

# UV/TiO<sub>2</sub>体系中 SF Blue 染料溶液的降解动力学研究 Degradation Kinetics of Dye SF Blue in UV/TiO<sub>2</sub> Suspension System

蔡邦宏, 曾志颖, 吴泽彪, 谢雅佳, 黄嘉敏

CAI Bang-hong, ZENG Zhi-ying, WU Ze-biao, XIE Ya-jia, HUANG Jia-min

(嘉应学院化学与环境学院, 广东梅州 514015)

(School of Chemistry and Environment, Jiaying University, Meizhou, Guangdong, 514015, China)

**摘要:**以市售商品 TiO<sub>2</sub>为光催化剂,以 SF Blue 制衣染料溶液模拟实际印染废水,研究光照时间、TiO<sub>2</sub>投加量、染料溶液浓度、pH 值、温度对 UV/TiO<sub>2</sub>体系降解染料废液效果的影响和宏观动力学。结果表明,UV/TiO<sub>2</sub>对 SF Blue 染料废液具有良好的处理效果,而且在发生光催化降解的同时还伴随着光分解反应,光催化降解反应为表观二级反应,活化能 50.1 kJ · mol<sup>-1</sup>,指前因子 4.47 × 10<sup>5</sup> L · mg<sup>-1</sup> · min<sup>-1</sup>;光分解反应为表观一级反应,活化能 14.8 kJ · mol<sup>-1</sup>,指前因子 1.67 min<sup>-1</sup>。UV/TiO<sub>2</sub>体系降解染料废液受到光照时间、TiO<sub>2</sub>投加量、染料溶液浓度、pH 值、温度等因素的影响,TiO<sub>2</sub>最佳投加量为 1.2 g · L<sup>-1</sup>,染料溶液初始 pH 值 ≤ 3 时,TiO<sub>2</sub>对 SF Blue 染料具有强烈吸附作用。

**关键词:** 印染废液 降解 TiO<sub>2</sub> 光催化 活化能

**中图分类号:** O643, X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-9164(2010)04-0353-05

**Abstract:** The degradation efficiency, effect factors (such as reaction time, TiO<sub>2</sub> dosage, dye concentration, initial pH value and temperature) and kinetics of dye SF Blue in UV/TiO<sub>2</sub> suspension system are investigated. The results show that UV/TiO<sub>2</sub> has a high activity on degradation of dye SF Blue in solution, and the photodecomposition reaction of the dye is concurrent besides the photocatalytic degradation. The results also show that the photocatalytic degradation of the dye in UV/TiO<sub>2</sub> system is a second-order reaction apparently, with activation energy 50.1 kJ · mol<sup>-1</sup> and pre-exponential factor 4.47 × 10<sup>5</sup> L · mg<sup>-1</sup> · min<sup>-1</sup>, while the photodecomposition of the dye in UV system is a first-order reaction apparently, with activation energy 14.8 kJ · mol<sup>-1</sup> and pre-exponential factor 1.67 min<sup>-1</sup>. In addition, the adsorption of the dye on TiO<sub>2</sub> surface becomes very strong when the initial pH value of dye solution being and below 3.

**Key words:** printing and dyeing waste water, degradation, titania, photocatalysis, activation energy

随着纺织印染工业的发展,染料的品种和数量日益增加,印染废水已成为水系环境的主要污染源之一。据不完全统计,全国印染废水排放量约为 3 × 10<sup>6</sup> ~ 4 × 10<sup>6</sup> m<sup>3</sup>/d, 约占整个工业废水的 1/3<sup>[1]</sup>。印染废水具有色度深、成分杂、COD 高、有毒物质多、可

生化性差、水质变化大等特点,是当前公认的难处理工业废水之一<sup>[2,3]</sup>。光催化氧化技术作为近年来发展起来的一种环境治理新技术在印染废水处理中的应用研究已多有报道<sup>[4~7]</sup>。但是,染料降解动力学尤其其反应速率常数和活化能方面的研究仍鲜有报道。本文以日本住友公司的工业制衣染料 SF Blue 的水溶液模拟实际印染废水,研究其在 TiO<sub>2</sub>作用下的光催化氧化降解效果及其影响因素和动力学行为。

