

二氧化钛/膨润土复合光催化材料协同 Fenton 反应 去除景观水中多环芳烃研究

杨春娣 王文文 周婉姣 高玉梅 杨 幸

(西安建筑科技大学华清学院土木工程学院,西安 710043)

摘 要 以 Na 基膨润土和 TiO_2 为原料制备复合光催化材料,借助扫描电镜、X 射线衍射技术对材料进行表征,再将其应用到 Fenton-紫外协同催化体系中去除水中的多环芳烃。在研究催化剂投加量、搅拌方式、Fenton 投加量等单因素影响的基础上进行正交试验。结果表明:协同催化体系对多环芳烃(PAHs)的去除率大于普通 TiO_2 光催化;室温条件下磁力搅拌、紫外光照射 3h,复合催化材料投加量 1.8g,Fenton 投加 30mL 时,协同催化体系对 PAHs 的去除效果最高为 94%。

关键词 多环芳烃,复合光催化材料制备,协同去除

中图分类号 TQ426.7

文献标识码 A

文章编号:1006-3536(2021)05-0186-04

DOI:10.19817/j.cnki.issn 1006-3536.2021.05.042

TiO_2 /bentonite photocatalyst work together with Fenton reaction to remove PAHs from landscape water

Yang Chundi Wang Wenwen Zhou Wanjiao Gao Yumei Yang Xing

(Xi'an University of Architecture and Technology Huaqing Collage,Xi'an 710043)

Abstract Na-bentonite and TiO_2 were used as raw materials to prepare composite photocatalytic materials, which were characterized by SEM and XRD, and then applied to the fenton-uv co-catalytic system to remove polycyclic aromatic hydrocarbon (PAHs) in water. Orthogonal experiments were carried out on the basis of studying the influence of single factors such as catalyst dosage, agitation mode and fenton dosage. The results showed that the removal rate of PAHs in the collaborative catalytic system was higher than that of ordinary TiO_2 . At room temperature, when magnetic stirring and ultraviolet irradiation were applied for 3h, the adding amount of TiO_2 /bentonite was 1.8g, and when fenton was added 30mL, the removal effect of PAHs was up to 94%.

Key words PAHs, preparation of composite photocatalytic material, synergic remove

城市的发展造成大量生活污水和工业废水的产生,这些污/废水经集中处理后部分注入城市河流,成为城市河道的重要补充水源。再生水在营造西安护城河水景观,恢复西安城市生态等方面正发挥着重要作用。然而,这些回用于景观的再生水中仍存在大量的有毒有害物质,如重金属类、硝酸盐类、环芳烃类等,这使再生水补充的景观水体往往存在氮磷营养物质超标、多环芳烃(PAHs)累积等问题,影

响城市居民健康。

PAHs 是美国国家环境保护局(US EPA)制定的 129 种优先控污染物中的一类,其具有强烈的致癌、致突变和致畸性。目前,主要的去除方法有物理法、化学法和生物法等,但这些方法均有一定的限制性^[1]。本研究以西安市护城河水中的 PAHs 为研究对象,以 Na 基膨润土负载 TiO_2 制备复合光催化材料,再采用 Fenton-紫外光协同催化体系去除水

收稿日期:2020-02-16;修回日期:2021-02-17

基金项目:陕西省教育厅专项科研计划项目(18JK024);陕西省教育厅教改项目(17BY127);西安建筑科技大学华清学院“大学生创新创业训练项目”(Y201913679005)

作者简介:杨春娣(1983-),女,硕士,讲师,主要研究方向为污水处理及资源化利用,E-mail:397793725@qq.com。

中的 PAHs^[2-3],考察不同实验条件下,该体系对景观水中 PAHs 的去除效果。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

Na 基膨润土;Fenton 试剂;NaOH 溶液;HNO₃ 溶液;钛酸丁酯;无水乙醇。

紫外分光光度计(DR5000 型),HACH 公司;磁力搅拌器(78-1 型),上海浦东物理光学仪器厂;电子分析天平(HX120007 型),梅特勒-托利多仪器上海有限公司;紫外线杀菌消毒灯(CUH36H 型),上海雅芙照明电器有限公司;超声波清洗器(KQ-50E 型),昆山市超声仪器有限公司;电热鼓风干燥箱(101-3 型)、陶瓷纤维节能高温箱式电阻炉(SX3 型),北京科伟永兴仪器有限公司;低速台式离心机(TDL-4 型),上海安亭科学仪器厂;扫描式电子显微镜(SEM,JSM-6510LV 型),日本电子株式会社;X 射线衍射仪(XRD,D8 ADVANCE A25 型),德国布鲁克公司。

