

Fe(VI) 在光催化条件下的分解及协同光催化降解 BPA 的研究

李聪, 高乃云*, 张可佳

(同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘要: 研究了不同条件下 Fe(VI)–光催化氧化方法对双酚 A (BPA) 的降解作用. 结果表明, 在光催化氧化中, TiO₂ 表面产生的光生电子(e_{cb}⁻) 会将 Fe(VI) 还原成 Fe(V) 和 Fe(IV), Fe(VI) 的加入对光催化氧化起到了协同作用, 提高了光催化氧化的效率. 此外, 还研究了 Fe(VI) 在不同条件下的分解情况, 发现光催化氧化能促进 Fe(VI) 的分解, 随着 pH 值的增加, TiO₂ 表面吸附 Fe(VI) 的能力减弱. 采用光催化氧化方法降解 BPA 时, 加入 Fe(VI) 可以提高 BPA 的氧化降解速率 2.5 倍.

关键词: 双酚 A; 内分泌干扰物; 高铁酸钾; 光催化氧化

中图分类号: X131.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)03-0771-04

Degradation of BPA in Aqueous Solution by Interaction of Photocatalytic Oxidation and Ferrate (VI) Oxidation

LI Cong, GAO Nai-yun, ZHANG Ke-jia

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: The degradation of bisphenol A (BPA) in aqueous suspension by interaction of photocatalytic oxidation and ferrate(VI) oxidation was investigated under different conditions. The results indicate that the formation of Fe(V) and Fe(IV) is in the photoreduction of Fe(VI) by electron (e_{cb}⁻) on the surface of TiO₂. The oxidation efficiency of the photocatalytic oxidation in the presence of Fe(VI) is much greater than that without Fe(VI). In addition, the decomposition of Fe(VI) under different conditions was also investigated. The results indicate that the Fe(VI) reduction is enhanced by photocatalytic oxidation and the adsorption capacity of Fe(VI) at TiO₂ surface decreases with pH increase. When the photocatalytic oxidation is used to degrade BPA, Fe(VI) could increase the degradation rate about 2.5 times.

Key words: BPA; endocrine disrupting chemicals; potassium ferrate; photocatalytic oxidation

随着分析技术的迅速发展, 许多污水处理厂的出水被检测出含有低浓度的内分泌干扰物 (EDCs)^[1]. 作为一种典型的内分泌干扰物, 双酚 A (BPA) 具有雌激素效应, 能促使酵母细胞的异常增长. 随着对 BPA 性质的广泛研究, 进一步证明了 BPA 会对环境造成严重的污染^[2]. 因此有必要采用新的技术对污水中的 BPA 进行控制, 从而使水资源重复利用.

TiO₂ 光催化在去除水中的有机物和无机物领域已经有了较多的研究. 在光催化过程中, 最主要的一步是价带上的电子被激发后进入导带, 形成光生电子(e_{cb}⁻). 价带上的光生空穴(h_{vb}⁺) 是很强的氧化剂, 导带上的光生电子是很强的还原剂. 由于 TiO₂ 光催化中电子迁移到氧气的速率很低, 导致光催化的效率很低, 并且光生电子(e_{cb}⁻) 和光生空穴(h_{vb}⁺) 对重新组合率很高, 由此造成量子产率不到 5%.

高铁酸钾(K₂FeO₄) 能长时间维持较强的氧化能力. 研究表明, 高价铁在氧化过程中从 Fe(VI) 被还原到 Fe(III) 不是一步完成的, 其间还包括 2 个中间产

物 Fe(V) 和 Fe(IV), 并且发现 Fe(V) 与物质反应的活性是 Fe(VI) 的 10³ ~ 10⁵ 倍, 由此可见从 Fe(VI) 到 Fe(V) 是决定整个反应速率的一步, 引进一个电子会加强高价铁的氧化效率, 即 $\text{FeO}_4^{2-} + \text{e}_{\text{cb}}^- \rightarrow \text{FeO}_4^{3-}$. 因此, 在该试验中, 利用 Fe(VI) 捕获电子形成 Fe(V), 同时阻止了光催化过程中光生电子(e_{cb}⁻) 和光生空穴(h_{vb}⁺) 对的重新组合. 研究了在不同条件下 Fe(VI) 分解与 BPA 降解的情况.

