

UV/TiO₂降解亚甲基蓝染料废水的动力学特性及影响因素

张 钦^{1,2} 程晓迪¹ 徐观军¹ 肖华斌¹ 姜冠杰¹ 冯雄汉^{3*}

(1. 江西农业大学 国土资源与环境学院, 江西 南昌 330045; 2. 江西农业大学 江西省鄱阳湖流域农业生态工程技术研究中心, 江西 南昌 330045; 3. 华中农业大学 资源与环境学院, 湖北 武汉 430070)

摘要: 以 300 W 汞灯为光源, Degussa P25 型标准 TiO₂ 为催化剂, 研究 UV/TiO₂ 下亚甲基蓝 (MB) 的光催化降解动力学特性以及几个因素对降解率的影响。通过动力学分析, 结合离子色谱和紫外可见分光光度计数据, 探讨 MB 的降解机理。结果表明: 在实验条件下, MB 光催化降解迅速, 光照 40 min, MB 的降解率为 89.47% 左右, 并且符合一级动力学反应, 可用 Langmuir-Hinshelwood (L-H) 方程来定量描述, 依据该方程拟合得到 MB 降解反应动力学常数和吸附常数分别为 16.051 mg/(L·min) 和 0.011 L/mg。MB 初始质量浓度升高, 降解率逐渐减小。当 MB 质量浓度为 200 mg/L 时, 随 TiO₂ 用量的增加, MB 降解率先逐渐增加后又降低, TiO₂ 的最佳投入量为 4.3 g/L。加入 H₂O₂ 与 TiO₂ 产生协同作用, 明显促进 MB 的降解, 但当 H₂O₂ 的含量超过 1.2%, 降解率降低。pH 在 4.0~10.0, MB 降解率较高, pH < 4.0 或 pH > 10.0 时, MB 降解率均降低。添加少量苯酚时, 与 MB 光化学反应形成竞争, MB 的降解率急剧下降; 增加苯酚用量时, 降解率又逐渐升高, 这可能是苯酚的光敏化作用引起的。UV/TiO₂ 下, MB 降解由吸附和光分解前后两个过程组成, 降解程度随光照时间增加而逐步加深, 先经过电离和脱甲基, 生成 Cl⁻、NH₄⁺ 等初级降解产物, 然后噻嗪环开环降解, 快速生成 NO₂⁻、SO₃²⁻ 及苯同系物等中间产物, 接着苯同系物经开环生成多共轭体系的链烃化合物, 直至这些中间产物完全矿化, 生成 NO₃⁻、SO₄²⁻、CO₂ 和 H₂O。

关键词: 亚甲基蓝; 光催化; 降解; 二氧化钛; H₂O₂; 动力学

中图分类号: X703 文献标志码: A 文章编号: 1000-2286(2012)06-1273-08

Degradation of Methylene Blue by UV/TiO₂ : Kinetics and Influencing Factors

ZHANG Qin^{1,2}, CHENG Xiao-di¹, XU Guan-jun¹,
XIAO Hua-bin¹, JIANG Guan-jie¹, FENG Xiong-han^{3*}

(1. College of Land Resources and Environment, Jiangxi Agricultural University, Nanchang 330045, China; 2. Poyang Lake Basin Agricultural Ecological Engineering Technology Research Center; 3. College of Resources and Environment, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

Abstract: Methylene blue (MB) was photocatalytically degraded with UV/TiO₂ (Degussa P25) system by irradiation of high press mercury lamp (300 W). The kinetics and the influencing effects on degradation of MB were investigated. Combined with the data of kinetics, IC and Vis-UV Spectroscopy, the degradation mechanism was discussed. The results showed: MB was photochemically degraded rapidly under experimental

收稿日期: 2012-09-11 修回日期: 2012-10-18

基金项目: 国家自然科学基金项目(40971142)和江西省青年科学基金资助项目(20122BAB214007)

作者简介: 张钦(1981—)男, 讲师, 博士, 主要从事土壤矿物学、土壤环境化学研究, E-mail: zq@mail.jxau.edu.cn;

* 通讯作者: 冯雄汉, 教授, 博士, E-mail: fxh73@mail.hzau.edu.cn。

condition. The degradation ratio of MB was 89.47% when the reaction time was 40 minutes. The degradation was accordant to a first order kinetic reaction, which could be quantitatively described by Langmuir-Hinshelwood (L-H) equation. The rate constants and adsorption constants, calculated by L-H equation, were 16.051 mg/(L/min) and 0.011 L/mg, respectively. The degradation ratio of MB reduced when the concentration of MB increased. When the concentration of MB was 200 mg/L, the degradation ratio of MB increased firstly and then reduced with the increase of TiO₂ dose, and the optimum dose of TiO₂ was 4.3 g/L. With addition of H₂O₂, the MB degradation was obviously promoted. However, when the H₂O₂ content was higher than 1.2%, the degradation ratio was reduced subsequently. When pH was at 4.0–10.0, the higher MB degradation ratio was obtained. Otherwise when pH < 4.0 or pH > 10.0, the MB degradation ratio became lower. When a little of phenol was added, phenol competed with the photochemical reaction of MB, the MB degradation ratio thus dropped rapidly. With continual increase of phenol, the degradation ratio gradually elevated. Those may be arisen from photosensitization effect of phenol. In UV/TiO₂ system, MB degradation was composed of two steps: the adsorption on TiO₂ and degradation by UV. The degradation extent was gradually deepened with the reaction time: methyl in MB molecule was firstly removed during degradation, primary degradation product Cl⁻, NH⁴⁺ was concomitantly produced; then thiazine ring was split, NO₂⁻, SO₃²⁻ and the benzene derivatives were promptly released; subsequently benzene derivatives were degraded to chain hydrocarbon with multi-conjugated alkenes; finally intermediates were completely mineralized, and NO₃⁻, SO₄²⁻, CO₂ and H₂O were thus yielded.

