

负载 TiO_2 催化降解乙萘酚

海燕, 王玉萍, 谢云, 彭盘英

(南京师范大学化学与环境科学学院, 210097, 南京)

[摘要] 采用负载于活性炭载体上的 TiO_2 为催化剂,研究了在250 W 高压汞灯照射下溶液中乙萘酚的光催化降解方法,探讨了不同负载次数、不同初始浓度、不同 pH 和光照时间对乙萘酚光催化降解效果的影响。

[关键词] 负载 TiO_2 催化剂, 光催化氧化, 活性炭, 乙萘酚

[中图分类号] O643. 36, [文献标识码] B, [文章编号] 1672- 1292- (2003)02- 0005- 03

0 引言

乙萘酚的 BOD_5/COD 很低,可生化性较差^[1],对微生物有毒性,难以用一般的方法处理^[2,3]。近年来,半导体光催化氧化技术已在水处理方面得到较深入的研究^[4,5],采用最多的是纳米 TiO_2 光催化剂。但普遍采用的纳米 TiO_2 悬浮相催化系统,由于其易失活、易凝聚和难回收等弱点,严重限制了这一体系在水处理方面的实际应用和发展。负载型光催化剂,与单一 TiO_2 体系相比,液固分离较容易,可以回收并重复使用,满足工业化的要求。已有文献报道将 TiO_2 负载于膨胀珍珠岩^[6]、玻璃纤维^[7]等载体上降解水面的浮油、有机磷农药,取得了一定的效果,但如何提高负载型催化剂的光催化活性和耐用性仍是目前重要的研究课题。

粒状活性炭有较大的比表面积,吸附力强,易回收,是较好的载体。本文将 TiO_2 负载于活性炭载体上,以水溶液中的乙萘酚为对象,研究光催化降解乙萘酚的可行性及降解条件。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

仪器: UV-250 紫外分光光度计(日本岛津),250 W 高压汞灯(南京电子管厂),马福炉,烘箱, pH 计, XRD 衍射仪 D/max-rc(日本理学公司),电镜 JSM-5610LV(日本 JEOL 公司),能谱 VANTAGE(美国 NORAN 公司)。

试剂:乙萘酚、无水乙醇、钛酸丁酯(均为分析纯),粒状活性炭(市售)。

1.2 负载 TiO_2 催化剂的制备

采用溶胶-凝胶和浸渍法制备负载纳米 TiO_2 催化剂。将钛酸丁酯溶于无水乙醇中,搅拌下慢慢滴加少量 H_2O ,反应过程中控制溶液的 $\text{pH} < 3$,再加入活性炭,浸渍反应一段时间,水浴蒸发去除溶剂,放入烘箱中 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥,在 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 2 h。若需二次负载,冷却后再进行上述过程。

1.3 实验方法

称取 1.0 g 负载催化剂加入石英反应杯中,取一定浓度的乙萘酚溶液加入反应杯,磁力搅拌,置于 250 W 高压汞灯下,光解一定时间后,停止搅拌,取清液 2~ 3 mL,稀释至 25 mL,根据乙萘酚在 273.5 nm

收稿日期: 2002- 11- 10.

基金项目:江苏省自然科学研究指导性计划项目(01KJD610011)资助.

作者简介: 丁海燕,女,1977-,南京师范大学化学与环境科学学院硕士研究生,主要从事“三废”治理及资源化的学习和研究.

通讯联系人: 王玉萍,女,1963-,南京师范大学化学与环境科学学院副教授,主要从事环境监测及工业“三废”处理、资源化实用技术的研究.

处的吸收峰,用UV-250紫外分光光度计测定样品中乙萘酚的浓度.在2~40 mg/L浓度范围内,乙萘酚标准溶液的工作曲线为 $y = 0.7749 + 0.9880x$, $r = 0.9999$ ($n = 7$).

