TiO_2光催化还原去除饮用水中硝酸盐的实验研究

崔宝臣[1,2],张富[1],崔福义[2],孔庆双[3],刘淑芝[1]

(1. 大庆石油学院 化学化工学院,黑龙江 大庆　163318; 2. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院,
黑龙江 哈尔滨　150090; 3. 辽河油田公司兴隆台采油厂,辽宁 盘锦　124000)

摘　要:在间歇式反应器中,以 TiO_2为催化剂,进行了光催化还原去除饮用水中硝酸盐的实验,考察了空穴清除剂种类、甲酸用量、催化剂用量和硝酸盐浓度对去除硝酸盐效率的影响。结果表明,在 TiO_2作用下,硝酸盐能被有效地还原去除,去除率可达 35.16%;与甲醇、甲酸钠和 EDTA相比,甲酸作空穴清除剂时硝酸盐去除效果最佳;甲酸和硝酸盐的浓度对光催化反应的影响显著,催化剂最佳用量为 100 mg。探讨了反应机理,认为光催化还原硝酸盐是一分步反应。

关键词:二氧化钛;光催化;硝酸盐;还原

中图分类号:O 644; X 5　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1671 - 3206(2008)03 - 0265 - 03

Study on photocatalytic reduction of nitrate in drinking water over TiO_2 catalyst

CUI Bao-chen[1,2], *ZHANG Fu*[1], *CUI Fu-yi*[2], *KONG Qing-shuang*[3], *LIU Shu-zhi*[1]

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Daqing Petroleum Institute, Daqing 163318, China;
2. School of Municipal & Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China;
3. Xinglongtai Oil Recovery Factory, Liaohe Oilfield, Panjin 124000, China)

Abstract: Photocatalytic reduction of nitrate was performed in the presence of TiO_2 in the batch reactor. Effects of the hole scavenger kind, the amount of formic acid, the dosage of titanium dioxide and the concentration of nitrate on photocatalytic reduction of nitrate have been investigated. The results of experiments showed that nitrate nitrogen can be removed efficiently using TiO_2 catalyst, and the removal efficiency of nitrate nitrogen can reach 35.16%. Compared with methanol, sodium formate EDTA, the best efficiency of removal nitrate nitrogen was obtained using formic acid as hole scavenger. The amount of formic acid and the concentration of nitrate have a great effect on photocatalytic reduction of nitrate. The optimum dosage of titanium dioxide is 100 mg. Moreover, the reaction mechanism was discussed. It is showed that photocatalytic reduction of nitrate is a step-reaction.

Key words: titanium dioxide; photocatalysis; nitrate; reduction

近年来,随着工农业的迅速发展,许多国家饮用水的主要来源地下水已受到硝酸盐的污染,污染程度日趋严重,我国不少地区硝酸盐污染问题更为严重。硝酸盐摄入人体后部分被还原成亚硝酸盐,对健康产生危害[1]。欧盟规定饮用水中的硝酸盐氮含量不得超过 11.6 mg/L,推荐标准为 5.3 mg/L,美国和世界卫生组织所制订的标准为 10 mg/L。我国对饮用水中硝酸盐氮浓度的标准也做了最新的修改,最高允许浓度由原来 20 mg/L降低到 10 mg/L[2]。

硝酸盐氮化学性能稳定,可以长期积累在地下水中,一般的水处理工艺对硝酸盐脱除困难。随着水资源日益紧张,目前饮用水脱除硝酸盐已成为国内外的研究热点。20世纪 80年代以来,TiO_2光催化消除环境污染的研究越来越多,TiO_2具有化学稳定性好、光催化活性高、廉价易得等优点,随着光催化技术的发展,人们发现它将会成为更有效、友好的

收稿日期:2008-01-06
基金项目:黑龙江省教育厅基金资助项目(11511017);黑龙江省自然科学基金资助项目(B200401)
作者简介:崔宝臣(1967 -),男,吉林梨树人,大庆石油学院副教授,哈尔滨工业大学博士研究生,师从崔福义教授,从事水处理新技术研究。**电话**:0459 - 6503502, E - mail: cuibaochen2005@163.com

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

脱除水中硝酸盐氮的方法[3]。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硝酸钠、亚硝酸钠、甲酸、纳氏试剂(碘化钾和碘化汞的碱性溶液)、*N*-(1萘基)乙二胺二盐酸盐、对氨基苯磺酰胺、甲醇、甲酸钠、甲酸、EDTA均为分析纯;TiO_2,自制。

