

# 纳米二氧化钛光催化降解亮蓝染料的研究

付纪文<sup>1</sup> 周 月<sup>1</sup> 陈建峰<sup>1,2</sup> 邵 磊<sup>2\*</sup>

(北京化工大学 1. 教育部超重力工程研究中心; 2. 纳米材料先进制备技术与应用科学教育部重点实验室, 北京 100029)

**摘 要:** 以纳米  $\text{TiO}_2$  为光催化剂, 高压汞灯为紫外光源, 研究了水溶液中亮蓝染料的半导体光催化降解及其影响因素。研究结果表明,  $\text{TiO}_2$  在 500 °C 煅烧后所形成的锐钛型产物具有较好的光催化效果。纳米  $\text{TiO}_2$  的用量是影响亮蓝降解反应速率的重要因素, 其最适宜的用量为  $1.0 \text{ kg/m}^3$ 。亮蓝的初始浓度越高, 降解率越低。在亮蓝初始浓度为  $12.62 \text{ mmol/m}^3$ , 纳米  $\text{TiO}_2$  的用量为  $1.0 \text{ kg/m}^3$  时, 经光照 40 min 后亮蓝的降解率可达 99 % 以上, 并通过回归分析得出了亮蓝降解的动力学方程。

**关键词:** 纳米二氧化钛; 亮蓝染料; 光催化; 降解

**中图分类号:** TQ134.11

## 引言

水中难降解有机物的治理已成为一个重要的环境问题。在对含染料等有机废水处理过程中发现, 传统的活性污泥法、生物膜法、化学絮凝等方法不适用于处理染料废水, 尤其是难以生物降解、生物毒性大的染料废水, 而光催化法在处理这类废水方面表现出了独到之处<sup>[1-2]</sup>。纳米  $\text{TiO}_2$  光催化水处理方法的适用范围广, 作用彻底, 从而解决了一般处理工艺难以解决的问题。通过光催化氧化作用, 废水中的有机污染物被分解为小分子物质, 并进而氧化成  $\text{CO}_2$  及  $\text{H}_2\text{O}$  等简单无机物, 避免了可能带来的二次污染, 在含有机物的工业废水处理方面具有良好的应用前景<sup>[3-4]</sup>。

RB 亮蓝 (remazol brilliant blue) 是一种重要的工业染料, 也经常用作许多染料合成的前体物质。由于 RB 亮蓝的多环结构具有一定的代表性, 再加上其性质相对稳定, 因此, 以 RB 亮蓝作为研究对象可以为处理与其结构类似的物质提供很好的依据。本文以自制的锐钛型纳米  $\text{TiO}_2$  半导体为催化剂, 对 RB 亮蓝染料的降解进行研究, 并探讨了各种因素的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 实验仪器及试剂

**主要实验仪器** 125 W 高压汞灯 (主波长 365 nm), 北京光电源研究所生产; 752 紫外光栅分光光度计, 上海第三分析仪器厂生产; UV-2501PC 分光光度计, 日本岛津公司生产。

**实验中所用主要试剂及规格** 亮蓝 (商品染料, 上海染料研究院); 纳米  $\text{TiO}_2$ , 本实验室采用超重力法自制<sup>[5]</sup>; 实验用水为去离子水, 其他为分析纯试剂。

### 1.2 实验方法

在反应器中加入一定量的纳米  $\text{TiO}_2$  粉末, 再加入已配好一定浓度的亮蓝染料溶液 700 mL, 经超声分散混合均匀后再将反应器置于电磁搅拌器上搅拌, 并开启高压汞灯进行光催化反应, 间隔一定时间取样, 经离心 (转速 8000 r/min, 时间 10 min) 后测定清液在最大吸收波长处的吸光度, 便可计算出不同反应条件下的染料降解率。实验装置如图 1 所示。