收稿日期:2010-07-15

作者简介:蔡邦宏(1965-),男,教授,主要从事高级氧化技术研究。

# 1 实验部分

## 1.1 主要仪器和试剂

主要仪器有: XPA 型光化学反应仪(金坛市华晶石英玻璃厂出品), 18W 紫外灯(主波长 254nm, 北京电光源研究所出品), 722S 型可见分光光度计(上海精密科学仪器有限公司出品), FA2004 电子天平(上海精天电子仪器有限公司出口), HK-2A 超级恒温水浴(南京大学应用物理研究所出品), pH5-2C 精密酸度计(上海精密科学仪器有限公司出品), 800B 型离心机(上海安亭科学仪器厂出品)。

主要试剂有: 锐钛型  $\text{TiO}_2$ (深圳成殷高新技术有限公司出品), SF Blue ExF(日本住友染料, 工业品)。

## 1.2 光化学实验

光化学实验在光化学反应仪中进行, 反应仪主体为夹层筒型玻璃容器, 中间装反应液, 夹层通恒温水, 紫外灯紧贴器壁置于容器外。准确配制一定量(160ml)一定浓度的 SF Blue 染料溶液注入反应容器中, 加入一定量  $\text{TiO}_2$  细粉, 开通恒温水, 开启搅拌器, 在 18W 紫外灯光照射下进行氧化降解, 每隔一定时间取样分析。

## 1.3 分析方法

试样分析采用分光光度法。以蒸馏水作参比, 用可见分光光度计对 SF Blue 染料溶液进行全波段(340~780nm)扫描, 测得其最大吸收峰波长为 610nm。在该波长下, 先测定一系列不同浓度标准 SF Blue 溶液的吸光度, 作吸光度-浓度工作曲线, 再测定不同实验条件下反应体系光降解一定时间的吸光度, 据此求得剩余染料浓度和降解率。

每次测量时均先用离心机在 3000r/min 下离心 10min, 静止后取上层清液进行测量, 以消除溶液中  $\text{TiO}_2$  对吸光度的影响。

# 2 结果与分析

## 2.1 不同体系中染料降解率与反应时间的关系

图 1 为 SF Blue 染料溶液分别在 UV/ $\text{TiO}_2$ , UV,  $\text{TiO}_2$  体系中测得的反应不同时间的降解率。实验条件为温度  $30^\circ\text{C}$ , 染料初始浓度  $50\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{TiO}_2$  用量  $1.2\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。从图 1 中可以看出, 在 UV/ $\text{TiO}_2$  体系中, 随光照时间的增加, 刚开始时染料降解率快速升高, 30min 后变化趋缓, 这跟程沧沧等<sup>[8]</sup>报道的光照 30min 吸收峰基本消失的结果相一致; 在 UV 体系中, 存在可观的染料的单纯光分解反应, 且降解率随时间近乎线性升高; 而  $\text{TiO}_2$  体系中则基本观察不到染料的降解现象发生。

对染料浓度  $c$ -反应时间  $t$  进行线性拟合得到的结果(图 2)显示: 在 UV 体系中, 染料的光分解反应对零级反应和一级反应的动力学行为都有很好的符合度, 在随后进行的温度因素试验中进一步发现该反应对一级反应符合度更高, 其线性相关系数  $R^2$  都在 0.995 以上; 在 UV/ $\text{TiO}_2$  体系中, 染料的光催化反应则对二级反应符合度最好,  $R^2$  都在 0.930 以上。因此, 我们认为, SF Blue 染料的光分解反应为表观一级反应, 而其光催化反应(伴随着光分解)则为表观二级反应。前者与光化学初级过程是零级反应的结论并不矛盾, 因光化学反应是初级过程和次级过程的总和。后者则跟多数文献报道的 Langmuir-Hinshelwood 一级反应结果有所不同<sup>[9]</sup>, 显示光催化反应级数还与降解物种类有关。