722型可见光分光光度计;756P型紫外光分光光度计;125 W高压汞灯;DF-3磁力搅拌器;石英反应器,自制。

1.2 实验方法

用 TiO_2 作光催化剂,光源采用 125 W 高压汞灯,在体积为 200 mL的石英反应器中进行光催化还原硝酸盐反应,见图 1。

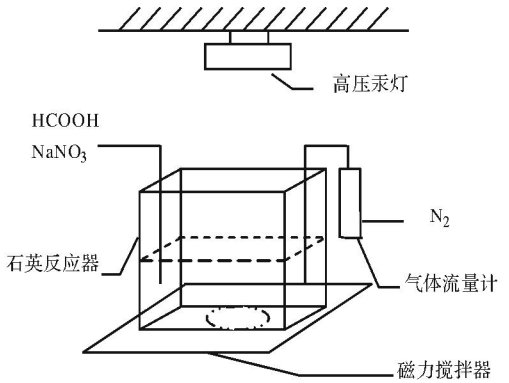


图 1 光催化反应装置示意图

Fig 1 Sketch of photocatalytic reactor

由图 1可知,将预先配制好的硝酸盐氮浓度为 50 mg/L的硝酸钠溶液 100 mL倒入反应器,加入 TiO_2,通入氮气,以驱除溶液中的溶解氧,加入搅拌子进行搅拌,除氧 40 min后加入空穴清除剂,开始计时反应。每隔 30 min取一次水样,用 0.45 μm滤膜滤去 TiO_2,滤液采用紫外分光光度法测定硝酸盐氮,*N*-(1萘基)乙二胺分光光度法测定亚硝酸盐氮,纳氏试剂分光光度法测定氨氮。

2 结果与讨论

2.1 空穴清除剂种类对光催化反应的影响

在半导体光催化反应中,空穴清除剂能与光照半导体表面的空穴发生不可逆结合,阻止催化剂表面电子和空穴复合,提高电子存在寿命,从而提高光催化还原效率。空穴清除剂主要有甲醇、甲酸钠、甲酸、EDTA等[4]。

由图 2可知,不加入空穴清除剂,光催化还原反应很难进行;与甲酸钠、甲醇、EDTA相比,甲酸作空穴清除剂,硝酸根去除速率最快。对于还原硝酸盐的光催化反应而言,空穴清除能力强的空穴清除剂(如甲酸钠)在 TiO_2 表面吸附过强,抑制了 NO_3^- 在 TiO_2 表面的吸附,其光催化还原效率反而低。相反,甲酸的空穴清除能力虽然小些,但由于其在 TiO_2 表面吸附弱,对硝酸根在 TiO_2 表面的吸附影响较小,其催化还原效率较高。

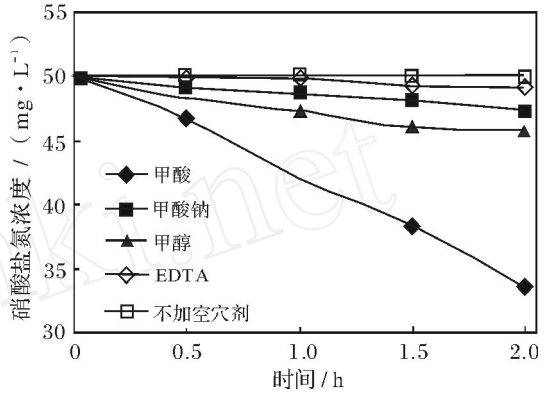


图 2 空穴清除剂种类对光催化反应的影响

Fig 2 The influence of kinds of hole scavenger on the photocatalytic reaction

2.2 甲酸浓度对光催化反应的影响

甲酸浓度对光催化反应的影响见图 3。

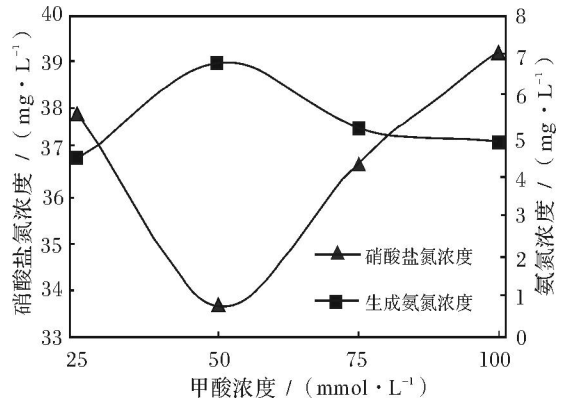


图 3 甲酸浓度对光催化反应的影响

Fig 3 The influence of the concentration of formic acid on the photocatalytic reaction

