

# 活性炭纤维负载 $\text{TiO}_2$ 光催化降解苯酚

贾国正<sup>1,2</sup>, 张林生<sup>2</sup>, 王力友<sup>1</sup>, 张显球<sup>1</sup>

(1. 南京师范大学 动力工程学院, 江苏 南京 210042 2. 东南大学 环境工程系, 江苏 南京 210096)

**[摘要]** 以硫酸钛为原料, 通过水解法在活性炭纤维 (ACF) 上制备了二氧化钛 ( $\text{TiO}_2$ ) 薄膜. 以主波长为 254 nm 的紫外灯作为光源, 利用所制的  $\text{TiO}_2$  光催化降解 40 mg/L 的苯酚溶液, 考察了不同条件下苯酚的去除效果、ACF 吸附性能及  $\text{TiO}_2$ /ACF 的光催化活性. 结果表明:  $\text{TiO}_2$ /ACF 光催化降解苯酚适宜在中性溶液中进行; 随着光照强度的增加, 苯酚去除率增大; 当溶液 pH = 7.5 苯酚浓度为 40 mg/L, 紫外灯光照强度为 1.75 W/L 时,  $\text{TiO}_2$ /ACF 光催化降解苯酚 4h 后, 苯酚去除率可达 88.2%. 溶液中加入  $\text{H}_2\text{O}_2$  有利于苯酚的降解去除.

**[关键词]** 二氧化钛, 活性炭纤维, 光催化, 苯酚

**[中图分类号]** TQ 032 **[文献标识码]** B **[文章编号]** 1672-1292(2007) 02-0041-04

## Photocatalytic Degradation of Phenol in Waste Water Using Supported Titanium Dioxide on Activated Carbon Fibre

Jia Guozheng<sup>1,2</sup>, Zhang Linsheng<sup>2</sup>, Wang Liyou<sup>1</sup>, Zhang Xianqiu<sup>1</sup>

(1. School of Power Engineering, Nanjing Normal University, Nanjing 210042, China)

2. Department of Environmental Engineering, Southeast University, Nanjing 210096, China)

**Abstract**  $\text{TiO}_2$  film was prepared on activated carbon fibre by hydrolysis technique using sulphate titanium as starting material and 254 nm UV-ray as the light sources and aqueous phenol solution of 40mg/L was photocatalytic decomposed over  $\text{TiO}_2$  film, then the removal rate of phenol was analyzed. The photodegradation behavior of  $\text{TiO}_2$ /ACF and the sorption of ACF was investigated in aqueous solution using phenol as a target pollutant. The result showed that the optimal photocatalytic degradation of phenol was achieved under the condition of pH = 7~8 and percentage of decomposed phenol increased with increased intensity of UV-ray. It was found that the  $\text{TiO}_2$  film exhibited a degradation efficiency of 88.2% for phenol after 4h with the condition of pH = 7.5, the concentration of phenol 40 mg/L and power of ultraviolet light 1.75 W/L. It was effective to put  $\text{H}_2\text{O}_2$  into solution.

**Key words** titanium dioxide film, activated carbon fibre, photocatalysis, phenol

## 0 引言

Fujishima 和 Honda<sup>[1]</sup> 有关多相光催化的研究表明: 通过半导体电极, 可把光能转化为化学能. 从那时起, 来自化学、物理、材料等领域的许多科学家们围绕太阳能的转化和储存、光化学合成, 进行了大量的研究, 探索了该过程的原理, 致力于提高光催化效率<sup>[2-4]</sup>. 二氧化钛 ( $\text{TiO}_2$ ) 在光照下不发生光腐蚀, 化学性质稳定, 对生物无毒性, 无二次污染, 且能有效地降解各种有机污染物而成为颇具前景的环境光催化净化剂<sup>[5]</sup>.