Key words: methylene blue; photocatalytic; degradation; titanium dioxide; H₂O₂; kinetics

环境污染正在成为一个直接威胁人类生存而亟待解决的全球性问题,水中的各种有机污染物不但对人体及环境有害,而且其中有些有机污染物在自然条件下以及用微生物学的方法都很难降解。利用光催化技术对有机污染物进行降解是解决问题的途径之一。由于半导体光催化材料具有光催化氧化还原特性,可将光能转化为化学能,所以将半导体材料用于催化光解和降解污染物是近年来环境保护技术中的一个研究热点。半导体光催化在水、空气和污水处理等领域有着众多的研究和应用报道^[1]。又因 TiO₂ 化学性质稳定,廉价易得,无毒且催化效率高而倍受青睐^[2]。TiO₂ 光催化技术是化学、物理、材料等学科交叉的产物,在常温下将有机污染物彻底降解,使其转化成无毒无害物质;与其他方法相比,该方法具有高效节能,无二次污染以及工艺简化等优点。自 TiO₂ 光催化氧化法用于处理水中有机污染物以来,越来越受到人们的重视,发展迅速,其发展前景非常广阔。到现在为止,人们已利用半导体光催化体系对各种不同的有机污染物,包括脂肪烃、芳香烃、染料、农药、有机含氮化合物及杂环化合物等进行了大量研究^[1-3],在反应机理和反应动力学方面都取得了很大进展,特别是反应动力学方面^[4]。但目前发展还不是很成熟,仍然需要更深入的研究。特别是在机理研究方面还需要进一步加深,研究复杂结构分子光催化降解机理的研究;对于影响 TiO₂ 光催化降解有机物的影响因素还不够系统;由于废水中常常含有多种有机物,而不仅只含有一种有机物,但对 TiO₂ 光催化降解水体中多种有机物的研究还很不够,需要做更多的研究,以便能更好的应用到实际有机废水处理中。

MB 是一种有机碱性染料,在印染废水中颇具代表性^[5],亚甲基是一个模式有机污染物,通过它可以揭示对其他污染物的降解特点和机理,国内外很多学者都利用它作为试验对象,因此 MB 是 TiO₂ 光催化降解的典型对象,常作为光催化降解中的模型反应物^[6]。根据有关研究发现,MB 的水溶液不加催化剂时,仅用紫外光照射基本不发生反应^[7];当 MB 质量浓度小于 10 mg/L 时,它在最大波长 664 nm 的吸光度与浓度呈线性关系^[8]。为此,本文以 MB 为模式有机污染物,研究了标准 Degussa p25 TiO₂ 对 MB 光催化降解动力学特性;考察了 pH、MB 质量浓度、TiO₂ 用量、H₂O₂ 及添加苯酚等因素的影响;通过光谱扫描和离子色谱分析,对 TiO₂ 光催化降解 MB 的机理进行了初步探讨。

1 材料与方法

1.1 材料

TiO₂ 光催化剂(P25 Degussa);亚甲基蓝、过氧化氢(体积分数为 30%)、Na₂CO₃、NaCl、NaNO₃、NaNO₂、

Na₂SO₄、Na₂SO₃·7H₂O₂ 均为分析纯,以上试剂均为国药集团化学试剂有限公司生产。

1.2 仪器

多功能光化学反应仪(南京斯东科 SGY-4110 型)、空气泵、紫外可见分光光度计(Hitachi U-2900)、离子色谱分析仪(Dionex ICS-1000)、pH 计(Mettler FE20)、微孔滤膜(0.45 μm)、电子天平(Sartorius BAS223S-CW)。

1.3 降解实验

将 MB 配置成 1.0 g/L 的母液,然后用母液稀释成所需质量浓度加入到已加入石英试管中,放置于旋转反应仪中,300 W 汞灯,通入空气进行光化学反应,定时取下反应样。反应样用 0.45 μm 微孔滤膜过滤并稀释,采用紫外-可见分光光度计在 664 nm 处测定其吸光度,根据吸光度算出 MB 的质量浓度;取反应样采用光谱扫描仪测定其紫外可见光的吸收峰;用 Na₂CO₃ 配置成 9 mmol/L 的缓冲液,并用其作为液相将 NaCl、NaNO₃、NaNO₂、Na₂SO₄、Na₂SO₃·7H₂O₂ 配置成 50、25、5 μg/mL 的标准溶液,用 Na₂CO₃ 溶液作为流动相取反应样采用离子色谱分析仪分析其内含有离子(Cl⁻、NO₂⁻、NO₃⁻、SO₃²⁻、SO₄²⁻)的含量和其变化。

2 实验

2.1 TiO₂ 光催化降解亚甲基蓝染料的动力学

图 1a 为亚甲基蓝浓度随光照时间的变化曲线(催化剂用量为 4.0 g/L,MB 初始质量浓度为 200 mg/L)随着光照时间的增加,MB 被 TiO₂ 光催化降解,其浓度逐渐减小;光照 40 min 时,亚甲基蓝的降解量达 89.47%。

