

非离子表面活性剂存在下光催化降解有机颜料

张天永¹, 扈娟¹, 柴义¹, 张友兰¹, 赵进才²

(1. 天津大学 化工学院, 天津 300072; 2. 中国科学院化学研究所 分子科学中心光化学重点实验室, 北京 100080)

摘 要: 研究了加入非离子表面活性剂 OP-10 时有机颜料光催化降解过程, 实验选用的颜料为艳红 6B (C. I. Pigment Red 48; 2), 以高压汞灯为光源, TiO_2 为催化剂. 通过改变水溶液的 pH 值和 OP-10 的浓度, 考察了颜料和 OP-10 各自的降解特性. 实验结果表明, 酸性条件下, OP-10 的存在明显加快了颜料的降解, 碱性条件下反而抑制了颜料的降解. 中性条件下, OP-10 的增溶对体系的降解有一定影响, 浓度为 0.126 g/L (2.5 cmc) 时, 颜料和 OP-10 降解效果最好.

关 键 词: 光催化氧化; 有机颜料; 二氧化钛; 紫外光; OP-10

中图分类号: O643.32

文献标识码: A

含有颜料、染料的有机废水具有 COD 高、色度深、生化难降解等特点. 而且为提高颜料在使用中的分散稳定性, 经常使用表面活性剂, 因此废水中常含有颜料和表面活性剂的混合物, 净化处理更为困难. 近 30 多年发展起来的光催化技术为降解上述污染物提供了又一途径^[1, 2]. 非离子表面活性剂壬基酚聚氧乙烯醚 (OP-10) 常用作颜料分散剂、染料增溶剂, 是废水中常见的污染物之一. 常规的生化降解方法时间长, 尤其当表面活性剂与芳香族化合物共存时, 效率更低. 已有学者研究了单一非离子表面活性剂的光催化降解情况, Hidaka 等比较了不同类型表面活性剂的光催化降解速率, 结果发现: 阴离子 > 非离子 > 阳离子. 而且对于聚氧乙烯醚型非离子型表面活性剂, 在光催化降解过程中, 芳环比氧乙烯链更易分解, 但对于不含芳环的烷基聚氧乙烯醚, 氧乙烯链却优于烷基链先断裂^[3]. 在壬基酚聚氧乙烯醚的光催化降解中, 可确认降解的部位^[4]. Sylwia 等以 TiO_2 为催化剂可见光降解 Rokafenol N9 (壬基酚聚氧乙烯醚类), Rokafenol N9 降解了 61%, 但 TOC 去除率只有 40%^[5]. Kimura 等则考察了初始表面活性剂浓度、紫外光强度和 TiO_2 用量对可见光照射 Sanonic SS-90 (烷基聚氧乙烯醚类) 的影响. 证实反应速率常数和 TiO_2 表面积以及光强的平方根成正比, 而与初始底物浓度无关^[6].

另外, 对于含表面活性剂的复合体系也有报道. 如染料罗丹明 B/ TiO_2 /十二烷基苯磺酸钠 (DBS) 复合体系在可见光下的降解情况^[7], 以及 TiO_2 紫外光催化降解多氯联苯 PCBs 和含氟表面活性剂 FC-143 的混合物^[8]. 本课题组曾研究了阳离子和阴离子表面活性剂存在下颜料艳红 6B (R6B) 的降解^[9~11]. 但文献中对于含非离子型表面活性剂与其它污染物共存的相互作用关系涉及较少, 由于反应体系自身的特殊性, 必然会呈现不同的降解规律, 值得进一步探讨和研究. 本文以紫外光为光源, 研究了 OP-10 浓度和 pH 值对 R6B/OP-10/ TiO_2 体系的光催化降解的影响.

