

# Experimental Study on the Degradation of SDBS Using a Small Photocatalytic Filter\*

Xilong Hao, Minghua Wang, Hongzhong Zhang, Xuejing Kang, Jihong Zhao

School of Materials and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, ZZULI, Zhengzhou, China  
Email: zhz@zzuli.edu.cn

Received 2013

**Abstract:** The degradation experiments of sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS) were performed in this work by catalytic oxidation using a small photocatalytic filter. The results show that the degradation rate of SDBS keeps the value of about 70% when  $\text{pH} \leq 9.0$  while the value can decrease with the increase of pH once  $\text{pH} > 9.0$ , and the efficient degradation of SDBS can be received at  $50^\circ\text{C}$ . The test results of photoelectrochemistry also indicate that the adsorption of both water and SDBS molecules on the surface of nano  $\text{TiO}_2$  film would be saturated when the pre-adsorption time is 700 s with the integral electricity quantity of  $235 \mu\text{C}$  and  $91 \mu\text{C}$ , respectively. It is proved that the adsorption of SDBS molecules is a fast process with multiple layers on the surface of film. Furthermore, we discussed the adsorption process and mechanism of photocatalytic degradation about SDBS molecules in microcosmic level.

**Keywords:** Photocatalytic Filter; SDBS; Degradation; Adsorption; Photoelectrochemistry Test

## 小型光催化滤池降解 SDBS 的实验研究\*

郝希龙, 王明花, 张宏忠, 康雪晶, 赵继红

郑州轻工业学院材料与化学工程学院, 郑州, 中国, 450000  
Email: zhz@zzuli.edu.cn

收稿日期: 2013

**摘要:** 利用小型光催化滤池对十二烷基苯磺酸钠 (SDBS) 进行了光催化氧化降解实验。结果表明, 在中性及酸性条件下, SDBS 降解率保持在 70% 左右; 当  $\text{pH} > 9.0$  时, SDBS 降解率随 pH 的升高而下降; 当水体温度为  $50^\circ\text{C}$  时, SDBS 的降解效率最高。光电催化测试结果表明, 预吸附时间为 700 s 时, 水和 SDBS 分子在  $\text{TiO}_2$  膜表面的吸附达到饱和, 此时的积分电量分别为  $235 \mu\text{C}$  和  $91 \mu\text{C}$ ; SDBS 吸附较快, 为多分子层吸附。从微观角度探讨了光催化膜表面吸附降解 SDBS 的过程和机理。

**关键词:** 光催化滤池; SDBS; 降解; 吸附; 光电化学测试

### 1 引言

十二烷基苯磺酸钠 (SDBS) 作为一种阴离子表面活性剂, 是我国日常用合成洗涤剂的主要成分, 约占合成洗涤剂总产量的 90% 以上<sup>[1]</sup>, 不仅应用广泛, 而且在水体中残留时间较长, 甚至还可能产生有毒的

或是不能溶解的中间体<sup>[2]</sup>, 难以降解, 是水体有机污染物的重要来源之一<sup>[3,4]</sup>。城市供水水质标准 (CJ/T2005) 规定饮用水中阴离子合成洗涤剂的限值为  $0.3 \text{ mg/L}$ 。我国水源水中直链烷基苯 (LAS) 浓度随地域和季节变化较大, 一般为  $0 \sim 0.5 \text{ mg/L}$ , 污染地区浓度高达  $20 \text{ mg/L}$ 。因此, 开发一种行之有效的降解 SDBS 的优化处理工艺显得尤为重要。

\*国家自然科学基金(20971113)

光催化滤池<sup>[5]</sup>基于生物滤池废水处理工艺和固定相光催化氧化降解处理工艺的有机结合,有效避免了污水处理过程中生物膜污染严重、粉末光催化剂难以回收再利用的问题,且降低了污水处理成本。

