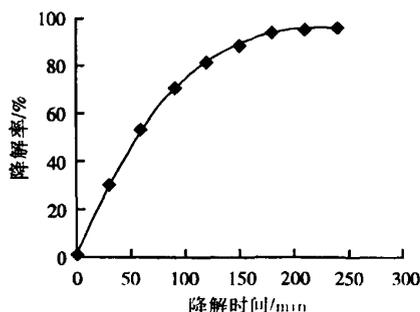


图 1 反应时间对降解效果的影响

由图 1 可知,随着反应时间的延长,染料的降解率随之增加,到达 180min 时,降解率达到 93.52%,之后降解率增加相对缓慢,直至降解率基本上不变。以上说明降解过程在 180min 时,已基本达到平衡,因此确定 180min 为其适宜的反应时间。

2.2 催化剂的投加量对降解率的影响

在 6 个锥形瓶中分别加入 0.05g、0.1g、0.2g、0.3g、0.4g、0.5g CaFeO_3 和 100mL 大红染料溶液,然后将锥形瓶固定在搅拌器上,将 200W 的白炽灯固定在距大红染料溶液液面上方 10cm 处,然后对混合液进行搅拌,在搅拌 180min 时取样。实验结果见图 2。

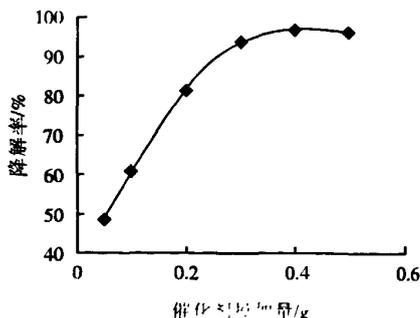


图 2 催化剂投加量对降解效果的影响

由图 2 可知,在 CaFeO_3 投加量为 0.05 到 0.4g 时,随着投加量的增加,染料的降解率也随之增

加,在用量为 0.4g 时,降解率为最大,达到 96.28%。当 CaFeO_3 投加量超过 0.4g 时,降解率反而减小。这是由于当催化剂用量较小时, CaFeO_3 在光照下激发产生的电子—空穴对较少,从而使表面吸附氧转化为具有较高活性的 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{HO}_2\cdot$ 等自由基较少,光催化活性较低,随着用量的增加,活性随之增加,增加到一定程度后,多余的催化剂又阻挡部分光源,从而使光催化降解效果提高不多,甚至有所下降^[4]。因此确定 0.4g 为适宜的催化剂投加量。

2.3 pH 值对降解率的影响

在 6 个锥形瓶中均加入 0.4g CaFeO_3 和 100mL 大红染料溶液,然后用 1:3 的硝酸及 1mol/L 的氢氧化钠对这 6 个锥形瓶中的混合液调节 pH 值。将锥形瓶固定在六联搅拌器上,将 200W 的白炽灯固定在距大红染料溶液液面上方 10cm 处,然后对混合液进行搅拌,在搅拌 180min 时取样。实验结果见图 3。

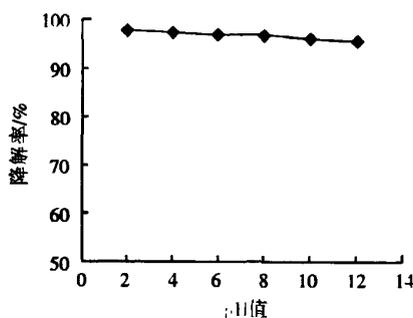


图 3 pH 值对降解效果的影响

总体来说,pH 对催化剂活性的影响并不大。由图 3 可知,随着 pH 值的增大,染料的降解率有所下降,但仍在 95% 以上,这是由于染料的结构中含有一个负电性的磺酸根基团,因此在酸性条件下,更易吸附在光催化剂表面,进而促进光催化活性的提高^[5]。另外在酸性溶液中,H 质量浓度的提高有利于 $\cdot\text{OH}$ 的形成。在 pH 值为 2 时, CaFeO_3 对大红染料的降解率为最大,为 98.28%,所以确定 pH 为 2 时为适宜的 pH 值。

2.4 光照强度对降解率的影响

在 4 个锥形瓶中均加入 0.4g CaFeO_3 和 100mL 大红染料溶液,然后用 1:3 的硝酸将这 3 个锥形瓶中的混合液的 pH 值调至 2。分别将锥形瓶固定在六联搅拌器上,将 200W、100W、40W 的白炽灯分别固定在 3 瓶大红染料溶液液面上方,并有 1 支锥