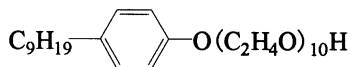
1 实验部分

在 250 mL Pyrex 玻璃烧杯中, 放入一定量的 R6B 粉末、 TiO_2 (A101, 锐钛型, 有关性质见^[12]), OP-10 及调好 pH 值的去离子水, 在暗处磁力搅拌混合 0.5 h 后, 打开置于烧杯上部的高压汞灯 (主发射波长 365 nm) 光照, 开始光催化降解实验. 照射一定时间取样, 经 0.2 μm 孔径膜滤除 TiO_2 . 可用 He λ ios 型分光光度计 (Thermospectronic, 美国) 测定颜料吸光度变化. OP-10 浓度通过测定 CCl_4 萃取液的吸光度得到. R6B 分子结构见文献^[9]. OP-10 结构式为:

收稿日期: 2006-01-09; 修回日期: 2006-05-12.

基金项目: 教育部留学回国人员科研启动基金 (教外司留 [2002] 247), 中国科学院化学研究所光化学重点实验室开放基金和天津市自然科学基金 (033604711).

作者简介: 张天永, 男, 1966 年生, 博士, 教授. Tel/Fax: (022) 27406610; E-mail: tyzhang@tju.edu.cn.



2 结果和讨论

2.1 酸性条件下的降解

图 1(a)反映了 pH=3.00 时不同浓度 OP-10 对

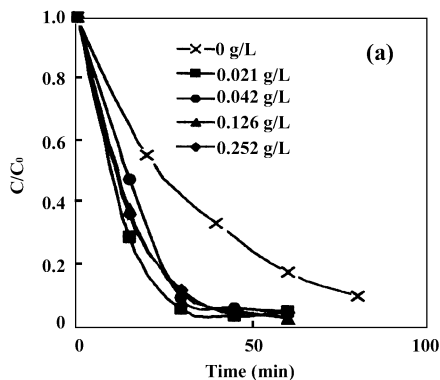
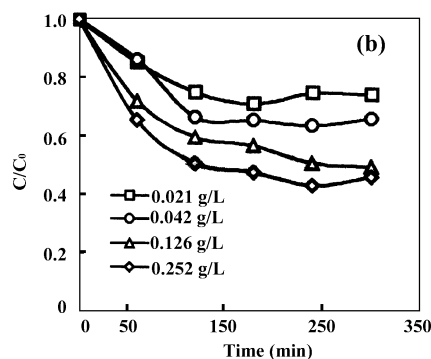


图 1 OP-10 浓度对 R6B 降解褪色速度的影响 (pH=3.00)

Fig. 1 Effect of OP-10 concentration on degradation discolor rate of R6B (pH=3.00)

(a) Photocatalytic degradation of R6B; (b) Photocatalytic degradation of OP-10

颜料降解的影响. 可以明显看出, 无 OP-10 存在的条件下, 颜料降解得最慢. 加入 OP-10 后颜料降解速度都很快且相差不大. 另外, 改变 OP-10 浓度对颜料降解速度的影响并不显著. 当 $\rho(\text{OP-10}) = 0.021 \text{ g/L}$ (0.4 cmc) 时颜料降解得略快. 这与可见光光催化降解 CCl_4 和非离子表面活性剂 Brij-35 混合物的结论不同, 当 $\rho(\text{Brij-35}) < 1 \text{ g/L}$ 时 (cmc =



0.19 g/L), CCl_4 的降解速度随 Brij-35 浓度的提高呈线性增加^[13]. 而在 UV/ TiO_2 /2-萘酚/阳离子表面活性剂的复合体系中, 表面活性剂达到 cmc 时 2-萘酚降解效果最好^[14].

TiO_2 的等电点 $\text{pHpzc} = 6.8$ ^[15], $\text{pH} < \text{pHpzc}$ 时, TiO_2 表面带正电荷, 而 R6B 带有负电荷基团, 此时有利于 R6B 在 TiO_2 表面的吸附, OP-10 的存在对该体系起到分散和稳定的作用, 因此其浓度的改变对 R6B 降解速度的影响并不显著. 反而 OP-10 的浓度过高会阻碍和吸收紫外光, 导致体系中 TiO_2 吸收到的有效光子量减少, 因此 R6B 的降解速度随 OP-10 浓度的增大略有降低.

