

二氧化钛悬浮体系中光催化降解染料氮素变化的研究

陈建秋 王 铎 高从培

(中国海洋大学化学化工学院, 青岛 266003)

摘要:本文研究了纳米二氧化钛光催化降解水中染料类化合物,实验结果表明纳米二氧化钛能将其有效地降解成无毒的无机产物,同时监测了降解过程中的氮类无机产物的含量,发现染料类化合物在光催化过程中先被氧化分解成 NH_4^+ ,再进一步被氧化成 NO_3^- 。

关键词:光催化;二氧化钛;染料;降解

中图分类号: X703.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-1179(2006)05-050-3

Carey^[1]于 1976 年报道了在紫外光照射下,纳米 TiO_2 可使难生化降解的多氯联苯脱氯。1995 年,Black^[2]发表了一篇综述性论文列出了 300 种可被光催化分解的有机物,1200 多种相关刊物和专利以及 42 篇综述,指出利用 TiO_2 可以无选择地处理各种有机污染物。由于光催化氧化降解有机物的最终产物为 CO_2 、 H_2O 和其它无机产物, TiO_2 本身为惰性、无毒化合物,不造成二次污染,降解反应在常温常压下进行,因此该氧化技术成为国内外研究者的研究热点。

染料废水是目前较难治理的行业废水,目前染料行业废水治理率仅 22.5%,合格率约 40%^[3]。染料废水的脱色机理是在催化剂作用下,染料分子上发色官能团被破坏。张颖等^[4]用锐钛型 TiO_2 光催化氧化法处理了三种活性染料水溶液,催化剂用量为 2~4 g/L,并加入适量的 H_2O_2 ,在 75 分钟时,活性艳黄 X-6G、艳蓝 X-BG 及艳红 X-3B 的 COD_{Cr} 去除率达到 60% 以上。但很少有关于染料降解过程中的氮素行为^[5]。氮在染料中作为仅次于碳的元素,其在光催化降解中的行为不但能反映染料的降解效率,而且进一步地影响排放后对环境的作用。本文研究了染料化合物降解过程中氮素的变化情况,为光催化处理染料废水提供依据。

1 实验部分

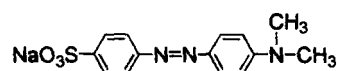
1.1 药品与试剂

甲基橙、罗丹明 B (中国医药集团上海化学试剂公司,分析纯); TiO_2 (P-25, Degussa, 70% 锐钛型, 30% 金红石型, 平均粒径为 21 nm, 比表面积为 $50 \pm 15 \text{ m}^2/\text{g}$); 其它试剂均为优级纯, 所用水为三次蒸馏水。

1.2 反应物结构与性质

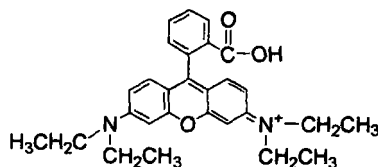
1.2.1 甲基橙 (Methyl Orange)

甲基橙 - 对二甲氨基偶氮苯磺酸钠 (C. I. 酸性



橙 52), 被广泛应用于工业生产上。关于含偶氮染料废水的治理,它具有相对较高的毒性、难于生物降解性,故选取甲基橙作为研究对象,具有一定的代表意义。

1.2.2 罗丹明 B (Rhodamine B)



罗丹明 B (C. I. 碱性紫 10; 碱性玫瑰精), 咕吨类染料, 带绿色光泽的结晶或红紫色粉末, 易溶于水和醇, 其溶液呈蓝红色, 稀溶液有强荧光; 微溶于盐酸和氢氧化钠溶液, 有致癌的危险。

1.3 仪器设备

XPA - 型光化学反应器 (南京胥江机电厂), 反应器容积为 0.5 L, 中心光源为 300 W 中压汞灯, 特征波长为 365 nm; UV - 2450 紫外 - 可见分光光度计 (日本 SHIMADZU); DELTA 3200 pH 计 (瑞士 METTLER TOLEDO); RCT 控温磁力搅拌器 (德国 IKA 公司); AL204 精密分析天平 (0.0001 g, 瑞士 METTLER TOLEDO), Scout plus 天平 (0.01 g); AA - 营养盐自动分析仪 (德国 Bran-Luebbe 公司)。

