

Research Progress on Photodegradation of Dyes in Aqueous Solution

Lijun Deng, Ning Meng, Ke Zhao, Jin Zhang, Xiaoxia Ou*

College of Environment and Resource, Dalian Nationalities University, Dalian Liaoning
Email: ouxiaoxia@dlnu.edu.cn

Received: Nov. 5th, 2016; accepted: Nov. 26th, 2016; published: Nov. 29th, 2016

Copyright © 2016 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

Photolysis bases of dyes, the direct and indirect photodegradation of dyes in aqueous solution were reviewed. Photodegradation of dyes in solution containing Fe(III), humic acid, NO_3^- , and catalyst (e.g. TiO_2) were summarized.

Keywords

Dyes, Photodegradation, Aqueous Solution

水环境中染料光降解的研究进展

邓丽君, 孟宁, 赵可, 张锦, 欧晓霞*

大连民族大学环境与资源学院, 辽宁 大连
Email: ouxiaoxia@dlnu.edu.cn

收稿日期: 2016年11月5日; 录用日期: 2016年11月26日; 发布日期: 2016年11月29日

摘要

对水环境中染料光降解的基础、染料分子的直接光降解和间接光降解进行了综述。重点介绍了染料在

*通讯作者。

文章引用: 邓丽君, 孟宁, 赵可, 张锦, 欧晓霞. 水环境中染料光降解的研究进展[J]. 环境保护前沿, 2016, 6(6): 103-107. <http://dx.doi.org/10.12677/aep.2016.66014>

Fe(III)体系、腐殖酸体系、NO₃⁻体系、光催化体系(以TiO₂为例)中的光降解。

关键词

染料, 光降解, 水环境

1. 引言

社会的不断发展, 推动着化学工业的发展, 但由此而产生的工业废水也在日趋增多; 其中, 染料废水是主要的有害工业废水之一, 主要应用于纺织、印染、皮革、化妆品、医药、食品等行业。染料废水中含有多种具有生物毒性及致癌有机物, 严重危害人类的健康, 因此染料废水的处理工艺逐渐成为人们关注的焦点。

水环境中的染料会发生一系列降解反应, 主要包括生物降解和非生物降解, 而光降解是各类染料在水环境中最重要的非生物降解途径之一。由于染料对于太阳光有高强度的吸收[1], 同时大部分染料具有芳环、杂原子及其它官能团, 可能会发生直接光解, 有些能与水中一些光敏化剂如 Fe(III)、NO₃⁻、腐殖酸(Humic acids, HA)等发生间接光降解反应。国内外学者在水中染料的光降解方面开展了大量研究[2]-[7], 本文综述了染料废水光降解方面的研究成果, 以期深入了解水中染料的光降解行为, 包括直接光解和由光敏剂引发的间接光解, 进而为该类污染物的环境光化学行为和污染控制研究提供依据, 在实际废水处理工艺过程中起到指导控制作用。

2. 水环境中染料光降解的基础

辐射到地球表面的太阳光是一个连续光谱, 在地表水的透光层中, 阳光可以引发天然水体中的各种光化学反应。其中对水体中有机污染物降解起决定作用的是波长在 290~400 nm 的紫外光, 紫外光分为 A、B 两区, A 区波长为 290~320 nm, B 区波长为 320~400 nm; 紫外光对有机物的降解过程其实是一系列的光化学过程, 光离解是其中最重要的过程之一, 它不但可以导致处于电子激发态的有机分子发生光化学反应, 而且可以直接导致大分子有机物离解成小分子碎片 [8]。

我国是染料大国, 生产的染料有数万种。染料的颜色来源于染料分子的共轭体系, 即所谓的发色体系, 是含有一些不饱和基团如: -N=N-、R-C=C-R、-N=O、R-C=O、-NO₂ 等的发色体系[9]。脱色是染料降解的初始步骤, 常见的染料中基本结构活性的一般次序为: 偶氮、硝基基团 > 葱醌类 > 喹啉[10]。研究表明, 染料降解过程中, 偶氮旁边的 C-N 键比 N=N 键本身具有更高的活性而首先断裂, C-N 键也是受氧化进攻的主要部位[3]。染料在水环境中的光反应类型可以分为直接光解、间接光解(光敏化降解)。