图 1(b) 表示在与颜料共同降解过程中, 颜料的存在对 OP-10 降解的影响 (pH=3.00), 图 1(a) 和图 1(b) 对应同样的操作条件. 可以看出, OP-10 的降解速率为: 0.021 g/L (0.4 cmc) $< 0.042 \text{ g/L}$ (0.8 cmc) $< 0.126 \text{ g/L}$ (2.5 cmc) $< 0.252 \text{ g/L}$ (5.0 cmc). 并且有颜料存在时 OP-10 的降解速度较快, 当颜料几乎完全降解后, OP-10 的降解变得十分缓慢, 四条曲线的基本趋势一致. 由此可以推测, 颜料较 OP-10 更易吸附在 TiO_2 表面, 当颜料降解完全后, OP-10 吸附在 TiO_2 表面的数量下降因此导致降解速率变缓. 另一方面, 当 $\rho(\text{OP-10}) > \text{cmc}$

时, 可在 TiO_2 表面形成多层胶束膜, 若增加 OP-10 的浓度则同时提高了溶液本体中和吸附在催化剂表面的胶束浓度, 由于更多的 OP-10 吸附在 TiO_2 表面, 明显提高了 R6B 的降解速率^[13].

2.2 近中性条件下的降解

在 $\text{pH} = 7.40$ 时, OP-10 对 R6B 降解的影响见图 2(a). OP-10 的加入没有明显加快颜料的降解. 只有 $\rho(\text{OP-10}) = 0.126 \text{ g/L}$ 的体系降解效果略好于没有 OP-10 的情况. OP-10 的加入虽然有利于颜料的分散和增溶, 但近中性条件下 TiO_2 表面电荷较少, 影响了颜料在 TiO_2 表面的吸附, 因此没有明显加速颜料的降解. 但对于可见光降解 $\text{CCl}_4/\text{TiO}_2/\text{Brij}$ 的体系, pH 在 3~12 之间, CCl_4 的降解速率均没有明显提高^[13]. 而 Lin 等人研究了 pH 在 2~6.8 范围内以 TiO_2 为催化剂紫外光降解邻二氯苯, 得出了与本实验不同的结论, pH 值越高降解速率越快^[16].

在共存体系的降解过程中, R6B 对 OP-10 降解速度有一定影响, 见图 2(b). 呈现两种变化趋势, 在 R6B 存在的反应初期, 初始 $\rho(\text{OP-10})$ 为 0.252 g/L (5.0 cmc)、 0.042 g/L (0.8 cmc)、 0.021 g/L (0.4 cmc) 的体系降解缓慢. 120 min 后, R6B 几乎完全降解, 此时上述三个浓度下 OP-10 的降解速度

明显加快. 与此相反, $\rho(\text{OP-10}) = 0.126 \text{ g/L}$ (2.5 cmc) 在反应初期降解很快, 但后期降解缓慢, 在后期 R6B 已基本全部降解褪色. $\rho(\text{OP-10}) = 0.126$

g/L 时(稍大于 cmc), 颜料和 OP-10 自身降解速度都稍快, 说明在此反应体系中该浓度的 OP-10 对 R6B 和 TiO_2 的增溶、分散效果最好. $\rho(\text{OP-10})$ 太

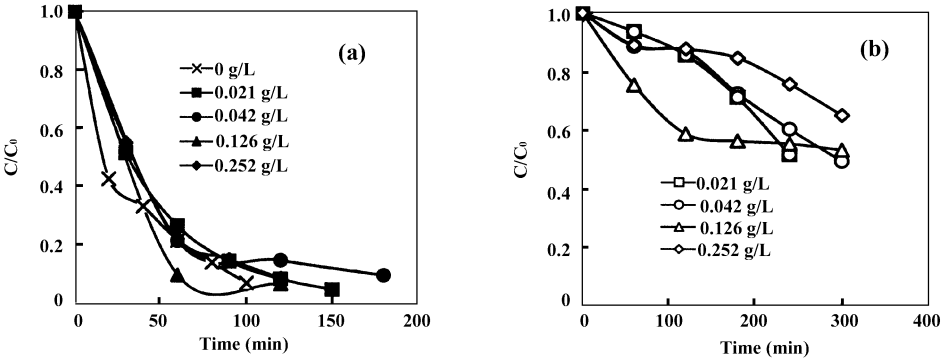


图 2 OP-10 浓度对 R6B 降解褪色速度的影响 (pH = 7.40)
Fig.2 Effect of concentration on degradation discolor rate of R6B(pH = 7.40)
(a) Photocatalytic degradation of R6B; (b) Photocatalytic degradation of OP-10