### 1.3 分析方法

反应中亮蓝溶液的吸光度采用分光光度计 UV-2501PC 测定。对样品在紫外和可见光区进行全程扫描, 确定在 630 nm 波长下测定样品的吸光度。由于在实验所选用的浓度范围内, 亮蓝溶液的吸光度与亮蓝的浓度成正比, 因此亮蓝的降解率可根据下式计算

$$D = (A_0 - A) / A_0 \times 100 \% \quad (1)$$

收稿日期: 2004-11-30

基金项目: 国家自然科学基金项目 (50272008); 中国石油化工股份有限公司科学技术研究开发项目 (X501019)

第一作者: 男, 1968 年生, 工程师

\*通讯联系人

E-mail: shaol@mail.buct.edu.cn

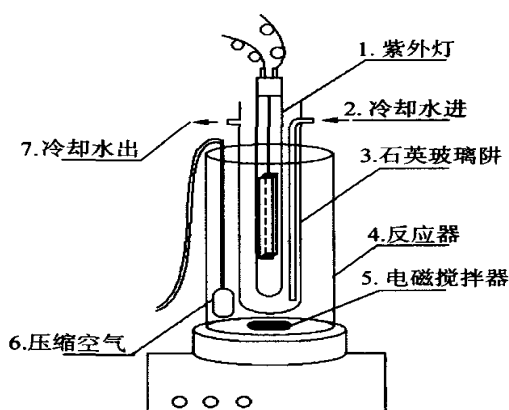


图1 光催化反应装置图

Fig. 1 Photocatalytic reaction apparatus

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 纳米 $\text{TiO}_2$ 和紫外光源对亮蓝光催化降解的影响

亮蓝降解率随光照时间的变化关系如图2所示。由图2可知,在没有光照只有纳米  $\text{TiO}_2$  的情况下,亮蓝没有发生降解;而是不加纳米  $\text{TiO}_2$  的条件下,即使用高压汞灯照射,亮蓝的降解效果并不显著;当纳米  $\text{TiO}_2$  粉末和高压汞灯同时存在时,亮蓝降解迅速,经40 min光照,溶液中亮蓝降解率达到99%以上。这一结果表明,纳米  $\text{TiO}_2$  和紫外光的协同作用是导致亮蓝降解的重要因素。

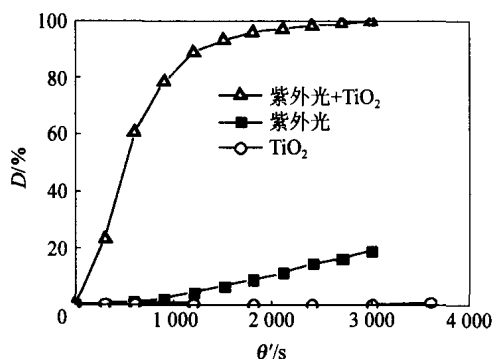


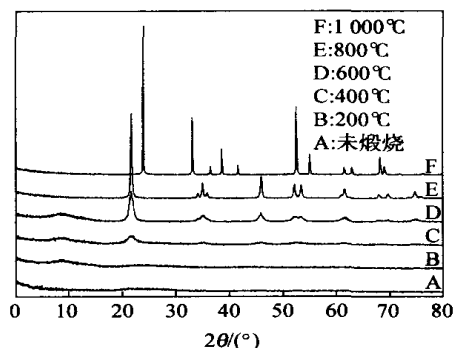
图2 不同的反应条件下亮蓝降解率与时间的关系

Fig. 2 Degradation percentage of RB vs time in different reaction conditions

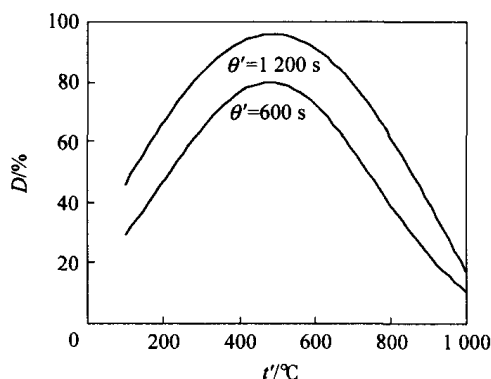
### 2.2 煅烧温度对纳米 $\text{TiO}_2$ 的结构及光催化活性的影响