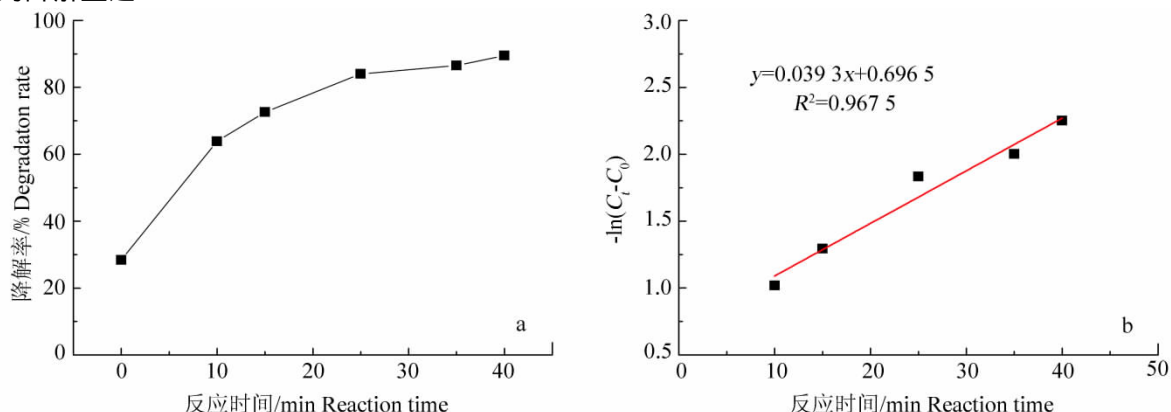


图 1 随反应时间 MB 质量浓度的变化曲线(a)及 $-\ln(C_t/C_0)$ 随光照时间的变化曲线(b)

Fig. 1 Relationship between time of reaction and concentration of MB (a) and Relationship between time of reaction and $-\ln(C_t/C_0)$ (b)

根据一级反应的动力学方程 $-\ln(C_t/C_0) = Kt$,根据试验所得数据,以 $-\ln(C_t/C_0)$ 对光照时间 t 作图得一趋势线,如图 1b 所示(其中 C_0 为亚甲基蓝溶液的初始质量浓度, C_t 为时刻 t 时对应的亚甲基蓝溶液的质量浓度),从图 1b 中的良好线形关系,可以说明在该实验条件下,亚甲基蓝的光催化降解过程是符合一级动力学反应。

2.2 MB 初始质量浓度对光催化降解的影响

由于 TiO₂ 样品的表面积及其降解能力有限,所以必须选择适当的降解量。同时,由于降解反应速率一般与溶液的质量浓度呈指数关系,所以在一定的降解量下,必须选择合适的溶液质量浓度和溶液体积,以便提高光降解效率。MB 初始质量浓度是影响 TiO₂ 光催化降解效率的重要因素,浓度过高影响降解效率,过低则又不经济,所以选择合适的浓度非常重要。图 2 为不同 MB 初始质量浓度对光催化降解的影响。由图 2 可知,随着 MB 初始质量浓度由 100 mg/L 逐渐增加至 1 000 mg/L 时,其相应的降解率由 99.45% 逐渐减小至 50.79%。这是由于当初始质量浓度减小时,每个亚甲基蓝分子所能捕获的光子和羟基自由基增多了,从而会提高其反应速率^[9]。

2.3 TiO₂ 不同投加量对光催化降解的影响

为了考察 TiO₂ 用量对光降解率的影响,在其它条件相同的下改变 TiO₂ 的用量,加入 MB 200 mg/L

10 mL ,然后测定在不同 TiO₂ 用量下 , MB 的降解率随 TiO₂ 的投加量的变化。如图 3 所示 ,随催化剂用量的增加 ,MB 的降解率先逐渐增加;当催化剂投加量增加至 4.3 g/L 时 ,亚甲基蓝降解率达到最大值 ,说明此时 MB 的降解量最大;继续增大催化剂用量 ,MB 的降解率反而减少。这是由于适当增加 TiO₂ 的用量能产生更多的活性物质且加快反应速度 ,但 TiO₂ 的浓度过高时 ,造成光散射加剧 ,对光的吸收效率减小 ,总的量子产率降低 ,因而 MB 的降解率下降 ,降低了光催化的反应速率^[10]。因此 ,本实验条件下即 MB 200 mg/L 催化剂用量的最佳值为 4.3 g/L。