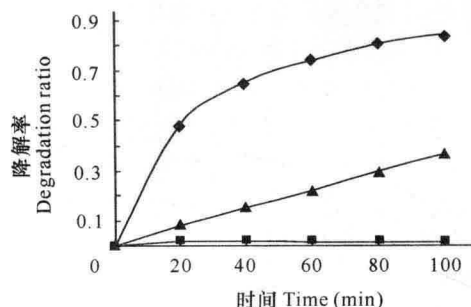


图 1 染料在不同体系中的降解率与反应时间的关系

Fig. 1 Degradation ratio of the dye vs. reaction time in different systems

◆: UV/ $\text{TiO}_2$ , ▲: UV, ■:  $\text{TiO}_2$ 。

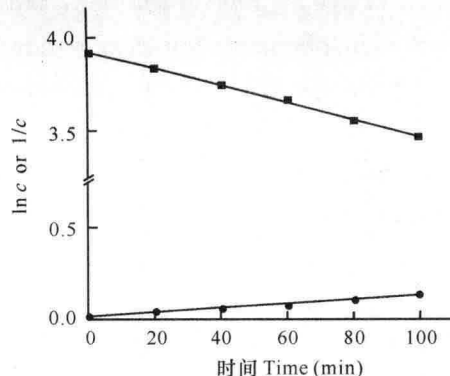


图 2 不同体系中  $\ln c$  或  $1/c$  与反应时间的关系

Fig. 2 Plot of  $\ln c$  or  $1/c$  against  $t$  in different systems

■:  $\ln c$  (UV),  $y = -0.00458x + 3.928, R^2 = 0.998$ ;

●:  $1/c$  (UV/ $\text{TiO}_2$ ),  $y = 0.00117x + 0.0149, R^2 = 0.990$ 。

## 2.2 $\text{TiO}_2$ 投加量的影响

从图 3 中可以看出, 在一定范围内, 染料的降解率随  $\text{TiO}_2$  用量的增加而增加, 但当用量高于某一定值后, 降解率不再提高, 且会有下降的趋势, 表明  $\text{TiO}_2$  的用量存在一最佳值(本实验在  $1.2\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  左右), 此时染料的降解率达到最大。这是因为,  $\text{TiO}_2$

作为光催化剂,用量越大,催化效果越好,但是  $\text{TiO}_2$  用量太多时,溶液的浑浊度和不透明性增加,近光源处  $\text{TiO}_2$  对远光源处  $\text{TiO}_2$  和染料所起的光屏蔽效应越来越强,降解效果反而下降。从图 4 中可看出,本实验条件下, $\text{TiO}_2$  用量在  $0.3 \sim 1.8 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  的宽范围内对染料都有较好的降解效果,100min 时的降解率为  $75\% \sim 85\%$ ,变化并不大,故在实际应用中  $\text{TiO}_2$  用量可尽量选小一些。

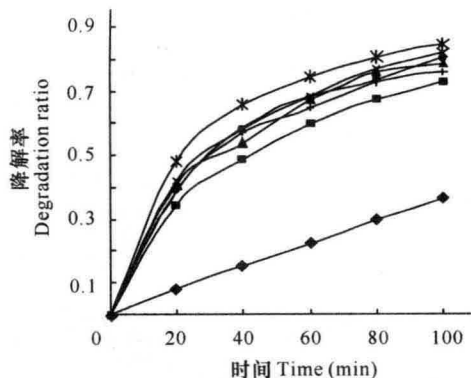


图 3 不同  $\text{TiO}_2$  用量时染料(初始浓度  $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )的降解率与光照时间的关系

Fig. 3 Relation between degradation ratio and illumination time at different concentration of  $\text{TiO}_2$

◆:  $0 \text{ g/L}$ , ■:  $0.3 \text{ g/L}$ , ▲:  $0.6 \text{ g/L}$ , ×:  $0.9 \text{ g/L}$ ,  
—\*—:  $1.2 \text{ g/L}$ , ●:  $1.5 \text{ g/L}$ , -+-:  $1.8 \text{ g/L}$ 。

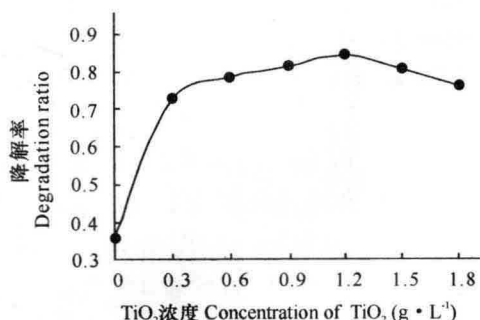


图 4 光照 100min 时染料的降解率与  $\text{TiO}_2$  用量的关系

Fig. 4 Relation between degradation ratio and the concentration of  $\text{TiO}_2$  at 100min illumination