图3为纳米  $\text{TiO}_2$  经不同温度煅烧后的XRD图谱。从图3中可以看出,纳米  $\text{TiO}_2$  随煅烧温度的升高其晶体结构发生明显变化,100~400 之间,  $\text{TiO}_2$  的结构逐渐从无定型向锐钛型转变,煅烧温度

高于800 时,锐钛型又开始向金红石型转变,当煅烧温度达到1000 时,  $\text{TiO}_2$  完全转变为金红石型。

图3  $\text{TiO}_2$  的XRD图谱Fig. 3 XRD patterns of  $\text{TiO}_2$ 

在纳米  $\text{TiO}_2$  表面上发生的光催化反应受材料表面性质的影响很大,主要由于纳米  $\text{TiO}_2$  颗粒的比表面积以及表面活性直接受处理温度影响。采用经不同温度煅烧所形成的纳米  $\text{TiO}_2$  作为光催化剂,考察了其亮蓝降解效果的影响。在光催化反应时间为10 min和20 min时,  $\text{TiO}_2$  的煅烧温度对亮蓝降解率的影响示于图4中。

图4  $\text{TiO}_2$  的煅烧温度对亮蓝降解率的影响Fig. 4 Influence of calcination temperature of  $\text{TiO}_2$  on degradation percentage of RB

从图4可以看出,当煅烧温度在100~1000 之间,  $\text{TiO}_2$  对亮蓝的降解率随着  $\text{TiO}_2$  煅烧温度升高呈现先上升后下降的趋势。当  $\text{TiO}_2$  煅烧温度为500 时亮蓝降解率最大。由  $\text{TiO}_2$  的XRD图谱可以看出,  $\text{TiO}_2$  在500 煅烧时形成的晶型为锐钛型。因此,锐钛型纳米  $\text{TiO}_2$  具有最高的光催化活性。这是由于锐钛型纳米  $\text{TiO}_2$  具有较多的表面活性质点以及较宽的有效吸收波长范围的缘故。

### 2.3 TiO<sub>2</sub> 用量对亮蓝降解的影响

一般认为,半导体受光激发后会产生电子和空穴。电子具有还原性,空穴具有氧化性,从而形成一个强的氧化还原体系,使物质发生氧化还原反应而降解。因此,亮蓝的降解和电子、空穴的浓度(也就是 TiO<sub>2</sub> 的用量)有关。在光催化反应时间为 10、20 和 30 min 时,亮蓝的降解率随 TiO<sub>2</sub> 用量的变化情况示于图 5 中。

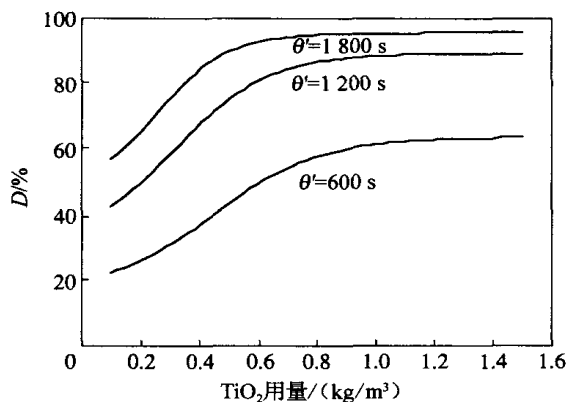


图 5 TiO<sub>2</sub> 用量对亮蓝降解率的影响

Fig. 5 Influence of TiO<sub>2</sub> doses on degradation percentage of RB

结果表明,随着 TiO<sub>2</sub> 用量的增加,亮蓝的降解率增大,但当 TiO<sub>2</sub> 用量增加至 1.0 kg/m<sup>3</sup> 以上时,亮蓝的降解率趋于稳定。这一结果表明,当纳米 TiO<sub>2</sub> 的用量达到 1.0 kg/m<sup>3</sup> 后,再继续增加其用量对于亮蓝的降解没有明显的促进作用,因此,从经济角度考虑,适宜的 TiO<sub>2</sub> 用量为 1.0 kg/m<sup>3</sup>。