员汝胜等<sup>[6]</sup> 研究了以环氧树脂作为  $\text{TiO}_2$  与活性炭纤维 (ACF) 之间联结的前驱体制得  $\text{TiO}_2$ /ACF 复合体, 考察采用 365 nm 的高压汞灯光催化降解苯酚的效果; 又通过钛酸四丁酯浸渍-水解法制备了 ACF 负载的  $\text{TiO}_2$  薄膜<sup>[7]</sup>, 考察采用 365 nm 的高压汞灯光催化降解亚甲基蓝的效果. 本文结合  $\text{TiO}_2$  和 ACF 的特点, 以硫酸钛为原料, 通过水解法在 ACF 上直接负载  $\text{TiO}_2$  薄膜, 考察采用 254 nm 的紫外灯光催化降解苯酚废水的试验效果, 并探讨不同因素对降解效果的影响.

收稿日期: 2006-09-10

作者简介: 贾国正 (1976-), 讲师, 主要从事水处理技术的教学与研究. E-mail: jian0510@163.com

# 1 实验方法

## 1.1 ACF 负载 $\text{TiO}_2$ 粒子的制备

称取 116.96 g 硫酸钛溶解于 7 500 mL 的去离子水中,加入 10 mL 乙二醇单甲醚、一定量 ACF (经煮沸、烘干处理),加热至沸腾,回流 1 h 后加入  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  饱和溶液,调节溶液 pH 值,冷却后取出 ACF,用去离子水洗涤至中性,放入 60℃ 烘箱中恒温烘烤 70 min 然后在  $\text{N}_2$  的保护气氛中,用 500℃ 管式炉煅烧 ACF 上负载的无定形  $\text{TiO}_2$ ,再自然冷却至室温.

## 1.2 降解试验装置及方法

光催化氧化反应器用有机玻璃制成,外形尺寸: 550 mm × 150 mm × 330 mm,盖板尺寸: 600 mm × 150 mm,在盖板的中线处沿长度方向均匀开有 5 个  $\approx 17$  mm 的小孔安装紫外灯管,在反应器的四壁均匀固定负载有  $\text{TiO}_2$  的 ACF ( $\text{TiO}_2/\text{ACF}$ ). 配制 40 mg/L 的苯酚溶液注入反应器,在 254 nm 紫外灯照射下,考察  $\text{TiO}_2/\text{ACF}$  光催化氧化性能及苯酚的降解速率.

## 1.3 苯酚分析方法

用 4-氨基安替比林分光光度法测定水体中的苯酚浓度. 配制不同浓度的苯酚标准溶液,测定不同浓度下溶液的吸光度,作出苯酚标准曲线图,如图 1 所示. 对应的回归方程为:  $y = 0.0082 + 10.4x$  (以浓度计). 通过所测吸光度的大小,计算出不同降解条件下的苯酚去除率.

# 2 结果与分析

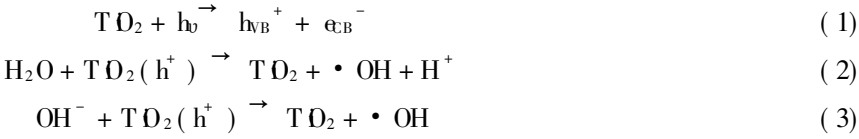
## 2.1 ACF 载体上 $\text{TiO}_2$ 的形貌

在上述条件下制得的  $\text{TiO}_2/\text{ACF}$  扫描图片如图 2 所示. 由扫描图片可以看出, ACF 表面负载了很多的  $\text{TiO}_2$  粒子,有呈单粒子状态,也有多粒子团聚;图片也反应出负载的  $\text{TiO}_2$  粒子分布还不够均匀,这与 ACF 的表面性质及反应条件有关,要制得分布更均匀的  $\text{TiO}_2$  粒子有待进一步研究.