### 2.3 染料溶液初始浓度的影响

从图 5 可见,在  $\text{TiO}_2$  用量  $1.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  时,随着染料初始浓度的增加,降解率逐渐下降,下降趋势开始较缓而后稍有加快。但是,在浓度高达  $110 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时染料 80min 时的降解率仍可达  $60\%$ (图 6),显示 UV/ $\text{TiO}_2$  法处理高浓度 SF Blue 染料废液是可行的。这是因为, $\text{TiO}_2$  用量和光照强度一定时,光致氧化剂数量也是一定的,染料浓度较小时,氧化剂充足,反应快,染料浓度过大时,氧化剂相对不足,反应变慢。此外,染料浓度过大时, $\text{TiO}_2$  表面将沉积或吸附

过多杂质原子、碳及反应中间产物,既使得催化剂活性位减少和对染料吸附能力下降,导致催化剂失活,也阻碍了光对催化剂的光生激活作用,导致无法形成光生空穴和光生电子,因而影响了光催化降解效果。

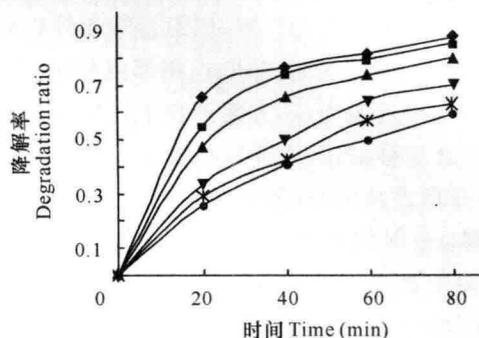


图 5 不同初始浓度下染料的降解率与光照时间的关系

Fig. 5 Relation between degradation ratio and the initial concentration of dye

◆:  $10 \text{ mg/L}$ , ■:  $30 \text{ mg/L}$ , ▲:  $50 \text{ mg/L}$ , ▼:  $70 \text{ mg/L}$ ,  
—\*—:  $90 \text{ mg/L}$ , ●:  $110 \text{ mg/L}$ 。

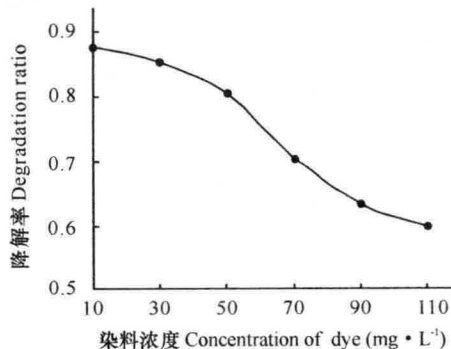


图 6 光照 80min 时染料的降解率与其初始浓度的关系

Fig. 6 Relation between degradation ratio and the initial concentration of dye at 80min illumination

此外,我们还发现,随着染料初始浓度的增加,虽然降解率不断下降,但是降解反应速率(即染料浓度  $c$ -光照时间  $t$  曲线的负斜率)却逐渐增大,达到一定值后,随着染料浓度的继续提高,染料分子在增加与  $\cdot \text{OH}$  自由基作用的同时,其阻挡紫外线的作用也增加,阻碍了  $\cdot \text{OH}$  自由基的生成,反应速率几乎不再随染料浓度而变化<sup>[4]</sup>。因此,在实际应用中, $\text{TiO}_2$  用量一定时,为发挥其最大效能,染料浓度可适当选大一些,不宜过小。

### 2.4 染料溶液初始 pH 值的影响

在温度  $30^\circ \text{C}$ ,染料溶液初始浓度  $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , $\text{TiO}_2$  用量  $1.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  条件下,用稀 HCl 和 NaOH 调节染料溶液初始 pH 值进行实验的结果(图 7)显示,染料溶液初始 pH 值在  $4 \sim 12$  范围内,pH 值为 6 时降解率最小,偏酸或偏碱都对提高降解率有利<sup>[10]</sup>,但是在 pH 值  $4 \sim 10$  时变化甚微,pH 值为 12 时降解率提高才较明显。这是因为, $\text{TiO}_2$  是一种两性金属氧

