

文章编号:1009-038X(2001)05-0503-03

固定化二氧化钛对染料溶液的光催化降解

张智宏, 姚超

(江苏石油化工学院 化学工程系, 江苏 常州 213016)

摘要: 以 TiCl_4 和异丙醇为原料制备了固定化催化剂 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2(\text{TSO})$, 并用于染料溶液的光催化降解, 讨论了制备条件和光催化降解条件. TSO 保持了硅胶的骨架结构, 具有大的比表面, 有较好的催化活性. 用于染料溶液的光催化降解, 脱色率可达 100%, 用于印染废水的光催化降解, 脱色率达 89%, COD 去除率达 70%.

关键词: 光催化氧化剂; 二氧化钛; 硅胶; 染料

中图分类号: X 703.1

文献标识码: A

Photocatalytic Degradation of Dye Using Fixed TiO_2

ZHANG Zhi-hong, YAO Chao

(Department of Chemical Engineering, Jiangsu Institute of Petrochemical Technology, Changzhou 213016, China)

Abstract: Fixed catalyst $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2(\text{TSO})$ was prepared by TiCl_4 and isopropyl alcohol. Photocatalytically degrade dye solution, preparing conditions and photocatalytic conditions were studied. TSO remains the construction of silica gel with the advantages of big surface area and good catalytic activity. Decolourizing efficiency is 100% for dye solution, while decolourizing efficiency is 89% and removal efficiency of COD is 70% for dyeing wastewater.

Key words: photocatalyst; TiO_2 ; silica gel; dye

染料废水对环境和生态有很大的危害性. 废水中的染料降低了水体的透明度, 干扰水体中微生物的生长, 妨碍水体的自然净化过程^[1]. 近年来, 光催化降解染料溶液有了许多报道^[2,3], 其中二氧化钛因为价廉、稳定性好成为最常用的光催化剂. 为了提高其活性, 二氧化钛常制成超细粉体, 但其置于水体后难回收, 易造成二次污染, 给实际应用带来困难. 目前国内外学者已尝试二氧化钛的固定化技术来解决上述问题^[4,5], 该技术大多采用涂渍法, 将含钛化合物湿法浸涂在玻璃管壁、玻璃纤维等固体物上, 经焙烧后固化. 这种制备方法往往忽略了活

性二氧化钛与载体之间的结合强度, 涂层不够牢固, 且比表面小, 催化活性甚至低于涂料钛白. 作者以四氯化钛为主要原料, 以多孔硅胶颗粒为载体, 制备了较大颗粒载体型 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2(\text{TSO})$, 并将其应用于分散红、还原黑两种染料溶液的光催化降解上, 利用自然光对含分散红、还原黑的印染废水进行处理, 获得较好的结果.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

二氧化钛 锐钛型涂料钛白 常州钛白粉厂

收稿日期: 2001-05-25; 修订日期: 2001-09-13.

作者简介: 张智宏(1966-), 女, 河南新乡人, 工学硕士, 副教授.

产品;高压汞灯(250W) 飞利浦亚明照明有限公司产品;分散红 3B、还原黑 25# 江苏亚邦集团公司产品;多孔硅胶 上海五四化学试剂厂产品;微型空气泵 振华电器实业公司产品;UV-160 紫外可见分光光度计 日本岛津公司产品;ASAP2010C 比表面测定仪 美国麦克公司产品;其余试剂均为化学纯或分析纯。

1.2 实验方法

1.2.1 TSO 的制备及催化活性评价 在 250 mL 烧瓶内,加入 10 mL 异丙醇和 30 mL 丙酮溶液,搅拌并在氮气保护下,缓慢加入 15 mL TiCl_4 ,再加入 10 mL 丙酮;将经 180 °C 干燥处理的硅胶浸渍于该溶液,在 55 °C ~ 55 °C 下反应 12 h,加入 1:1 的氨水,待溶液转黄色后继续浸渍 24 h,再过滤洗涤至无氯离子,于 100 °C 左右烘干水分,600 °C 下焙烧 5 h,取出后备用。催化活性以光催化降解分散红染料溶液时脱色率的大小来评价。

1.2.2 光催化降解实验 在 250 mL 带恒温夹套的烧杯中加入 150 mL 一定浓度的染料溶液或印染废水,调节 pH 值后加入一定量的光催化剂,磁力搅拌,通空气,用高压汞灯或太阳光作光源,灯与液面距离为 20 cm,光照一定时间后取上层清液测定吸光度和 COD_{Cr} , COD_{Cr} 的测定按 GB11914-89 进行。

1.2.3 TSO 中二氧化钛含量的分析 准确称取一定量 TSO 放入浓硫酸和硫酸铵的混合溶液中,加热煮沸 5 min,冷却,分离转移溶液,用双氧水显色,定容,在 410 nm 处测定吸光度,用标准曲线法定量以计算 TSO 中二氧化钛的含量。

