

缺氧及富氧条件下 CuFe_2O_4 催化热解
酸性红 B 的原位 FTIR 反射光谱研究

武荣成, 曲久辉*, 余运波, 贺泓

中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085

摘要 用原位红外漫反射光谱法研究了在缺氧及富氧条件下 CuFe_2O_4 催化热解酸性红 B (ARB) 的反应过程。结果表明, 两种反应气氛对染料分子中磺酸基团的热分解没有影响, 但对偶氮基团及芳环的氧化分解影响显著。在空气中, ARB 的热解更迅速, 300 °C 时可完全氧化为 CO_2 及硝酸盐。而在 N_2 气氛中, 加热至 300 °C 时 ARB 难以完全氧化热解, 此时即使再通空气也不易将其完全氧化, 而要在更高温度下 (500 °C) 才能快速、彻底氧化成 CO_2 及硝酸盐。

主题词 催化热解; CuFe_2O_4 ; 酸性红 B; 原位 FTIR 反射光谱

中图分类号: X703 **文献标识码**: A **文章编号**: 1000-0593(2005)02-0204-03

染料废水的治理一直为人们所关注, 偶氮染料在其中占有很大比例, 它们一般难以直接生物降解, 而往往要与其他处理方法如吸附、化学氧化等, 进行综合处理^[1]。催化氧化法可将有机物完全氧化为 CO_2 , 是一种彻底的可将有机污染物从环境中去除的处理方法^[2]。在前期研究中, 我们发现具有较大比表面积的 CuFe_2O_4 材料不仅对水中偶氮染料酸性红 B (ARB) 具有很强的吸附能力, 而且对其在空气条件下的高温氧化分解也有很高的催化活性, 可以大大降低氧化分解温度, 同时无有机副产物产生, 是一种优良的吸附/催化材料。然而反应条件往往对催化氧化产生巨大影响, 考虑到实际可能出现的情况, 进一步探索反应气氛对催化热解的影响, 对实际应用具有指导意义。为此, 本文用原位 FTIR 反射光谱法研究了 ARB 在 N_2 及空气中催化热解的反应过程。

1 实验方法

CuFe_2O_4 采用共沉淀法制备, 经干燥、研磨、焙烧后, 对 pH 4 水溶液中的 ARB 进行吸附。然后分离, 自然干燥或在 50 °C 烘干后即可进行催化热解 FTIR 光谱研究。

催化氧化反应过程的红外漫反射光谱研究在配有原位池的 Nicolet 670 型 FTIR 光谱仪上进行, 分辨率 4 cm^{-1} , 50 次扫描迭加; 原位池可以方便、快速地控制所需温度, 通入 N_2 或空气流量为 $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

图 1 为空气条件下, ARB/ CuFe_2O_4 分别于 150, 200, 250 及 300 °C 时热解的原位 FTIR 反射光谱。酸性红 B 分子中萘环的骨架伸缩振动分别对应于 1602 和 1502 cm^{-1} 吸收峰, $-\text{N}=\text{N}-$ 伸缩振动吸收峰则位于 1462 cm^{-1} , $-\text{SO}_3^-$ 的对称伸缩和反对称伸缩振动吸收峰分别位于 1047 和 1200 cm^{-1} 附近^[3], 酚羟基氧与萘环上碳的碳氧伸缩振动 $-\text{C}-\text{OH}$ 吸收峰也位于 1200 cm^{-1} 附近, 与 $-\text{SO}_3^-$ 的对称伸缩振动吸收峰重合。而 1352 cm^{-1} 吸收峰对应于酚羟基 $-\text{OH}$ 的面内弯曲振动。

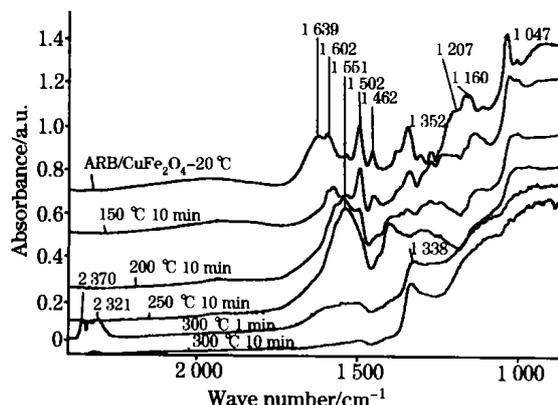


Fig. 1 *In situ* FTIR spectra for ARB decomposition on CuFe_2O_4 in air atmosphere

