

负载型纳米 TiO_2 光催化降解罗丹明 B 动力学与机理研究

祁巧艳¹, 孙剑辉^{1, 2}

(1. 河南师范大学化学与环境科学学院, 河南 新乡 453007; 2. 河南省环境污染控制重点实验室, 河南 新乡 453007)

摘要 采用负载型纳米 TiO_2/AC 在流化床反应器中降解罗丹明 B 染料废水。研究了罗丹明 B 的光催化降解反应动力学与降解机理。结果表明, 负载型纳米 TiO_2 光催化降解罗丹明 B 过程符合一级动力学方程, 降解机理首先是罗丹明 B 分子发色基团苯氨基、羰基键被破坏, 然后是无色中间产物的逐渐降解。

关键词 负载型纳米 TiO_2 光催化剂; 光催化降解; 罗丹明 B 动力学

中图分类号: O647.32 文献标识码: A 文章编号: 1004-693X(2006)02-0056-03

Kinetics and mechanisms of photocatalysis degradation of rhodamine B by supported nanometer TiO_2

QI Qiao-yan¹, SUN Jian-hui^{1, 2}

(1. College of Chemistry and Environmental Science of Henan Normal University, Xinxiang 453007, China; 2. Henan Key Laboratory for Environmental Pollution Control, Xinxiang 453007, China)

Abstract: Rhodamine B dye wastewater was degraded by supported nanometer TiO_2/AC in fluid bed reactor. The photocatalysis degradation reaction kinetics and degradation mechanisms of rhodamine B were studied. The results indicate that the degradation process conforms to the equation of first order kinetics. According to degradation mechanism, color group aniline and carbonyl of rhodamine B were destroyed, then the colorless intermediary products were degraded gradually.

Key words: supported nanometer TiO_2 ; photocatalysis degradation; rhodamine B; kinetics

罗丹明 B 是一种应用广泛的有机染料, 该染料废水色度高, 有机污染物浓度大, 可生化性差, 难以采用传统的物化或生化法处理。纳米 TiO_2 光催化技术能够使废水中许多难降解的有机污染物彻底降解, 使之转化成为 CO_2 、 H_2O 和无毒的氧化物, 具有无毒、反应速度快、降解效率高、无二次污染等优点, 是近年来环境污染治理新技术的研究热点^[1, 2]。

纳米 TiO_2 光催化技术主要有悬浮法和固定法两种。固定法是将纳米 TiO_2 固定在某些载体上, 克服了悬浮法 TiO_2 粉末易中毒失活, 易流失, 特别是分离回收难, 运行成本高^[3]的弊端。因此, 寻求合适的催化剂载体、开发有效的负载技术是实现纳米 TiO_2 光催化剂工业化应用的关键。本文采用负载型纳米 TiO_2/AC (活性炭) 为催化剂, 研究了罗丹明 B

的降解反应动力学, 并对其降解机理进行了探讨。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

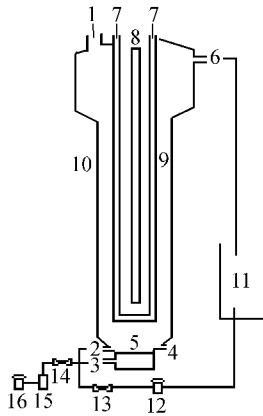
主要仪器: 光催化反应仪(自制), 高压汞灯(上海亚明灯泡厂有限公司生产), D8X-射线衍射仪(德国布鲁克公司生产), Agilent1100 型液相色谱仪(惠普公司生产), LAMBDA17 型 UV/Vis 分光光度计(美国 PE 公司生产), BT00-300T 型蠕动泵(保定兰格恒流泵有限公司生产), pHs-2C 型酸度计(上海伟业仪器厂生产), 光学读数分析天平(湘仪天平仪器厂生产)。

试剂: 负载型纳米 TiO_2/AC (自制, 负载量为 12% (质量比) 左右), X 射线衍射仪测定 TiO_2 的晶型

为锐钛型 (粒径 $D \approx 6 \text{ nm}$) ,罗丹明 B、30% 过氧化氢、硝酸、氢氧化钠、活性炭 (20 ~ 40 目) 等均为分析纯。