### 2.4 亮蓝初始浓度对其降解率的影响

图 6 所示,在其它反应条件相同的情况下,配制

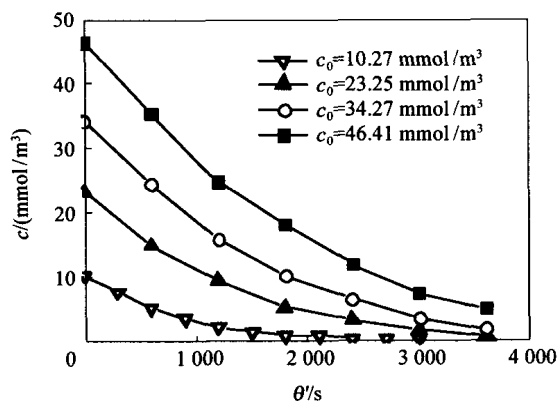


图 6 在亮蓝不同初始浓度条件下亮蓝浓度与时间的关系

Fig. 6 Concentration of RB vs time with different initial RB concentrations

浓度分别为 10.27、23.25、34.27 和 46.41 mmol/m<sup>3</sup> 的亮蓝溶液,考察亮蓝降解率与处理时间的关系。图 6 列出了纳米 TiO<sub>2</sub> 对不同初始浓度的亮蓝染料的降解情况。结果表明,亮蓝染料的初始浓度越高,在一定时间内其降解率越低。当亮蓝溶液的浓度为 10.27 mmol/m<sup>3</sup> 时,经光催化处理 40 min 后几乎完全降解;而当亮蓝溶液的浓度为 46.41 mmol/m<sup>3</sup> 时,经光催化处理 60 min 后其降解率仅为 89%。

### 2.5 亮蓝降解的动力学分析

对于 TiO<sub>2</sub> 降解亮蓝的反应,在 25 ℃ 时,其速率方程可写为

$$-dc/dt = kc^n \quad (2)$$

可得

$$k = \frac{1}{(n-1)} (\ln c_0 - \ln c) \quad (n=1) \quad (3)$$

$$k = \frac{1}{(1-n)} (c_0^{1-n} - c^{1-n}) \quad (n \neq 1) \quad (4)$$

利用图 6 的试验数据分析亮蓝降解的动力学过程。对不同初始浓度条件下,亮蓝浓度随时间的变化关系采用式(4)进行拟合分析,求得  $n = 0.64$  时,  $k$  值的标准偏差最小,得  $k = 1.94 \times 10^{-3}$ ,由此推出亮蓝降解的动力学方程经验式如下

$$r = 1.94 \times 10^{-3} \times c^{0.64} \quad (5)$$

由式(4)可得

$$c_0^{1-n} - c^{1-n} = 6.998 \times 10^{-4} \quad (6)$$

以  $c_0^{1-n} - c^{1-n}$  为纵坐标,  $c_0^{1-n}$  为横坐标作图,在亮蓝初始浓度分别为 10.27、23.25、34.27 和 46.41 mmol/m<sup>3</sup> 时,不同时间的试验值与利用式(6)得到的曲线均示于图 7 中。测得的不同时间时的亮蓝浓度与采用式(6)计算的理论值之间的相关系数为 0.9978。由此表明理论值与实测数据之间吻合较好,上述亮蓝降解的动力学方程能够很好地描述亮

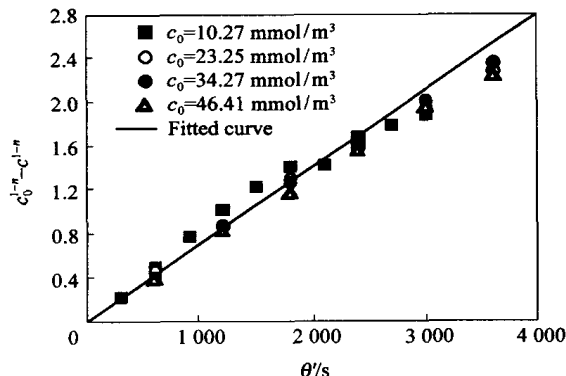


图 7 亮蓝降解的动力学方程归纳图

Fig. 7 Kinetics data of RB degradation

蓝的降解规律。

### 3 结 论

1) 水溶液中亮蓝染料在  $\text{TiO}_2$  半导体光催化条件下能迅速降解, 经 40 min 光照后, 其降解率可达 99 % 以上。

2) 纳米  $\text{TiO}_2$  的煅烧温度对亮蓝的降解效果影响很大, 当煅烧温度为 500 时, 所形成的产物为锐钛型纳米  $\text{TiO}_2$ , 其光催化活性最高, 对亮蓝的降解效果最好。