收稿日期: 2003-08-28, 修订日期: 2003-12-26

基金项目: 国家杰出青年科学基金(50225824)资助项目

作者简介: 武荣成, 1968年生, 中国科学院生态环境研究中心博士研究生

* 通讯联系人

可以看出,在通空气条件下,加热到 150 ℃ 时,反应 10 min 染料的结构即有明显变化: 1 047 和 1 207 cm^{-1} 附近的磺酸基吸收峰同时明显降低, 1 462 cm^{-1} 处的偶氮吸收峰有所降低, 而芳环吸收峰则无明显变化, 说明 150 ℃ 时, 染料在 CuFe_2O_4 上的反应以磺酸基分解为主, 偶氮基团也开始分解, 而萘环在该温度下没有被破坏。这与质谱在线检测有 SO_2 放出相一致。200 ℃ 时反应更为明显, 1 207 cm^{-1} 附近肩峰 ($-\text{SO}_3^-$) 几乎消失, 1 160 附近及 1 362 cm^{-1} 处的酚羟基 $-\text{OH}$ 吸收峰快速下降, 说明磺酸基和酚羟基迅速反应, 而 1 462 cm^{-1} 处的偶氮吸收峰明显快速减弱, 同时 1 551, 1 410 cm^{-1} 处出现硝基、亚硝基吸收峰^[4, 5], 说明此时偶氮基团已迅速反应, 被氧化为亚硝基和硝基化合物, 而以硝基化合物增长更快, 成为最强吸收峰。250 ℃ 时, 1 462 cm^{-1} 处的偶氮吸收峰及 1 100~1 200 cm^{-1} 处磺酸基和酚羟基吸收峰进一步减弱并消失, 而 1 551, 1 405 cm^{-1} 处的硝基、亚硝基吸收峰快速增长。以上说明, 在 250 ℃ 以下的反应以磺酸基、偶氮基和酚羟基的分解为主, 生成亚硝基和硝基等含 N 化合物, 而芳环没有明显反应。

当升温至 300 ℃ 时, 1 500~1 600 cm^{-1} 处芳环吸收峰迅速降低、消失, 2 320~2 400 cm^{-1} 处出现很强的 CO_2 吸收, 10 min 后消失, 同时 1 338 cm^{-1} 处硝酸盐吸收峰逐渐增强, 除此以外, 没有其他峰出现, 说明此时有机物被迅速氧化为 CO_2 及硝酸盐。用质谱在线检测生成的气体, 没有发现任何有机物排出, 进一步说明在 CuFe_2O_4 上染料被完全氧化为 CO_2 及硝酸盐, 无有机副产物残留。

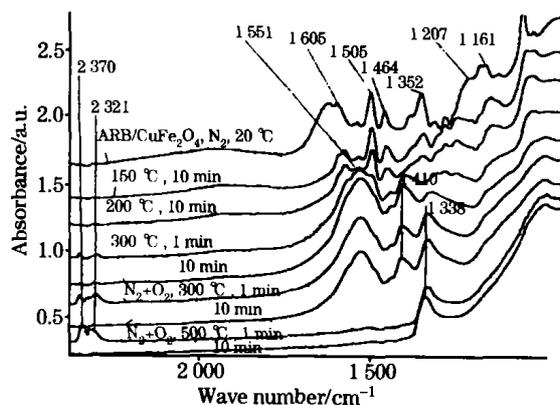


Fig. 2 In situ FTIR spectra for ARB decomposition on CuFe_2O_4 in N_2 atmosphere

图 2 为 N_2 气氛下, ARB/ CuFe_2O_4 分别于 150, 200, 300 ℃ 及随后在空气中, 于 300 和 500 ℃ 时热解的原位 FTIR 反射光谱。与在空气条件下的反应相比, 两者在 200 ℃ 以前的分解反应类似(见图 3), 都是以磺酸基 ($-\text{SO}_3^-$) 的分解为主, 说明磺酸基的分解不需要 O_2 的参与, 同时偶氮基团和酚羟基也发生反应。但 N_2 气氛下偶氮基团吸收峰在 200 ℃ 以前的变化较小, 说明偶氮基的热解需要 O_2 的参与。