由图 3可知,随着甲酸浓度的增加,硝酸盐氮转化率先增大后减小,反应生成的氨氮浓度先减小后增大。甲酸浓度为 50 mmol/L时,硝酸盐氮转化率最高,但生成副产物氨氮浓度最大。这可用甲酸根和硝酸根在 TiO_2 表面的吸附来解释,随着甲酸浓度的增加,溶液中 $COOH^-$ 也相应增加,其在 TiO_2 表面吸附量也将增加,这有利于其清除 TiO_2 表面的空穴,促进硝酸根还原。反应在酸性介质中进行,TiO_2 表面带正电,能吸附阴离子,因此存在 NO_3^- 与 $COOH^-$ 的竞争吸附。当 $COOH^-$ 吸附量相对于 NO_3^- 在 TiO_2 表面反应所需量为足够后,再增大 $COOH^-$ 量便会影响 NO_3^- 在 TiO_2 表面的吸附,导致 NO_3^- 在 TiO_2 表面的吸附降低,催化效率反而降低[5]。

2.3 TiO_2 用量对硝酸盐光催化反应的影响

TiO_2 用量对硝酸盐光催化反应的影响见图 4。

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

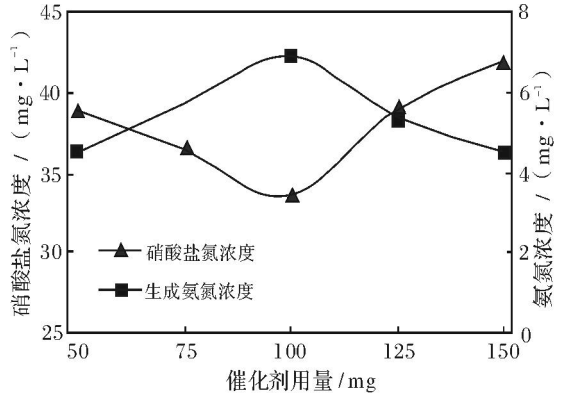


图 4　催化剂用量对光催化反应的影响

Fig 4　The influence of amount of catalyst on the photocatalytic reaction

由图 4可知, TiO_2 用量为 100 mg时,硝酸盐氮还原速率最快,氨氮的生成量最大。分析其原因在于:催化剂用量少,接触面积小,不能提供足够的反应活性中心,但是催化剂用量过大,悬浮的催化剂颗粒阻挡了光线的有效透过,降低了光的利用率,也会影响了光催化还原反应的进行。故催化剂最佳用量为 100 mg。

2.4　硝酸盐氮浓度对光催化反应的影响

甲酸浓度为 50 mmol/L,催化剂 TiO_2 用量为 100 mg,硝酸盐氮浓度对光催化反应的影响,见图 5。

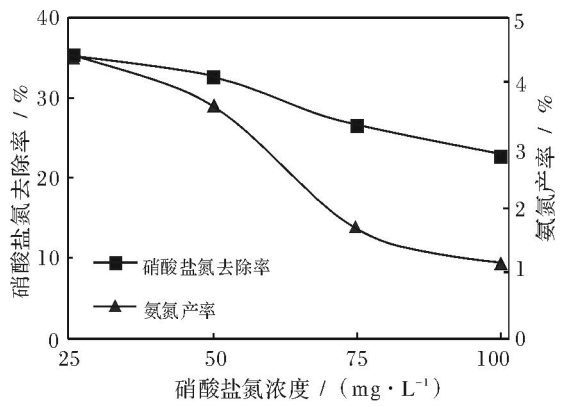


图 5　硝酸盐氮浓度对光催化反应的影响

Fig 5　The influence of the concentration of nitrate nitrogen on the photocatalytic reaction

由图 5可知,硝酸盐氮的最高去除率为 35.16%,随着硝酸盐氮浓度增大,光降解效率降低,氨氮生成量减少。这是因为在甲酸浓度一定时,随着硝酸盐氮浓度的增大,甲酸根在 TiO_2 表面的吸附量逐渐减少,原来与甲酸根结合的光生空穴被释放,转而与原来用于还原的光生电子相结合,阻碍光催化反应的进行,致使光催化效率降低[5]。