1.4 分析方法

染料脱色率测定采用紫外 - 可见分光光度法, 甲基橙和罗丹明 B 水溶液分别在 465 nm 和 554 nm 处有特征吸收; 染料化合物降解产生的无机氮用营养盐自动分析仪测定, 使用试剂配制分别为:

NO_3^- : 氨性缓冲溶液: 10 g NH_4Cl 溶于 100 ml 三次蒸馏水中, 用氨水调节 pH 在 8.5 $\pm$ 0.1 之间;

显色剂: 10g磺胺、100mL浓磷酸和 0.5g α -萘乙二胺溶于 1 000mL 三次蒸馏水中混匀。

NO_2^- : 显色剂同 NO_3^-

NH_4^+ : 30gEDTA、120g柠檬酸钠和 0.5g硝普钠溶于 1 000mL 三次蒸馏水中混匀; 3.5gNaOH溶于 80mL 水中,再加 0.2gDCI,定容至 100mL; 水杨酸钠溶液: 300g水杨酸钠溶于 1 000mL 三次蒸馏水中混匀。

1.5 实验步骤

分别配制 $0.122 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 的甲基橙溶液 (含氮 $0.367 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$)、 $0.209 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 的罗丹明 B 溶液 (含氮 $0.418 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$)。取 0.3gP-25 催化剂和已预热至 25.0 ± 1.0 的 500mL 染料溶液混合加入反应器中,超声波 25.0 恒温振荡 10 分钟,将反应器放入 25.0 ± 1.0 恒温水浴中,通空气 10 分钟,气体流量为 400mL/分钟。开启搅拌装置,待催化剂和反应液充分混合后开 300W 紫外灯并计时,每隔 15 分钟取样,用 $0.22\mu\text{m}$ 滤膜过滤除去催化剂,立即在各染料特征波长下检测吸光值、 NO_3^- 、 NO_2^- 和 NH_4^+ 含量、pH 值,期间通空气不停。

2 结果与讨论

2.1 染料的光催化降解

2.1.1 染料的光催化脱色

甲基橙和罗丹明 B 的光降解和光催化降解见图 1、2,甲基橙和罗丹明 B 在 300W、365nm 紫外光照射能部分降解,60 分钟时甲基橙脱色率达到 83.07%,罗丹明 B 脱色率为 91.35%。在光催化降解条件下,

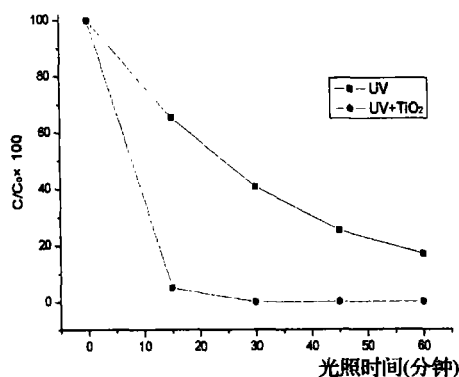


图 1 光催化氧化甲基橙脱色率变化

在 15 分钟后甲基橙脱色率能达到 94.98%,溶液 pH 值在 6.01 ~ 6.38 间变化;而罗丹明 B 脱色率达到 100%,pH 值从 4.92 逐渐增加至 5.37。很明显,光催化降解染料的效率要高于光降解。

