

氧化镍光催化降解蒽醌染料废水

娄向东¹, 楚文飞¹, 安娜¹, 韩 鑫¹, 赵晓华¹, 席国喜^{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 :用均相沉淀法制备了 NiO 粉体,并用 XRD 和 TEM 对粉体的晶型及颗粒形貌进行了表征。NiO 在紫外光谱区域内具有较强的宽带吸收特性,在紫外光照射下光催化活性高于金红石相的 TiO₂。以蒽醌染料 B-RN 和 KN-R 为降解对象,紫外灯为光源,研究了光照、催化剂的热处理温度、催化剂用量等因素对染料降解率的影响。结果表明: NiO 有良好的光催化活性,催化剂在热处理温度 350℃、用量 100 mg 时光催化效果最佳,且在未曝入 O₂ 的条件下 NiO 的光催化活性优于 p-25 TiO₂。

关键词 :氧化镍;光催化;蒽醌染料;均相沉淀法

中图分类号 :X703.5 ;TQ032 文献标识码 :A 文章编号 :1004-693X(2008)01-0055-04

Photocatalytic degradation of anthraquinone dye by NiO

LOU Xiang-dong¹, CHU Wen-fei¹, AN Na¹, HAN Jun¹, ZHAO Xiao-hua¹, XI Guo-xi^{1, 2}

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

Abstract :NiO was prepared by the homogeneous precipitation method. Its microstructure and morphology were analyzed by X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM). Generally, photocatalytic activity of NiO is higher than that of rutile-type TiO₂ under UV light illumination as NiO has higher adsorption ability of broadband in UV spectrum. The effects of illumination, roasting temperature and the dosage of photocatalyst on photocatalytic degradation efficiency of anthraquinone dye B-RN and KN-R under UV were studied. The results show that NiO has high photocatalytic activity, and optimal condition is that temperature is 350℃ and dosage of photocatalyst is 100 mg. What's more, the photocatalytic activity of NiO is better than that of TiO₂ under the same condition without O₂.

Key words :NiO; photocatalytic; anthraquinone dye; homogeneous precipitation method

染料废水尤其是蒽醌染料废水是最难处理的废水之一^[1]。传统的生物处理法、物化处理法、化学处理法、吸附法、萃取法均有不足之处,不能达到理想的降解效果。目前用金属半导体光催化氧化法处理染料废水,是一项极具发展前景的新技术^[2]。在利用半导体材料来催化降解染料废水的研究中,对 TiO₂ 及其系列复合氧化物^[3-4]的光催化性能研究较多,而对 NiO 的光催化活性的研究不多。TiO₂ 光催化降解在曝氧、曝空气或电子捕获剂^[5]的条件下才能表现出其良好的催化活性,在实际应用中有一定的局限性。采用本文制备的 NiO 作为光催化剂,不

需要曝入任何气体或电子捕获剂,就可以表现出良好的催化活性。本文研究了影响氧化镍光催化性能的重要因素,以及在相同条件下与 p-25 TiO₂ 光催化活性的差异。

1 实验部分

1.1 主要仪器和药品

a. 仪器。德国 D8 Advance Bruker XRD(CuK α), 日本岛津 D7-40 热分析仪,光化学反应仪,紫外高压汞灯(300 W),厦门仪器厂 722 光栅分光光度仪, JEM-100SX 型透射电子显微镜, 17UV-Vis Spectrophotometer。

b. 试剂。六水合硝酸镍(AR)、尿素(AR)、硝酸(AR)、乙醇(AR)、氨水(AR)、p-25 TiO₂(Degussa)。

c. 商品染料。蒽醌染料 B-RN 和 KN-R。

1.2 氧化镍的制备

称取 7.3 g 六水合硝酸镍,溶解于 250 mL 水中,然后加入 6 g 尿素,溶解混合均匀,用硝酸或氨水调节一定的 pH 值。将溶液转移到三颈烧瓶中,封口,恒温 95℃,用搅拌器匀速搅拌,反应 8 h 后用冷水淬冷。终止反应,将产物抽滤,用水和乙醇清洗多次,以除去杂质离子,在 75℃ 时干燥产物,最终得到浅绿色的前驱体,然后分别在 350℃、400℃、500℃ 焙烧前驱体 2 h,将依次得到的 NiO 分别标记为样品 A、B、C。

