

文章编号: 1000-5692(2007)05-0524-04

纳米二氧化钛改性竹炭光催化降解 2,4-二氯苯酚的研究

罗锡平¹, 傅深渊¹, 周春晖²

(1. 浙江林学院 环境科技学院, 浙江 临安 311300; 2. 浙江工业大学 化学工程与材料学院, 浙江 杭州 310012)

摘要: 研究发展了一种以钛酸四酯和竹炭为原料, 采用溶胶-凝胶-浸渍法制备的纳米改性竹炭新材料, 用 X 射线粉末衍射仪表征了改性竹炭的粒径, 分析了该材料在不同质量浓度、不同 pH 值下对 2,4-二氯苯酚溶液降解性能, 对比分析了纳米二氧化钛改性竹炭、竹炭和二氧化钛粉末 3 种不同体系下 2,4-二氯苯酚的降解率, 还测试了改性竹炭再生性能。结果表明, 改性竹炭材料具有良好光催化降解性能, 在溶液中 2,4-二氯苯酚初始质量浓度为 $120 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 10, 反应 75 min 时降解率达到了 96.4%, pH 6 时, 降解率仅为 61.7%, 再生改性竹炭降解率为 96.3%, 表现出良好的再生性能。图 3 表 1 参 14

关键词: 林业工程; 竹炭; 光催化; 二氧化钛; 2,4-二氯苯酚; 改性

中图分类号: S713; TQ426.6 **文献标志码:** A

2,4-二氯苯酚(以下简称 DCP)存在于农药、染料和增塑剂等生产废水中, 是一种有毒, 难生物降解的有机污染物, 严重影响了人们饮水安全和身体健康。竹炭具有特殊的微孔结构, 在环境保护领域具有广泛应用价值^[1-3], 但在净化处理有机污染物过程中, 由于竹炭存在着吸附饱和平衡, 再生利用困难, 影响了其处理质量和效果^[4-6]。因此, 开发新型有机污染物净化材料备受广大科研工作者的关注, 发展一种可再生利用、高效的新材料成为了当今研究热点。光催化氧化法就是一种快速高效彻底降解各类有机污染物的新技术^[7-11]。作者利用溶胶-凝胶-浸渍法对竹炭进行纳米改性, 开发出新型改性竹炭, 测定它们对不同质量浓度、不同 pH 值的 2,4-二氯苯酚废水的降解率, 以期开发竹炭新材料和竹炭改性提供理论依据。

1 材料与方 法

1.1 仪器与药品

毛竹 *Phyllostachys pubescens* 竹炭(浙江省新昌竹炭厂, 过 30~40 目筛)。钛酸四丁酯, 无水乙醇, 硫酸, 2,4-二氯苯酚, 均为分析纯。GZ300 中压汞灯(上海亚明灯泡厂), 主波长为 365 nm, pH S-3C 型精密酸度计(上海雷磁仪器厂), X 射线粉末衍射仪(日本岛津), HP 6890 气相色谱仪。

1.2 竹炭改性和改性竹炭再生

用稀硫酸清洗竹炭, 再用去离子水清洗数次, 置于烘箱, 使样品充分去除水分, 烘干为备用竹炭; 室温下将 50 mL 的钛酸四丁酯滴加到 200 mL 的无水乙醇中, 在剧烈搅拌状态下滴加去离子水,

收稿日期: 2007-03-26; 修回日期: 2007-05-31

基金项目: 浙江省自然科学基金资助项目(Y505314); 浙江省科学技术攻关项目(2006C32029)

作者简介: 罗锡平, 讲师, 硕士, 从事光电催化材料与环境污染控制研究。E-mail: luoxiping@zjfc.edu.cn

利用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸调节 pH 2.0 ~ 2.5, 得到均匀的透明溶液, 继续搅拌 0.5 h, 生成透明二氧化钛 (TiO_2) 溶胶; 向 TiO_2 溶胶加入备用 40 g 备用竹炭, 充分搅拌, 形成 $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的悬浮液过滤晾干后, 在马弗炉中控制 773 K 焙烧, 并通入氮气焙烧 3 h, 得到 TiO_2 改性竹炭(简称 TCB)。