形瓶避光(每两瓶混合液均用黑色纸板隔开),垂直距离为10cm,然后对混合液进行搅拌,在搅拌180min时取样。实验结果见图4。

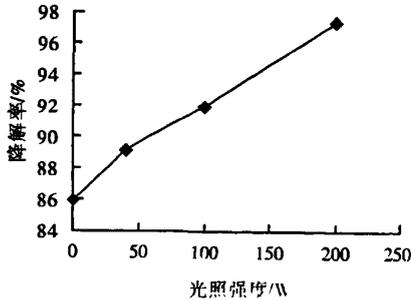


图4 光照强度对降解效果的影响

由图4可知,随着白炽灯光强度的增加,染料的降解率也随之增加。当光强度达到200W时,染料的降解效果达到最佳,即97.36%。由于光强度达到200W时,CaFeO₃对大红染料的降解已达到较高的效果,所以采用200W作为适宜的光照强度。

2.5 溶液中加入H₂O₂对降解率的影响

在6个锥形瓶中均加入0.4g CaFeO₃和100mL大红染料溶液(50mg/L),然后将锥形瓶的pH值调至2,再在这6个锥形瓶中依次加入1mL、2mL、5mL、8mL、10mL、15mL的10%的H₂O₂,然后将锥形瓶固定在六联搅拌器上,将200W的白炽灯固定在距大红染料溶液液面上方10cm处,然后对混合液进行搅拌,在搅拌180min时取样。实验结果见图5。

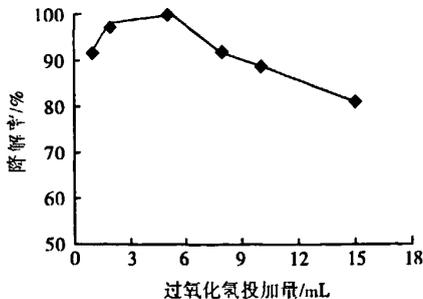
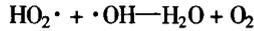
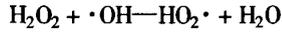


图5 溶液中加入H₂O₂对降解效果的影响

由图5可知,在过氧化氢的体积为1mL到

5mL时,随着过氧化氢投加量的增加,染料的降解率也随之增加。当投加量超过5mL时,降解率不再增加,反而逐渐减小。这是由于H₂O₂是强氧化剂,也是有效的电子的俘获剂,因此外加H₂O₂氧化剂可以有效地抑制光激发电子和空穴的复合,提高光催化氧化的速率和效率。但是当H₂O₂过量时,溶液中又会发生下列反应:



因此过量的H₂O₂反而成了溶液中·OH的清除剂^[5],而·OH是光催化反应的主要离子之一。过氧化氢用量为5mL时,染料的降解率为最大,为99.83%,因此确定5mL为适宜的过氧化氢的投加量。

3 结论

用柠檬酸络合法制备钙钛矿型复合氧化物CaFeO₃,并以其为光催化剂对水溶性染料进行光催化降解实验。实验结果表明:CaFeO₃对酸性大红染料的降解性能良好,在催化剂投加量为0.4g,降解时间为180min,pH值为2,光照强度为200W,降解率10%的氧化剂H₂O₂的投加量为5mL时,大红染料的降解率可达99.83%。因此可以确定CaFeO₃为一种性能优良、有良好应用前景的光催化剂。

参考文献

- 薛方亮,张雁秋.染料废水处理技术最新研究进展[J].水科学与工程技术,2007(2):26-28.
- 程云,周启星,马奇英.染料废水处理技术的研究与进展[J].环境污染治理技术与设备,2003,4(6):56-60.
- Hyeok Choia, Elias Stathatosb, Dionysios D. Dionysiou, Photocatalytic TiO₂ films and membranes for the development of efficient wastewater treatment and reuse systems[J].Desalination 2007 (202):199-206.
- 赵晓华,陈道平,娄向东,等.钙钛矿型复合氧化物镍酸镧光催化性能研究[J].河南师范大学学报(自然科学版),2005,33(2):69-72.
- 许永权.钙钛矿型复合氧化物降解染料废水的性能研究[J].河北科技大学学报,2005,12(4):281-285.