小时, 没有形成胶束或胶束太少, 起不到明显增溶的作用. 浓度过高 (如 0.252 g/L), TiO_2 的胶束层过密, 可能会阻碍光线的透射, 影响光催化降解效率. 这与太阳光照射下荧光增白剂可有利于阴离子表面活性剂降解的情况类似^[17].

2.3 碱性条件下的降解

当 $\text{pH} = 12.00$ 时 OP-10 浓度对 R6B 降解的影响见图 3 (a). OP-10 的加入明显抑制了颜料的降解, R6B 降解速度与 OP-10 的浓度变化关系不很大. 没有 OP-10 的体系, 100 min 颜料基本降解完

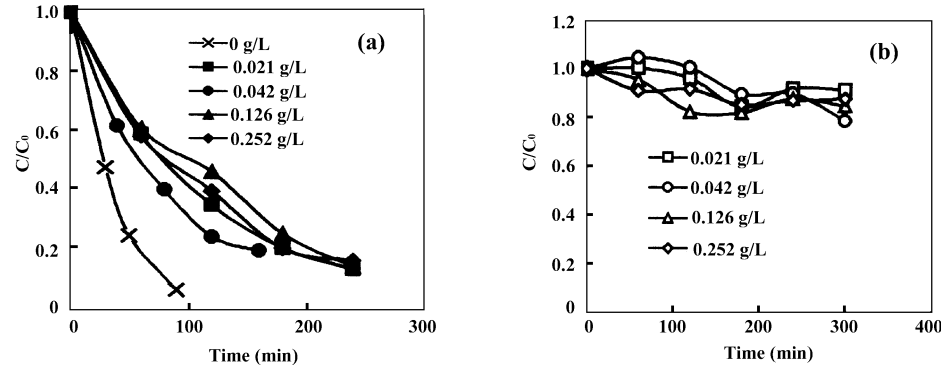


图 3 OP-10 浓度对 R6B 降解褪色速度的影响 (pH = 12.00)
Fig.3 Effect of concentration on degradation discolor rate of R6B(pH = 12.00)
(a) Photocatalytic degradation of R6B; (b) Photocatalytic degradation of OP-10

全, 而加入 OP-10 的体系, 250 min 后才降解了 85%. 碱性条件下, TiO_2 表面带负电, 不利于颜料分子在 TiO_2 表面的吸附. 因此 OP-10 没有提高颜料的降解速度.

在 OP-10 与颜料共存体系降解的过程中, R6B 反而对 OP-10 降解速度有明显的影响, 不同初始浓度 OP-10 的降解速度基本一致, 见图 3 (b). 由于 TiO_2 催化剂的浓度是一定的, 单位时间所激发产生

的“空穴”氧化能力也一定. 因此, 在光催化反应提供的总能量既定的前提下, 颜料降解得快的同时, 在同一溶液中 OP-10 降解得会相应较慢. 但在共存体系中, OP-10 初始浓度相差很大而其降解速率却相差不大的事实(图 3 (b)), 与单组分底物的降解规律不同, 作者仍在进一步研究其原因.