2.5　反应机理探讨

在硝酸盐氮浓度为 50 mg/L,甲酸浓度为 50 mmol/L, TiO_2 用量为 100 mg条件下,考察光催化反应过程中硝酸盐氮、亚硝酸盐氮和氨氮浓度的变化情况,结果见图 6和图 7。

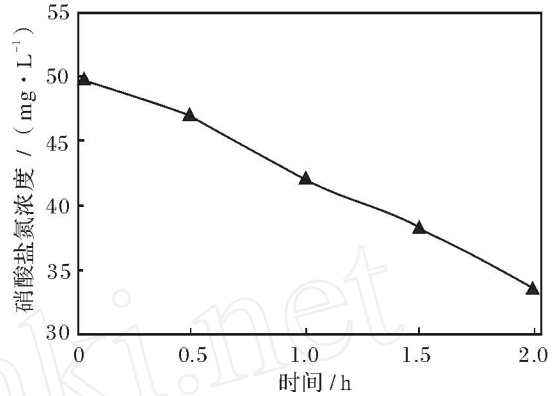


图 6　硝酸盐氮浓度随反应时间的变化

Fig 6　The relationship between concentration of nitrate nitrogen and reaction time

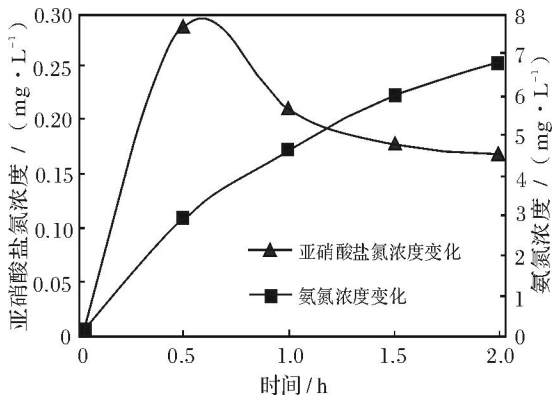


图 7　氨氮与亚硝酸盐氮浓度随反应时间的变化

Fig 7　The relationship between concentration of ammonia nitrogen or nitrous nitrogen and reaction time

由图 6可知,整个光催化反应过程中硝酸盐氮一直在减少。从图 7可以看出,反应开始 0.5 h内生成了大量的亚硝酸盐氮,之后亚硝酸盐氮浓度逐渐降低,氨氮浓度变化是一个逐渐增大的过程。为了进一步分析反应过程亚硝酸盐氮、氨氮变化过程的原因,使用去离子水配置 100 mL亚硝酸盐氮浓度为 20 mg/L的溶液替代硝酸盐溶液,其它条件均不改变,模拟研究反应过程中生成的 NO_2^- 进一步转化情况,结果见图 8。

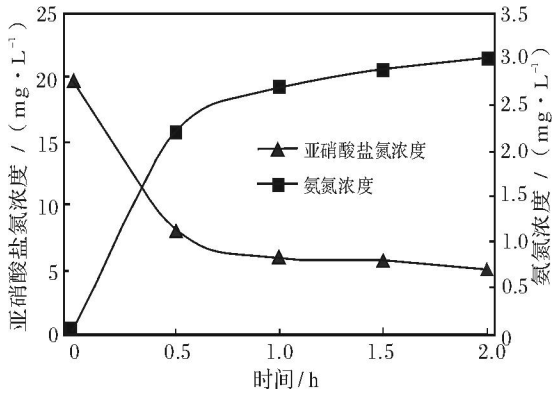


图 8　亚硝酸盐氮催化还原反应

Fig 8　The photocatalytic reduction reaction of nitrous nitrogen

(下转第 292页)

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

时间。

2.4 微波辐射功率的影响

氯乙酸乙酯与 5-氟尿嘧啶的摩尔比为 1∶1,K_2CO_3 1.5 mmol,H_2O 10 mL,辐射时间 7 min,微波辐射功率的影响见表 3。

表 3 辐射功率对 N1-乙氧基羰基甲基-5-氟尿嘧啶合成的影响

Table 3 The effect of microwave power on the synthesis of N1-ethyloxycarbonylmethyl-5-flurouracil