1.3 染料废水的光催化降解

在 500 mL 的玻璃容器中加入一定量的 NiO 粉末和 250 mL 质量浓度为 20 mg/L 蒽醌染料的模拟废水,放置在自制的光催化仪中,在 300 W 高压汞灯照射下,未曝入空气或其他气体,每隔 20 min 取样 1 次,然后立即离心分离,取上层清液于染料的最大波长处测其吸光度,并进行空白和对照实验。光催化降解效果用脱色率 D 衡量,脱色率 D 由光照前后吸光度计算:

$$D = [(A'_0 - A') / A'_0] \times 100\%$$

式中: A'_0 , A' 分别为染料溶液反应前、后的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析及 TEM 分析

图 1 是前驱体在不同温度下热处理后的 XRD 图谱,曲线 a、b 和 c 分别为 350℃、400℃ 和 500℃ 焙烧后所得的样品。分析图 1:各个衍射峰的位置与标准物质 NiO 图谱的峰完全吻合,属立方晶型。根据 Scherer 公式计算,在 350℃ 煅烧下得到的催化剂平均粒径约为 17 nm。随着煅烧温度的升高,粉体的 XRD 图所对应衍射峰强度越来越大,半峰宽越来越窄,但峰的位置和数量都没有变化,说明随着热处理温度的升高,样品结晶逐渐完善,颗粒的粒径也逐渐

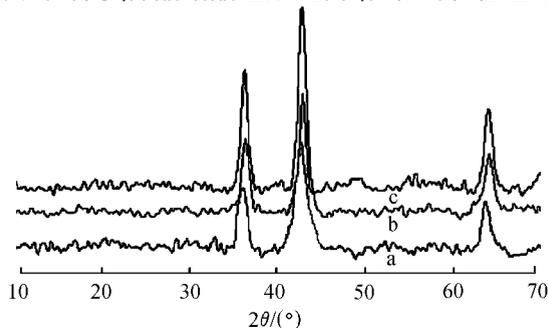


图 1 不同温度处理下的 XRD 图谱

增大。在 350℃ 时粒子的衍射峰较宽,对应粒径较小。在 400℃、500℃ 时,衍射峰逐渐尖锐,粒径逐渐增大。图 2 为样品 A 的 TEM 图,分析图 2 所得样品颗粒接近球形,粒径分布在 10 ~ 35 nm,平均粒径为 19 nm,两者基本一致。在湿法制备纳米粉体的过程中,从化学反应成核、生长到洗涤、干燥、煅烧,每个阶段都可能产生团聚。这些过程中发生团聚的主要根源首先是沉淀颗粒表面存在非架桥羟基,其次是沉淀颗粒在脱水干燥过程中毛细管收缩作用。

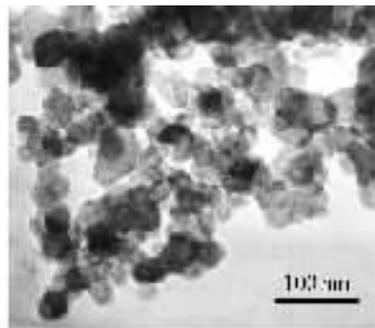


图 2 催化剂 A 的 TEM 图

2.2 光照对降解率的影响

由表 1 可以看出,有光照而无催化剂时,两种染料的降解率均不超过 34%。这是由于蒽醌染料在水溶液中被紫外光照射可能会产生互变异构,导致最大吸收波长改变而褪色;也可能是因为染料分子本身发生光化学反应而降解^[6]。而有催化剂但无光照时,两种染料的降解率最大都不超过 34%,说明催化剂本身对染料也有催化活性,在这个过程中可能发生了非光催化降解或吸附。在光和催化剂都具备时,染料的降解率均有显著的提高,甚至样品 A 对两种染料都可以降解完全。由此可以看出,光照和催化剂是缺一不可的。

表 1 光照对催化剂活性的影响

样品	B-RN		KN-R	
	有光	无光	有光	无光
A	100.0	33.3	100.0	32.7
B	89.3	31.6	89.6	30.8
C	75.7	30.8	78.1	29.5
无催化剂	32.4	—	33.5	—