2 结果和讨论

2.1 固定化催化剂的制备

TSO 的制备是先以四氯化钛和异丙醇为原料反应合成氯化醇钛盐,然后在浸渍的硅胶表面进行缩合反应形成 Ti-O-Si 键,最后在碱性条件下将 Ti-Cl 键水解成 Ti-OH ,灼烧使硅胶表面生成氧化钛。

2.1.1 制备条件对催化活性的影响

制备 TSO 的过程中,水解反应的 pH 值、硅胶粒度、灼烧温度均对光解时的催化活性有影响。

水解反应阶段加入氨水可将 Ti-Cl 键水解成 Ti-OH ,同时可中和产生的 HCl ,由于四氯化钛在此之前仍有少量水解,所以每次加入氨水的量不完全相同,可通过观察溶液的颜色并测定 pH 确定,控制最终的 pH 值在 5~6 之间。

硅胶粒度选择了常见的 600~100 目、100~

200 目、200~300 目 3 种,结果表明粒度越大,制备的 TSO 催化活性越好,因为颗粒过小,遮蔽了紫外光,到达溶液的实际光强降低了。

在 400~650 °C 之间每间隔 50 °C 作为灼烧温度,均灼烧 5 h,观察灼烧温度对催化活性的影响,结果表示 600 °C 灼烧时,制得的 TSO 活性最高。

2.1.2 TSO 的红外光谱和 BET 静态容量法测定

TSO 的红外光谱见图 1。

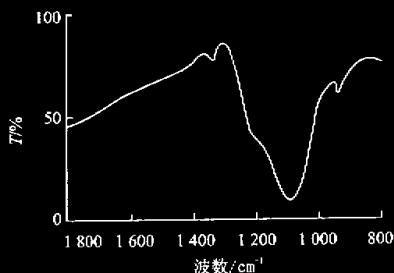


图1 TSO 的 IR 谱图

Fig.1 IR figures of TSO

IR 图中,1 245 cm^{-1} 、1 081 cm^{-1} 处的强吸收带是 Si-O 四面体的振动谱带,1 356 cm^{-1} 处的弱吸收带是表面 Ti-O-Ti 键的振动谱带,966 cm^{-1} 处的弱吸收带是表面 Ti-O-Si 键的振动谱带。表明 SiO_2 表面已生成 TiO_2 且与 SiO_2 发生键合作用。

另外用 BET 静态容量法测定了涂料钛白粉、多孔硅胶、TSO 的比表面积,它们分别是 10.89 m^2/g 、234.1 m^2/g 、200.1 m^2/g 。可见,TSO 与多孔硅胶的比表面积接近,说明经键合作用后,TSO 保持了硅胶颗粒的骨架结构,与粉末状的涂料钛白粉相比,具有明显的大比表面积优势,同时也说明该方法制备的催化剂 TSO 中, TiO_2 得到了较好的分散。

2.2 TSO 作催化剂的光解条件研究

2.2.1 溶液初始 pH 值对脱色率的影响 用稀盐酸和 NaOH 溶液调节溶液的 pH 值,按 1.2.2 步骤进行光解实验,结果如图 2 所示。由图 2 可见酸性条件下,酸性增加有利于染料溶液脱色, pH 值为 2 时,脱色率已达 100%,脱色已完全。在碱性条件下, pH 值增加,有利于光解脱色,但 pH 值变化对脱色率的影响程度比酸性条件时小, pH 值为 12 时,分散红、还原黑的脱色率分别为 77.6%、76.9%。

2.2.2 TSO 用量对染料脱色率的影响 在 pH 值为 3 时,加入不同量固定化的催化剂于染料溶液中,观察对分散红、还原黑溶液脱色率的影响。图 3 可见,催化剂用量增加,对染料脱色有利,但增至 1.8 g 后,脱色率反而略有下降,可能是催化剂过多影响了到达下层溶液的光强,从而影响了染料溶液的

脱色率.