在 200 ℃ 以前偶氮基团和酚羟基发生的分解反应所需 O_2 可能来自于反应前 CuFe_2O_4 吸附的空气或磺酸基 ($-\text{SO}_3^-$) 分解产生的氧。加热到 300 ℃ 时, 以偶氮基团和酚羟基吸收峰(分别在 1 463 和 1 160 cm^{-1} 处)的迅速减弱和硝基(1 551 cm^{-1})、亚硝基(1 410 cm^{-1} 处)及硝酸盐(1 338 cm^{-1} 处)的迅速增长为特点, 说明此时以偶氮基团和酚羟基的快速反应为主, 生成了硝基、亚硝基化合物及硝酸盐。而 2 320~2 400 cm^{-1} 处出现较弱的 CO_2 吸收, 10 min 后消失, 说明芳环也发生了氧化, 但由于缺氧(仅来自于反应 CuFe_2O_4 吸附的空气或磺酸基 ($-\text{SO}_3^-$) 分解产生的氧), 反应很弱, 氧化不完全, 并很快终止。此时再以空气代替 N_2 , 又有 CO_2 放出, 同时硝基、亚硝基化合物吸收峰减弱, 硝酸盐吸收峰增强。但 10 min 后 CO_2 吸收峰又消失, 而硝基、亚硝基化合物吸收峰仍然很强, 说明该条件下热分解难以彻底。继续加热至 500 ℃ 时, 硝基、亚硝基化合物吸收峰迅速消失, 硝酸盐吸收峰进一步增长, 同时出现很强的 CO_2 吸收(2 320~2 400 cm^{-1} 处), 10 min 后只剩下硝酸盐吸收峰。表明此时发生了快速、完全燃烧。

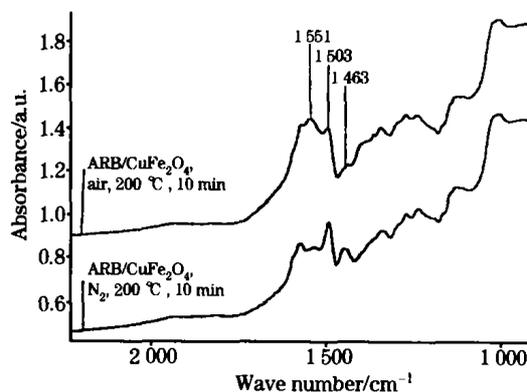


Fig. 3 Comparison of reaction of ARB/ CuFe_2O_4 in N_2 and in air atmosphere at 200 ℃

以上结果说明, 在缺氧条件下加热到 300 ℃ 时, CuFe_2O_4 催化分解 ARB 反应不完全, 此时再通空气补氧也不能完全氧化为 CO_2 , 需在更高温度下(500 ℃)才能实现完全氧化。这与始终处于氧化气氛下的催化热解反应形成鲜明对比。

3 结 论

酸性红 B 分子中磺酸基的催化热解不需要氧气的参与, 因而反应气氛对其热解没有影响, 而其他基团的热解需在氧化气氛中进行才能完全无机化。前期的催化热解缺氧对后面的有氧催化氧化有显著影响, 与始终在氧化气氛下的反应相比, 需要更高的反应温度进行完全氧化。

参 考 文 献

- [1] Bertanza G, Collivignarelli C, Pedrazzani R. *Water. Sci. Technol.*, 2001, 44(5): 109.
- [2] Wai P K, Bettina M V. *Environ. Sci. Technol.*, 2003, 37: 1150.
- [3] Bandara J, Mielczarski J A, Kiwi J. *Langmuir.*, 1999, 15(22): 7670.
- [4] Chemistry Department of Hangzhou University(杭州大学化学系). *Analytical Chemistry Handbook, Third Volume(分析化学手册, 第三分册)*. Beijing: Chemical Industry Press(北京: 化学工业出版社), 1983. 614.
- [5] Silverstein R M, Bassler G C, Morrill T C. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. John Wiley, 1974. 105.

***In Situ* FTIR Spectroscopic Studies of the Catalytic Combustion of Acid Red B on CuFe_2O_4 in the Presence and Absence of O_2**

WU Rong-cheng, QU Jiu-hui*, YU Yun-bo, HE Hong

Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China

Abstract The reaction process of catalytic combustion of ARB on CuFe_2O_4 in the presence and absence of O_2 was studied by *in situ* DRIFT spectroscopy. The results showed that the decomposition of the sulfonic group of ARB molecule was not affected by the reaction atmosphere, but the decompositions of azo group and aromatic ring were markedly affected by the presence or absence of O_2 . The catalytic combustion of ARB was faster in air atmosphere than that in N_2 atmosphere, and ARB could be completely oxidized to CO_2 and nitrate at $300\text{ }^\circ\text{C}$. But in N_2 atmosphere, it was very difficult for the decomposition of ARB to complete at $300\text{ }^\circ\text{C}$, even though air was introduced following this process. The temperature required for the rapid and complete decomposition would be as high as $500\text{ }^\circ\text{C}$.

Keywords Catalytic decomposition; CuFe_2O_4 ; Acid red B; *In situ* FTIR spectroscopy

(Received Aug. 28, 2003; accepted Dec. 26, 2003)