本文通过对光催化滤池降解 SDBS 的实验研究,初步探讨了光催化膜表面吸附降解 SDBS 的过程和机理。

## 2 实验内容

### 2.1 实验试剂与仪器

试剂:十二烷基苯磺酸钠(SDBS)(化学纯),其他同文献<sup>[5]</sup>。

仪器:同文献<sup>[5]</sup>。

### 2.2 纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化膜的制备

参看文献<sup>[5]</sup>。

### 2.3 光催化滤池降解 SDBS 的影响因素

根据单因素实验要素,配制相应浓度的 SDBS 溶液,测定不同条件下光催化滤池对 SDBS 的降解时的影响因素。

### 2.4 光电化学测试

以制备的纳米 TiO<sub>2</sub> 薄膜作为工作电极, Ag/AgCl 电极作为参比电极, Pt 电极作为辅助电极, 0.1 mol/L 的 NaNO<sub>3</sub> 作为电解液,采用 NaOH 和 HNO<sub>3</sub> 调节溶液的 pH 值。光电化学测试包括伏安测试和暂态电流测试,具体步骤参看文献<sup>[5,6]</sup>。

## 3 结果与讨论

### 3.1 SDBS 初始浓度对降解效率的影响

分别配制浓度为 50 mg/L、80 mg/L、100 mg/L、150 mg/L、200 mg/L、300 mg/L 的 SDBS 溶液,用紫外分光光度计分别测得不同浓度水样经过光催化滤池降解前后的吸光度  $A$  并根据式(1)计算出降解率  $Q$ 。

$$Q = (A_0 - A_1) / A_0 \times 100\% \quad (1)$$

由表 1 可知,在所测浓度范围内,随 SDBS 初始浓度的增大,降解率基本维持在 70%左右。为此,我们测定不同浓度下 SDBS 在膜表面的吸附量并绘制积

分电量和浓度变化关系曲线(图 1)。

由图 1 可知,在预吸附时间一定时, SDBS 在膜表面的吸附量随浓度的增加变化不大;但初始浓度一定时,吸附量随预吸附时间的延长而显著增加。

### 3.2 水体流量对 SDBS 降解效率的影响

配制浓度为 200 mg/L 的 SDBS 溶液,分别在进水流量为 0.75、1.5、3.0、6.0、9.0、12、15 mL/min 时进行光催化降解。分别测定水样降解前后的吸光度  $A$  并计算其降解率  $Q$ ,绘制  $Q$ - $A$  关系曲线,如图 2 所示。

Table 1. Changes of degradation rate with SDBS concentration  
表 1. SDBS 降解率随初始浓度的变化

浓度(mg/L)	50	80	100	150	200	300
降解率(%)	72.41	70.10	68.79	64.85	66.48	61.28

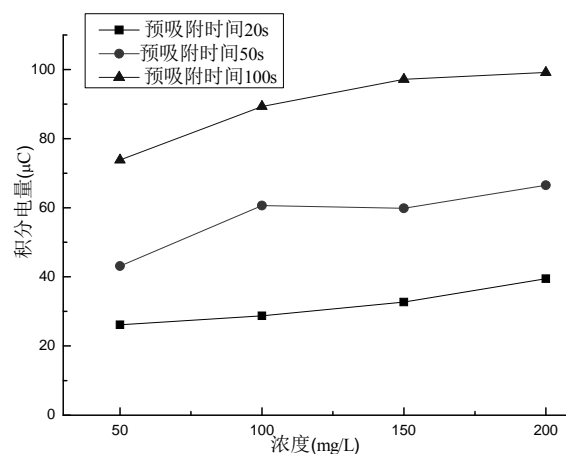


Figure 1. Change curve of integral electricity quantity with SDBS concentration at different pre-adsorption time  
图 1. 不同预吸附时间的积分电量随 SDBS 浓度的变化