注:光照时间为 2 h, A、B、C 的投加量均为 100 mg。

2.3 催化剂用量和烧结温度的影响

图 3 为改变样品 A、B 和 C 投加量时,KN-R 染料在光照下反应 60 min 的降解率(脱色率)曲线图。分析图 3,随着催化剂用量的增加,KN-R 的降解率呈现上升趋势。当催化剂用量达到 125 mg 以后,继续增加催化剂的用量,降解率又呈现减小趋势。当催化剂用量较小时,溶液中催化剂浓度较小,对被降解物 KN-R 的吸附较弱,并且不能充分利用照射系

统的紫外光,因此 KN-R 降解率低;随着用量的增加,催化剂对被降解物的吸附能力加强,KN-R 降解率上升,但由于粒子间的遮蔽逐渐严重^[7],导致部分催化剂因为得不到光照而无法发挥其催化活性,反而造成催化剂的浪费。所以,应选择适宜的催化剂用量,以使紫外光和催化剂都得到充分的利用。另外当催化剂用量相同时,降解率为样品 A > 样品 B > 样品 C。综合分析,催化剂的热处理温度在 350℃,用量在 100 mg 时降解效果最好。

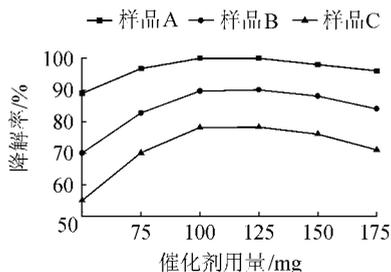


图3 改变不同样品用量时对 KN-R 的降解曲线

2.4 染料降解过程中的紫外-可见光谱分析

图4是以 100 mg 样品 A 为催化剂,不同光照时间 B-RN 和 KN-R 溶液的 UV-Vis 吸收光谱。由图4可知,B-RN 在 240 nm、320 nm 和 595 nm 处有 3 个吸收峰,KN-R 在 240 nm、281 nm 和 615 nm 处有 3 个吸收峰,它们可能是蒽、苯等芳香环、磺酸基、氨基的特征吸收峰。经过光催化降解后,其在整个紫外可见光范围内特征吸收峰值都有显著降低,直至消失,峰的位置基本没有改变,也没有出现新的吸收峰,这说明实验中染料发生了显著降解,在其降解的过程中,蒽醌环被破坏和开环,染料不断被降解,逐渐从溶液中脱除。

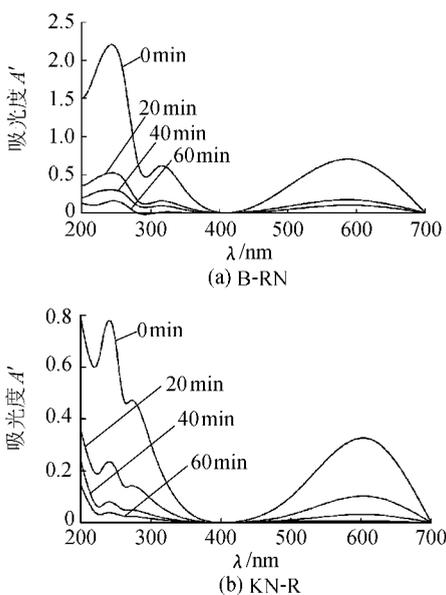


图4 染料的 UV-Vis 吸收光谱

2.5 与 TiO₂ 光催化剂的催化性能比较

在相同的降解条件下,样品 A 同 p-25 TiO₂ 作催化性能比较,分别降解染料 B-RN 和 KN-R,用量均为 100 mg,降解时间为 2 h,同时又对催化过程中曝入 O₂ (200 mL/min) 进行催化性能比较,降解曲线如图5所示。分析图5,在未曝入氧气的条件下,染料 B-RN 在 60 min 时降解率达到 40%,此后的降解效率趋于平衡,而染料 KN-R 在 80 min 时达到 50%,此后的降解效率也趋于平衡。而在曝入 O₂ 的条件下,染料 B-RN 和 KN-R 在 60 min 内均可以降解到 100%。从未曝入 O₂ 的降解曲线可以看出,在 20 min 后,可能是由于染料废水中的 DO 耗竭,染料的降解率显著减慢,而在曝入 O₂ 时,染料降解速率极大地提高,并直至降解完全。而与未曝入 O₂ 的 NiO 降解曲线比较分析,样品 A 催化剂在 60 min 时,两种染料均可以降解完全,远高于 p-25 TiO₂ 在未曝入 O₂ 时的降解效果。