化物,它在水中的等电点 pH 值约为 6(如 Degussa P25 的  $pH_{zpc}$  为 6.25),溶液的 pH 值能改变  $TiO_2$  颗粒表面的电荷,从而改变颗粒在溶液中的分散和吸附性能,影响光生电子和光生空穴向  $TiO_2$  表面的迁移以及半导体费米能级的位置,因而影响光催化氧化过程。溶液 pH 值与  $TiO_2$  等电点相等或相近时, $TiO_2$  表面呈中性或近中性,一方面不利于光生电子或光生空穴向表面迁移,另一方面在范德华力作用下容易发生团聚,分散性减弱,吸附底物和吸收光的面积和能力都下降,光催化效果较差。pH 值大于等电点时  $TiO_2$  表面带负电,有利于光生空穴向  $TiO_2$  表面迁移,并与表面吸附的一些电子供体如  $-OH$ 、 $H_2O$  反应产生具有强氧化性的  $\cdot OH$  自由基,使光氧化效率提高。pH 值小于等电点时  $TiO_2$  表面带正电,对负电性染料粒子吸附力增强,也有利于光生电子向  $TiO_2$  表面迁移,并与表面吸附的  $O_2$  反应,从而抑制光生电子与空穴的复合,此外, $H^+$  浓度增加时, $TiO_2$  表面羟基浓度增加,有利羟基氧化成  $\cdot OH$  自由基,促进光催化降解<sup>[11]</sup>。

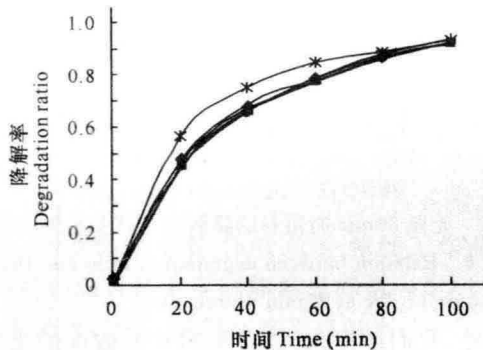


图7 染料溶液不同初始 pH 值下降解率与光照时间的关系

Fig. 7 Relation between degradation ratio and illumination time at different initial pH of dye solution

◆: pH 值=4, ■: pH 值=6, ▲: pH 值=8, ▼: pH 值=10, \*—: pH 值=12。

另外,在光照时间达 80min 后,各初始 pH 值条件下的降解率均趋于一致。这是因为染料光解后生成碳酸、硝酸或硫酸,起到缓冲作用,改变了溶液的 pH 值,抹平了初始 pH 值的影响,而这种效应尤其在初始 pH 值 4~10 的染料溶液中更为显著,因而也导致该 pH 值范围内染料降解率变化甚微<sup>[11]</sup>。

实验过程中还发现,在染料溶液初始 pH 值  $\leq 3$  时, $TiO_2$  对 SF Blue 染料的吸附作用变得极为强烈,离心时即随  $TiO_2$  一起沉降下来,上清液已近乎无色。

## 2.5 反应体系中温度的影响

在染料浓度  $50mg \cdot L^{-1}$ ,  $TiO_2$  用量  $1.2g \cdot L^{-1}$  条件下的实验结果(图 8)显示,染料降解率随温度升高而增大,但像大多数光反应一样,温度的影响并非显著,当温度在小范围内变化时,光反应速率并不发生明显的变化。此外,提高温度虽有利于  $TiO_2$  表面氧化还原反应的进行,却不利于底物和  $O_2$  在催化剂表面的吸附,且溶解氧的浓度也会降低。

