

文章编号: 1006-9941(2013)02-0239-05

AC/TiO₂ 复合颗粒的低温制备及对 TNT 废水的降解

杜仕国¹, 闫军¹, 汪明球¹, 王彬²

(1. 军械工程学院三系弹药保障与安全性评估实验室, 河北石家庄 050003; 2. 军械技术研究所, 河北石家庄 050003)

摘要: 以钛酸丁酯为原料, 在 80 °C 下通过溶胶-回流法在活性炭 (AC) 表面制备纳米 TiO₂, 利用 FE-SEM 比较了制备过程中加入植酸、苯并三氮唑 (BTA) 或 SnCl₄ 对复合颗粒表面形貌的影响, 结果表明粒径为 20 ~ 30 nm 的 TiO₂ 颗粒附着在 AC 表面形成了 AC/TiO₂ 复合颗粒, 加入植酸的复合颗粒表面呈海绵状, 加入 BTA 后表面的 TiO₂ 变得更细小。三种样品表面 Ti 元素的 XPS 分析显示 Ti 2p_{3/2} 和 Ti 2p_{1/2} 两个峰间的能量差约为 5.7 eV, 表明所制备的 TiO₂ 纯度较高; 空载试验所获得 TiO₂ 样品的 Raman 光谱表明 AC 表面的 TiO₂ 为锐钛矿相; 以 TNT 溶液为目标降解物, 研究了三种复合颗粒的吸附性能和光催化性能, 结果表明, 添加植酸、苯并三氮唑 (BTA) 复合颗粒的吸附性能略高于活性炭原始样品; 三种样品在紫外光照射下对 TNT 的降解效率均高于活性炭原始样品, TNT 的降解率达到 99.3%, 分析认为 AC 和 TiO₂ 的复合协同效应有效提高了对 TNT 废水的降解能力。

关键词: 军事化学与烟火技术; 活性炭; 纳米 TiO₂; 复合颗粒; TNT; 光催化降解

中图分类号: TJ55; TG146.4

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.02.017

1 引言

随着社会生产力和科学技术的发展, 火炸药的综合性能得到了很大的改善, 其应用领域也随之更加广泛。TNT (2, 4, 6-三硝基甲苯) 是目前世界上生产的最主要的三种炸药之一, 其原料、中间物、副产物、产品以及它们在环境中形成的转化物, 有上百种之多, 其中大部分有毒。若在环境中扩散、迁移、积累和转化, 会严重破坏了生态平衡, 损害人类及其他生物体的健康^[1-3]。目前, 对于 TNT 废水的处理已开发出各项治理技术, 包括物理法、化学法以及综合法等^[4-6], 但由于 TNT 的化学稳定性和生物毒性, 各项技术都存在一定局限性。如吸附法, 吸附质的解吸比较危险, 吸附剂的活性再生也较困难; 焚烧法存在安全、尾气净化、炉渣处理等问题; 萃取法的处理周期短、耗费低, 但需选择合适的萃取剂, 而且难以彻底处理高浓度废水, 易造成二次污染等等。因此需要进一步寻求更高效、更经济、更可靠的 TNT 废水处理技术。

应用高级氧化技术处理有机污染物, 在氧化剂的作用下有机物有望被矿化为 CO₂、水及其它无机物,

从而最终实现污染物的无害化处理^[7-8]。半导体光催化氧化法是近年来水处理界较多关注的一种高级氧化技术, 其主要特点是利用半导体物质如纳米 TiO₂ 作为光催化剂以实现光能到化学能的转化^[9]。TiO₂ 以其廉价无毒、耐腐蚀、无二次污染等诸多优点, 被认为是当前最具有开发前景的绿色环保型光催化剂。但以纳米 TiO₂ 为基础的光催化技术存在难以回收, 催化剂容易中毒, 不易分散等缺点。研究表明^[10], 通过一定技术将光催化剂负载在具有强吸附性的载体上, 能够综合利用载体的吸附性能及 TiO₂ 的光催化特性, 利于提高催化剂的催化性能, 同时可以解决纳米粉体难以回收分离的问题。本研究利用溶胶-回流法在粉状活性炭 (AC) 表面制备了不同颗粒结构的纳米 TiO₂, 在低温条件下获得了 AC/纳米 TiO₂ 复合颗粒。实验表明, 通过 AC 和 TiO₂ 两者的复合协同效应, 能够有效提高对 TNT 废水的吸附-光催化降解性能。