3)  $\text{TiO}_2$  的用量应大于  $1.0 \text{ kg/m}^3$ , 但继续增大  $\text{TiO}_2$  用量对亮蓝降解的影响不甚明显, 为节省催化剂用量, 确定适宜的  $\text{TiO}_2$  用量为  $1.0 \text{ kg/m}^3$ 。

4) 通过回归分析得出亮蓝在 25 时的光催化降解的动力学方程为  $r = 1.94 \times 10^{-3} \times c^{0.64}$ , 利用此方程可以很好地描述亮蓝的降解规律, 并可用于指导实际的工程生产过程。

### 符 号 说 明

$A_0$  ——亮蓝溶液的初始吸光度, %

$A$  ——光催化处理后的亮蓝溶液吸光度, %

$c_0$  ——亮蓝的初始浓度,  $\text{mmol/m}^3$

$c$  ——光催化处理后的亮蓝浓度,  $\text{mmol/m}^3$

$D_T$  —— $\text{TiO}_2$  用量,  $\text{kg/m}^3$

$D$  ——亮蓝的降解率, %

$k$  ——反应速率常数

$n$  ——反应级数

$r$  ——反应速率,  $\text{mmol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$

$t$  ——反应温度,

——反应时间, s

$t$  ——二氧化钛煅烧温度,

### 参 考 文 献

- [1] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode [J]. Nature, 1972, 238(5358): 37 - 38
- [2] 周学双. 染料工业三废的特点及其对策[J]. 化工环保, 1990, 10(3): 130
- [3] 刘正宝, 姚清照. 光催化氧化技术及其发展[J]. 工业水处理, 1997, 17(6): 7 - 9
- [4] 张音波, 余煜棉, 刘千钧. 多相光催化降解染料废水的研究进展[J]. 工业水处理, 2001, 21(12): 1 - 4
- [5] 张春光, 邵磊, 沈志刚, 等. 中和水解法制备纳米  $\text{TiO}_2$  的研究[J]. 化工进展, 2003, 22(1): 53 - 55

## Photocatalytic degradation of remazol brilliant blue dye by nanosized titania

FU Ji-wen<sup>1</sup> ZHOU Yue<sup>1</sup> CHEN Jian-feng<sup>1, 2</sup> SHAO Lei<sup>2</sup>

(1. Research Center of the Ministry of Education for High Gravity Engineering and Technology;

2. Key Lab for Nanomaterials, Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** The photocatalytic degradation of remazol brilliant blue (RB) dye in an aqueous solution was investigated by employing nanosized  $\text{TiO}_2$  as the photocatalyst and a high pressure mercury lamp as the ultraviolet light source. The experimental results indicated that the anatase  $\text{TiO}_2$  formed via calcinating at 500 had a better photocatalysis effect. The prominent factor affecting the RB degradation reaction rate was nanosized  $\text{TiO}_2$  doses, and the optimum dose of nanosized  $\text{TiO}_2$  was  $1.0 \text{ kg/m}^3$ . The degradation percentage of RB decreased with an increase in the initial concentration of RB. The degradation percentage of RB could exceed 99 % under the reaction conditions of the initial RB concentration of  $12.62 \text{ mmol/m}^3$ , nanosized  $\text{TiO}_2$  dose of  $1.0 \text{ kg/m}^3$  and the irradiation time of 40 min. The kinetics equation of the photocatalytic degradation reaction of RB was also deduced by the regression analyses.

**Key words:** nanosized titania; remazol brilliant blue dye; photocatalysis; degradation

(责任编辑 云志学)