

陶瓷负载 TiO_2 复合材料的制备 及光催化降解废水中苯酚的研究

胡秀虹¹ 张廷辉² 王 翔^{1,3} 蔡凌云¹ 李 荡¹

(1.凯里学院大健康学院,凯里 556011;2.黔东南州食品药品检验检测中心,凯里 556011;
3.黔东南民族药综合利用工程技术研究中心,凯里 556011)

摘 要 以钛酸丁酯为原料,制备出 TiO_2 光催化材料。以苯酚废水为模拟目标降解物,考察了苯酚初始质量浓度、初始 pH 和不同光照强度等因素对废水中苯酚降解率的影响。结果表明:陶瓷负载 TiO_2 制得的光催化剂在 300W 汞灯照射下,当苯酚初始质量浓度为 50mg/L,初始 pH=7,光照距离为 11cm 时,对苯酚的降解率较高,pH=7 时有利于反应的进行,处理效果较好。反应机理为 TiO_2 受光照射后,产生光生电子-空穴对,使苯酚得到还原。

关键词 陶瓷负载, TiO_2 ,光催化,废水

Degradation of phenol in wastewater photocatalyzed by ceramic supported TiO_2

Hu Xiuhong³ Zhang Tinghui² Wang Xiang^{1,3} Cai Lingyun¹ Li Dang¹

(1.School of Life and Health Science,Kaili University,Kaili 556011;2.Qiandongnan Food and Drug Inspection and Testing Center,Kaili 556011;3.Qiandongnan Engineering and Technology Research Center for Comprehensive Utilization of National Medicine,Kaili University,Kaili 556011)

Abstract Nanometer TiO_2 photocatalytic material was prepared by a sol-gel method using tetrabutyl titanate. The effect of initial concentration,initial pH and different light intensity on phenol degradation rate of wastewater was investigated by using phenol wastewater as the target of degradation.The experimental results showed that when the initial concentration of solution was 50mg/L, the initial pH was 7, and the illumination distance was 11cm, the degradation rate of phenol was higher when 300W mercury lamp irradiation.The reaction mechanism was that after TiO_2 was irradiated by light,photoelectron-hole pairs were generated so that phenol can be reduced.

Key words ceramic supporting, TiO_2 , photocatalysis, wastewater

近年来,有机废水的治理受到很多国家的重视,目前,为治理难降解的有机废水^[1],已经发展了很多废水治理技术,比较常见的有化学法、物理-化学法和生物法等^[2-6]。这些方法大都对污染物降解不彻底,还会造成其他问题。随着国家经济政策和产业政策的调整,有必要探讨高效、经济 and 无害的新型治理技术^[7]。

光催化氧化技术处理水中的有机污染物自 1976 年被美国学者 Carey 首次采用以来^[8],因其热稳定好、价格便宜、活性高等优点,得到广泛应用。但是,光催化氧化处理技术中 TiO_2 难分离、易失活、易凝聚等问题限制了其使用范围^[9]。因此,研究高的光催化活性和寿命、大的比表面积和易回收技

术日益成为讨论的热点。陶瓷由于具有大比表面积、吸附性强、寿命高、耐磨损、价格便宜、化学稳定性好等优点,是 TiO_2 载体的理想材料。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

钛酸丁酯(分析纯,≥99.0%)、无水乙醇(分析纯,≥99.7%),国药集团化学试剂北京有限公司;冰乙酸(优级纯,≥99.8%),开封化学试剂总厂;铝钎土陶粒(1~3nm,经蒸馏水清洗烘干后备用)。

光催化反应器(XPA-Ⅶ型),南京胥江机电厂;电子分析天平(ESJ180-4型),郑州宏朗仪器设备有限公司;紫外分光光度计(UV-2250型),日本岛津

基金项目:贵州省教育厅自然科学基金青年研究项目(黔教合 KY 字[2014]311);贵州省教育质量提升工程项目(黔教合 KY 字[2014]228)

作者简介:胡秀虹(1986-),女,硕士,副教授,主要从事环境微生物技术及环境污染治理。

公司。

1.2 实验方法

1.2.1 TiO_2 /陶粒的制备

将 50mL 钛酸四丁酯滴加到 40mL 无水乙醇中,室温下持续搅拌 2h 使其充分溶解,为组分 A;将 20mL 乙醇、1.6mL 蒸馏水和 2mL 冰乙酸充分混合,得到无色溶液,为组分 B;将组分 B 缓慢滴加到组分 A 中,得到浅黄色的溶液,加入陶瓷颗粒后搅拌 1h 于 70℃ 左右的水浴中陈化形成凝胶。将半成品的催化剂在 110℃ 下干燥 200min。将制备好的半成品催化剂以 1℃/min 的速率升温至 500℃ 温度,保温 5h,冷却,将催化剂取出烘干,即制得 TiO_2 /陶粒光催化剂,其中 TiO_2 含量为 5%,记做 TiO_2 /陶粒光催化剂-5%。