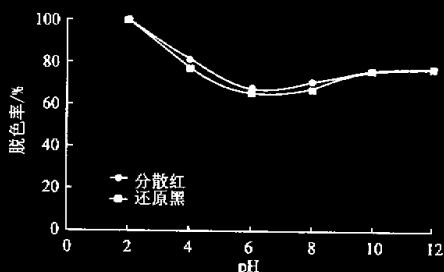


图2 pH值对染料脱色率的影响

Fig.2 Effect of pH value on decolorizing efficiency

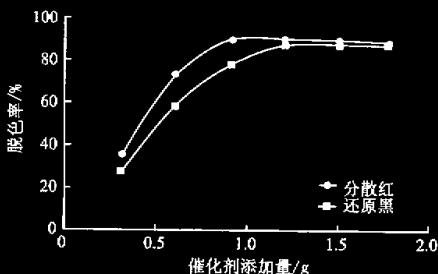


图3 催化剂的添加量对脱色率的影响

Fig.3 Effect of catalyst amount on decolorizing

2.2.3 光解时间对脱色率的影响 取6份完全相同的染料溶液进行光解,光解结束的时间不同,观察光解时间对染料溶液脱色率的影响,结果如图4.开始阶段脱色率与时间基本成正比关系,且分散红的光解速率略大于还原黑.随着时间增加,时间对脱色率的影响程度减小.由于脱色率考虑的仅仅是染料溶液浓度的变化,而随着光解的进行,会产生很多中间体^[6],这些中间体同样是被光解对象,会对染料光解过程产生影响,所以光解40 min后脱色率与时间的关系与曲线前半段有所不同.

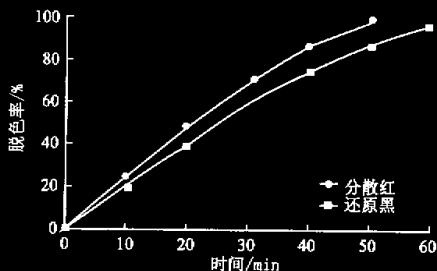


图4 光解时间对脱色率的影响

Fig.4 Effect of photocatalytic time on decolorizing efficiency

综上所述,光解分散红、还原黑染料溶液的适宜条件是溶液pH值小于4,加入TSO 1.0 g,光解时间为1 h.但考虑到印染废水基本为碱性,废水中除了染料外还有其它助剂,光解处理废水时不调节酸度,所以TSO的用量增加为1.5 g,光解时间为3 h,脱色率的计算中,吸光度可用色度(稀释倍数法)来代替.

2.3 钛白粉与TSO光解对比实验

按1.2.3方法分析,所制备的TSO含二氧化钛30.2%.以二氧化钛为催化剂有效成份,1 g TSO与0.302 g涂料钛白相当.为更好地观察对比实验的效果,光解体系为分散红、还原黑染料溶液时,TSO加入量为0.5 g(钛白粉用量为0.151 g).光解体系为江苏省常州市某印染厂含分散红、还原黑染料的印染废水,废水原始pH值为12,未进行调节,光解结果见表1.

表1 钛白粉与TSO光解对比实验结果

Tab.1 Comparison of dye degradation with TiO_2 and TSO as photocatalyst

染料	钛白粉		TSO	
	COD去除率/%	脱色率/%	COD去除率/%	脱色率/%
分散红		36.2		62.1
还原黑		24.2		51.2
印染废水	51.2	66.3	70.0	89.0

从表1可看出,同样的光解条件,对染料溶液的光解脱色率,TSO催化剂比钛白粉大约高1倍;对印染废水,TSO作催化剂,COD去除率和色度去除率也明显高于涂料钛白粉,说明自制的催化剂TSO具有较高的光催化活性,可用于降解印染废水.

2.4 太阳光作光源降解印染废水

为了考察该处理方法的应用前景,用太阳光代替高压汞灯作为光源进行光解.实验时间为2000年5月,紫外线指数为5左右,光解3~4 h后,COD去除率大于68%,色度去除率大于85%.TSO易分离,并且经分离、洗涤、凉干后,可反复使用多次,未发现催化能力有明显下降,说明用TSO作催化剂进行光催化降解废水具有一定的实用性.

(上接第 505 页)

参考文献:

- [1] 杜爱国, 马宏明. 印染废水的脱色处理[J]. 印染, 1997, 22(5): 34~39.
- [2] 张彭义, 余刚, 蒋展鹏. 固定化二氧化钛膜的制备及其光催化性能[J]. 中国环境科学, 2000, 20(5): 436~440.
- [3] 程沧沧, 胡德文. 太阳光的光催化降解耐酸大红染料的试验[J]. 上海环境科学, 1998, 17(8): 36~41.
- [4] FURMAN P, GLUSZEK J, MASALSKI J. Titanium dioxide film obtained using the MOCVD method on 316 L steel[J]. *Journal of Materials Science Letters*, 1997, 16(6): 471~472.
- [5] NATARAJAN C, NOGAMI G. Cathodic electrodeposition of nanocrystalline titanium dioxide thin films[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1996, 143(5): 1547~1550.
- [6] REEVES Petal. Photocatalytic destruction of organic dyes in aqueous TiO_2 suspensions using concentrated simulated and natural solar energy[J]. *Sol Energy*, 1992, 8(6): 413~416.

(责任编辑: 朱 明)