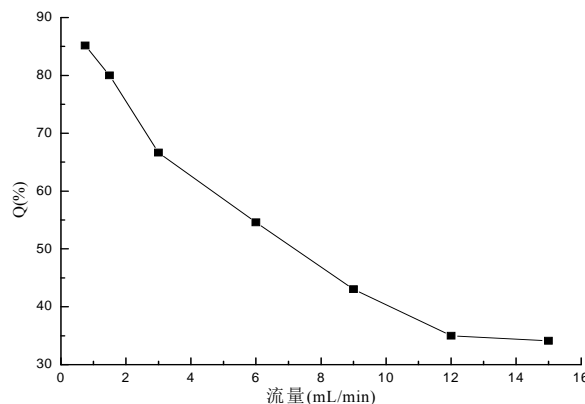


Figure 2. Curve of SDBS degradation rate and water flow  
图 2. SDBS 降解率随水体流量的变化

由图 2 可知,光催化滤池对 SDBS 的降解效率

随着进水流量的增大而减小。这是由于流量较小时，增加了水样在光催化滤池内的水力停留时间。

### 3.3 水体 pH 值对光催化滤池降解效率的影响

同样以 200 mg/L 的 SDBS 溶液为待处理液，分别调节 SDBS 水样的 pH 值分别为 1.1、3.1、4.9、7.0、8.9、10.0、11.0 和 12.0，在常温、流量为 3 ml/min 的条件下进行降解试验并分别测定水样降解前后的吸光度 A 并计算其降解率 Q，绘制 Q-A 关系曲线（图 3）。

由图 3 可以看出， $pH \leq 9.0$  时，SDBS 降解率基本保持在 70% 左右；当  $pH > 9.0$  时，SDBS 降解率随 pH 的增大而显著降低。这是由于酸性及中性条件下， $TiO_2$  光催化氧化性较强；而碱性条件下  $TiO_2$  光催化氧化性较弱且 SDBS 在膜表面的吸附较弱，导致降解率降低。同时， $TiO_2$  电极的导带边电位随电解质溶液 pH 会发生能斯特类型变化，从图 4 中可以看出， $pH = 10.0 \sim 12.0$  时， $TiO_2$  薄膜电极基本为纯电阻。原因可能是 pH 较高时， $TiO_2$  薄膜致密，电阻大，电解质离子不易在膜中迁移，导致电极反应速度下降。

### 3.4 水体温度对 SDBS 降解率的影响

在初始浓度为 200 mg/L、进水流量为 3 mL/min、不调节 pH 的条件下，进行水体温度对 SDBS 降解率的影响实验，并分别测定水样降解前后的吸光度 A 并计算其降解率 Q，绘制 Q-A 关系曲线（图 5）

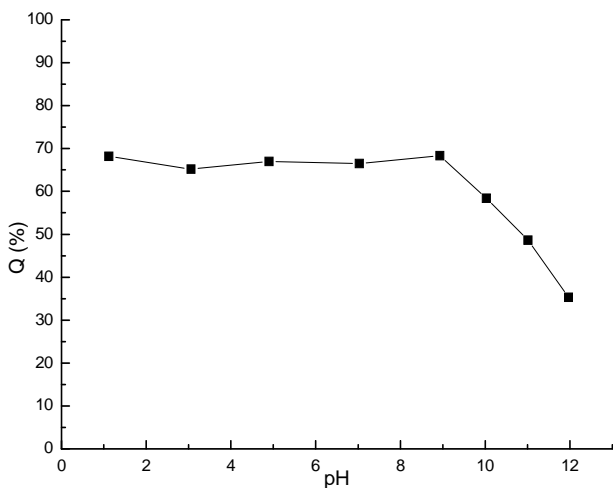


Figure 3. Curve of SDBS degradation rate and pH value  
图 3. SDBS 降解率随 pH 值变化曲线图

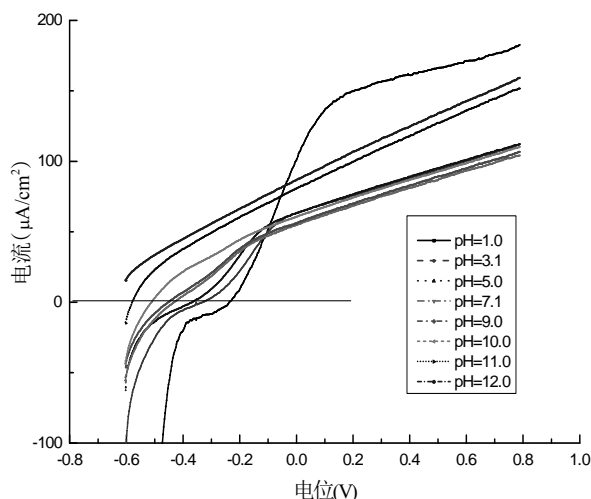


Figure 4. Voltammogram of  $TiO_2$  film at different pH value  
图 4. SDBS 浓度一定 pH 值不同时  $TiO_2$  膜伏安图