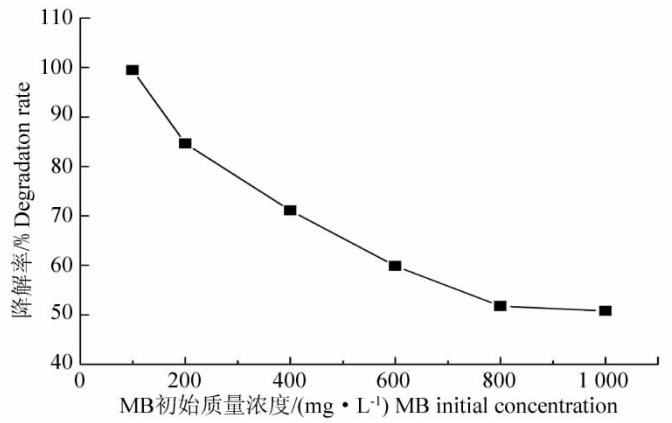


图 2 不同 MB 初始质量浓度对光催化降解的影响

Fig. 2 Effect of Loading of MB on degradation of MB

2.4 H₂O₂ 对光催化降解反应的影响

H₂O₂ 和 TiO₂ 对 MB 的光催化降解反应都是一级反应 ,H₂O₂ 的光催化反应不存在诱导期 ,反应速度较快;而 TiO₂ 的光催化是多相催化 ,存在反应诱导期 ,反应刚开始时速度较慢。H₂O₂ 的均相催化有利于催化剂与反应物的充分接触以及 ·OH 在水中的传递 ,有利于降解速度的提高。因此 ,研究多种不同催化剂的组合 ,可以利用不同催化剂的光量子效用 ,发挥它们的协同效应。为了探讨和验证 H₂O₂ 的投入以及其投入量对光降解率的影响 ,在其它条件相同的条件下加入不同量的 H₂O₂ 来考察 H₂O₂ 对 TiO₂ 光催化降解 MB 反应的影响 ,所得结果如图 4 所示。

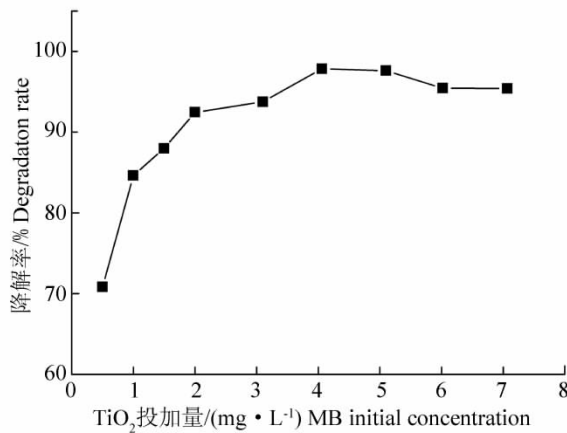


图 3 TiO₂ 不同投加量对光催化降解率的影响

Fig. 3 Effect of Loading of TiO₂ on degradation rate of MB

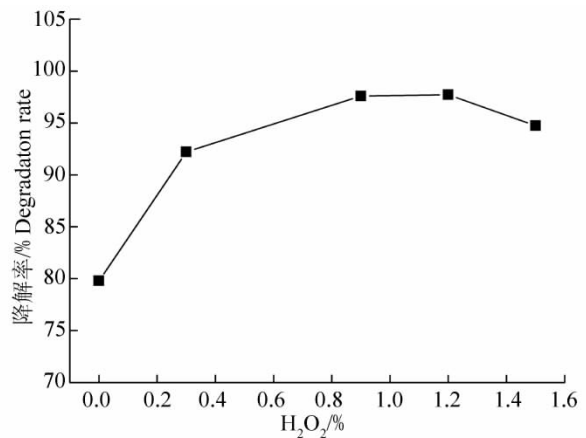


图 4 H₂O₂ 的加入及其量的变化对光催化降解反应的影响

Fig. 4 Effect of Loading of H₂O₂ on degradation of MB

从图 4 可以看出 ,同时使用 TiO₂ 和 H₂O₂ 催化时 ,比不加入 H₂O₂ 而只加入 TiO₂ 的降解率都有较大的提高 ,说明它们具有协同作用 ,有的文献也报道了类似的结果^[11]。当 H₂O₂ 的含量小于 1.2% 时 ,MB 的降解率迅速提高 ,其原因有两个方面 ,一是 TiO₂ 和 H₂O₂ 两种催化剂可以同时接受不同光量子的作用 ,产生更多的 ·OH; 因为 TiO₂ 晶体的能级差为 308.8 kJ/mol (3.0 eV) ,可以接受小于 410 nm 光 ,而 H₂O₂ 的 O - O 键键能为 142 kJ/mol ,可以接受波长小于 800 nm 的光 ,使键断裂 ,同时还产生两个 ·OH; 二是由于 H₂O₂ 的均相分布以及分解产生的 ·OH 的可传递性 ,有利于反应速度的提高。因此 H₂O₂ 在光催化机理中所起作用可能是一方面增加了 ·OH 的浓度 ,另一方面作为电子的消除剂可有效地抑制了 TiO₂ 表面产生的电子空穴对的复合^[12]。光催化反应要有效的进行 ,需要减少光生电子与空穴的直接复合 ,由于氧化剂是有效的导带电子捕获剂 ,可以有效捕获光生电子而使电子与空穴分离 ,以达到提高光量子产率的目的。H₂O₂ 是氧化剂 ,能有效降低 TiO₂ 表面电子空穴对的重新复合 ,产生强氧化能力的 ·OH 和 O₂⁻ (可表示为: H₂O₂ + 2e⁻ → OH ,O₂ + e⁻ → O₂⁻ ,H₂O₂ + O₂⁻ → 2 ·OH) ;当 H₂O₂ 的含量大