1 材料与方法

1.1 材料

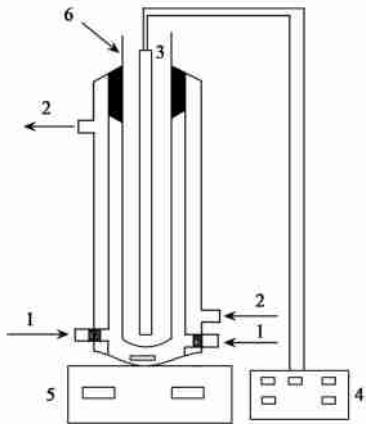
BPA 为色谱纯, 购自 Aldrich, 纯度为 99%. 固体高铁酸钾由实验室采用硝酸铁和次氯酸盐发生氧化

收稿日期: 2008-04-14; 修订日期: 2008-06-25
基金项目: “十一·五” 国家科技支撑计划项目 (2006BAJ08B06, 2007BAC26B03); 国家科技重大专项 (2008ZX07421-002); 污染控制与资源化研究国家重点实验室项目 (PCRRF08005)
作者简介: 李聪 (1973~), 女, 博士后, 主要研究方向为水处理技术, E-mail: congilli@yahoo.com.cn
通讯联系人: E-mail: gaonaiyun@sina.com

反应配置, 纯度 > 99%.

1.2 试验设备

本试验所用圆柱形光反应器如图 1 所示^[3]. 反应器的有效容积为 250 mL, 由 1 个环形的石英套包裹, 中间安置了 1 根近紫外光的灯管, 功率为 6 W, 主要放射波长为 365 nm.



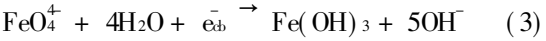
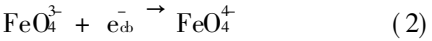
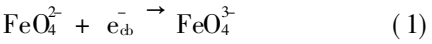
1. 空气管; 2. 冷却水管; 3. 紫外灯管; 4. 计时器;
5. 搅拌器; 6. 石英套管
图 1 光反应器示意

Fig. 1 Schematic diagram of the photoreactor system

2 结果与讨论

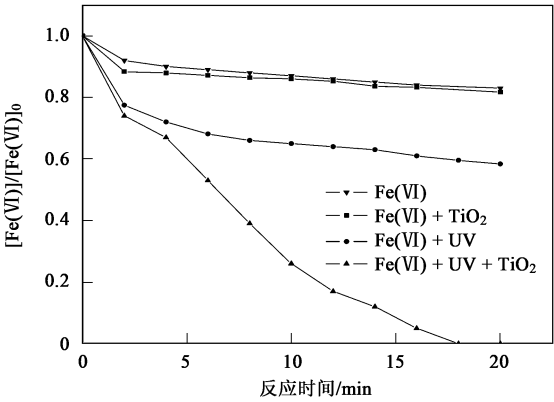
初始浓度为 0.1 mmol/L 的 K_2FeO_4 溶液, pH 值为 9.0, 分别放在无 UV 和 TiO_2 、无 TiO_2 和 UV 照射、加入 TiO_2 无 UV 照射以及 UV 和 TiO_2 共同作用这 4 个条件下, 研究了 $Fe(VI)$ 的分解. 试验中用 UV/VIS 光谱分析测定 $Fe(VI)$ 浓度在 20 min 内的变化值.

从图 2 可以看出, 在 TiO_2 悬浮液中 $Fe(VI)$ 的光分解速率比没有 TiO_2 存在时大, 同时, 在 UV 照射下, 附在 TiO_2 表面的 $Fe(VI)$ 也在减少. 在 TiO_2 表面, $Fe(VI)$ 光分解成 $Fe(OH)_3$ 的反应方程式如下:



本试验研究了在不同 pH 值条件下, TiO_2 表面的 $Fe(VI)$ 光分解情况. 根据 $Fe(VI)$ 浓度与反应时间的关系拟合出最小二乘回归曲线, 其斜率是 $Fe(VI)$ 光分解速率. 通过 $Fe(VI)$ 的分解数据可以得到一条关于速率与 pH 值关系的曲线, 如图 3 所示.

关于描述 TiO_2 光催化降解有机物的速率, 许多学者^[4~6] 都采用朗格缪尔-欣谢尔伍德(L-H) 动力学模型, 如下式所示:



$Fe(VI) = 0.2 \text{ mmol/L}$, $TiO_2 = 1 \text{ g/L}$,
 $I = 4.5 \text{ mW/cm}^2$, UV_{365} ; $pH \ 9.4$

图 2 不同条件下 $Fe(VI)$ 的还原状况
Fig. 2 Reduction of $Fe(VI)$ with time

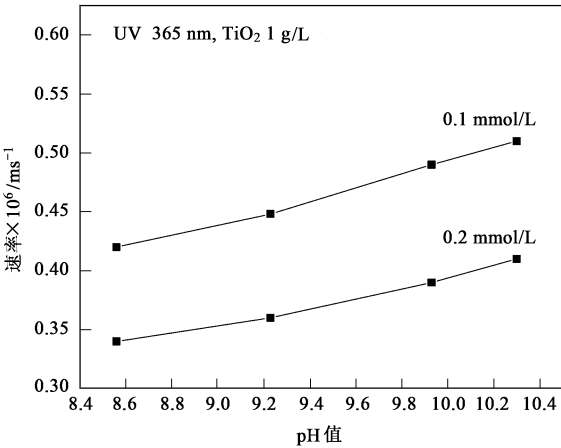


图 3 在 UV 和 TiO_2 共同作用下 $Fe(VI)$ 分解速率与 pH 值的关系
Fig. 3 Plots of reduction rate of $Fe(VI)$ with pH under UV and TiO_2

$$\frac{1}{\text{rate}} = \frac{1}{k} + \frac{1}{kK[\text{substrate}]}$$
 (4)

式中, k 为反应速率常数; K 为表观结合常数.