采取同样方法制备得到 TiO_2 含量为 10% 的 TiO_2 /陶粒光催化剂,即 TiO_2 /陶粒光催化剂-10%。

1.2.2 光催化降解苯酚废水

以 300W 汞灯为光源,向 50mL 反应管中分别加入不同浓度的苯酚溶液,以陶瓷负载 TiO_2 为光催化剂,光催化反应器中进行反应。测定溶液吸光度,根据苯酚浓度(C)-吸光度(Ab_s)标准曲线求出降解后苯酚浓度和苯酚降解率,绘制曲线。同理,改变溶液初始 pH、光照强度,比较分析苯酚不同初始浓度、溶液 pH 和光照强度对催化剂对光催化降解苯酚的影响。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的 SEM 及 N_2 吸附-脱附分析

2.1.1 SEM 分析

TiO_2 和 TiO_2 /陶瓷光催化剂-10% 的 SEM 图见图 1。由图可见, TiO_2 的样品呈现出多边形,表面光滑,但是存在一定的团聚现象,由此可知其催化活性一般,而 TiO_2 /陶瓷光催化剂-10% 呈现规整多边形,其厚度大约在 200~400nm 左右,分散性良好,由于 TiO_2 的加入其光催化性能得到很大改善。

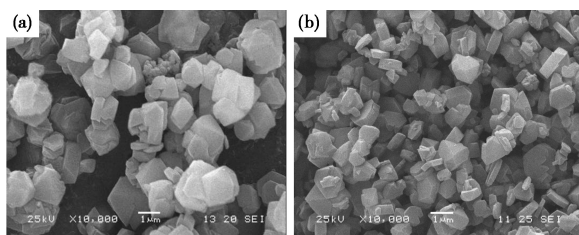


图 1 TiO_2 (a) 和 TiO_2 /陶瓷光催化剂-10% (b) 的 SEM 图

2.1.2 N_2 吸附-脱附分析

TiO_2 、 TiO_2 /陶粒光催化剂-5% 和 TiO_2 /陶粒光催化剂-10% 的 N_2 吸附-脱附曲线见图 2。由图可见,三者的 N_2 吸附-脱附都是典型的 IV 型吸附等温线,在相对压力为 0.5~0.8 处有一个明显的 H1 型滞后环,这些充分表明样品具有非常规整的介孔孔道结构。在液氮温度下,吸附量随着 N_2 分压(P/P_0)的变化可分为 3 个阶段:当 $P/P_0 < 0.5$ 时,等温线比较平缓, N_2 以单层吸附在介孔内壁上;在 $P/P_0 = 0.5 \sim 0.8$ 时,由于毛细管凝聚作用,随着 N_2 吸附量的增大,等温线急剧上扬,并且出现了明显的拐点特征;当 $P/P_0 > 0.8$ 时,等温线越来越平缓,这说明 TiO_2 吸附 N_2 达到平衡,此时 N_2 以单层到多层吸附在介孔外表面。当加入 TiO_2 后,分子筛的比表面积和孔径会受到影响,随着 TiO_2 含量的增加,分子筛与疏水端聚丙醚作用增强,导致孔径减小和孔径分布的规整性降低。

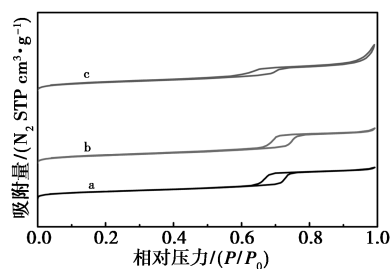


图 2 TiO_2 (a)、 TiO_2 /陶粒光催化剂-5% (b) 和 TiO_2 /陶粒光催化剂-10% (c) 的 N_2 吸附-脱附等温线图

2.2 苯酚溶液标准曲线的绘制

绘制 260nm 处苯酚浓度(C)-吸光度(Ab_s)标准曲线,线性回归标准曲线方程为 $C = 106.35184 \times Ab_s - 8.62602$,其相关系数 $R = 0.9993$ 。本实验首先测定溶液的吸光度,然后通过该标准曲线计算出相应的浓度和去除率。

2.3 各因素对苯酚降解效果的影响

2.3.1 初始浓度

将 TiO_2 /陶粒光催化剂-10% 加入到不同浓度的苯酚溶液(25mg/L、50mg/L、75mg/L、100mg/L、125mg/L)中,在溶液 pH=7.0,反应 3h 后,考察苯酚的初始浓度对其降解率的影响,结果见图 3。

由图可见,催化剂对不同初始浓度的苯酚溶液均有较好的去除效果。反应物浓度越低,苯酚降解率越高;苯酚初始浓度越高其绝对降解量越大,但其降解率却降低了,这可能是因为在相同的光催化剂浓度下,羟基自由基的浓度变化不大,所以苯酚浓度越大,降解率越低^[10]。通过绝对降解量和相对降解