2.4 pH 对颜料降解的影响

图 4 给出了初始 $\rho(\text{OP-10}) = 0.042 \text{ g/L}$ (0.8

cmc)时, R6B 及 OP-10 的降解情况. R6B 在酸性环境中降解效果最好, 降解 80% 需要照射 25 min, 中性和碱性条件下分别需要 60 min、160 min. 根据一般的光催化反应机理, 只有当有机物在半导体表面有较好的预先吸附, 才能有效的捕获光生空穴, 抑制电子和空穴的复合, 从而有利于目标有机物及其

中间产物的氧化. 当 $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ 时, 催化剂表面带正电荷, 颜料更易吸附在 TiO_2 表面, OP-10 的存在使得二者在水溶液中的分散及稳定性增加, 有利于光催化降解的进行. pH 在 6.8 附近时, TiO_2 表面的电荷较少, 减少了对颜料的吸附, 因此中性条件下降解时间比酸性较长. 碱性条件下, TiO_2 的表面

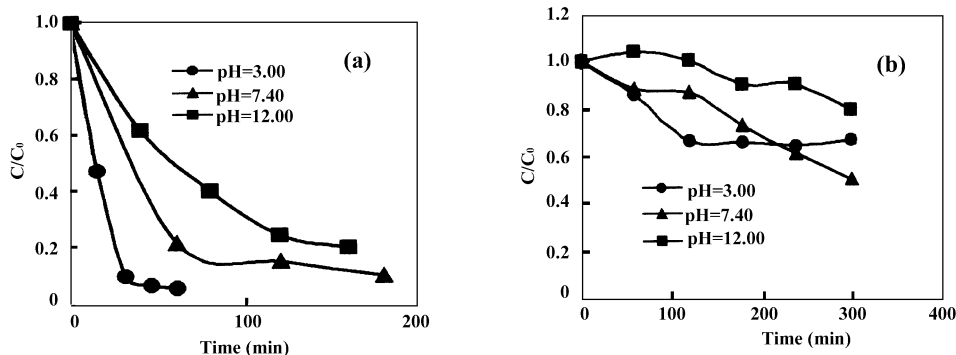


图 4 pH 值对 R6B 降解褪色速度的影响 ($[\text{OP-10}]_0 = 0.8 \text{ cmc}$)

Fig. 4 Effect of pH value on degradation discolor rate of R6B ($[\text{OP-10}]_0 = 0.8 \text{ cmc}$)

(a) Photocatalytic degradation of R6B; (b) Photocatalytic degradation of OP-10

带负电荷, 使得其与 OP-10 和颜料的有效共吸附较小, 因此降解速度最慢.

从图 4(b) 可以看出, OP-10 在酸性和中性条件下降解得比碱性条件好, 与颜料相比, 降解曲线较平缓. 这与多数情况下的研究结果一致: 即 pH 低于 TiO_2 的等电点降解效果较好, 如碘化罗丹明 B 在可见光下的光催化降解, 在酸性条件下, pH 值越低, 吸附和降解速率越大^[18]; PCBs/FC-143/ TiO_2 复合体系在可见光下的光催化降解最佳 pH 为 3.1^[8]. 太阳光照射商用洗涤剂混合物的 TiO_2 水溶液, 发现

最大降解速率出现在 pH 值为 4.9 的位置^[17]; 当 pH 为 4.5 时, Brij/ CCl_4 / TiO_2 混合物在紫外光照射下, Cl^- 生成速率最大^[13]. 这些说明被降解物在半导体粒子表面的吸附性能与其光催化分解速率有密切关系. 酸性条件下, TiO_2 表面的吸附位增加, 同时有利于颜料和 OP-10 的降解. 虽然 OP-10 和颜料竞争吸附在 TiO_2 表面, 但更多的吸附位被颜料占据, 因此颜料降解得较快.

图 5 为初始 $\rho(\text{OP-10})$ 提高到 0.126 g/L (2.5 cmc) 时, R6B 与 OP-10 的降解情况, OP-10 的浓度