于1.2%时,MB的降解率迅速降低,可能原因是随着H₂O₂浓度增加其自身的分解加剧,产生了能够吸收光子的中间产物,而限制了MB降解率的进一步增加。

2.5 pH值对光催化降解反应的影响

为了探讨光催化体系中不同pH值对降解率的影响,其它条件相同调节体系中的pH值来考察体系中不同pH值对降解率的影响。所得结果如图5所示。从图5可以看出,碱性环境下较酸性环境下有利于光催化反应的进行,这与李芳柏等^[13]研究认为碱性条件下明显有利于亚甲基蓝的降解的结果有一定的一致性;从图5还可以看出pH值在4~10,降解率变化明显,这说明光催化体系中pH值对降解率的影响有一个最佳pH值或pH值段,很明显在本实验中最佳pH为4~10,这与文献[9]的研究认为最佳pH为5.5和王琪全等^[14]研究认为最佳pH为5.8有一定的相似。詹豪强等^[15]认为pH值的影响主要与TiO₂的“零电荷”点有关,pH>3.5有利于·OH和O₂⁻从负电荷的表面扩散进入溶液,有效地分离电荷;Hoffmann等^[16]也认为OH⁻可以充当价带空穴h-pv(h-pv+OH⁻→·OH),还可以避免4·OH→2H₂O+O₂反应的发生。李芳柏等^[13]研究也认为亚甲基蓝分子结构中S带正电荷,在酸性溶液中显然不利于TiO₂表面吸附亚甲基蓝分子。

2.6 加入不同量苯酚对MB光催化反应的影响

由于实际生活的有机废水中常常含有多中有机物,不仅只有一种物质。而且目前在光催化机理方面的研究仅限于结构较为简单的脂肪烃及某些特定的芳烃如苯酚、氯苯酚等,对于结构复杂的有机物如杂环化合物、多环芳烃等的研究还很不充分^[17]。为了探讨TiO₂光催化降解水体中多种有机物的降解,本文特别设计可这个实验,加入不同量的苯酚对TiO₂光催化降解MB降解率的影响。其他条件不变,加入200 mg/L MB 20 mL TiO₂ 0.040 g于石英试管中,加入1 g/L的苯酚量分别为0 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0 mL,反应0.5 h,取样、过滤、取清液并稀释用紫外-可见分光光度计测定其吸光度,根据工作曲线计算其浓度和降解率并做图,如图6所示。

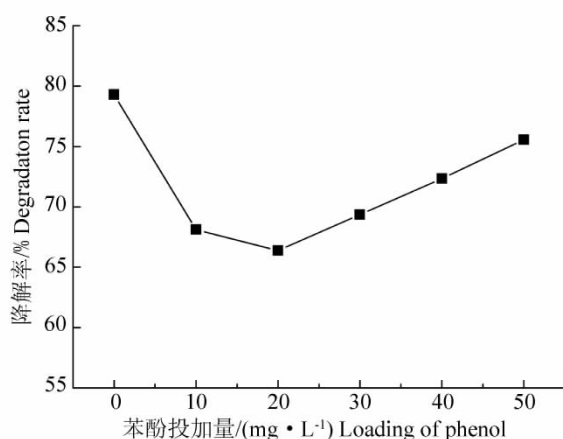


图6 不同量苯酚对亚甲基蓝光催化反应的影响

Fig. 6 Effect of loading of phenol on degradation of MB

从图6可以看出,当加入少量苯酚时,MB的降解率急剧下降,这可能原因是苯酚和MB竞争溶液中的O²⁻、·OH等活性基团,使得光催化MB的反应速率急剧下降。随着苯酚量的增加,MB的降解率逐渐提高,这可能是由于苯酚的光敏化作用引起的。一方面随着苯酚量的增加,苯酚的光敏化作用增强,

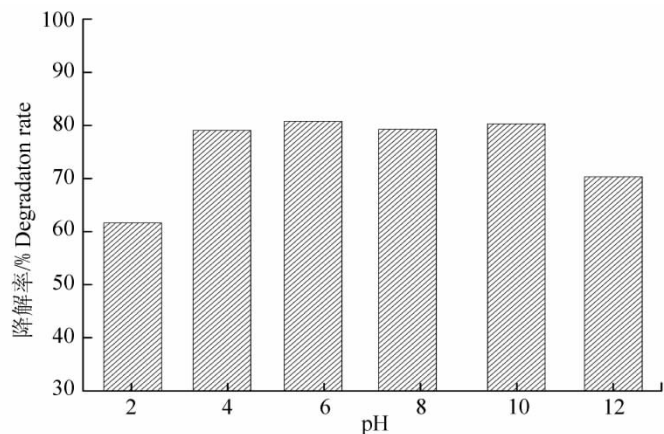


图5 光催化体系中不同pH值对降解率的影响

Fig. 5 Effect of pH on degradation rate of MB

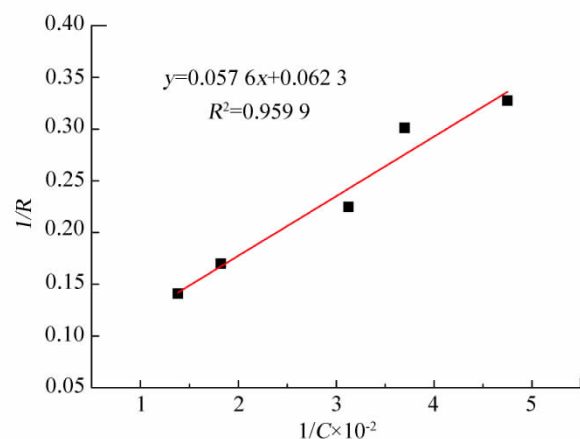


图7 动力学反应中1/R随1/C×10⁻²的变化曲线

Fig. 7 Relationship between 1/R and 1/C × 10⁻² for MB Kinetic reaction

从而使得 MB 获得的 O_2^- 、 $\cdot OH$ 等活性基团增多,至使 MB 的光催化反应速率逐渐提高。另一方面苯酚接受光子被激发,可将吸收的能量传递给 MB 分子,可将 MB 分子降解。两个方面的原因可能同时存在,其机制还需要进一步探讨。