1.2 实验装置与方法

采用自制流化床光催化反应仪 ,反应仪器结构如图 1 所示 :反应器选用 300W 的高压汞灯作为紫外光源 ,光源置于一磨口石英冷阱之中 ,负载型纳米 TiO_2/AC 光催化剂装填在石英冷阱与反应瓶壁之间 ,在曝气的状态下催化剂在反应瓶内达到充分的流动。反应瓶底部有一曝气板 ,使曝气均匀 ;顶部放大段为分离沉降区 ,实现气、固、液三相的有效分离。反应上清液由反应瓶出口流出。反应瓶高约 450 mm ,容积约为 2 L。



1—加料口 ,排气口 ;2—进水口 ;3—进气口 ;4—放空口 ;
5—曝气板 ;6—出水口 ;7—冷凝水进出口 ;8—高压汞灯 ;
9—石英冷阱 ;10—反应瓶 ;11—储水瓶 ;12—蠕动泵 ;
13—液体流量计 ;14—气体流量计 ;15—气体缓冲瓶 ;16—空压机

图 1 流化床光催化反应仪

将一定浓度的罗丹明 B 溶液与经同浓度的罗丹明 B 溶液饱和后的负载催化剂投入到光催化反应仪中 ,然后开启蠕动泵及空气泵以使催化剂颗粒在反应区内均匀分布 ;之后开启紫外光源并开始计时 ,每隔一定时间取样分析。实验过程中连续曝气 ,提供反应所需溶解氧以及催化剂流化所需动力。

1.3 分析项目与方法

罗丹明 B 溶液光降解率采用分光光度法测定 ,测定波长为 554 nm ,在一定浓度范围内吸光度与浓度成直线关系 ,pH 值和 COD 分别采用玻璃电极法和重铬酸钾氧化测定^[4]。

2 结果与讨论

2.1 不同条件下罗丹明 B 反应动力学

2.1.1 不同进水浓度下的反应动力学

在催化剂用量为 10 g/L ,pH 值为 2.5 , H_2O_2 投加量为 2.5 mL/L 的条件下 ,改变罗丹明 B 进水浓度 ,考察其光催化降解情况 ,并按一级反应动力学方程 $\ln(C_0/C) = A + kt$ 进行线性拟合。结果列于表 1 ,式中 , C_0 和 C 分别代表起始浓度和瞬时浓度 , k 是

表观速率常数 min^{-1} ; A 为常数。

表 1 不同进水浓度下的反应动力学方程

初始质量浓度 $C_0/$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	一级动力学方程	相关系数
15.16	$\ln(C_0/C) = 0.0063 + 0.1778t$	0.999
37.81	$\ln(C_0/C) = -0.3391 + 0.1744t$	0.994
54.80	$\ln(C_0/C) = 0.0324 + 0.0833t$	0.999
78.43	$\ln(C_0/C) = 0.0232 + 0.0716t$	0.999
104.58	$\ln(C_0/C) = 0.2199 + 0.0639t$	0.996

由表 1 可见 ,在试验浓度范围内 , $\ln(C_0/C)$ 与反应时间 t 呈良好的线性关系 ,均表现为一级反应动力学规律 ,并且随罗丹明 B 进水浓度的增大 ,表观速率常数逐渐减小。

2.1.2 不同 pH 值下的反应动力学

在罗丹明 B 进水浓度为 80 mg/L ,催化剂用量为 10 g/L , H_2O_2 投加量为 2.5 mL/L 的条件下 ,考察了不同 pH 值对罗丹明 B 光催化降解的影响 ,分析了 $\ln(C_0/C)$ 与反应时间 t 的关系 ,结果列于表 2。

表 2 不同 pH 值下的反应动力学方程

pH 值	一级动力学方程	相关系数
1.5	$\ln(C_0/C) = 0.1574 + 0.0625t$	0.971
2.5	$\ln(C_0/C) = 0.0232 + 0.0716t$	0.999
4.7	$\ln(C_0/C) = 0.1279 + 0.0425t$	0.996
7.2	$\ln(C_0/C) = 0.1087 + 0.0344t$	0.995
9.3	$\ln(C_0/C) = 0.1599 + 0.0481t$	0.996
10.9	$\ln(C_0/C) = 0.3092 + 0.0533t$	0.986

由表 2 可以看出 ,罗丹明 B 的光催化降解反应在 pH 值为 2.5 ~ 9.3 条件下均符合一级动力学规律。在强酸、强碱条件下由相关系数推出方程线性关系差、不符合一级动力学规律。在强碱条件下罗丹明 B 与碱发生反应生成球状结晶沉淀 ,导致反应不符合反应规律 ,在强酸条件下脱色不符合反应规律的原因尚待进一步研究。