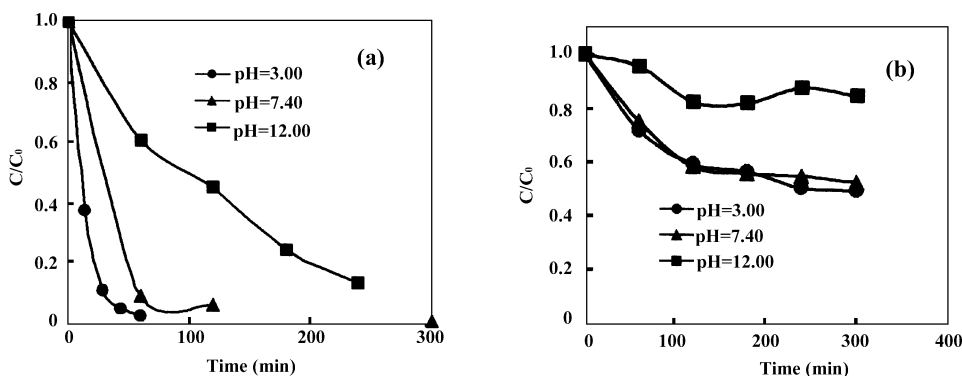


图 5 pH 值对 R6B 降解褪色速度的影响 ($[\text{OP-10}]_0 = 2.5 \text{ cmc}$)

Fig. 5 Effect of pH value on degradation discolor rate of R6B ($[\text{OP-10}]_0 = 2.5 \text{ cmc}$)

(a) Photocatalytic degradation of R6B; (b) Photocatalytic degradation of OP-10

提高后, 酸性和中性条件明显加速了颜料的降解, 碱性条件影响不大. pH = 3.00, 60 min 后, 高浓度 OP-10 时, 颜料被降解了约 97%, 大于低浓度 OP-10 时被降解的 95%. pH = 7.40, 120 min 后, 高浓度 OP-10 时, 颜料被降解了 94%, 大于低浓度 OP-10 时被降解的 86%. pH = 12.00, 120 min 后, 高浓度 OP-10 时, 颜料被降解了 55%, 小于低浓度的 77%. 没有 OP-10 存在的情况下, 颜料通过分子中的磺酸基等基团吸附在带正电的 TiO_2 表面, 但颜料的水溶性较差. OP-10 有极好的分散性和增溶性, 使得更多原来悬浮在溶液中的颜料通过其吸附在 TiO_2 表面进而发生光催化氧化反应, 因此加入 OP-10 明显提高了降解速率. 浓度在 cmc 以上, 溶液中形成的胶束增多, 有利于降解. 上述实验表明, OP-10 在复合体系中起了双重作用: 其亲水端与 TiO_2 结合, 疏水端与颜料结合, 进而提高混合物的降解效率. 由于 OP-10 是非离子型表面活性剂, 因而可能在酸性条件下与 TiO_2 表面通过氢键结合^[13], 如图 6 所示.

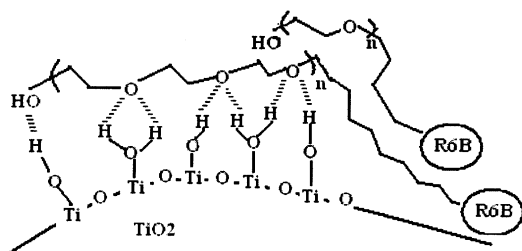


图 6 TiO_2 和 OP-10 之间可能的吸附模型

Fig. 6 Possible model of adsorption of TiO_2 /OP-10

OP-10 的降解规律: 反应 300 min 后, 碱性条件下, OP-10 只被降解了 15%; 酸性、中性条件下, 被降解了约 50%. 说明碱性条件下 OP-10 降解得非常慢. 与图 4(b) 不同的是, 酸性与中性降解曲线基本重合, 表明加大 OP-10 浓度后, pH 对 OP-10 降解的影响不再明显.

3 结 论

酸性条件下, OP-10 的存在明显加快了颜料的降解, 但改变 OP-10 浓度对颜料降解的影响并不显著. 近中性条件下, OP-10 的浓度变化对 R6B 降解的影响不太大, R6B 对 OP-10 的降解速度有一定影响. 碱性条件下, OP-10 的存在明显抑制了颜料的降解, 而且 R6B 对 OP-10 的降解速度也有很大影

响. pH 值对 OP-10 降解速度影响为: 酸性 $\approx$ 中性 $>$ 碱性. pH 值对 R6B 降解速度影响为: 酸性 $>$ 中性 $>$ 碱性.