改性竹炭从反应液过滤分离后, 置于马弗炉中控制 373 K 焙烧, 并保持在氮气保护下焙烧 1 h, 冷却即得再生改性竹炭(简称 R-TCB)。

1.3 改性竹炭表征

用 X 射线粉末衍射仪分析改性竹炭结构。选用的仪器为 Rigaku D/max-III B 全自动衍射仪, 功率为 $35 \text{ kV} \times 25 \text{ Ma}$, 选用铜靶钾离子 $\alpha (\text{K}_\alpha)$ 辐射。

1.4 改性竹炭光催化降解活性测定

自行设计光催化反应器, 反应器为 3 层同心圆筒形玻璃容器, 中间悬有 GZ-300 W 中压汞灯, 内套管内通冷却水, 外套管外为恒温水槽, 内外套中间为反应器。中间为反应区, 外面为冷却水控制反应温度。反应开始先加入反应液, 在无光条件下加入催化剂。紫外灯经预热后计时反应, 从反应器底部导气管以一定流量通入氧气, 氧气流量为 $2 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, 溶液温度为 $(30 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$, 定时 15 min 取样, 用气相色谱测定纳米二氧化钛改性竹炭对 DCP 的光催化降解率。

2 结果与分析

2.1 纳米改性竹炭射线粉末衍射仪表征

图 1 是改性竹炭 X 射线粉末衍射仪图谱。从图中 2θ 为 25.8° , 38.1° , 48.2° , 54.1° 处出现的对称峰, 为锐钛矿特征峰, 由于二氧化钛在改性过程中发生晶型转变, 锐钛矿为其主要晶型; 竹炭在高温焙烧时会形成石墨晶型特征峰^[2], 图中 $2\theta = 21.8^\circ$ 处出现了明显特征峰, 这里由于竹炭高温焙烧晶型的变化, 峰值位移, 这是竹炭和纳米二氧化钛协同作用的结果, 提高了改性竹炭的光降解率。根据 Scherrer^[13] 公式: $D = (K \times \lambda / \beta) \times \cos \theta$ 计算纳米二氧化钛粒径, K 为常数, 取 0.89, λ 为波长, 为 0.15718 nm , β 为特征峰 25.8° 时的半高宽峰值, 单位为弧度, 算出粒径为 12.3 nm 。

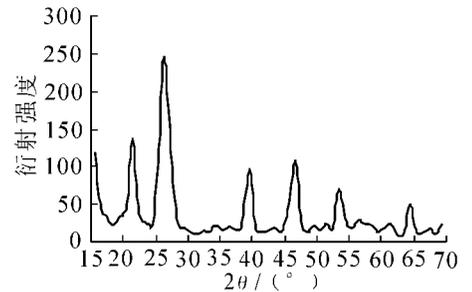


图 1 改性竹炭 XRD 图谱

Figure 1 XRD pattern of TiO_2 modified bamboo charcoal

2.2 DCP 质量浓度对光降解性能的影响

为了测试 DCP 质量浓度对改性竹炭光降解性能的影响, 进行了初始性质量浓度分别为 40, 80, 120 和 $160 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的试验, pH 10, 每隔 15 min 取样测试。不同 DCP 质量浓度降解率见表 1。

结果表明, DCP 质量浓度越高, 光降解率越大, 质量浓度较低时, 光解速率较快。而在质量浓度较高时, 光解速率变得缓慢起来。改性竹炭在低质量浓度的时候速率加快, 而在高质量浓度时反而速率降低。光催化降解更适用于低质量浓度 2, 4-二氯苯酚废水治理, 高效且快捷。

表 1 不同 DCP 质量浓度对光降解率的影响

Table 1 Effect of initial concentration of DCP on photocatalytic degradation of DCP

质量浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	不同时间的光降解率/%					
	15	30	45	60	75	90 min
40	23.4	31.5	55.2	72.9	88.6	94.6
80	25.6	39.6	58.6	81.6	94.7	96.7
120	31.2	50.1	67.4	85.3	96.4	97.5
160	29.6	45.7	62.3	77.4	80.6	85.6