2.2 罗丹明 B 的光催化降解机理

在罗丹明 B 进水浓度为 80 mg/L ,催化剂用量为 10 g/L ,pH 值为 2.5 , H_2O_2 投加量为 3.5 mL/L 的条件下 ,进行光催化降解试验。考察了不同反应时间下溶液的 UV-Vis 吸收、光降解和 COD 去除情况 ,结果分别列于图 2、图 3 和表 3。

从图 2 可见 (O_{min} 测得的数据是溶液稀释 3 倍时得到的) 随反应时间的延长 ,溶液的吸收光谱发生了变化 :在可见区最大吸收峰迅速降低 ,说明发色基团苯氨基、羰基键逐渐被破坏 ;在紫外区最大吸收峰无显著变化 ,说明罗丹明 B 的主要结构物质没有被完全分解。有资料^[5]显示 ,罗丹明 B 在光催化降解过程中发生脱乙基作用生成罗丹明。

从图 3 可以看出 ,在罗丹明 B 的光催化降解过

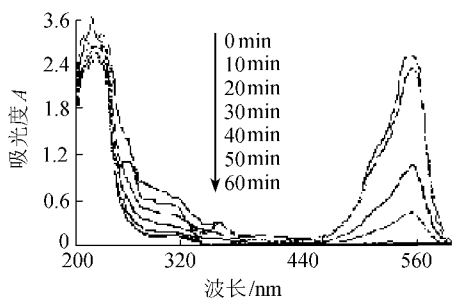


图2 罗丹明 B 溶液的 UV-Vis 吸收光谱

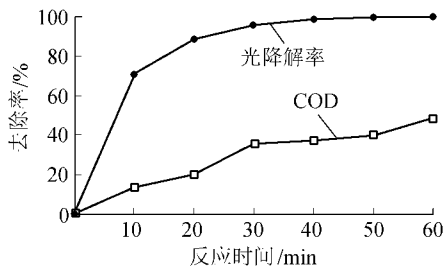


图3 罗丹明 B 光降解率与 COD 去除率比较

表3 $\rho(\text{COD})$ 与 COD 去除率随时间的变化情况

时间/ min	$\rho(\text{COD})$ / ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	COD 去除 率/%	时间/ min	$\rho(\text{COD})$ / ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	COD 去除 率/%
0	593.8	0	80	265.6	55.27
10	513.6	13.51	100	252.8	57.43
20	476.8	19.74	120	214.4	63.87
30	382.4	35.60	150	156.8	73.59
40	374.4	36.95	180	131.2	77.91
50	358.4	39.64	210	126.4	78.71
60	307.2	48.27	240	102.6	82.72

程中,光降解率要明显大于 COD 的去除率。当反应时间为 30 min 和 60 min 时,光降解率分别达 96.11% 和 99.84%,而 COD 的去除率仅为 35.60% 和 48.27%。另由表 3 数据可知,当反应 180 min 后其 $\rho(\text{COD})$ 为 131.2 mg/L ,去除率为 77.91%;当反应 240 min 后其 $\rho(\text{COD})$ 为 102.6 mg/L ,去除率为 82.72%。

分析以上结果,推测罗丹明 B 光催化降解机理可能为:首先是罗丹明 B 分子发色基团苯氨基、羰基键被破坏而形成了无色的有机中间产物,表现为溶液色度迅速下降,在反应过程中部分罗丹明 B 还可能转化为无色的内酯型同分异构体(结构式如图 4),也可使溶液色度降低;然后是无色中间产物的降解,表现为 COD 浓度值的降低。

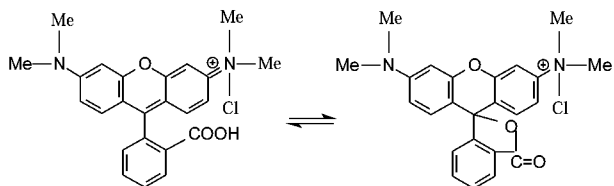


图4 罗丹明 B 与其同分异构体

为了进一步探讨罗丹明 B 光催化降解机理,本

文采用高效液相色谱仪(HPLC)对反应时间 2 h 内的样品溶液进行了分析。分析条件如下,固定相:反相色谱柱 C_{18} ,流动相: $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O} = 20/80$,柱温: 25°C ,流量: $1.0\text{ mL}/\text{min}$,进样量 $5.0\ \mu\text{L}$,检测器:UV、 $\lambda = 210\ \text{nm}$ 。分析结果见图 5,其中峰 1、2、3、4 是按保留时间先后排序的,峰 1 与峰 4 的峰面积为纵坐标内侧数值,峰 2 与峰 3 的峰面积为纵坐标外侧数值。