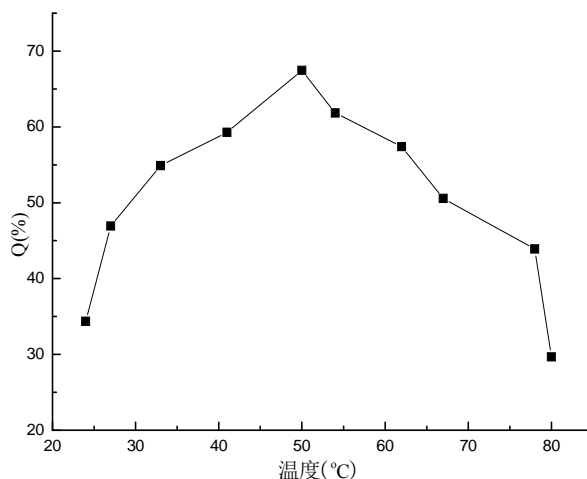


Figure 5. Curve of SDBS degradation rate and temperature  
图 5. SDBS 降解率随反应温度变化曲线图

由图 5 可以看出，随着反应温度的升高，SDBS 降解率先升高后降低，反应温度为 50°C 时降解率达到最高，这可能是因为温度较低有利于 SDBS 在膜表面吸附但不利于传质；随着温度的升高，SDBS 的传质系数增大，反应速率增大，因而降解率逐渐增大；当温度升高到一定程度，传质对降解率的影响减小，而 SDBS 在膜表面的吸附逐渐减弱，从而导致降解率又逐渐降低。

## 4 光催化降解 SDBS 过程和机理初探

做不同预吸附时间下水和 SDBS 在  $TiO_2$  膜表面的暂态电流响应曲线（图 6），并通过法拉第定律计算其积分电量。在预吸附时间为 700 s 时，水和 SDBS 分

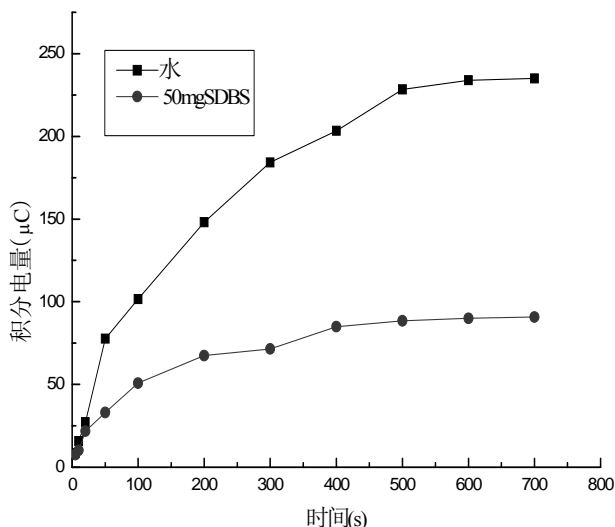
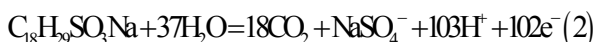


Figure 6. Integral electricity quantity of H<sub>2</sub>O and SDBS molecules at different pre-adsorption time

图 6. 水和 SDBS 分子的积分电量与预吸附时间关系曲线

子在 TiO<sub>2</sub> 膜表面的吸附基本达到饱和, 假设吸附饱和时水和 SDBS 分子在膜表面均匀排列。水分子吸附饱和时积分电量约为 235 μC, 电子数为 1.5 × 10<sup>15</sup>e, 因一个水分子被氧化转移 2 个电子, 膜表面吸附饱和时的水分子数为 7.3 × 10<sup>14</sup>, SDBS 分子吸附饱和时的积分电量约为 91 μC, 电子数为 5.7 × 10<sup>14</sup>e, 根据式 (2) 可知, 一个 SDBS 分子被氧化转移 102 个电子, 由此可得 SDBS 在膜表面吸附饱和时的分子数为 5.7 × 10<sup>12</sup> 个。