1.2 TiO₂/膨润土复合光催化材料的制备

1.2.1 TiO₂ 的制备及膨润土的预处理^[4]

取 8.5mL 钛酸丁酯于烧杯中,向其中加入 10mL 无水乙醇,磁力搅拌 20min,溶液呈淡黄色。再将所得溶液滴加到 20mL 1mol/L HNO₃ 溶液中,充分搅拌 1.5h,制成 TiO₂ 溶胶,用 1mol/L NaOH 溶液将 TiO₂ 溶胶的 pH 调至 1—2,充分搅拌 0.5h,形成透明溶液。另取 Na 基膨润土 2g,向其中加入 20mL 蒸馏水,浸润 0.5h 备用。

1.2.2 复合光催化材料的制备^[5]

将浸润后的 Na 基膨润土加到 TiO₂ 溶胶溶液中,用磁力搅拌器充分搅拌 3h。离心分离得到泥状物,水洗至中性。将其放入鼓风干燥箱中,调节温度为 50℃,待烘干后充分碾磨。在 400℃ 下的马弗炉中煅烧 4h,待冷却后,碾成粉末置于暗处备用。

1.2.3 表征

采用 SEM 表征 TiO₂/膨润土复合材料的表面形态;采用 XRD 测定复合材料的晶体结构。

1.3 实验方法

在西安护城河水样中加入一定量 TiO₂ 或制备好的复合催化材料和 Fenton 试剂,经过充分的磁力搅拌协同紫外光照射后,过滤。用紫外分光光度计检测水样吸光度,以 UV254 数值变化反映出水样中多环芳烃类有机物浓度变化,并分析光催化剂、Fenton 试剂、紫外照射时间等单因素对处理效果的

影响。

按式(1)计算多环芳烃的浓度。

$$UV254 = [A/b] \times D \quad (1)$$

式中,UV254 为 UV 值,cm⁻¹;b 为比色皿光程,cm;A 为实测的吸光度;D 为稀释因子,由不含有机物清洗水的稀释引起(D=最终水样量/初始水样量)。

按式(2)计算去除效率(η,%)。

$$\eta = \frac{A - A_0}{A} \times 100\% \quad (2)$$

式中,A 为原水样的吸光度;A₀ 为待测水样吸光度。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

Na 基膨润土分子和 TiO₂/膨润土复合光催化材料的 SEM 图见图 1。

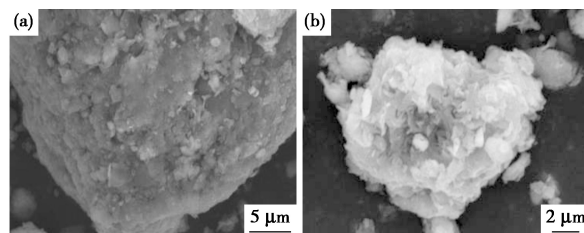


图 1 Na 基膨润土分子(a)和 TiO₂/膨润土复合光催化材料(b)的 SEM 图

由图可知,TiO₂/膨润土复合光催化材料的分子结构相对比较松散,膨润土分子表面均匀地分布了很多立面片状的 TiO₂ 晶粒,表明 TiO₂ 溶胶对 Na 基膨润土分子进行了较好的包覆。此外,TiO₂/膨润土复合光催化材料的松散结构和 TiO₂ 的立体片状结晶形式使其具有更大的比表面积,能有效地提高其吸附和光催化性能。

2.2 XRD 分析

图 2 为 Na 基膨润土分子和 TiO₂/膨润土复合光催化材料的 XRD 谱图。

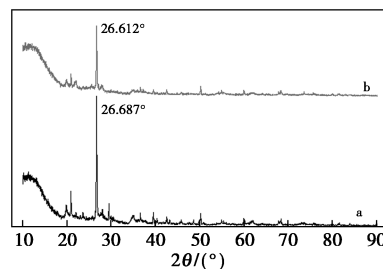


图 2 Na 基膨润土分子(a)和 TiO₂/膨润土复合光催化材料(b)的 XRD 图

由图可见,膨润土加载 TiO_2 前后衍射峰的强度峰值均出现在 (011) 面上, 2θ 分别为 26.687° 和 26.612° 处,与 Na 基膨润土分子相比, TiO_2 /膨润土复合光催化材料的衍射峰强度降低、半峰宽变大,进而说明膨润土被制成复合材料后晶格密度减小,这与 SEM 扫描结果一致。

晶层间距 d_{011} 的变化根据 Bragg 衍射方程[式(3)]进行估算后再进行比较。

$$2d_{011} \sin\theta = \lambda \quad (3)$$

式中, λ 为 X 光的波长, nm; θ 为半衍射角度, $(^\circ)$; d_{011} 为晶层间距, nm。

经计算,膨润土加载 TiO_2 制成复合材料前后 d_{011} 数值由 3.33nm 变为 3.34nm,这表明在制备复合材料的过程中,部分 TiO_2 粒子包覆膨润土时和 Na 离子完成交换,进入膨润土层间导致膨润土晶层间距变大。