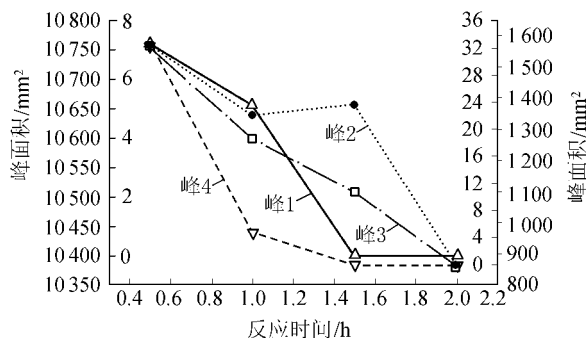


图5 罗丹明 B 溶液 HPLC 数据处理图

由图 5 可知,在保留时间分别为 1.951 min、2.132 min、2.273 min 和 2.855 min 时出现 4 个较强峰,且随着反应时间的延长峰面积均有不同程度的降低,说明罗丹明 B 及其中间降解产物浓度都在不断的降低。图中峰 1 与峰 4 在反应到达一定时间后峰面积较小,且随反应时间的延长已不再减小,说明峰 1 与峰 4 所代表的有机物降解较完全。溶液的高效液相色谱图中(略)峰 2 峰面积最大,且未能与峰 3 完全分离开来,由此我们认为峰 2 与峰 3 所代表的有机物结构相近、性质相似。初步推断有机物 2 与有机物 3 可能为罗丹明 B 脱乙基后的产物与罗丹明 B 的内酯型同分异构体,并由峰面积得知有机物 2 为主要降解产物。

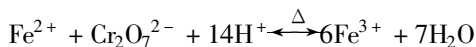
3 结论

a. 研制的流化床光催化反应仪,底部曝气提供了反应所需溶解氧和催化剂流态化所需动力,能使催化剂、溶液、紫外光与空气充分接触,保证了光催化降解反应的顺利进行。

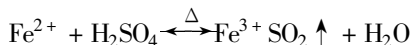
b. 在进水浓度为 15.16 ~ 104.58 mg/L , pH 值为 2.38 ~ 9.31、催化剂用量为 10 g/L 、 H_2O_2 投加量为 2.5 mL/L 的条件下,负载型纳米 TiO_2 光催化降解罗丹明 B 过程符合一级动力学方程。

c. 罗丹明 B 光催化降解机理推测为:首先是罗丹明 B 分子发色基团苯氨基、羰基键被破坏,形成了无色的有机中间产物,部分罗丹明 B 转化为无色的内酯型同分异构体,然后是无色中间产物的逐渐降解直至降解完全。当反应时间为 30 min 和 60 min 时,光降解率要明显大于 COD 的(下转第 75 页)

COD 消解的主反应



副反应^[1]



该副反应会使 Cr^{6+} 消耗减少,显示测量结果偏低。

在 COD 测定中,当 H_2SO_4 浓度大于 9 mol 时,测定用硫酸亚铁铵作为 COD 标准液,则会出现 COD 值偏低。例如, $\rho(\text{COD})$ 为 800 mg/L 的硫酸亚铁铵标准液,在 9 mol H_2SO_4 浓度条件时,测得的 $\rho(\text{COD})$ 值为 800 mg/L。但在 12 mol H_2SO_4 浓度条件下,测得的 $\rho(\text{COD})$ 值仅为 480 mg/L。

邻苯二甲酸氢钾是经典的标准物质,配制方便,无需标定,稳定时间相对较长。在 GB 11914—89《水质化学、需氧量的测定、重铬酸钾法》中,邻苯二甲酸氢钾是作为校核试验的唯一标准溶液,用以检验操作技术及试剂纯度。若用硫酸亚铁铵作为量程校正液,相比起使用邻苯二甲酸氢钾作为量程校正液,工作量大大增加,麻烦也较多,其稳定性和可靠性远不如邻苯二甲酸氢钾。既然验收中还得使用邻苯二甲酸氢钾作为准确度试验液,那么,再配制硫酸亚铁铵标液,就显得有些多余。