根据文献<sup>[7]</sup>, 表面积为 800 Å<sup>2</sup> 的 TiO<sub>2</sub> 薄膜上约有 154 个活性点, 根据每个水分子占据一个活性点计算, 则应吸附 154 个水分子, 每个水分子所占面积约为 5 Å<sup>2</sup>。我们制备的 TiO<sub>2</sub> 薄膜电极光照面积为 1.96 cm<sup>2</sup>, 即 1.96 × 10<sup>14</sup> Å<sup>2</sup>, 因此水分子吸附约为 3.92 × 10<sup>14</sup> 个, 与上述积分电量得到的 7.3 × 10<sup>14</sup> 较接近。而 SDBS 分子以磺酸根的三个氧原子吸附在催化剂表面上, 其余部分与催化剂表面垂直<sup>[8]</sup>, 这三个氧原子构成的三角形面积大致为 7~8 Å<sup>2</sup>, 因

此理论上应吸附约 2.4 × 10<sup>14</sup> 个 SDBS 分子, 与根上述积分电量计算得到的 5.7 × 10<sup>12</sup> 有不小差别。原因可能有两个: 一是只有部分 SDBS 分子被完全降解矿化, 其余被降解成了其他小分子有机物; 二是由于 SDBS 浓度高时, 其分子在 TiO<sub>2</sub> 薄膜表面上的吸附很快达到饱和, 且为多分子层吸附, 但光催化完全降解矿化的较少, 因此积分电量也少。

## 5 结论

本文系统研究了光催化滤池降解 SDBS 的主要影响因素, 得到以下结论:

- (1) SDBS 的初始浓度对降解效率影响不大;
- (2) 随着待处理水样的流量加大, 即减少滤池中 SDBS 的水力停留时间, SDBS 降解率下降;
- (3) pH ≤ 9.0 时, SDBS 降解率基本保持不变, pH > 9.0 时, SDBS 降解率随 pH 的增大而显著降低;
- (4) 水体温度为 50℃ 时光催化降解效率最高;
- (5) 只有部分 SDBS 分子被完全降解矿化;
- (6) SDBS 分子在 TiO<sub>2</sub> 薄膜表面上的吸附很快达到饱和, 且为多分子层吸附。

## 参考文献 (References)

- [1] 赵玲, 尹平河, 欧云付. 十二烷基苯磺酸钠的光催化氧化[J]. 城市环境与城市生态, 2004, 17(3): 27-29.
- [2] 熊玮, 汪恂, 光催化氧化技术在水处理中的应用及研究进展[J]. 山西建筑, 2009, 35(31): 182-183.
- [3] 甘卉芳, 栗建林, 卢庆生. 化妆品、洗涤用品和服饰中有害物质及其防护[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [4] 温淑瑶, 马敏立, 陈素云. 紫外光光强对 TiO<sub>2</sub>-膨润土降解十二烷基苯磺酸钠的影响[J]. 实验技术与管理, 2011, 47(9): 35-38.
- [5] 张宏忠, 康雪晶, 赵继红. 以玻璃珠为载体制备纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化膜滤料[J]. 化工新型材料, 2012, 12(5): 57-60.
- [6] 王明花, 徐泗蛟, 张宏忠, 张华林. 溶胶凝胶正交试验法制备纳米薄膜及其光电催化性能评价[J]. 化工新型材料, 2009, 33(10): 76-78.
- [7] Fujishima A, X. T. Zhang, D. A. Tryk. TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena. Surface Science Reports, 2008, 63(12): 515-582.
- [8] 冯良荣, 谢卫国, 吕绍洁. TiO<sub>2</sub> 光催化氧化十二烷基苯磺酸钠[J]. 环境污染治理技术与设备, 2001, 2(2): 14-19.