## 2.2 pH 值对光催化降解苯酚效果的影响

调整溶液的 pH 值分别为 4 5 6 7 8 9 10 在 1.75 W/L (溶液体积) 紫外光照射 4 h 后,测定溶液中苯酚的浓度变化,根据回归方程计算出苯酚降解去除率,如图 3 所示.

由图 3 可知,当溶液的 pH 值在 7~8 之间时,苯酚去除率最高,可达 88.2%,这与半导体的光催化机理<sup>[8]</sup>有关:



由上述反应式可知,在紫外光照射下,  $\text{TiO}_2$  表面产生电子 ( $e_{\text{CB}}^-$ ) 和空穴 ( $h\nu^+$ ), 吸附在颗粒表面的  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{OH}^-$  都与空穴发生反应,生成  $\cdot\text{OH}$ . 当溶液的  $\text{OH}^-$  比较高时,有利于  $\cdot\text{OH}$  的生成. 而  $\cdot\text{OH}$  作为一个活性物种,无论在吸附相还是在溶液相都能引起物质的化学氧化反应,是光催化氧化中的主要氧化剂,在整个光催化反应中,  $\cdot\text{OH}$  起着决定性的作用. 当溶液 pH 值较低时,光催化剂表面的空穴主要吸附的是  $\text{H}_2\text{O}$ ,没有  $\text{OH}^-$  离子,产生的  $\cdot\text{OH}$  量也将减少,从而光催化效率也降低. 而当 pH 值较大时,溶液中苯酚主要以酚氧阴离子形式存在,  $\text{TiO}_2$  表面一部分产生  $\cdot\text{OH}$  的活性位置被酚氧阴离子取代,使得  $\cdot\text{OH}$  生成量降低,光催化效率也随之降低.

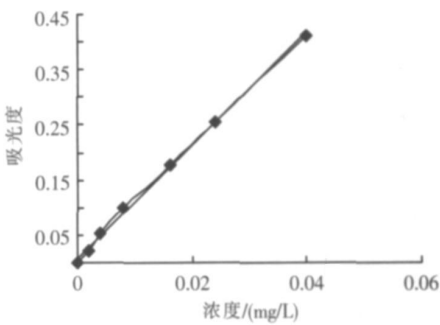


图 1 苯酚标准曲线图  
Fig.1 Standard graph of phenol

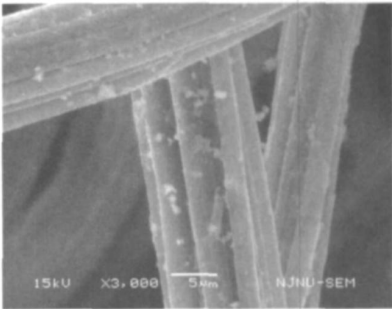


图 2  $\text{TiO}_2/\text{ACF}$  扫描图片 (SEM)  
Fig.2 Scanning electron micrograph of  $\text{TiO}_2/\text{ACF}$  sample

2.3 光照强度对光催化降解苯酚效果的影响

配制 40 mg/L 的苯酚溶液注入反应器, 调整溶液的  $\text{pH} = 7.5$  采用 254 nm 的紫外光源<sup>[9]</sup>, 考察溶液中苯酚浓度随光强的变化情况, 如图 4 所示。

由图 4 可知, 随着光照强度的增加, 溶液中苯酚的去除率有增大的趋势, 但是当光照进一步增强到某一极限, 苯酚降解速率减缓. 这可以用光量子效率解释: 当光照强度低的时候, 光生电子与空穴比较少, 互相碰撞复合的几率较小; 当光照强度高的时候, 被激活的电子和空穴在颗粒内部或内表面附近重新相遇的几率大大增加, 从而发生湮灭, 将它们的能量通过辐射方式散发掉. 另外, 从图中可看出, 降解 1 h 后, 溶液中苯酚浓度有增大的趋势, 这可能是因为降解的中间产物对测定结果的影响所致。