Hiscao 与 Zhao^[18]在对可见光下 TiO_2 光催化剂降解染料污染物的研究中发现,这些含氧活性物质进攻染料自由基后,经过复杂的反应生成一系列中间化合物,最后生成 CO_2 和 H_2O 。因此,通过对 TiO_2 的表面光敏化可能使其光响应范围扩大到可见光区域,从而提高其光催化降解效率。王华研究也认为当 TiO_2 表面吸附了光敏化剂后,虽然可见光不能直接激发 TiO_2 ,但能激发对可见光吸收的光敏化剂分子,被激发的光敏化剂分子可以向 TiO_2 表面注入一个电子,生成自由基,导带中的电子可以和溶解在水中的氧分子反应,生成 O_2^- ,它可以进一步转化为反应活性很高的 $\cdot OH$ 氢氧自由基^[19]。

3 TiO_2 光催化降解机理的初探

3.1 TiO_2 光催化反应的基本原理

TiO_2 是一种 n 型半导体材料,常温下锐钦矿型 TiO_2 的带隙宽度约为 3.2 eV。当波长小于 387 nm 的光于照射 TiO_2 颗粒或薄膜表面后,价带上的电子被激发,越过禁带进入导带,从而分别在价带和导带上产生高活性的带正电的光生空穴($h-pv$)及带负电的光生电子(e^-)。与金属不同,半导体粒子的能带间缺少连续区域,受光激发产生的导带电子和价带空穴在复合之前有足够的寿命(皮秒级)。光生空穴有很强的得电子能力,具有强氧化性,可将吸附在 TiO_2 表面的 OH^- 和 H_2O 氧化生成 $\cdot OH$ 。而在 TiO_2 表面被吸附物质或溶剂中的氧俘获电子形成 O_2^- ,生成的原子氧和 $\cdot OH$ 有很强的化学活性,能与各种无机、有机污染物反应,生成无毒、无害的 CO_2 、 H_2O 和无机物等,从而起到清除污染物的作用。

3.2 TiO_2 光催化降解亚甲基蓝染料的机理

MB 的光催化降解的反应速率属于动力学范畴,大量文献表明:光催化降解有机物的动力学表达式符合 Langmuir-Hinshelwood 吸附方程式^[20],但是对吸附的影响尚缺乏系统而深入的研究。为了考察吸附对光催化动力学的影响和关联反应速率数据,本文采用 L-H 双分子层等温吸附方程。假设只考虑亚甲基蓝浓度的变化而忽略其中间产物的影响,L-H 机理方程可表达为如下形式:

$$R = -dC/dt = K_1 \times K_2 \times C / (1 + K_2 \times C) \quad (1)$$

其中 K_1 表示与反应速率有关的常数, K_2 表示与吸附性能有关的常数, C 表示被降解有机物 t 时刻的浓度, R 表示一段时间内的平均反应速度^[9]。

$$\text{将 L-H 机理方程表达式: } R = -dC/dt = K_1 \times K_2 \times C / (1 + K_2 \times C) \quad (2)$$

变形为:

$$1/R = 1/(K_1 \times K_2) \times 1/C + 1/K_1 \quad (3)$$

该变形方程可以认为 $1/R$ 对 $1/C$ 的线性方程。根据图 2 和图 3 的数据,做 $1/R$ 随 $1/C \times 10^{-2}$ 的变化曲线图如图 7 所示,从图 7 可以看出, $1/R$ 随 $1/C \times 10^{-2}$ 的变化也是一级线性的。也可以得到 $1/(K_1 \times K_2) \times 10^{-2} = 0.0576$, $1/K_1 = 0.0623$,于是可得 $K_1 = 1/0.0623 = 16.051$, $K_2 = 0.0623/(0.0576 \times 100) = 0.011$ 。所以该条件下一级反应速率常数为 16.051 $mg/(L \cdot min)$,吸附常数为 0.011 L/mg 。

通常认为,染料光催化降解途径是通过这个机理发生的^[16]。即某些高敏化的化合物首先吸附在 TiO_2 的表面,当受光照射后该化合物被激活,处于激发态的化合物可给出一电子到 TiO_2 的导带上形成电子(e^-),自身通过一系列光解反应而降解。为了更好的探讨和说明 TiO_2 光催化降解亚甲基蓝染料的机理以及亚甲基蓝在反应过程中变化,特别做了光谱扫描、阴离子色谱分析。

从 MB 光催化降解过程的光谱图(图 8)可知,随着光化学反应时间的增加,最大吸收峰的强度逐渐降低,最大吸收峰波长发生蓝移,表明是脱甲基作用,MB 随着光催化降解反应的进行而逐渐被降解,但降解过程的脱甲基作用会产生为仍有一定吸收作用的中间产物。中间产物的混合物的吸收峰在 193 nm 处,尤其在反应时间 70 min 时表现明显,说明在反应过程经历了噻嗪环开环降解生成了苯的同系物,在反应至 120 min 时,193 nm 处吸收峰降低,说明苯同系物进一步降解经过开环生成多共轭体系的链烃化合物,再完全矿化生成了 CO_2 和 H_2O 等无机物。特别从图 8 还可以看到,到 70 min 时 664 nm