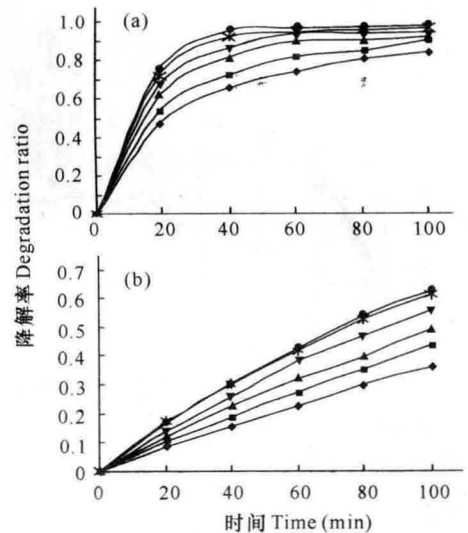


图8 UV/ $TiO_2$  体系(a)和 UV 体系(b)中温度对染料降解率的影响

Fig. 8 Plot of time dependent of dye degradation ratio at different temperature in UV/ $TiO_2$  (a) and UV (b) system

◆: 30°C, ■: 40°C, ▲: 50°C, ▼: 60°C, \*—: 70°C, ●: 80°C。

前已述及,UV/ $TiO_2$  体系染料光降解为表观二级反应,UV 体系染料光分解为表观一级反应,故分别作  $1/c-t$  图(图 9)和  $\ln c-t$  图(图 10),前者线性相关系数  $R^2$  都在 0.930 以上,后者  $R^2$  都在 0.995 以上。从直线斜率得不同温度下反应的速率常数如表 1 所示。

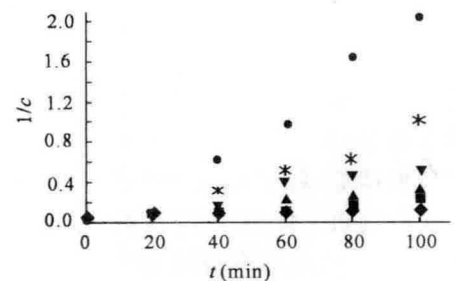


图9 UV/ $TiO_2$  体系不同温度下的  $1/c-t$  关系

Fig. 9 Plot of  $1/c$  against  $t$  at different temperature in UV/ $TiO_2$  system

◆: 30°C, ■: 40°C, ▲: 50°C, ▼: 60°C, \*—: 70°C, ●: 80°C。



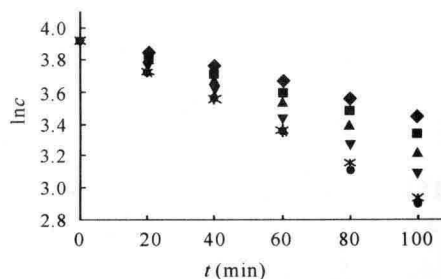


图 10 UV 体系不同温度下的  $\ln c - t$  关系

Fig. 10 Plot of  $\ln c$  against  $t$  at different temperature in UV system

◆: 30°C, ■: 40°C, ▲: 50°C, ▼: 60°C, \* : 70°C, ●: 80°C.

表 1 UV/TiO<sub>2</sub>, UV 体系中不同温度下染料光降解反应的速率常数

Table 1 Photodegradation rate constants of the dye at different temperature in UV/TiO<sub>2</sub> and UV systems

| T (K)  | k   |                         |
|--------|---|-------------------------|
|        | UV/TiO <sub>2</sub> (L · mg <sup>-1</sup> · min <sup>-1</sup> ) | UV (min <sup>-1</sup> ) |
| 303.15 | 0.00117   | 0.00458                 |
| 313.15 | 0.00211   | 0.00577                 |
| 323.15 | 0.00308   | 0.00677                 |
| 333.15 | 0.00552   | 0.00842                 |
| 343.15 | 0.00981   | 0.00973                 |
| 353.15 | 0.02158   | 0.01017                 |

作  $\ln k - 1/T$  图如图 11, 得 UV 体系 SF Blue 染料光分解反应的表观活化能  $E_a = 1779R = 14.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 指前因子  $A = e^{0.513} = 1.67 \text{ min}^{-1}$ ; UV/TiO<sub>2</sub> 体系 SF Blue 染料光分解反应的表观活化能  $E_a = 6022R = 50.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 指前因子  $A = e^{13.01} = 4.47 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ . 可见, 在 UV 体系中加入 TiO<sub>2</sub> 后, 活化能增大了, 对反应本是不利的, 但是在活化能增大的同时, 指前因子也急剧增大, 抵消了活化能增大的不利影响, 而且此时在发生光催化反应的同时也伴随着光分解反应, 故总体仍是有利的. 另外, 由于光催化反应活化能高于光分解反应活化能, 故温度较低时对光分解反应相对有利, 而温度较高时则对光催化反应相对有利.