2.4  $\text{H}_2\text{O}_2$  对光催化降解苯酚效果的影响

配制 40 mg/L 的苯酚溶液注入反应器中, 调整溶液的  $\text{pH} = 7.5$  溶液的光强为 1.75 W/L, 再在溶液中加入不同浓度的  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 间隔一定的时间取样测定溶液中苯酚浓度的变化, 考察  $\text{H}_2\text{O}_2$  对光催化降解苯酚的影响, 结果如图 5 所示。

从图 5 可看出,  $\text{H}_2\text{O}_2$  对光催化降解苯酚有一定的促进作用, 这是因为  $\text{H}_2\text{O}_2$  在紫外光照射下能够分解为氧化能力极强的  $\cdot\text{OH}$ , 同时它还能与光生电子反应生成  $\cdot\text{OH}$  和  $\text{OH}^-$ ,  $\text{OH}^-$  的存在又可以促使  $\cdot\text{OH}$  的生成. 但是过量的  $\text{H}_2\text{O}_2$  又会与  $\cdot\text{OH}$  反应, 生成  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{HO}_2\cdot$ ,  $\text{HO}_2\cdot$  又会与  $\cdot\text{OH}$  反应生成  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{O}_2$ , 同时  $\text{H}_2\text{O}_2$  还会与  $h\nu_{\text{B}}^+$  反应生成  $\text{HO}_2\cdot$  和  $\text{H}^+$ , 因此  $\text{H}_2\text{O}_2$  的加入量也不是越多越好. 反应式<sup>[8]</sup>如下:



2.5  $\text{TiO}_2/\text{ACF}$  的光催化活性与 ACF 吸附性能

为了考察  $\text{TiO}_2/\text{ACF}$  的光催化氧化苯酚过程与 ACF 物理吸附过程的区别, 每次分别配制 40 mg/L 的苯酚溶液进行了重复利用试验, 如图 6 所示。

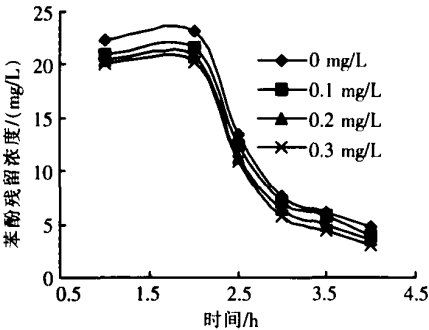


图 5  $\text{H}_2\text{O}_2$  的浓度对降解效果的影响

Fig.5 Effect of concentration of  $\text{H}_2\text{O}_2$  on photocatalysis

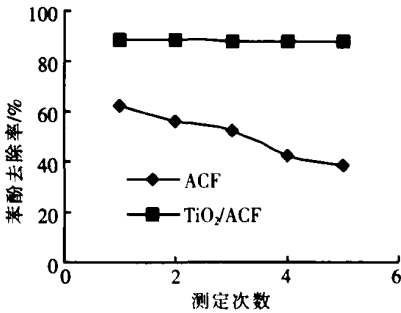


图 6 ACF 吸附与  $\text{TiO}_2/\text{ACF}$  光催化性能对比

Fig.6 Comparison of efficiency for phenol removal between adsorption of ACF and photocatalysis of  $\text{TiO}_2/\text{ACF}$

由图 6 可知, ACF 吸附和  $\text{TiO}_2/\text{ACF}$  光催化降解对苯酚都有一定的去除效果, 但是随着使用次数的增多, ACF 因吸附能力有限, 去除苯酚的效果越来越差, 第 1 次吸附 4 h 后的去除率可达 60% 以上, 第 5 次吸附 4 h 后的去除率只有 40% 左右, 直至达到其饱和和吸附容量; 而  $\text{TiO}_2/\text{ACF}$  的光催化降解性能变化不大, 每

次降解 4h 后对苯酚的去除率基本维持在 88% 左右, 具有长时间有效的光催化降解功能. 这主要是因为 ACF 以吸附作用去除苯酚分子, 而  $\text{TiO}_2/\text{ACF}$  将苯酚光催化降解为小分子.