3. 水环境中染料分子的直接光降解

直接光解是指染料分子直接吸收太阳能而进行的分解反应, 虽然染料能够吸收太阳光, 但是水中染料的光解脱色却很慢。300 W 高压汞灯照射下, 亚甲基蓝在蒸馏水和天然海水中的光化学降解速率常数 k 分别为 0.0159 min^{-1} 和 0.0053 min^{-1} [4]。偶氮染料酸性黑和 RB-19 在纯水中却没有发生光降解[5] [6]。目前, 利用染料的吸光特性, 染料敏化剂成为研究重点, 用在太阳能电池、制氢等高科技领域, 染料敏化剂作为“天线”分子起着收集能量的作用。能够作为敏化剂的染料需要满足若干条件, 最重要的是分子本身具有宽的光谱吸收范围, 而且摩尔吸光系数大, 这样才能有效地利用太阳光中的可见部分。其基本原理包括: 第一, 染料分子吸收太阳光后从基态(dye)跃迁到激发态(dye^{*}); 第二, 激发态染料(dye^{*})的电子迅速注入到纳米半导体(例如 TiO₂ 等)的导带中; 等等[11]。

4. 水环境中染料分子的间接光降解

对于染料的间接光解来说, 主要指环境中存在的天然物质或人工合成的生色集团被太阳能激发, 激发态的能量又转移给染料而导致其发生的分解反应[12]。染料分子的间接光解是染料光降解的主要途径。

4.1. 染料分子在 Fe(III)体系中的光降解

自 20 世纪 50 年代初就有科学家研究了 Fe(III)盐的光化学性质[13]。铁在自然界中广泛存在, 且具有较好的光化学活性, 对于环境中的持久性有毒物质有较高的光降解效率, 铁的各种形态络合物的存在对于天然水相的光化学氧化还原具有重要贡献[14]。

在 pH = 3~5 的 Fe(III)水溶液中, Fe(OH)²⁺是主要的 Fe(III)-OH 络合物形态[15], 在光照作用下发生光化学还原反应, 生成羟基自由基($\cdot\text{OH}$)和 Fe(II), 同时, 新生成的 Fe(II)也会被氧化剂(如水中溶解氧、 $\cdot\text{OH}$ 等)重新氧化成 Fe(III); 如此, 水溶液中 Fe(III)/Fe(II)的光氧化还原循环就基本形成了[16], 而这个过程中不断生成的 $\cdot\text{OH}$ 就会和共存的污染物发生氧化反应, 从而降解污染物。

Deng 等人[7]以 30 W 紫外杀菌灯为光源, 研究了在 pH = 3 的 Fe(III)溶液中水溶性染料的光降解, 对活性艳红 X-3B、活性艳蓝 X-BR、活性黑 K-BR、阳离子桃红 FG 和碱性嫩黄 O 等 5 种染料的紫外光降解效率可达到 40%~60%。王晓兵等人[17]也报道了 Fe(III)对甲基橙水溶液脱色的催化作用。太阳光的强度越高, 染料浓度越低, 越有利于活性染料在草酸铁(III)络合物/过氧化氢系统的脱色降解反应, 活性染料的光脱色降解反应属于假一级动力学反应, 脱色降解后染料分子中的共轭体系和芳香环结构被破坏[18]。其实, Fe(III)-OH 络合物的平均量子产率 Φ_{OH} 比较小(Fe(III)-OH/UV = 0.02), 但由于 Fe(III)-OH 络合物在 313 nm 的摩尔消光系数非常大, 达到了 1760 L/mol·cm, 而且 Fe(III)体系不用加入 H₂O₂, 因而这一系统在充分利用太阳能方面有广阔的前景[16]。