2 结果与讨论

2.1 负载催化剂的表征

采用XRD衍射仪测定了载体、一次、二次负载的TiO₂如图1所示.由图1可知,负载于载体上的TiO₂主要为锐钛型.对载体、一次负载、二次负载的催化剂分别进行了电镜扫描和能谱测定,从电镜扫描可知,TiO₂负载于活性炭载体的表面上,从能谱的结果可知,一次负载后测得Ti%为9.31,二次负载测得Ti%为28.06,而载体的Ti%为0.由此可见,载体表面的Ti含量随着负载次数的增加而增加.

2.2 乙萘酚的光解率与光照时间的关系

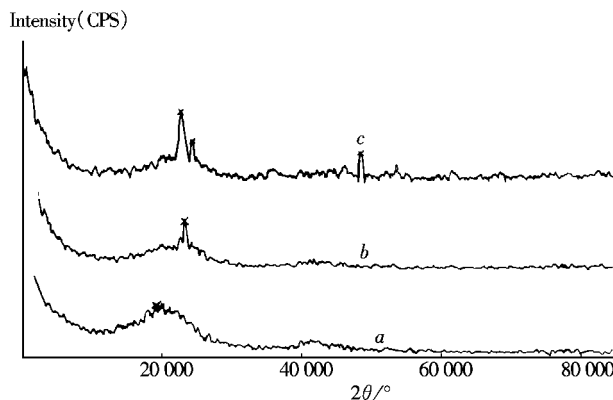
取100 mL乙萘酚溶液(500 mg/L),进行下列对比实验:(1)直接加入1 g载体活性炭,紫外光照射;(2)加入1 g负载TiO₂的活性炭,紫外光照射;(3)加1 g载体活性炭,自然光照射;(4)加入1 g负载TiO₂的活性炭,自然光照射.测定不同光照时间后乙萘酚的浓度,结果如图2所示.从图2的结果可以看到,活性炭对乙萘酚有一定的吸附作用,在紫外光和自然光照射下活性炭吸附4 h后,溶液中有40%的乙萘酚被去除,且在2.5 h后去除率变化就很小了.在紫外光照射下,负载二次TiO₂的活性炭催化作用2.5 h后,乙萘酚的去除率为96.86%;而在自然光照射下,2.5 h去除率仅为51.33%.

由此可见,TiO₂催化剂、紫外光照射使得乙萘酚的去除率大大提高了.这是由于半导体粒子具有能带结构,一般由填满电子的价带和空的高能导带构成,价带和导带之间存在禁带.当用能量等于或大于禁带宽度的光照射半导体时($\lambda \leq 388$ nm),价带上的电子被激发跃迁到导带,在价带上产生空穴,并且在电场作用下分离,迁移到粒子表面.光生空穴具有极强的得电子能力,所以有很强的氧化能力.因此,在紫外光照射下,TiO₂催化剂能有效去除水中的乙萘酚.

2.3 负载次数与使用次数对乙萘酚降解率的影响

乙萘酚溶液浓度为500 mg/L,催化剂用量为1 g,溶液的pH为7.0,实验负载TiO₂的次数与催化剂使用的次数对乙萘酚的去除率的影响如图3所示.

从图3可看出,经二次负载的催化剂第一次使用2.5 h,对乙萘酚的去除率达96.86%,相同条件下经一次负载催化剂的去除率达89.44%.随着使用次数的增加,一次负载催化剂与二次负载催化剂去除乙萘酚的效果都有所降低,一次负载催化剂降得更