因此, 可以通过 L-H 模型得到不同的 pH 值下, $Fe(VI)$ 在 TiO_2 光催化下分解的速率常数 k 和表观结合常数 K , 如表 1 所示.

表 1 不同 pH 值下 $Fe(VI)$ 在 TiO_2 光催化下分解的
速率常数 k 和表观结合常数 K

Table 1 Rate constants (k) and apparent binding constant (K) for photoreduction of $Fe(VI)$ at TiO_2 surface with different pH

pH	$k \times 10^{-6} / \text{mol} \cdot (\text{L} \cdot \text{s})^{-1}$	$K \times 10^4 / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
8.56	3.85	1.55
9.23	3.68	1.45
9.93	3.45	1.36
10.3	3.23	1.30

从表 1 可以看出,随着 pH 值的增加,速率常数 k 值降低,表观结合常数 K 值降低.另外,在 pH 值为 10.3 时,吸附速率和结合常数更小. TiO_2 表面吸附能力的减弱主要是因为在不同的 pH 值条件下, Fe(VI) 存在不同的形式^[7,8]:



$$\text{p}K_a = 1.6 \pm 0.2$$



$$\text{p}K_a = 3.5$$



$$\text{p}K_a = 7.3 \pm 0.1$$

根据上述的酸碱电离常数 $\text{p}K_a$, 可以计算出在不同 pH 值条件下, Fe(VI) 的各种形式 (H_3FeO_4^+ 、 H_2FeO_4 、 HFeO_4^- 和 FeO_4^{2-}) 所占的百分比, 如图 4 所示^[9].

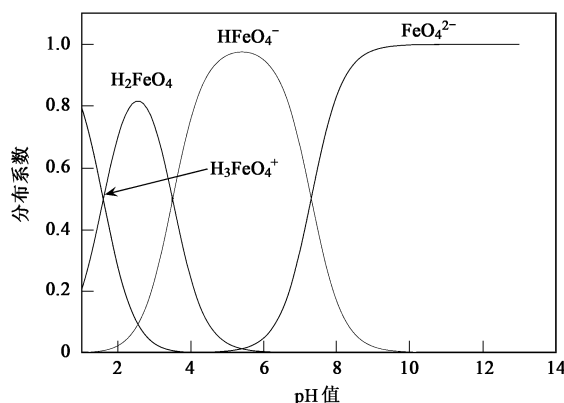


图 4 不同 pH 值下不同 Fe(VI) 形式所占的百分比

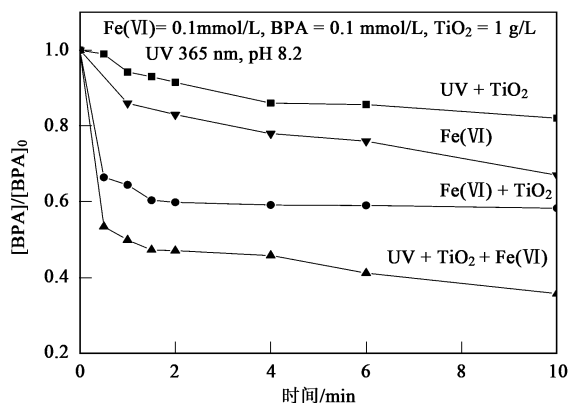
Fig. 4 Fraction of Fe(VI) at different pH

从图 4 可以看出, 在 pH 为 10.3 时, FeO_4^{2-} 占主导地位, 由于它带有更多的负电, 更容易与表面同样带负电荷的 TiO_2 形成静电排斥, 因此在这个 pH 条件下, 吸附速率和结合常数都更小.

此外, 研究了在不同情况下 BPA (0.1 mmol/L) 的降解规律, 其中包括只有 Fe(VI) 作用, Fe(VI) 与 TiO_2 联用, UV 与 TiO_2 联用以及 UV、 TiO_2 与 Fe(VI) 联用.