4.2. 染料分子在腐殖酸体系中的光降解

腐殖酸广泛存在于水环境中, 是天然的吸光物质, 其光化学行为受到越来越多的关注。腐殖酸能够吸收太阳光跃迁到激发态, 引发一系列的自由基反应, 从而产生新的活性物种 $\cdot\text{OH}$ 、¹O₂、e⁻(aq)等, 这些活性物种对污染物在天然水体中的迁移转化规律和归宿有重要影响[19]。

杨桂朋等[4]使用高压汞灯作为光源, 其光解试验表明, 腐殖酸在一定程度上抑制了亚甲基蓝的光降解。腐殖酸对偶氮染料橙 G 在 Fenton 体系中的降解影响也表现出明显的阻碍作用, 并且随着腐殖酸浓度的增加, 抑制作用越来越大; 其原因可能是腐殖酸和 Fenton 试剂发生反应, 或是消耗了 H₂O₂ 和 Fe²⁺ 反应生成的羟基自由基, HA 和 OG 之间存在对自由基的竞争作用[20]。另有研究表明, 在一定较低浓度的范围内, 腐殖酸的适量添加可以轻微促进水环境中染料的光降解, 超过此范围便会适得其反[21]。此外, 不同原产地的腐殖酸对于光降解处理效果也不相同, 有的起促进作用, 有的起抑制作用, 且促进或抑制的程度也会根据产地不同而不同。

4.3. 染料分子在 NO₃⁻体系中的光降解

水体中普遍存在着 NO₃⁻, 同时, 偶氮染料在降解过程中也会产生 NO₃⁻ [22]。NO₃⁻ 受光辐射, 光解生成的 $\cdot\text{OH}$ 具有强氧化性, 可有效地降解污染物[23]。

李建章等人[24]将染料废水和含 NO₃⁻ 废水进行混合, 随着太阳光照射时间的延长, 废水的脱色效果非常明显, 实现了以废治废的目的; 太阳光谱能量中, 波长在 200~400 nm 处的紫外线占太阳光全部能量的 3%~5%, 利用这一部分太阳能作为 NO₃⁻ 光化学反应的光源无论从理论上还是实践上都是可行的。随着光照溶液中 NO₃⁻ 浓度的增加, K-2BP 的光解速率加快, NO₃⁻ 浓度分别为 0、1、5、10 和 15 mg/L 时, K-2BP

的一级光解速率常数 k 分别为 0.0149 min^{-1} 、 0.0154 min^{-1} 、 0.0209 min^{-1} 、 0.0305 min^{-1} 和 0.0406 min^{-1} [25]。越来越多的研究证明水体中 NO_3^- 的存在能促进水中污染物的光氧化。

4.4. 染料分子在催化剂体系(以 TiO_2 为例)中的光降解

染料光催化氧化降解技术中, 二氧化钛研究的最多。虽然 TiO_2 禁带较宽($E_g = 3.2 \text{ eV}$), 只能被波长小于 387.5 nm 区间的光所激发, 但经过修饰掺杂后, 用太阳光辐照也可以得到较好的降解效果。沈学优等[26]曾选用了紫外光、荧光及太阳光等三种光源, 考察了 $0.2\% \text{ Pt/TiO}_2$ 催化剂的光催化性能, 结果表明: 光源对催化降解效果的影响为太阳光 > 紫外光 > 荧光。

实际的废水中普遍存在着许多无机离子, 这些离子包括阴离子、金属阳离子, 如 F^- 、 Cl^- 、 CO_3^{2-} 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 等阴离子, Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Mg^{2+} 等金属阳离子等, 这些对光催化反应活性都有一定的影响。据 Crittenden [27] 等报道, 光催化降解经离子交换树脂处理过的受污染的地下水时连续运行 25 天, 催化剂活性未减少, 而未经处理的废水反应 1 h 后催化剂便失活。Wang 等[28]研究了紫外和可见光照射, 以 TiO_2 为催化剂降解 acid orange 7 (AO7) 时阴离子 (NO_3^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 、 H_2PO_4^-) 对其降解过程的影响, 结果显示这些阴离子对可见光下降解 AO7 的影响不同于对紫外光下降解 AO7 的影响; 在 TiO_2/UV 体系中, 无机阴离子抑制染料的光降解是通过捕获经基自由基, 而在 TiO_2/Vis 体系中阴离子的抑制作用可解释为减少催化剂表面染料的吸附而引起的。