### 3 结论

(1) ACF 负载  $\text{TiO}_2$  光催化技术在苯酚废水降解中可取得明显效果. 当  $\text{pH} = 7.5$  苯酚浓度为  $40\text{mg/L}$ , 紫外灯光强为  $1.75\text{W/L}$  时, 苯酚去除率可达 88.2%. 在废水中加入少量的  $\text{H}_2\text{O}_2$  对光催化降解苯酚有一定的促进作用.

(2) 中性溶液中, 苯酚降解效果较好, 强酸与强碱条件均不利于苯酚的降解. 随着光照强度的增加, 溶液中苯酚的去除率有增大的趋势, 但是当光照进一步增强, 苯酚降解速率减缓.

(3) 在反应过程中, 溶液中苯酚等有机物扩散、迁移至 ACF 表面, 被  $\text{TiO}_2/\text{ACF}$  表面产生的  $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{HO}_2\cdot$  等活性物质俘获而降解. 载体 ACF 起到吸附浓缩作用, 促进  $\text{TiO}_2$  光催化降解作用.

### [参考文献] (References)

- [1] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photocatalysis of water at a semiconductor electrode[J]. Nature, 1972, 238(5358): 37–38.
- [2] Fox M A, Du lay M Y. Heterogeneous photocatalysis [J]. Chem Rev, 1993, 93(1): 341–357.
- [3] Linsebigler A L, Lu G, Yates J T. Photocatalysis on  $\text{TiO}_2$  surfaces: principles, mechanisms and selected results [J]. Chem Rev, 1995, 95(3): 735–758.
- [4] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W, et al. Environmental applications of semiconductor photocatalysis [J]. Chem Rev, 1995, 95(1): 69–96.
- [5] Fujishima A, Rao T N, Tryk D A. Titanium dioxide photocatalysis [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2000, 1(1): 1–21.
- [6] 员汝胜, 郑经堂, 关蓉波, 等.  $\text{TiO}_2$  在微孔型活性炭纤维上的固载及其对苯酚的光催化降解 [J]. 新型炭材料, 2005, 20(1): 45–50.  
Yuan Rusheng, Zheng Jingtang, Guan Rongbo, et al. Immobilization of  $\text{TiO}_2$  on microporous activated carbon fibers and their photodegradation performance for phenol [J]. New Carbon Materials, 2005, 20(1): 45–50 (in Chinese).
- [7] 员汝胜, 郑经堂, 关蓉波. 活性炭纤维负载  $\text{TiO}_2$  薄膜的制备及对亚甲基蓝的光催化降解 [J]. 精细化工, 2005, 22(10): 748–751.  
Yuan Rusheng, Zheng Jingtang, Guan Rongbo. Preparation of  $\text{TiO}_2$  film loaded on activated carbon fibers and its photocatalytic degradation of methylene blue [J]. Fine Chemicals, 2005, 22(10): 748–751. (in Chinese).
- [8] Wang Y B, Hong C, Beckers M. Effect of hydrogen peroxide, periodate and persulfate on photocatalysis of 2-chlorobiphenyl in aqueous  $\text{TiO}_2$  suspensions [J]. Water Research, 1999, 33(9): 2031–2036.
- [9] 闵延琴, 樊彩梅, 孙彦平.  $\text{TiO}_2/\text{ACF}$  光催化降解水中苯酚的研究 [J]. 太原理工大学学报, 2002, 33(6): 575–577.  
Min Yanqin, Fan Caimei, Sun Yanping. Photocatalytic degradation of phenol in aqueous solution using  $\text{TiO}_2/\text{ACF}$  photocatalyst [J]. Journal of Taiyuan University of Technology, 2002, 33(6): 575–577 (in Chinese).

[责任编辑: 严海琳]