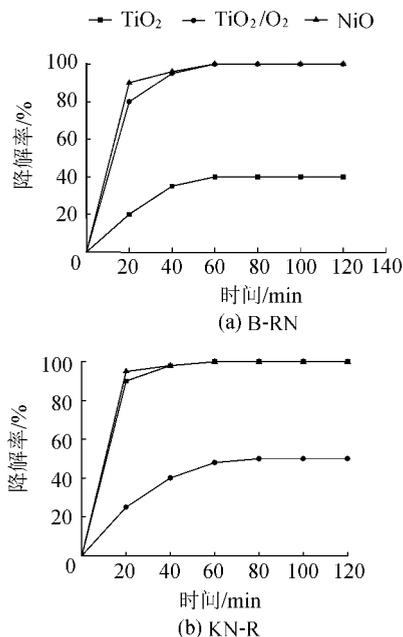


图5 NiO 和 TiO₂ 对染料降解率关系曲线

分析以上原因可能是:TiO₂ 是 n-型半导体,当紫外光照射其表面时,价带中电子(e⁻)被激发到导带上,在价带上产生一个空位或空穴(h⁺),使光生电子和空穴分离。同时在 n-型半导体表面的吸附氧容易夺取价带中的被激发的自由电子,形成 O₂⁻、O⁻ 或 O²⁻ 的吸附态,产生的空穴与 H₂O 或 OH⁻ 反应产生氧化能力极强的·OH,表示为 h⁺ + H₂O → ·OH + H⁺ 或 h⁺ + OH⁻ → ·OH^[8],从而实现光催化降解。随着表面吸附氧对自由电子的吸附,氧消耗得不到及时补充,就会在氧化表面形成一层负电荷层,不利于施主杂质能级中被激发的光生电子向导带的转移,导致了电子与空穴的复合几率的增加,催化活性降

低。因此在反应过程中,需要曝入氧或其他的电子捕获剂来捕获光生电子,提高光催化活性。而 NiO 是 p-型半导体,由于表面吸附氧的存在,相当于增加了受主杂质,可接受满带中被紫外光照射而激发的电子,使满带中的空穴增加。随着满带中被激发的电子增多,氧以负离子态吸附可以一直进行^[9],减少了电子与空穴的复合几率,减少了对曝氧的依赖性。因此在未曝氧或其他电子捕获剂存在的条件下,NiO 对染料 KN-R 溶液的光催化活性优于 p-25 TiO₂。

2.6 催化剂的重复利用

表 2 是 100mg 样品 A 在紫外灯照射下,降解染料 B-RN 溶液 2h,抽滤,干燥后,经 3 次循环使用的脱色率变化情况。由表 2 可知,新制备的催化剂活性较高,第 1 次回收后的催化剂的活性有一定的降低,催化剂部分失活的原因可能是由于反应中的有机物吸附在催化剂的表面上,导致催化剂活性中心减少。另外经过第 1 次使用,以后几次的使用中催化剂的性能相差不大,说明新制催化剂表面的一些活性位在光反应中被钝化后,催化剂的活性变得比较稳定。3 次循环使用后,其脱色率仍可保持在 80% 以上,故该催化剂可多次循环利用。

表 2 NiO 重复利用的降解效果

使用次数	脱色率/%	使用次数	脱色率/%
1	100.0	3	84.1
2	87.2	4	81.6

3 结 论

通过对 NiO 催化剂的用量、光照和烧结温度等因素的分析,得出 NiO 在紫外光照射下,最佳用量为 100 mg,热处理温度在 350℃ 时催化活性最佳。在未曝入