5. 结语

现阶段对于光化学降解各种染料废水的研究虽然在不断增多, 但多数仍处于实验室理论探索阶段, 且以单项研究居多, 得出的结论还有待进一步证实, 许多更深层次的问题还需要进行探究。水环境中成分很多, 比如结构复杂且广泛存在的腐殖酸, 还有铁和各种有机小分子酸, 对于染料光降解反应的综合作用效果及机理的研究目前仍不清楚, 对于这一问题的探索也是染料光降解技术发展的一个关键点。应针对水环境中各种光敏成分的光响应, 进一步提高他们对太阳光的利用, 使得水体环境中的污染物有较高的光降解效率。

致 谢

本文受以下项目资助: 辽宁省“大学生创新创业训练计划”(S201512020606); 大连民族大学“太阳鸟”科研项目(tyn2016390); 大连民族大学自主科研基金项目(DC201502070202)。

参考文献 (References)

- [1] 孙振英. Photo-Fenton 反应降解染料及非染料污染物机理研究[D]: [硕士学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学. 2006.
- [2] Makita, M. and Harata, A. (2008) Photocatalytic Decolorization of Rhodamine B Dye as a Model of Dissolved Organic Compounds: Influence of Dissolved Inorganic Chloride Salts in Seawater of the Sea of Japan. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, **47**, 859-863. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2007.01.036>
- [3] Erdemoğlu, S., Aksu, S.K., Sayilkan, F., Izgi, B., Asiltürk, M., Sayilkan, H., Frimmel, F. and Güçer, S. (2008) Photocatalytic Degradation of Congo Red by Hydrothermally Synthesized Nanocrystalline TiO_2 and Identification of Degradation Products by LC-MS. *Journal of Hazardous Materials*, **155**, 469-476. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.11.087>
- [4] 杨桂朋, 孙璐璐, 周立敏. 亚甲基蓝在水体系中的光化学降解研究[J]. 中国海洋大学学报, 2009, 39(1): 105-108.
- [5] Shu, H.Y., Chang, M.C. and Fan, H.J. (2004) Decolorization of Azo Dye Acid Black 1 by the UV/ H_2O_2 Process and Optimization of Operating Parameters. *Journal of Hazardous Materials*, **113**, 201-208. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.06.007>
- [6] Guimarães, J.R., Maniero, M.G. and de Araújo, R.N. (2012) A Comparative Study on the Degradation of RB-19 Dye