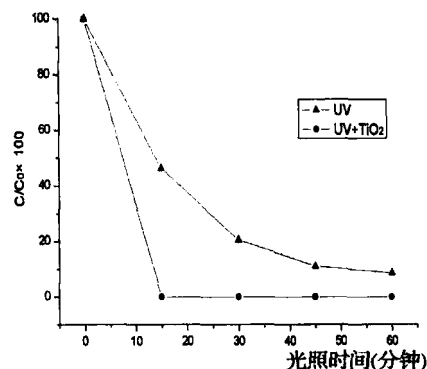


图 2 光催化氧化罗丹明 B 脱色率变化

从图 3 和图 4 紫外/可见光谱图可以看出,经过 TiO_2 光催化降解 60 分钟,溶液中有有机物被有效降解,共轭结构被完全破坏。甲基橙属于偶氮类化合物, $-\text{N}=\text{N}-$ 结构是该化合物的发色基团,易于吸收紫外光而首先产生电子跃迁,生成激发态电子,从而活

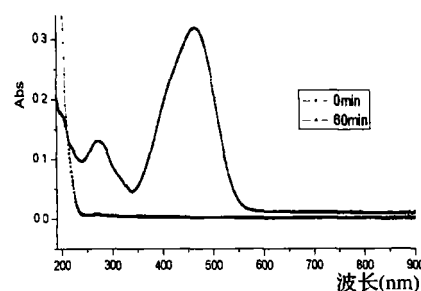


图 3 光催化降解前后甲基橙 UV/VIS 扫描

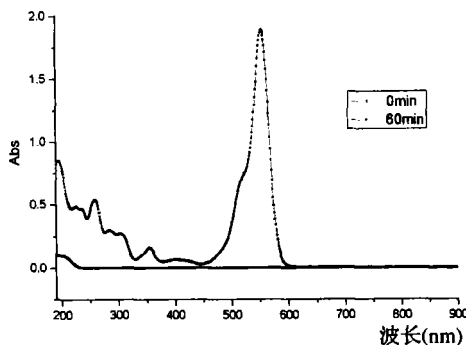


图 4 光催化降解前后罗丹明 B UV/VIS 扫描

化分子的局部结构,并使与偶氮基相连的碳原子变得不稳定,进而促进 $\text{N}-\text{C}$ 键的首先开裂。相对而言属于咕吨类的罗丹明 B 就不如偶氮类化合物稳定,其共轭双键不但容易被激发,而且易于吸收电子,导致自身光敏化。

2.1.2 染料的光催化降解中的氮素变化

从图 5 和图 6 可以看出甲基橙和罗丹明 B 在光催化过程中随着反应的进行, NH_4^+ 和 NO_3^- 的含量都逐渐增加,罗丹明 B 在降解过程中 NH_4^+ 的生成速率高于 NO_3^- ,原因是罗丹明 B 结构中的 N 可同时转变

成 NH_4^+ 和 NO_3^- , 但优先向 NH_4^+ 转变, 在 30 分钟时就有 1/2 的 N 转变成 NH_4^+ , 此时的 NO_3^- 生成量还不到

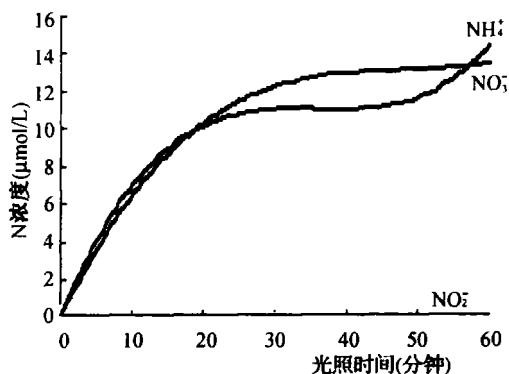


图 5 光催化降解甲基橙中氮素变化

总 N 的 1/3, 随着时间的延长 NH_4^+ 被逐步氧化成 NO_3^- , 而 NO_2^- 的含量几乎没有, 说明罗丹明 B 在氧化降解过程中不经过氧化为 NO_2^- 的这一中间状态。在 60 分钟时 99.44% 的 N 转变为 NH_4^+ 和 NO_3^- , 此时可以认为罗丹明 B 完全被降解。