用有代表性的峰强和对应的 2θ 数据可得 Na 基膨润土分子和 TiO_2 /膨润土复合光催化材料的 $I/\%$ 对比情况,结果见图 3。由图可知,Na 基膨润土分子和 TiO_2 /膨润土复合光催化材料的衍射峰位置和峰强变化趋势一致性较好,说明膨润土加载 TiO_2 后,其原有化学成分相对稳定性并未受到太大影响。

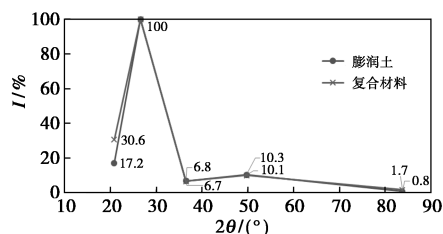


图3 Na基膨润土分子和 TiO_2 /膨润土复合光催化材料的 $I/\%$ 对比情况图

通过 Scherrer 方程[式(4)]估算被加载后 TiO_2 晶粒的平均粒径(D, nm)。

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4)$$

式中, $K=0.89$; $\beta=0.839\text{nm}$; $2\theta=25.3^\circ$ 。

各参数代入式(4)中得 D 约为 3.36nm,说明复合材料中钛氧化物晶粒细密,能在水中发挥其良好的光催化氧化作用。

对 TiO_2 /膨润土复合光催化材料中钛氧化物的形式进行 XRD 分析,结果见表 1。由表 1 可知, TiO_2 被加载后以 Ti_4O_7 形式存在的可能性较高,而其他氧化物形式的 FOM 值高的原因可能是由于

TiO_2 在结晶过程中和 SiO_2 相互固溶或者结晶体的表面不平整所致。 Ti_4O_7 是 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ 中导电性能最佳的材料,同时它还拥有诸多优异的性质如敏锐的光响应能力、较好的电化学稳定性等[6],这进一步论证了复合光催化材料的催化性能优于普通 TiO_2 。

表1 复合材料中 Ti 氧化物形式的 XRD 分析

PDF	化学式	匹配率倒数(FOM)
71-0574	Ti_4O_7	47.8
76-1941	TiO_2	99.9
73-1782	$\text{TiO}_{1.95}$	99.9
75-0310	$\text{TiO}_{3.38}$	99.9

2.3 协同催化体系单因素实验分析

本实验的协同催化体系主要是利用 Fenton 的氧化性、磁力搅拌的分散作用、光催化剂的吸附、催化氧化作用去除水中 PAHs。Fenton 反应的本质包含两部分内容:① Fe^{2+} 和 H_2O_2 反应生成强氧化性的 $\cdot\text{OH}$;② Fe^{3+} 与 Fe^{2+} 的循环。当 pH 过低时,溶液中存在大量 H^+ 阻碍 Fe^{3+} 转换为 Fe^{2+} ,当 pH 过高时,体系中 Fe 的氢氧化物沉淀则会由于覆盖而降低 TiO_2 的光催化效果[7]。在 TiO_2 光催化氧化反应中, H^+ 和 H_2O 生成 $\cdot\text{OH}$ 也需要中性环境,因此实验过程中均不考虑调整河水的 pH。从 Fenton 试剂的投加量、搅拌方式、催化材料的性能等方面进行单因素实验。

2.3.1 Fenton 投加量的影响

室温条件下(约 25°C),在 250mL 河水水样中加入 Fenton 试剂 10mL、紫外照射 3h,磁力搅拌 3h,加入一定量的 TiO_2 催化剂,取上清液测定水样吸光度。通过对护城河水多点采样→水样混合→多次测定获得原水的吸光度 $A=0.12$ 。Fenton 试剂中亚铁盐和双氧水的配比为 0.16g FeSO_4 、2mL 3% H_2O_2 ,Fenton 投加量对 PAHs 去除率的影响见图 4。

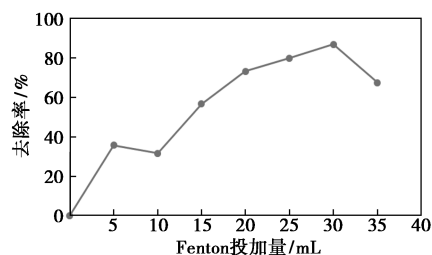


图4 Fenton 投加量对 PAHs 去除率的影响

由图可见,随着 Fenton 投加量的增加,水中 PAHs 的去除率也不断上升,这是因为随着 H_2O_2

量的增加和 Fe^{2+} 的催化作用,水中快速产生大量 $\cdot\text{OH}$, PAHs 不断被分解, Fenton 投加量为 30mL 时, PAHs 的最大去除率可达 87%。