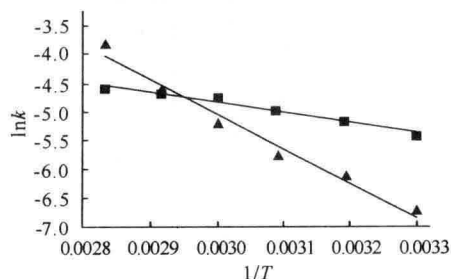


图 11 UV 体系和 UV/TiO<sub>2</sub> 体系的  $\ln k - 1/T$  关系

Fig. 11 Plot of  $\ln k$  against  $1/T$  in UV and UV/TiO<sub>2</sub> systems

■: UV,  $y = -1779x + 0.513$ ; ▲: UV/TiO<sub>2</sub>,  $y = -6022x + 13.01$ .

### 3 结论

UV/TiO<sub>2</sub> 体系对降解 SF Blue 染料废液甚至高浓度废液是可行的. SF Blue 染料在发生光催化降解反应的同时也伴随着光分解反应, 光催化降解反应为表观二级反应, 活化能  $50.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 指前因子  $4.47 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ; 光分解反应为表观一级反应, 活化能  $14.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 指前因子  $1.67 \text{ min}^{-1}$ .

实验条件下, TiO<sub>2</sub> 用量在  $0.3 \sim 1.8 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  的范围内对染料溶液有较好的降解效果, 变化并不大, 最佳用量虽为  $1.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 但是实际应用时可尽量选小一些. 随染料溶液初始浓度的升高, 降解率不断下降, 降解反应速率则逐渐提高, 故实际应用中, 为发挥 TiO<sub>2</sub> 的最大效能, 染料溶液浓度可适当选大一些. 染料溶液初始 pH 值为 6 时降解率为最小, 偏酸或偏碱都对提高降解率有利, 但是 pH 值在  $4 \sim 10$  范围变化甚微, pH 值为 12 时提高较明显, 光照 80 min 后降解率均趋于相同. 染料溶液初始 pH 值  $\leq 3$  时, TiO<sub>2</sub> 对 SF Blue 染料具有强烈吸附作用.

#### 参考文献:

- [1] 邱仁荣, 赵颖, 姚曙光. 印染废水深度处理及回用技术的研究现状[J]. 工业水处理, 2007, 27(9): 11-15.
- [2] 刘梅红. 印染废水处理技术研究进展[J]. 纺织学报, 2007, 28(1): 116-119.
- [3] 何珍宝. 印染废水特点及处理技术[J]. 印染, 2007(17): 41-44.
- [4] 齐普荣, 王光辉, 于荣. TiO<sub>2</sub> 光催化氧化处理偶氮染料废水的研究进展[J]. 化工环保, 2007, 27(1): 32-36.
- [5] 许凤秀, 冯光建, 刘素文, 等. TiO<sub>2</sub> 降解有机染料废水的研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2008, 27(5): 991-995.
- [6] 尤宏, 姚杰, 罗薇楠, 等. TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 催化剂光催化降解罗丹明 B 的表观动力学[J]. 环境科学, 2006, 27(11): 2154-2158.
- [7] 刘琰, 孙德智. 高级氧化技术处理染料废水的研究进展[J]. 工业水处理, 2006, 26(6): 1-5.
- [8] 程沧沧, 胡德文, 赵俐敏. 附着态 TiO<sub>2</sub> 光降解可溶性染料的研究[J]. 环境科学与技术, 1998, 21(3): 25-27.
- [9] 张东翔, 张凌云, 黎汉生. 浆态光催化反应器有机模拟废水光催化氧化特性与动力学[J]. 化工学报, 2006, 57(5): 1159-1165.
- [10] 孙秀云, 王连军, 徐林, 等. 纳米二氧化钛光催化降解斯带酚酸影响因素的研究[J]. 环境工程, 2003, 21(3): 76-78.
- [11] 夏金虹. 二氧化钛粉体光催化降解印染废水的研究[J]. 应用化工, 2005, 34(8): 497-499.

(责任编辑: 邓大玉)