2.3 DCP 溶液的 pH 对光降解率的影响

分别测试了 pH 2.0, 4.0, 6.0, 8.0 和 10.0 的 DCP 溶液的光催化降解效果。时间控制在 75 min, 初始质量浓度为 $120 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 结果见图 2。结果显示, 在 $\text{pH} < 6$ 时, 光催化降解率随 pH 值增加而增大, 这是因为在较低的 pH 值, 二氧化钛表面带正电荷, 有利于光生电子向催化剂表面迁移与吸附的氧气发生作用, 而抑制了电子与空穴的复合, 从而提高了光催化降解率。而在 pH 较大时, 二氧化钛表面带负电荷, 从而有利于空穴向催化剂表面迁移, 与表面吸附的 H_2O 和 OH^- 等反应产生羟基自由

基 $^{\circ}\text{OH}$ ，使得光催化氧化反应易于发生。而且在碱性条件下，DCP 多数以阴离子存在，有利于 $^{\circ}\text{OH}$ 的进攻，加速了有机物的光氧化^[14]。

2.4 竹炭、二氧化钛、改性竹炭和再生改性竹炭对 DCP 的降解

反应时间控制在 75 min，初始质量浓度为 $120 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，其他反应条件相同下对比竹炭、二氧化钛、改性竹炭和再生改性竹炭降解性能，结果见图 3。结果表明，竹炭对 DCP 在无光照条件和有光照条件下，作用效果差别不大，均表现为吸附作用，而没有光催化降解能力；与无光照条件下相比，二氧化钛粉末在光照条件下才表现出了强烈的光催化降解作用；改性竹炭在光照条件下光催化降解效果最好，降解率为 96.4%，而在无光照条件下由于二氧化钛填充在竹炭表面，与竹炭的吸附作用相近，正是由于竹炭能够吸附 DCP，改性竹炭上的二氧化钛和竹炭发生协同作用，增强了改性竹炭对 DCP 的光催化降解性能；再生改性竹炭光降解率也达到了 96.3%，与改性竹炭光催化降解性能相当。在竹炭、二氧化钛和改性竹炭 3 种不同体系中，竹炭对 DCP 有吸附作用，但容易产生吸附平衡，降低了处理效果；二氧化钛在光照条件下光催化降解性能强烈，可是二氧化钛粉末很难与溶液分离，回收困难；而改性竹炭利用了竹炭的优点，同时克服了二氧化钛粉末分离困难的缺点，与溶液容易分离，也容易再生。

3 结论

纳米改性竹炭对 2,4-二氯苯酚 (DCP) 具有良好的光催化降解性能，克服了二氧化钛粉末与溶液分离困难问题。

改性竹炭容易再生，不需要高温焙烧，二氧化钛锐钛矿晶型也不受到影响。在光催化降解过程中，活性中心和竹炭表面存在 DCP 浓度差，竹炭内吸附位的逐步空出，竹炭内孔继续成为 DCP 的浓集中心，实现改性竹炭的再生。

竹炭与纳米二氧化钛的协同作用是改性竹炭成功开发利用的关键，DCP 光催化降解中改性竹炭既加强了光吸收以及载流子俘获/复合，提高光子利用效率，又增加改性竹炭表面 DCP 浓度，促进了 DCP 催化降解。

改性竹炭对有机污染物的良好催化降解性能，有望开发成为新型环保净化材料，成为竹炭产业新的经济增长点。

致谢：得到了浙江工业大学绿色化学合成技术国家重点实验室培育基地开放课题(200407)和浙江省重中之重工业催化学科开放课题(2006070)支持。

参考文献：

- [1] 姜树海, 张齐生, 蒋身学. 竹炭材料的有效利用理论与应用研究进展[J]. 东北林业大学学报, 2002, 30(4): 53-56.
- [2] 傅秋华, 张文标, 钟泰林, 等. 竹炭对土壤性质和高羊茅生长的影响[J]. 浙江林学院学报, 2004, 21(2): 159-163.
- [3] 张启伟, 王桂仙. 竹炭对溶液中汞(II)离子的吸附行为研究[J]. 林业科学, 2006, 42(9): 102-105.
- [4] 徐亦刚, 石利利. 竹炭对 2,4-二氯苯酚的吸附特性及影响因素研究[J]. 农村生态环境, 2002, 18(1): 35-37.
- [5] 陈清松, 叶桂足, 赖寿莲, 等. 竹炭-TiO₂ 光组合降解苯酚的研究[J]. 林业化学与工业, 2006, 26(2): 16-18.
- [6] 刘守新, 王岩, 郑文超. 活性炭再生技术研究进展[J]. 东北林业大学学报, 2001, 29(3): 61-63.