O₂ 的条件下,对蒽醌染料 KN-R 和 B-RN 的模拟废水有着极高的催化活性,优越于 p-25 TiO₂ 光催化剂,并且该催化剂可多次循环利用。

参考文献:

- [1] GRACA M B S, MARIA C F, PESSOA DE AMORIM M T. Decolorization of an anthraquinone-type dye using a laccase formulation[J]. *Bioresource Technology* 2001, 77(2):171-177.
- [2] ADESINA A A. Industrial exploitation of photocatalysis: progress, perspectives and prospects[J]. *Catalysis Surveys from Asia* 2004, 8(4):265-273.
- [3] KIDA K, HIROTA K, TAJIMA K, et al. Photocatalytic printing of nanostructures on TiO₂ using diblock copolymer[J]. *Chem Mater* 2006, 18(6):1386-1389.
- [4] NOSAKA Y, NATSUI H, SASAGAWA M, et al. Electron spin resonance studies on the oxidation mechanism of sterically hindered cyclic amines in TiO₂ photocatalytic systems[J]. *J Phys Chem B* 2006, 110(26):12993-12999.
- [5] TANG C, CHEN V. The photocatalytic degradation of reactive black 5 using TiO₂/UV in an annular photoreactor[J]. *Water Research* 2004, 38:2775-2781.
- [6] 王潮霞. 蒽醌染料光褪色机理及其影响因素分析[J]. *上海染料* 2001, 29(3):26-29.
- [7] CAO Yong-song, CHEN Jiu-xin, HUANG Lu, et al. Photocatalytic degradation of chlorfenapyr in aqueous suspension of TiO₂[J]. *Journal of Molecular Catalysis A Chemical*, 2005, 233(1-2):61-66.
- [8] 张金龙, 陈锋, 何斌. 光催化[M]. 上海:华东理工大学出版社, 2004:14-18.
- [9] 王桂茹. 催化剂与催化作用[M]. 大连:大连理工大学出版社, 2003:120-127.

(收稿日期 2006-11-02 编辑:傅伟群)

(上接第 54 页)

参考文献:

- [1] 王中麟, 宣志刚, 黄京生. 利用专利微生物治理硝基苯和苯胺混合废水[J]. *东北林业大学学报*, 2006, 34(4):97-99.
- [2] 曾国驱, 任随周, 曹渭, 等. 兼性厌氧苯胺降解菌的分离鉴定及其特性[J]. *环境科学*, 2006, 27(8):1618-1622.
- [3] 周霞, 症先强, 佟树敏, 等. 苯胺降解菌的特性研究及分子生物学基础[J]. *南开大学学报:自然科学版*, 2004, 37(2):24-28.
- [4] 顾加兵, 雷俐玲. H. S. B. 微生物生化法处理苯胺污水[J]. *工业用水与废水*, 2000, 31(5):20-22.
- [5] ZHANG Jin-ping, KAN Zhen-rong, LI Yan-qin, et al. Screening of dye-decolorization and aromatic amine-biodegrading bacterium and studying of dye biodegradation[J].

Biotechnology 2006, 11(11):68-70.

- [6] 韦朝海, 任源, 吴超飞. *Ocgribacterum anthropi* 对苯胺的降解特性[J]. *环境科学*, 1998(5):22-24.
- [7] 诸葛健, 王正祥. 工业微生物实验技术手册[M]. 北京:中国轻工业出版社, 1996:224-225.
- [8] 刘志培, 杨惠芳, 周培瑾. 苯胺降解菌的分离和特性研究[J]. *环境科学学报*, 1999, 19(2):174-179.
- [9] ZEYER J, WASSERFALLEN A, TIMM K N. Microbial mineralization of ring-substituted anilines through ortho-cleavage pathway[J]. *Appl Environ Microbiol*, 1985, 50:447-453.
- [10] LYONS C D, KATZ S, BARTHA R. Mechanism and pathways of aniline elimination from aquatic environments[J]. *Appl Environ Microbiol*, 1984, 48:491-496.
- [11] 毕洪凯, 黄媛, 武波. 高效苯胺降解细菌 GX7 的筛选鉴定与特性研究[J]. *广西大学学报:自然科学版*, 2003, 28(4):309-313. (收稿日期 2006-10-28 编辑:傅伟群)