- in an Aqueous Medium by Advanced Oxidation Processes. *Journal of Environmental Management*, **110**, 33-39. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.05.020>
- [7] Deng, N., Wu, F. and Tian, S. (1997) Photodegradation of Dyes in Aqueous Solutions Containing Fe (III) Hydroxy Complex II. Solar Photodegradation Kinetics. *Chemosphere*, **34**, 2725-2735. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(97\)00089-1](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(97)00089-1)
- [8] 谭平, 张敬东, 郭生练. 太阳光对湖泊中有机污染物降解的研究进展[J]. 环境污染治理技术与设备, 2003, 4(8): 13-18.
- [9] 邢核, 田春荣, 王怡中. 废水中染料的 TiO₂ 光催化氧化降解机理研究现状[J]. 上海环境科学, 2001, 20(2): 64-67.
- [10] 陈小英, 刘智武, 裘建平, 等. 紫外 - 臭氧联合矿化水溶液中的活性蓝 19 染料[J]. 浙江工业大学学报, 2010, 38(5): 486-490.
- [11] 刘兴, 李越湘, 彭绍琴, 赖华. 染料敏化可见光催化制氢研究进展[J]. 物理化学学报, 2015, 31(4): 612-626.
- [12] 郑立庆, 方娜, 刘国光, 姚琨. 农药在环境中的光化学降解研究进展[J]. 安徽农业科学, 2006, 34(19): 5012-5014.
- [13] Bates, H.G.C. and Uri, N. (1953) Oxidation of Aromatic Compounds in Aqueous Solution by Free Radicals Produced by Photo-Excited Electron Transfer in Iron Complexes. *Journal of the American Chemical Society*, **75**, 2754-2759. <https://doi.org/10.1021/ja01107a062>
- [14] 欧晓霞, 王崇, 张凤杰, 阙丽华, 丁蕾, 马丽娟. 三价铁及其络合物光化学行为的研究进展[J]. 环境保护科学, 2010, 36(4): 33-35.
- [15] Flynn Jr., C.M. (1984) Hydrolysis of Inorganic Iron(III) Salts. *Chemical Reviews*, **84**, 31-41. <https://doi.org/10.1021/cr00059a003>
- [16] 周丹娜, 吴峰, 邓南圣. 不同形态 Fe(III) 盐水解产物的光化学性质及其对有机物光降解作用的研究进展[J]. 水处理技术, 1998, 24(5): 254-258.
- [17] 王晓兵, 刘世战, 姜向东, 赵晓华, 楚文飞. Fe³⁺、NO₃⁻ 在光催化降解甲基橙中的行为研究[J]. 河南师范大学学报(自然科学版), 2006, 34(3): 115-119.
- [18] 董永春, 何陆春, 李春辉, 张宝华, 朱红星. 活性染料的太阳光催化脱色降解[J]. 四川大学学报(工程科学版), 2005, 37(4): 49-53.
- [19] 欧晓霞, 何小慧, 杨名, 刘靖, 李聪. 腐殖酸的光化学行为研究进展[J]. 安徽农业科学, 2010, 38(20): 10809-10810.
- [20] 欧晓霞, 张凤杰, 宿燕, 马燕, 王崇, 刘赫, 周玉波. Fenton 体系降解水中偶氮染料的研究[J]. 环境工程学报, 2010, 4(8): 1735-1738.
- [21] Li, R., Zhao, C., Yao, B., Li, D., Yan, S., O'Shea, K.E. and Song, W. (2016) Photochemical Transformation of Aminoglycoside Antibiotics in Simulated Natural Waters. *Environmental Science & Technology*, **50**, 2921-2930. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b05234>
- [22] Chen, L.C. (2000) Effects of Factors and Interacted Factors on the Optimal Decolorization Process of Methyl Orange by Ozone. *Water Research*, **34**, 974-982. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00188-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00188-8)
- [23] Zepp, R.G. (1987) Nitrate-Induced Photooxidation of Trace Organic Chemicals in Water. *Environmental Science & Technology*, **21**, 443-450. <https://doi.org/10.1021/es00159a004>
- [24] 李建章, 冯发美, 钟俊波, 曾俊. NO₃⁻ 光催化脱色染料废水的研究[J]. 工业水处理, 2011, 31(2): 58-60.
- [25] 杨俊香. 几种水溶性化合物对印染废水中活性艳红 K-2BP 光解的影响[J]. 河南科技学院学报, 2013, 41(2): 100-103.
- [26] 沈学优, 李华英, 陈群燕, 郭艳萍. 载铂二氧化钛对 3B 艳红染料溶液光催化降解性能的研究[J]. 水处理技术, 2001, 27(1): 33-36.
- [27] Crittenden, J.C. and Marchand, E.G. (1996) Solar Detoxification of Fuel-Contaminated Groundwater Using Fixed-Bed Photocatalysts. *Water Environment Research*, **68**, 270-278. <https://doi.org/10.2175/106143096X127703>
- [28] Wang, K., Zhang, J., Lou, L.P., Yang, S. and Chen, Y. (2004) UV or Visible Light Induced Photodegradation of AOT on TiO₂ Particles: The Influence of Inorganic Anions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **165**, 201-207. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2004.03.025>

期刊投稿者将享受如下服务：

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：aep@hanspub.org