	辐射功率/W	产率/%
1	150	68.1
2	200	79.3
3	250	90.0
4	300	84.0

由表 3可知,提高辐射功率,产率逐步提高。当辐射功率为 250 W,烧瓶内溶液沸腾已非常剧烈。产率达到最大,进一步提高反应功率,造成反应液冲出,而使产率降低。因此以 250 W 为最佳辐射功率。

3 结论

本实验找到了一种快速、绿色合成 N1-乙氧基羰基甲基-5-氟尿嘧啶的方法,5-氟尿嘧啶与氯乙酸乙酯的摩尔比为 1∶1,反应以水为溶剂,具有反应时间短、产率高、后处理方便和对环境友好等优点,符合现代制药工业的要求,为此类化合物的合成开辟了一条新的道路。

参考文献:

[1] Lee Sunmi, Chol Wonmoon, Ha Changsik, et al. Syntheses and antitumor activities of medium molecular weight polymers containing α-ethoxy-exo-3, 6-epoxy-1, 2, 3, 6-tetrahydroph-thaloyl-5-fluorouracil[J]. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1999, 37(14): 2619-2627.

[2] 扈靖,刘彦钦. 5-氟尿嘧啶-1-基乙酸合成方法的改进[J]. 化学试剂, 2005, 27(8): 500-509.

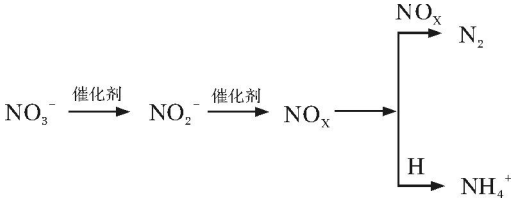
[3] 董纪昌,黄掌欣. N1-乙酸乙酯取代 5-氟尿嘧啶的新合成方法[J]. 中国药物化学杂志, 1996, 22(4): 235-236.

[4] 张志广. 微波辅助核苷及其衍生物的快速绿色合成[D]. 郑州:河南师范大学, 2007: 47-48.

(上接第 267页)

由图 8可知,亚硝酸盐氮浓度在反应前 0.5 h 内急剧下降,氨氮浓度迅速升高,之后二者浓度趋于一定值,反应过程中没有检测到有硝酸氮生成。

综合上述实验结果,根据硝酸盐光催化还原反应过程中三氮浓度变化,推测其反应过程如下:



NO_3^- 在催化剂作用下生成 NO_2^-,在催化剂表面上 NO_2^- 生成中间产物 NO_x,两个 NO_x 分子相遇时相互结合形成 N—N 键,生成 N_2;若 NO_x 分子遇到催化剂表面吸附的 H 时,则两者结合形成 N—H 键,若再次遇到 H 时就会生成 NH_4^+。

3 结论

(1)甲醇、甲酸钠和 EDTA 作为空穴清除剂,硝酸盐氮的转化率均很低,甲酸作空穴清除剂时硝酸盐氮去除效果最佳,硝酸盐氮最高转化率为 35.16%。

(2)甲酸和硝酸盐的浓度对光催化反应的影响显著,催化剂最佳用量为 100 mg。

(3)光催化反应历程为 NO_3^- 在催化剂作用下生成 NO_2^-,在催化剂表面上 NO_2^- 生成中间产物 NO_x,两个 NO_x 分子相遇时相互结合形成 N—N 键生成 N_2;若 NO_x 分子遇到催化剂表面吸附的 H 时,则两者结合形成 N—H 键,若再次与 H 相遇就会生成 NH_4^+。

参考文献:

[1] 范彬,曲久辉,刘锁祥,等. 饮用水中硝酸盐的脱除[J]. 环境污染治理技术与设备, 2000, 17(3): 44-47.

[2] 张燕,陈英旭,刘宏远. Pd-Cu/γ-Al_2O_3 催化还原硝酸盐的研究[J]. 催化学报, 2003, 24(4): 270-274.

[3] 武婕,崔建国. 水中无机氮的光催化处理[J]. 科技情报开发与经济, 2005, 15(5): 174-176.

[4] Ranjit K T, Viswanathan B. Photocatalytic reduction of nitrite and nitrate ions to ammonia on M/TiO_2 catalysts [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 1997, 108(1): 73-78.

[5] 李越湘,彭绍琴,戴超,等. 甲酸存在条件下硝酸根在二氧化钛表面光催化还原成氨[J]. 催化学报, 1999, 9(3): 3-5.

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net