2 零点漂移的测定

零点漂移在 GB/T 13983—92 仪器仪表基本术语^[2]中的定义是:“零点漂移 Zero drift 简称零漂:范围下限值上的点漂。当下限值不为零值时亦称为始点漂移。”

这里的点漂定义是:“点漂 Point drift:在规定的工作条件下,对应一个恒定的输入在规定时间内的输出变化。”在 HBC6—2001 标准中,零点漂移的定义是指用不含还原性物质的蒸馏水(称为零点校正液)为试样连续测试,自动分析仪的指示值在一定时间内变化的大小。

在实际验收工作中,有不少在线监测仪器的实际测量范围下限值大于 20 mg/L,当测量值小于 20 mg/L 时,其显示值均为 0 mg/L。零点漂移的测定对这类仪器显得没有意义。即使有个别仪器范围下限值等于 0 mg/L,但其显示值没有小于零的值,在测量中只有正漂没有负漂,使零点漂移的测定值不合理。

所以,用“零点漂移”的概念来作为仪器性能的判断标准,显得不是很合适,笔者认为应该使用“始点漂移”来测量仪器在其下限值时的性能。例如,某仪器的测量下限为 20 mg/L,则使用 30 mg/L 的量程校正液作为始点校正液,测量显示值分别为 31, 33, 29, 30, 29, 33, 31, 27, 26, 30, 33, 32, 26, 27, 28。前 3 次

测定值的平均值为 31,则算得始点漂移最大变化幅度 ≤ 5 mg/L。这样正负误差都可显示,其漂移测量方有意义。

3 非重铬酸钾法测定 COD_{Cr} 仪器验收的注意事项

由于非重铬酸钾法测定 COD_{Cr} 仪器如 TOC 法、氢氧基法、UV 法等仪器是通过换算求得 COD 值的,又由于 COD 标准测定方法会因水体中还原性物质的种类与浓度不同而呈现不同的氧化程度。所以,对于水质成分不恒定的水体,用非重铬酸钾法仪器测定 COD_{Cr} 就存在不适应性。这样,在验收中应注意下列问题:①因为仪器是用手工法精确测定过已知浓度的实际水样进行标定的,所以在进行零点漂移、量程漂移、邻苯二甲酸氢钾试验(准确度试验)时,要用邻苯二甲酸氢钾标液对仪器进行重新标定,以免测量标液的不一致影响检测结果。②在仪器进行实际水样的检验的过程中,应采用不定期间隔采样测量的方法,检验仪器对被检水质的适应性。这对于生产产品种类两种以上的,排污物成分不恒定或各成分的比例随时间变化的排污口尤其必要。

参考文献:

[1] 陈寿椿,唐春元,于肇德.重要无机化学反应[M].上海:上海科学技术出版社,1994:485.

[2] GB/T 13983—92,仪器仪表常用基本术语[S].

(收稿日期:2005-11-20 编辑:高渭文)

(上接第 58 页)去除率。随反应时间的延长,罗丹明 B 溶液的 COD 浓度逐渐降低。

参考文献:

[1] 钟理,吕扬效.废水中有机污染物高级氧化过程的降解[J].化工进展,1998,17(4):51-53,64.

[2] 沈伟韧,赵文宽,贺飞,等. TiO_2 光催化反应及其在废水处理中的应用[J].化学进展,1998,10(4):349-361.

[3] VINODGOPAL K, PRASHANT V K. Enhanced rates of photocatalytic degradation of a textile Azo Dye using $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ coupled semiconductor thin films[J]. Environmental Science & Technology, 1995, 29(3):841-845.

[4] 国家环保局.水和废水监测分析方法[M].3版.北京:中国环境科学出版社,1989.

[5] HORIKOSHI S, HIDAKA H, SERPONE N. Environmental remediation by an integrated microwave/UV-Illumination method. 1. microwave-assisted degradation of Rhodamine-B Dye in aqueous TiO_2 dispersions[J]. Environmental Science & Technology, 2002, 36(6):1357-1366.

(收稿日期:2004-12-31 编辑:高渭文)