2.3.2 搅拌方式的影响

分别用超声波脉冲和磁力搅拌两种方式打散水中所投加药品,进行搅拌方式的单因素实验。以一定量 TiO_2 为光催化剂,加入 Fenton 试剂 10mL,测定持续搅拌 1h、2h、3h、4h、5h、6h 时水样吸光度的变化,以确定最佳搅拌方式,结果见图 5。图中曲线变化表明超声波作用 1h,催化体系对 PAHs 的去除率约为 1%,由图可见,随着搅拌时间的延长,去除率增幅较小,超声 5h 最大去除率为 20%。相比而言,磁力搅拌 1h,催化体系对 PAHs 的去除率就可达到 21%,搅拌 3h,去除率最高可达 57%,效果明显优于超声波脉冲搅拌。

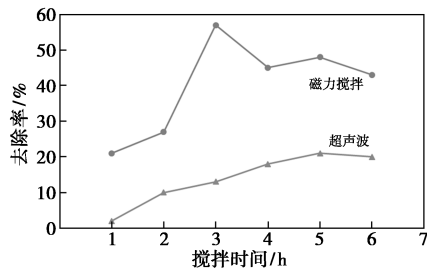


图5 搅拌方式对 PAHs 去除率的影响

2.3.3 光催化剂投加量的影响

在紫外照射 1h,磁力搅拌 1h, Fenton 投加量 10mL 的条件下,分别加入复合催化材料 0.6g、0.8g、1.2g、1.8g、2.4g、2.8g,考察光催化剂投加量对 PAHs 去除的影响,结果见图 6。

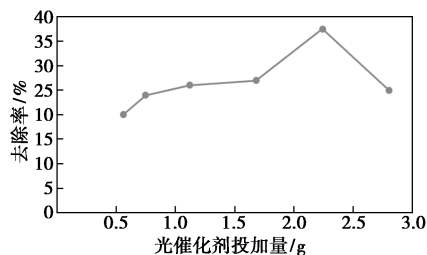


图6 光催化剂投加量对 PAHs 去除率的影响

由图可知,光催化剂投加量为 2.4g 时, PAHs 去除率最高为 38%。另外,光催化剂投加量过低时,其催化氧化效果不足以降解水中浓度较高的 PAHs;而光催化剂投加量过高时,催化剂颗粒对光的散射作用则会降低其催化效果。

2.3.4 光催化剂种类的影响

保持光催化剂投加量的单因素实验条件不变,根据其实验结果所确定的催化剂投加量的变化范围

为 0.6~2.8g,分别以普通纳米级 TiO_2 粉末和所制 TiO_2 /膨润土复合光催化材料为催化剂去除水中的 PAHs,比较两种不同催化剂材料的去除效果,结果见图 7。

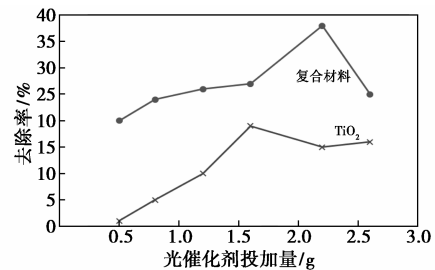


图7 催化剂种类对 PAHs 去除率的影响

由图可见,随着两种催化剂投加量的增加,水中 PAHs 浓度呈先下降后上升的趋势, TiO_2 /膨润土复合光催化材料投加量为 2.4g 时, PAHs 的最大去除率为 38%,普通纳米级 TiO_2 粉末的去除率最高只有 19%。这是因为 TiO_2 /膨润土复合光催化材料用 TiO_2 包覆膨润土时,膨润土片层结构被打开,这有利于提高它的吸附效果。

2.4 正交试验分析

由单因素实验结果选出催化剂投加量、Fenton 投加量和磁力搅拌时间这 3 个影响因素,设计正交试验方案,见表 2。由表 2 可知,250mL 水样中投加复合光催化材料 1.8g, Fenton 试剂 30mL,磁力搅拌 3h,紫外照射 3h, TiO_2 /膨润土复合光催化材料协同 Fenton 降解景观水中 PAHs 的效率最高为 94%。

表2 正交试验方案

催化剂/g	Fenton/mL	时间/h	去除率/%
1.2	10	3	45
1.2	20	4	62
1.2	30	5	83
1.8	10	4	55
1.8	20	5	86
1.8	30	3	94
2.4	10	5	53
2.4	20	3	78
2.4	30	4	88

3 结论

(1)制备了 TiO_2 溶胶,并将其和膨润土复合,

(下转第 194 页)