a: 载体, b: 一次负载, c: 二次负载

图1 催化剂的XRD衍射

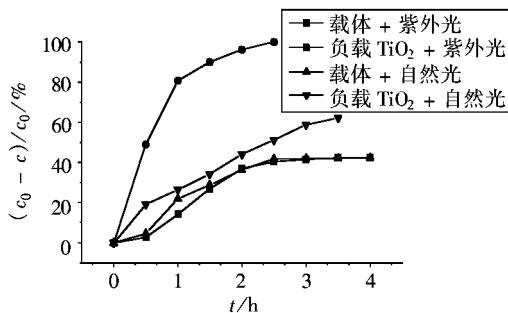


图2 乙萘酚的光解率与光照时间的关系

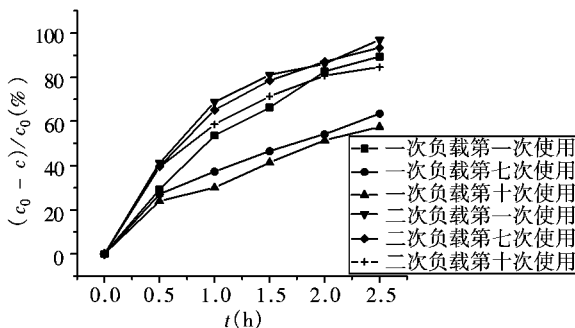


图3 负载次数及使用次数对乙萘酚去除率的影响

快一些. 到第十次使用时, 经 2.5 h 后, 二次负载催化剂对乙萘酚的去除率为 84.74%, 而一次负载催化剂对乙萘酚的去除率为 57.45%. 这是因为: 经两次负载的活性炭上 TiO_2 的量比一次负载的多, 也即活性物质的含量高, 降解的效果也要好些; 所负载的 TiO_2 与活性炭的结合较好, 二次负载催化剂在多次使用后, 载体上的活性成分的量还较多, 对水中的乙萘酚仍有较高的去除率. 是否负载的次数越多, 催化剂的活性及重复使用的效果越好, 还需进一步研究.

2.4 乙萘酚初始浓度对降解速率和去除率的影响

催化剂用量为 1 g、溶液的 pH 为 7.0 时, 不同浓度的乙萘酚在光解 1 h 后的降解速率和去除率如表 1 所示.

由表 1 可知, 乙萘酚的初始浓度对其降解速率和去除率都有影响. 随着初始浓度的增加, 光解 1 h 的去除率略有减小. 但当浓度达 100 mg/L 时, 光解 1 h 的去除率减小很多. 而降解速率随浓度的增加, 开始是增加的, 当浓度达 100 mg/L 时, 降解速率下降. 我们认为这与乙萘酚的降解机理有关. 催化氧化时乙萘酚首先被氧化为醌类化合物, 再开环, 然后降解为小分子有机物, 当反应物的浓度较大时, 一系列降解产物与反应物争夺催化剂, 使反应物的降解率和降解速率降低^[8].

2.5 起始溶液的 pH 对降解速率和去除率的影响

浓度 40 mg/L 的乙萘酚, 加 1 g 一次负载催化剂, 分别调节 pH 为 3.0、5.6、7.0、8.0, 光解 1 h 后取上层清液, 按实验方法测定其降解速率和去除率如表 2 所示.

由表 2 可知, 降解速率和去除率是先上升后下降, 但变化不太大, 光解的最佳 pH 值为 7.0.

3 结束语

(1) 负载于活性炭上的 TiO_2 对水中乙萘酚有较好的去除效果. 在催化剂用量为 1 g, 乙萘酚的初始浓度为 500 mg/L, 紫外光照 2.5 h, 去除率可达 96.86%. 催化剂 TiO_2 与紫外光照是反应的必备条件.

(2) 二次负载于活性炭上的催化剂 TiO_2 , 对水中乙萘酚有较高的光催化性, 重复使用效果好于一次负载的催化剂.

(3) 催化剂用量为 1 g, pH 值为 7.0 时反应快、去除率高, 乙萘酚的初始浓度大于 100 mg/L 时, 降解速率和去除率有下降.