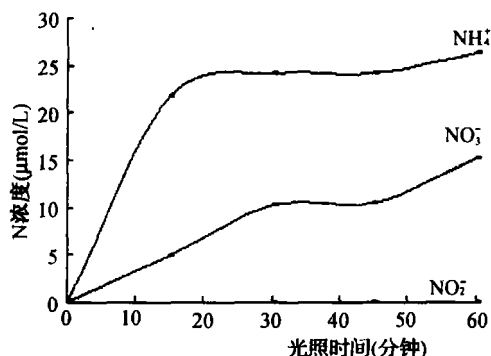


图 6 光催化降解罗丹明 B 中氮素变化

同样, 甲基橙的光催化过程中, $\text{CH}_3 - \text{N} - \text{CH}_3$ 和 $-\text{N} = \text{N}-$ 被降解成为 NH_4^+ 和 NO_3^- , 但前 30 分钟时 NH_4^+ 和 NO_3^- 生成率差不多, NH_4^+ 在 30 分钟后浓度出现了平台, 并且为总氮的 1/3, 结合紫外光谱可以推测为: $\text{CH}_3 - \text{N} - \text{CH}_3$ 优先转变成 NH_4^+ , $-\text{N} = \text{N}-$ 优先

向 NO_3^- 转变, 但由于 $-\text{N} = \text{N}-$ 较稳定, NO_3^- 的生成速率很慢。总的来说甲基橙被光催化氧化首先生成的是 NH_4^+ , 随着时间的延长 NH_4^+ 可被氧化为 NO_3^- , 而不经氧化为 NO_2^- 的这一中间状态。在第 15 分钟时罗丹明 B 的脱色率达到 100%, 而当时的无机氮只占总氮的 26.71%; 在第 30 分钟时甲基橙 100% 脱色, 但这时的无机氮占总氮的 63.47%, 60 分钟时氮素降解率为 76.14%, 所以对于染料来说, 脱色只是发色基团被降解, 而其它有机部分不一定被完全降解, 生成的中间体的毒性可能更大, 所以染料废水光脱色是不能说被治理完全, 完全转化成无毒无机产物才能算是有效治理。

3 结论

(1) 染料化合物能被光催化降解为 NH_4^+ 、 NO_3^- 和其它无机离子, 不同结构类型的染料的降解速率不同, 偶氮类染料不但毒性比呋喃类染料毒性大, 而且也更难降解。

(2) 催化反应中染料化合物优先降解成 NH_4^+ , 再被继续氧化成 NO_3^- , 由于强氧化环境的作用, NH_4^+ 向 NO_3^- 转化过程中, 不经过中间价态的 NO_2^- 。

参考文献

- [1] Carey J H. Photodechlorination of PCB in the presence of titanium dioxide in aqueous Suspensions [J]. Bull of Environ Contam Toxic, 1976, 16 (6): 697 - 701
- [2] Goswami D. Y. A. Review of engineering developments of aqueous phase solar photocatalytic detoxification and disinfection processes [J]. Journal of solar energy engineering, 1997, 119 (3): 101 - 107.
- [3] 郭建平等. 纳米 TiO_2 光催化氧化机理及研究进展 [J]. 天津化工, 2003, 1794): 1 - 3
- [4] 张颖, 李朝晖等. 光催化氧化法治理活性染料水溶液 [J]. 精细化工, 2000, 17 (2): 79 - 81
- [5] 田春荣, 王怡中, 胡春. 染料化合物光催化氧化降解中氮素行为分析 [J]. 环境化学, 2001, 20 (1): 18 - 22

A Study on Degradation Patterns of Nitrogen Atoms in Dyes on TiO_2 Nanometer Powder Suspension

CHEN Jian-qiu WANG Duo GAO Cong-jie

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266003)

Abstracts: The degradation of dyes in water by TiO_2 photocatalytic oxidation was studied. The result showed that dyes were degraded by TiO_2 nanometer powder entirely and converted into nontoxic inorganic ions such as NH_4^+ and NO_3^- , and their concentrations during the degradation were also tested.

Key words: Photocatalysis; TiO_2 ; dye; degradation

(收稿日期 2006 年 3 月)