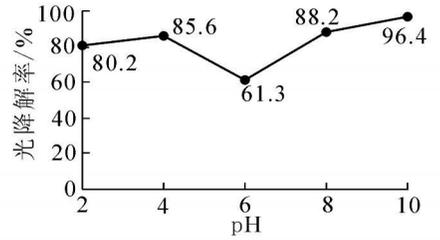


图 2 DCP 的 pH 值对光降解率的影响
Figure 2 Effect of pH value on photocatalytic degradation rate of DCP

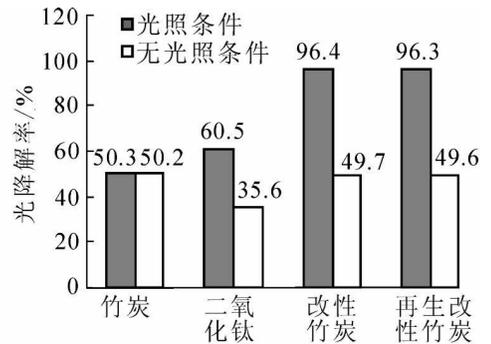


图 3 不同体系光催化降解性能比较
Figure 3 Comparison of four kinds of solid on photocatalytic degradation activity

- [7] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode [J] . *Nature*, 1972, **37** (1): 238—245.
- [8] NEPPOLIAN B, CHOI H C, SAKTHIVEL S, *et al.* Solar light induced and TiO₂ assisted degradation of textile dye reactive blue 4 [J] . *Chemosphere*, 2002, **46** (8): 1 173—1 181.
- [9] NOZAWA M, TANIGAWA K, HOSOMI M, *et al.* Removal and decomposition of malodorants by using titanium dioxide photocatalyst supported on fiber activated carbon [J] . *Water Sci Technol*, 2001, **44** (9): 127—133.
- [10] YOSHIDA H, KAWASE T Y, MIYASITA C, *et al.* Effect of hydrothermal treatment of titania-pollared montmorillonite for photocatalytic degradation of dibutyl phthalate in water [J] . *Chem Lett*, 1999, **9**: 715—716.
- [11] 陈士夫, 程丽雪. 空心玻璃微球负载 TiO₂ 清除水面漂浮的油层 [J] . *环境科学学报*, 1999, **19** (4): 40—42.
- [12] 江泽慧, 张东升, 费本华, 等. 炭化温度对竹炭结构微观结构及电性能的影响 [J] . *新型炭材料*, 2004, **19** (4): 249—253.
- [13] CULLITY B D. *Elements of X-Ray Diffraction* [M] . London: Adison-Wesley, Reading MA, 1978: 411—413.
- [14] CHUN H, YIZHONG W, HONG X. Influence of adsorption on the photodegradation of various dyes using surface bond-conjugated TiO₂/SiO₂ photocatalyst [J] . *Appl Catalysis B: Environ*, 2001, **35** (2): 95—105.

Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenol using nanometer TiO₂ on modified bamboo charcoal

LUO Xi-ping¹, FU Shen-yuan¹, ZHOU Chun-hui²

(1. School of Environmental Sciences and Technology, Zhejiang Forestry College, Lin'an 311300, Zhejiang, China;

2. School of Chemical Engineering and Materials, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310012, Zhejiang, China)

Abstract: In order to develop a new kind of bamboo charcoals, photocatalytic degradation with modified bamboo charcoal photocatalysts in an aqueous solution of 2,4-dichlorophenol (DCP) was tested along with catalytic activity of the regenerated photocatalyst using different initial concentrations of 2,4-DCP and pH. A nanometer-sized TiO₂ photocatalyst was modified for bamboo charcoal with tetrabutyl titanate using the sol-gel-dip method and then described with X-ray diffraction (XRD). Results showed that in 75 min at an initial concentration 120 mg·L⁻¹ and pH 10, the rate of photocatalysis degradation for 2,4-DCP was 96.4%. This was more than with TiO₂ and bamboo charcoal that had a regenerated photocatalyst activity rate of 96.3%. Meanwhile, when pH was 6, the rate of photocatalysis degradation of 2,4-DCP was only 61.7%. [Ch, 3 fig. 1 tab. 14 ref.]

Key words: forest engineering; bamboo charcoal; photocatalyst; TiO₂; 2,4-dichlorophenol; modified