从图 5 可以看出, UV 与 TiO_2 共同作用 10 min, BPA 的浓度减少了 18%; Fe(VI) 单独作用 10 min, BPA 的浓度减少了 33%; UV、 TiO_2 与 Fe(VI) 联用, 10 min 后 BPA 的去除率达到了 65%. 因此采用光催化氧化方法降解 BPA 时, 加入 Fe(VI) 可使降解速率提高约 2.5 倍. 同时, 从 BPA 在反应过程中的降解反应曲线图(图 5) 可以看出, Fe(VI) 对 BPA 的反应速率

比光催化氧化反应对 BPA 的作用强, 说明 Fe(VI) 对 BPA 的氧化性强于光催化反应对 BPA 的作用. Fe(VI) 与 TiO_2 联用对 BPA 的作用大于单独的 Fe(VI) 对 BPA 的作用(图 5), 主要是因为 TiO_2 对 BPA 的吸附作用. 而光催化氧化反应对 BPA 作用时, 有 Fe(VI) 存在时, BPA 能在很短的时间内被光催化氧化, 这是因为 Fe(V) 反应速率是 Fe(IV) 的 $10^3 \sim 10^5$ 倍^[10, 11]. 这样的反应能阻碍光生电子和光生空穴的重新组合, 从而提高了 Fe(VI) 光催化分解的能力.



$\text{Fe(VI)} = 0.1 \text{ mmol/L}$, $\text{BPA} = 0.1 \text{ mmol/L}$,
 $\text{TiO}_2 = 1 \text{ g/L}$, UV₃₆₅, pH 8.2

图 5 BPA 的降解情况

Fig. 5 Degradation of BPA

3 结论

试验结果间接地表明了 TiO_2 表面的光生电子 e_{ch}^- 使 Fe(VI) 光分解形成 Fe(V) . 同时 Fe(VI) 光分解的速率受 pH 值影响很大. Fe(VI) 的存在对光催化氧化起到协同作用, 它能将光催化氧化 BPA 的速率提高到 2.5 倍左右, 这是因为 Fe(VI) 能阻碍光生电子和光生空穴的重新组合.

致谢: 衷心感谢香港理工大学的经费支持和中国博士后科学基金资助.

参考文献:

- [1] Kimura K, Toshima S, Amy G, *et al.* Rejection of neutral endocrine disrupting compounds (EDCs) and pharmaceutical active compounds (PhACs) by RO membranes [J]. *Membrane Sci.*, 2004, **245**(1-2): 71-78.
- [2] Inoue K, Kawaguchi M, Funakoshi Y, *et al.* Size-exclusion flow extraction of bisphenol A in human urine for liquid chromatography-mass spectrometry [J]. *Chromatogr. B.*, 2003, **798**(1): 17-23.
- [3] Li X Z, Liu H. Photocatalytic Oxidation using a new catalyst- TiO_2 Licht microsphere for water and wastewater treatment [J]. *Environ Sci Technol.*, 2003, **37**(17): 3989-3994.

- [4] Alekabi H, Serpone N, Pelizzetti E, *et al.* Kinetics studies in heterogeneous photocatalysis. 2. TiO_2 -mediated degradation of 4-chlorophenol alone and in a 3-component mixture of 4-chlorophenol, 2, 4-dichlorophenol, and 4, 5-trichlorophenol in air-equilibrated aqueous-media [J]. *Langmuir*, 1989, **5**(1): 250-255.
- [5] Lin W Y, Wei C, Rajeshwar K. Photocatalytic reduction and immobilization of hexavalent chromium at titanium-dioxide in aqueous basic-media [J]. *Electrochem Soc*, 1993, **140**(9): 2477-2482.
- [6] Sharma V K, Winkelmann K, Krasnova Y, *et al.* Heterogeneous photocatalytic reduction of ferrate (VI) in UV-irradiated titania suspensions: role in enhancing destruction of nitrogen-containing pollutants [J]. *Int J Photoenerg*, 2003, **5**(3):183-190.
- [7] Licht S, Naschitz V, Halperin L, *et al.* Analysis of ferrate(VI) compounds and super-iron Fe(VI) battery cathodes: FTIR, ICP, titrimetric, XRD, UV/VIS, and electrochemical characterization [J]. *Power Sources*, 2001, **101**(2): 167-176.
- [8] Shama V K. Potassium ferrate(VI): an environmentally friendly oxidant [J]. *Adv Environ Res*, 2002, **6**(2): 143-156.
- [9] Delaude L, Laszlo P. A novel oxidizing reagent based on potassium ferrate(VI) [J]. *Org Chem*, 1996, **61**(18): 6360-6370.
- [10] Shama V K, Bielski B H J. Reactivity of ferrate(VI) and ferrate (V) with aminoacids [J]. *Inorg Chem*, 1991, **30**(23): 4306-4310.
- [11] Rush J D, Bielski B H J. Decay of ferrate(V) in Neutral and acidic solutions. A premix pulse radiolysis study [J]. *Inorg Chem*, 1994, **33**(24): 5499-5504.