处的吸收峰很平,到 120 min 时,664 nm 处的吸收峰基本没有了,可以认为 MB 以基本被完全降解。

在离子色谱分析中,离子的吸收峰与其浓度成正比关系,因此各阴离子在离子色谱分析图所出现的峰值(μS)可以代表各离子在溶液中的浓度。离子色谱分析所得数据如表 1。

从表 1 可以看出,在反应未加入 TiO₂ 时,溶液中含有 Cl⁻ 和微量 SO₄²⁻;加入 TiO₂ 后,溶液中含有 Cl⁻、NO₂⁻、NO₃⁻、SO₃²⁻、SO₄²⁻;进行光化学反应后,Cl⁻ 先降低后升高,

NO₃⁻ 消失,NO₃⁻ 先升高后降低再升高的趋势,SO₃²⁻ 先降低后升高,SO₄²⁻ 先升高后降低再升高再降低的趋势。从各阴离子在离子色谱分析图所出现的峰值(μS)的变化可以推论,在反应初期,各离子存在一个释放和被降解的平衡过程,当释放速率大于降解速率,离子峰值(μS)升高;当释放速率小于降解速率,离子峰值(μS)减小。在这整个光化学反应过程中,反应开始时有 NO₂⁻ 的生成,由于其价态处于中间状态,很容易被降解,因此在反应初期以后没有 NO₂⁻ 的生成;SO₃²⁻ 跟 NO₂⁻ 有相似的地方,很容易被降解。NO₃⁻ 比 NO₂⁻、SO₃²⁻ 要稳定,在反应初期,降解速率大于释放速率,峰值减小,反应到一段时间,释放速率大于降解速率,峰值增加。SO₄²⁻ 是最稳定的,整个反应过程中呈增加趋势。

表 1 各阴离子在离子色谱图中所出现的峰值

Tab.1 Values (μS) of peaks for different anions in the determined IC spectra

样品 Sample	空白 Blank	吸附空白 Blank after adsorption	5 min	15 min	30 min	40 min
Cl ⁻	1.811	4.962	1.954	1.719	2.411	2.016
NO ₂ ⁻	—	0.420	—	—	—	—
NO ₃ ⁻	—	0.419	0.045	0.144	0.075	0.214
SO ₃ ²⁻	—	0.086	—	0.057	0.116	0.133
SO ₄ ²⁻	0.089	1.046	1.682	1.071	3.663	1.480

亚甲基蓝的分子式为 C₁₄H₁₈N₃SCl · 3H₂O,分子量为 373.90。反应过程中与空气中的氧气反应,最终产物为 CO₂、HNO₃、H₂SO₄ 和 H₂O。从表 1 数据可以看出,加入 TiO₂ 而不进行光照,会生成各离子,说明亚甲基蓝溶液中加入 TiO₂ 在自然光下可能有一定的降解;同时也说明 TiO₂ 的吸附过程可能有一定的化学吸附作用,对亚甲基蓝的降解起着一定的作用,从而进一步说明 TiO₂ 光催化降解亚甲基蓝的动力学中有吸附作用的影响。

综合以上分析,在 UV/TiO₂ 系统中,MB 降解由吸附和光分解前后两个过程组成,降解程度随光照时间增加而逐步加深。具体光分解过程是先 MB 经过脱甲基,生成 Cl⁻、NH₄⁺ 等初级降解产物,随着光照时间的增加噻嗪环开环降解,很快出现 NO₂⁻、SO₃²⁻ 及苯同系物等中间产物,然后苯同系物经开环生成多共轭体系的链烃化合物,最后这些中间产物完全矿化,生成 NO₃⁻、SO₄²⁻、CO₂ 和 H₂O。这与 Rusheng 等^[21]通过测定亚甲基蓝溶液降解过程中化学需氧量以及产生的铵离子浓度的变化所证实的结果:MB 分子的降解是被矿化分解了而不是被活性碳纤维吸附相符。

4 结 论

通过对 TiO₂ 光催化降解亚甲基蓝的动力学的研究,探讨了 MB 的质量浓度、TiO₂ 的投加量、加入

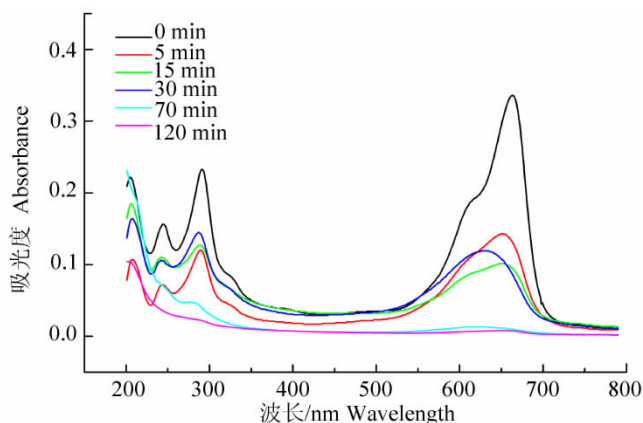


图 8 MB 不同时间降解产物的 Vis-UV 吸收光谱扫描图

Fig.8 Vis-UV adsorption spectra of intermediates of MB degradation at different reaction time