参考文献:

- [1] Hoffmann M R, Matin S T, Choi W, et al. *Chem. Rev.* [J], 1995, **95**: 69
- [2] Zhang T Y, Oyama T, Aoshima A, et al. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* [J], 2001, **140**(2): 163
- [3] Hidaka H, Zhao J. *Colloids Surf.* [J], 1992, **67**: 165 ~ 182
- [4] Hidaka H, Zhao J, Suenaga S, et al. *J. Jpn. Oil Chem. Soc.* [J], 1990, **39**(11): 963 ~ 966
- [5] Mozia S, Tomaszewska M, Kosowska B, et al. *Appl. Catal. B: Environ.* [J], 2005, **3**(55): 195 ~ 200
- [6] Kimura T, Yoshikawa N, Matsumura N, et al. *J. Environ. Sci. Health Part A Toxic Hazard. Subst. Environ. Eng.* [J], 2004, **11** ~ **12**(39): 2 867 ~ 2 881
- [7] Qu P, Zhao J, Zang L, et al. *Colloids Surf. A.* [J], 1998, **138**: 39
- [8] Huang Q, Hong C S. *Chemosphere* [J], 2000, **41**: 871
- [9] Zhang Tian-yong (张天永), Zhu Dan-dan (朱丹丹), Zhang You-lan (张友兰), et al. *Chin. J. Catal.* (催化学报) [J], 2004, **25**(4): 293
- [10] Zhang Tian-yong (张天永), Zhu Dan-dan (朱丹丹), Shao Hong-fei (邵红飞), et al. *Chin. J. Catal.* (催化学报) [J], 2005, **26**(7): 577 ~ 581
- [11] Zhang Tian-yong (张天永), Zhu Dan-dan (朱丹丹), Cui Xin-an (崔新安), *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2003, **17**(3): 202
- [12] Zhang Tian-yong (张天永), Li Xiang-zhong (李祥忠), Zhao Jin-cai (赵进才). *Chin. J. Catal.* (催化学报) [J], 1999, **20**(3): 356
- [13] Cho Y, Kyung H, Choi W. *Appl. Catal. B: Environ.* [J], 2004, **52**: 23
- [14] Tada H, Matsui H, Shiota F, et al. *Chem. Commun.* [J], 2002, **16**: 1 678
- [15] Abdullah M, Low G K C, Matthews R W. *J. Phys. Chem.* [J], 1990, **94**(17): 6 820
- [16] Lin H F, Ravikrishna R, Valsaraj K T. *Sep. Purif. Technol.* [J], 2002, **28**: 87
- [17] Oyama T, Aoshima A, Horikoshi S, et al. *Solar Energy* [J], 2004, **77**: 525
- [18] Zhao J, Wu T, Wu K, et al. *Environ. Sci. Technol.* [J], 1998, **32**(16): 2 394

Study of Photocatalytic Degradation of Organic Pigment in the Presence of Nonionic Surfactant

ZHANG Tian-yong¹, HU Juan¹, CHAI Yi¹, ZHANG You-lan¹, ZHAO Jin-cai²

(1. *School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China;*

2. *Key Laboratory of Photochemistry, Center for Molecular Science, Institute of Chemistry,
The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China*)

Abstract: The present thesis is related to the photocatalytic degradation process of an organic pigment, for example, C. I. Pigment Red 48: 2(R6B), in the presence of photo catalyst TiO_2 under irradiation of high pressure Hg lamp. Added with nonionic surfactant OP-10, the experiments were mainly focused on the effects of pH in aqueous solution, concentration of OP-10 on the degradation process of R6B and OP-10. The experimental results showed that OP-10 improved remarkably the degradation rate of R6B in acidic media while lowered the degradation rate in alkaline media. In neutral conditions, OP-10 enhanced the solubility of R6B/ TiO_2 system, which slightly affected the degradation process. Especially in case of 0.126 g/L (2.5 cmc), a better conversion trend of R6B and OP-10 occurred.

Key words: Photocatalytic oxidation; Organic pigment; Titanium dioxide; Ultraviolet light; OP-10