[参考文献]

- [1] 奚旦立, 孙裕生, 刘秀英. 环境监测[M]. 北京: 高等教育出版社, 1996. 64.
- [2] Borraccina R, Pauss A, Lebeaut J M. The priority toxicant reference range study: Interion report[J]. Medet Fac Landbounked Toegepaste Biol Wet, 1993, 58(4A): 1783~ 5.
- [3] Kameeya Takashi, Murayama Takashi, Vrano Kohei. Biodegradation ranks of priority organic compounds under anaerobic conditions abiotic degradation of catechol, 1-naphthol, trichlorophenol and o-nitrophenol[J]. Sci Total Environ, 1995, 17(1, 2): 43~ 51.
- [4] 王福玉, 梁增辉. TiO_2 的光催化剂及在水处理中的应用[J]. 环境与健康杂志, 2002, 19(3): 287~ 288.

(下转第 45 页)

用的是二维平面场, 而电机实际磁场是三维的, 端部漏磁忽略不计了; 磁钢充磁后的实际磁化曲线和产品的标称曲线之间也有误差, 计算只能采用标称曲线数据; 另外, 由于场计算工作量大, 比磁导曲线的计算角度取值有限, 求两个离散角度中间的磁导和能量数值采用了线性插值的方法。但 10% 的相对误差能满足工程计算精度要求。

6 结论

用场路结合的方法来计算步进电动机的静特性, 对齿层单元用场的数值计算求参数, 而其它部分用路的方法求参数, 是分析计算步进电动机的一种有效方法。这种方法还为步进电动机的优化设计打下了较好的数学模型基础。

[参考文献]

- [1] 窦一平. 永磁感应子式步进电动机的场路结合算法及其工程合理性[J]. 南京师范大学学报(工程技术版), 2002, (1): 5~ 10.
- [2] 哈尔滨工业大学, 成都电机厂. 步进电动机[M]. 北京: 科学出版社, 1979.

On the Static Characteristic Calculation Model of Permanent Magnet Induction Stepping Motor

Dou Yiping

(College of Electrical and Electronic Engineering, Nanjing Normal University, 210042, Nanjing, PRC)

Abstract: The calculation method in combination with the magnetic field and magnetic circuit is presented in this paper to calculate the static characteristic of PM induction stepping motor. The magnetic network of the motor is established and the key calculation model, "The Tooth Layer Unit", is analyzed with the 2-D finite element method. The test and the calculation result to a prototype motor shows that the method is practical and effective and that the calculation model can meet the precision need of engineering.

Key words: stepping motor, permanent magnet motor, numerical method for electromagnetic field

[责任编辑: 严海琳]

(上接第 7 页)

- [5] 高铁, 钱朝勇. TiO_2 光催化氧化有机污染物进展[J]. 工业水处理, 2000, 20(4): 10~ 13.
- [6] 杨阳, 陈爱平, 古宏晨, 等. 以膨胀珍珠岩为载体的漂浮型 TiO_2 光催化剂降解水面浮油[J]. 催化学报, 2001, 22(2): 178 ~ 180.
- [7] 陈士夫, 赵梦月, 陶跃武, 等. 玻璃纤维附载 TiO_2 光催化降解有机磷农药[J]. 环境科学, 1996, 17(4): 33~ 35.
- [8] 席北斗, 刘纯新, 孔欣, 等. 负载型催化剂光催化氧化五氯苯酚的效果[J]. 环境科学, 2001, 22(1): 41~ 44.

Photo-catalytic Degradation of β -Naphthol by Supported TiO_2 Catalyst

Ding Haiyan, Wang Yuping, Xie Yun, Peng Panyang

(College of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, 210097, Nanjing, PRC)

Abstract: Photo-catalytic degradation of β -naphthol in water was investigated using TiO_2 supported on activated carbon under irradiation of 250 W high pressure mercury lamp. Effect of illumination time, covered times, β -naphthol concentration, pH value on photo-catalysis were evaluated.

Key words: supported TiO_2 catalyst, photo-catalytic oxidation, activated carbon, β -naphthol

[责任编辑: 严海琳]