H₂O₂ 以及不同量 H₂O₂、反应液中 pH 值和加入苯酚以及不同量苯酚对 TiO₂ 光催化降解亚甲基蓝降解率的影响规律及某些降解机理。MB 光催化反应动力学常数为 16.051 mg/(L·min) 吸附常数为 0.011 L/mg。在 MB 初始质量浓度为 200 mg/L 时, TiO₂ 的最佳投入量为 4.3 g/L。H₂O₂ 与 TiO₂ 有协同作用, 明显加快了亚甲基蓝为光催化降解反应。MB 光催化反应的最佳 pH 值段为 pH 4~10。加入苯酚会构成有机物间的·OH 和 O₂⁻ 竞争作用, 使得亚甲基蓝为光催化反应速率和降解率有所下降。通过阴离子色谱分析和光谱扫描分析, UV/TiO₂ 下, MB 降解由吸附和光分解前后两个过程组成, 降解程度随光照时间增加而逐步加深, 先经过脱甲基, 生成 Cl⁻、NH₄⁺ 等初级降解产物, 随着光照时间的增加, 噻嗪环开环降解, 很快出现 NO₂⁻、SO₃²⁻ 及苯同系物等中间产物, 然后苯同系物经开环生成多共轭体系的链烃化合物, 最后这些中间产物完全矿化, 生成 NO₃⁻、SO₄²⁻、CO₂ 和 H₂O。

参考文献:

- [1]潘力军, 金银龙. 二氧化钛光催化降解饮用水有机污染物的研究进展[J]. 环境与健康杂志, 2012, 29(3): 284-287.
- [2]储金宇, 万翔, 李宁, 等. 复合型 CoO/TiO₂ 光催化剂降解亚甲基蓝动力学研究[J]. 环境工程学报, 2011, 5(12): 2773-2777.
- [3]Sylwia M ozia, Masahiro Toyoda, Mieho Inagaki, et al. Application of carbon-coated TiO₂ for decomposition of methylene blue in a photocatalytic membrane reactor[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 140(1/2): 369-3751.
- [4]徐小勇, 施卫国, 胡学兵, 等. 氮掺杂二氧化钛光催化降解亚甲基蓝的动力学研究[J]. 硅酸盐通报, 2009, 28(2): 332-335.
- [5]聂龙辉, 黄征青, 徐洪涛, 等. Ag-AgBr 光催化剂的制备及其可见光催化降解亚甲基蓝反应性能[J]. 催化学报, 2012, 33(7): 1209-1216.
- [6]李芳柏, 古国榜, 李新军, 等. 纳米复合 Sb₂O₃/TiO₂ 的光催化性能研究[J]. 无机化学学报, 2001, 17(1): 37-42.
- [7]何超, 于云, 周彩华, 等. Ag/TiO₂ 薄膜结构和光催化性能研究[J]. 无机材料学报, 2002, 17(5): 1025-1033.
- [8]王振领, 李敏, 常加忠. 光催化降解溶液中亚甲基蓝的动力学研究[J]. 周口师范学院学报, 2004, 21(2): 55-57.
- [9]史载锋, 范益群, 徐南平. TiO₂ 光催化降解亚甲基蓝影响因素的考察[J]. 海南师范学院学报, 2000, 6(1): 62-69.
- [10]施利毅, 李春忠, 房鼎业, 等. 气相合成二氧化钛超细粒子光催化活性艳红 X-3B 脱色的研究[J]. 太阳能学报, 2000, 21(1): 101-105.
- [11]丁敦煌, 关鲁雄, 杨松青, 等. TiO₂/H₂O₂ 光催化体系降解亚甲基蓝的动力学研究[J]. 中南工业大学学报: 自然科学版, 2003, 34(5): 513-515.
- [12]王怡中, 符雁, 汤鸿霄. 二氧化钛悬浆体系太阳光催化降解甲基橙研究[J]. 环境科学学报, 1999, 19(1): 63-67.
- [13]李芳柏, 古国榜. 亚甲基蓝溶液的光催化脱色及降解[J]. 环境污染与防治, 1999(21): 1-4.
- [14]王琪全, 蒋伟川. 二氧化钛光催化降解次甲基蓝的研究[J]. 环境科学与技术, 1994, 6(3): 1-4.
- [15]詹豪强, 田禾. 苯酚偶氮染料光化学氧化及其降解机理研究进展[J]. 染料工业, 1997, 34(2): 7-12.
- [16]Hoffmann M R, Martin S T, Choi W, et al. Environmental application of semiconductor photocatalysis[J]. Chemical Reviews, 1995, 95(1): 69-96.
- [17]汪军, 王毓芳, 徐伯兴. 光催化降解有机污染物的进展[J]. 污染防治技术, 1998, 11(3): 157-160.
- [18]Hiscao H, Zhao J. Photodegradation of surfactants 8 Comparison of photocatalytic processes between anionic DBS and cationic BDDAC on the titania surface[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1992, 96(5): 2226-2228.
- [19]王华. TiO₂ 的光催化活性及应用[J]. 桂林电子工业学院学报, 2003, 23(3): 21-25.
- [20]Robert D, Parra S, Weber J V, et al. Chemisorption of phenols and acids on TiO₂ surface[J]. Applied Surface Science, 2000, 167(1/2): 51-58.
- [21]Yuan R, Guan R, Shen W, et al. Photocatalytic degradation of methylene blue by a combination of TiO₂ and activated carbon fibers[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, 282(1): 87-91.