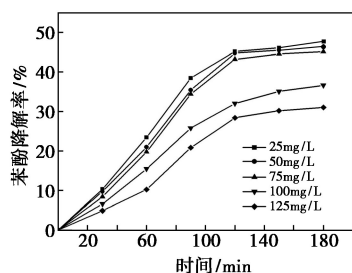


图3 苯酚初始浓度对其降解率的影响

率的比较,并结合实际处理废水时经济方面的要求,将苯酚溶液的初始浓度定为 50mg/L 较为合适。

2.3.2 初始 pH

将 TiO_2 /陶粒光催化剂-10% 加入到 50mg/L 苯酚溶液中,考察初始 pH 对苯酚降解率的影响,结果见图 4。由图可知,苯酚溶液 pH 约为 7 时,苯酚的降解率最高;而苯酚溶液 pH 过高或过低,苯酚降解效果都明显下降。这可能与催化活性组分 TiO_2 的双电性有关。当溶液 pH 较高时,苯酚在碱性较高的条件下主要以 ArO^- 形式存在,这时苯酚不易在 TiO_2 表面发生吸附;当溶液 pH 较低时,催化剂表面带正电,这种情况下产生的羟基自由基数目相对较少,反应性能较差,因此光催化剂的活性也会降低。

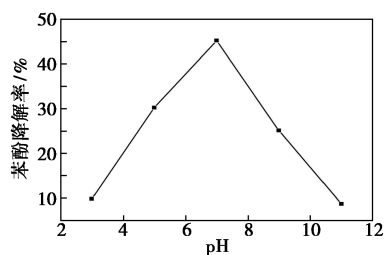


图4 初始 pH 对苯酚降解效果的影响

2.3.3 光照强度

将 TiO_2 /陶粒光催化剂-10% 加入到 50mg/L 苯酚溶液中,在 300W 高压汞灯照射下,不断改变光照距离,考察光照强度对含酚废水降解率的影响,结果见图 5。

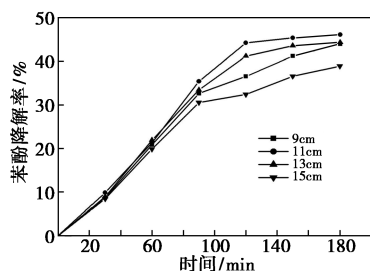
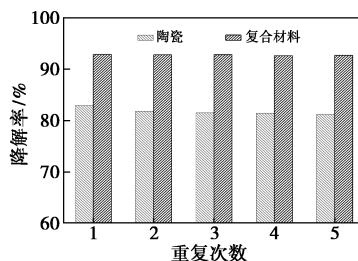


图5 光照强度对含酚废水降解率的影响

由图可知,当光照距离从 9cm 增加到 11cm 时,苯酚降解率增大,表明减弱光照强度有利于处理反应进行;但当光照距离从 11cm 增加到 15cm 时,苯酚降解率减小,表明减弱光照强度不利于处理反应进行。因此本实验光照距离以 11cm 为宜。

2.4 与市场现有材料对比

TiO_2 /陶粒光催化剂-10% 在每次反应结束后,先通过过滤反应液分离得到 TiO_2 /陶粒光催化剂-10% 催化剂,再用无水乙醇洗涤若干次,除去催化剂表面的吸附物,然后在 60℃ 下真空干燥 4h,将回收得到的催化剂在相同反应条件下进行循环实验来考察催化剂的重复利用性,结果见图 6。

图6 陶瓷和 TiO_2 /陶粒光催化剂-10% 的重复使用趋势图

由图可见,陶瓷循环使用 5 次,在前两次重复使用后光催化效率略有下降,但下降幅度较小,后来维持在 81% 左右,这是由于催化剂在过滤、洗涤过程中有部分损失,致使催化剂总量有所减少,另外介孔分子筛在一定温度下,晶体结构有所变化。从实验结果可以看出, TiO_2 /陶粒光催化剂-10% 在循环使用 5 次后,仍然具有较好的催化活性和稳定性,因此 TiO_2 /陶粒光催化剂-10% 可以重复循环使用,具有较好的工业应用前景。

2.5 TiO_2 光催化机理探讨

对于 TiO_2 光催化氧化机理一般认为是光催化氧化法^[11-12]。 TiO_2 的带隙能为 3.2eV (锐钛矿型),相当于波长 387.5nm 的光子能量。当波长小于 387.5nm 的紫外光照射到 TiO_2 表面时,产生了光生电子(e^-)-空穴(h^+)。

3 结论

以苯酚废水为模拟目标降解物,采用功率为 300W 的汞灯为实验光源,对催化剂进行光降解性能的研究,考察了苯酚初始质量浓度、溶液初始 pH 以及光照强度等因素对陶瓷为载体的 TiO_2 光催化降解苯酚的影响,得出下列结论:以钛酸丁酯

(下转第 197 页)