2 实验部分

2.1 实验试剂

钛酸四丁酯 (AR), 上海三爱思试剂有限公司; 无水乙醇 (AR), 天津市永大化学试剂开发中心; 乙酰丙酮 (AR); 植酸 (phytic acid, AR), 苯并三氮唑 (BTA, AR), SnCl₄ (AR), 天津市光复精细化工研究所。

收稿日期: 2013-01-29; 修回日期: 2013-03-12

基金项目: 国家自然科学基金资助 (批准号: 50842054)

作者简介: 杜仕国 (1961 -), 男, 教授, 主要从事军事化学与烟火技术研究。e-mail: yan-junjun@263.net

2.2 AC/TiO₂ 复合颗粒的制备

取 0.2 mL 乙酰丙酮, 加入 3 mL 钛酸丁酯及 20 mL 无水乙醇, 搅拌 10 min, 缓慢加入蒸馏水(呈乳白色), 继续搅拌 10 分钟, 缓慢滴加盐酸至溶液澄清, 得溶胶。

准确称取 3.5 g 活性炭加入适当量的植酸及无水乙醇, 置于磁力搅拌机上, 搅拌 1 h, 悬浮液离心、干燥, 得固体样品。移入三口瓶中, 加入一定量无水乙醇和上述溶胶, 加热回流 1 h, 离心分离, 依次用蒸馏水和无水乙醇清洗沉淀, 干燥后得到 AC/phytic/TiO₂ 复合颗粒样品, 记为 1[#]。

依据上述步骤制备 AC/BTA/TiO₂, AC/SnCl₄/TiO₂ 复合颗粒样品(分别记为 2[#]和 3[#])。在上述制备过程中不加入活性炭, 直接制备 TiO₂ 粉体即为空载样品。

利用 XL30S-FEG 场发射扫描电镜观察样品的表面形貌。样品的 XPS 测试在 ESCA System 的 PHI1600X 射线光电子能谱仪上测试, 用 AlK α 线($h\nu = 1486.6$ eV)作 X 射线源。粉体的拉曼光谱采用 Bruker 公司 RFS1000 FT-Raman 光谱仪测定, 激发波长 1064 nm, 扫描次数 200 次, 激发能 20 ~ 50 mW。

2.3 复合颗粒的吸附性能和光催化性能评价

吸附性能: 在 100 mL 容器中放入浓度 30 mg · L⁻¹ 的 TNT 溶液 50 mL, 准确称取上述所制复合颗粒样品适量, 将其微粒平铺在反应器底部, 搅拌, 室温静置, 在实验过程中每隔 0.5 h 取水样一次, 利用紫外光度法测定炸药废水中 TNT 含量^[11], 吸收波长在 234 nm, 直到吸附饱和后停止试验。

光催化性能: 实验装置为自制光化学反应仪, 采用主波长为 200 ~ 400 nm、功率 40 W、辐照强度为 78 μ W · cm⁻² 紫外灯作为光源, 灯距离反应器 10 cm。在 100 mL 容器中放入浓度为 30 mg · L⁻¹ 的 TNT 溶液 50 mL, 准确称取上述所制复合颗粒适量, 将微粒平铺在反应器底部, 室温下紫外光照射, 降解过程中每隔 0.5 h 取水样一次, 在 234 nm 处利用紫外光度法测定炸药废水中 TNT 的吸光度, 根据下式计算其降解率:

$$\text{降解率} = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\%$$

式中, A_0 为 TNT 初始吸光度; A_t 为反应时间为 t 时 TNT 的吸光度。

3 结果与讨论

3.1 样品 FE-SEM 观察

AC 具有较大的比表面积, 从图 1 可以看出其结构疏松多孔, 可辨孔径约为 0.5 ~ 1 μ m, 发达的空隙结构使其具有很强的吸附性能。利用钛酸丁酯为原料水解后可获得 TiO₂ 溶胶, 若直接使用活性炭与 TiO₂ 溶胶通过加热回流的方法制备复合颗粒, 可能会出现 TiO₂ 颗粒自身团聚沉淀、与活性炭附着较差等问题。为此在制备复合颗粒之前对 AC 进行表面处理, 利用植酸、苯并三氮唑(BTA)或者 SnCl₄ 在活性炭表面形成吸附层, 然后在吸附层作用下实现 TiO₂ 颗粒沉积。为区别不同处理试剂的作用, 将所制备的复合颗粒分别标记为 AC/phytic/TiO₂ (1[#])、AC/BTA/TiO₂ (2[#]) 和 AC/SnCl₄/TiO₂ (3[#]) 样品。1[#]、2[#] 和 3[#] 样品表面形貌, 如图 1 所示, TiO₂ 颗粒均较好地附着在了 AC 表面, 并形成新的微孔。AC/phytic/TiO₂ 复合颗粒的表面比较粗糙, TiO₂ 颗粒粒径约为 20 nm。AC/BTA/TiO₂ 复合颗粒的表面比较平整, 呈“海绵”状, TiO₂ 颗粒大小约为 15 ~ 20 nm, 附着效果较好, AC 的吸附孔部分被堵上, 但有很多小的孔隙, 预计其比表面积仍然较大。AC/SnCl₄/TiO₂ 样品表面有疏松多孔的孔隙结构, TiO₂ 粒径约为 30 nm, 表面不平整, 使用过程中可能比较容易脱落, 影响使用寿命。FE-SEM 照片比较可知, AC/phytic/TiO₂ 样品颗粒度较 AC/SnCl₄/TiO₂ 样品颗粒均匀, AC/BTA/TiO₂ 复合颗粒更细小, 且 TiO₂ 与 AC 结合平整, 不易脱落, 说明植酸和 BTA 在复合颗粒制备中能起到细化颗粒的作用, 有利于提高催化性能和使用寿命。

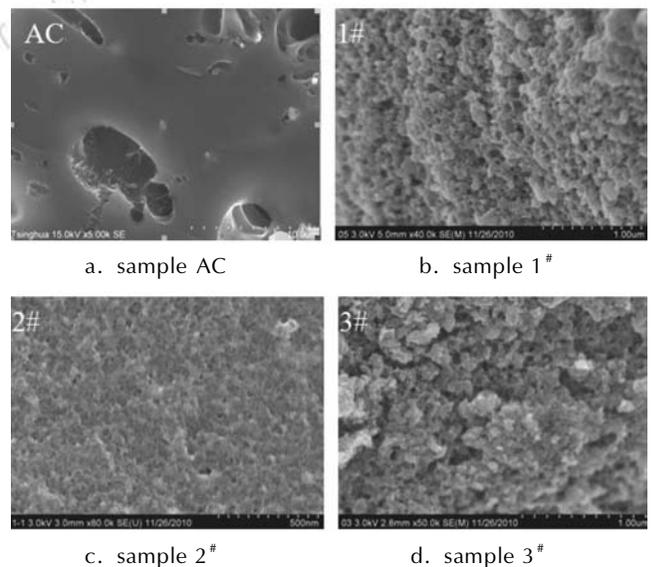


图 1 活性炭原样和 1[#]、2[#]、3[#] 样品的表面形貌

Fig. 1 SEM photos of AC, 1[#], 2[#] and 3[#] samples

3.2 样品 XPS 分析

图 2 为 1[#]、2[#]、3[#] 样品 Ti 2p 的 XPS 图谱以及第一个峰拟合曲线图。在峰尖位置对应的是 2p 层 Ti 2p_{3/2} 结合能,而右侧的小峰对应的是 Ti 2p_{1/2} 结合能。两个峰的区域比例为 0.5,其峰间能量差约为 5.7 eV,与文献^[12]中比较吻合,说明制备的 TiO₂ 纯度较高。

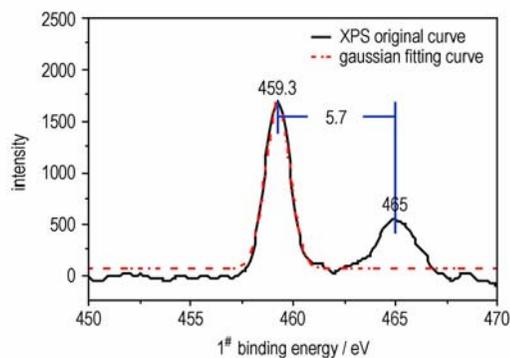
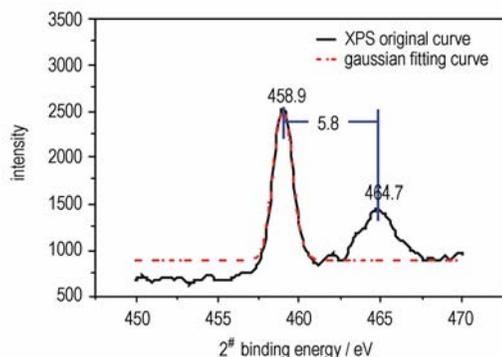
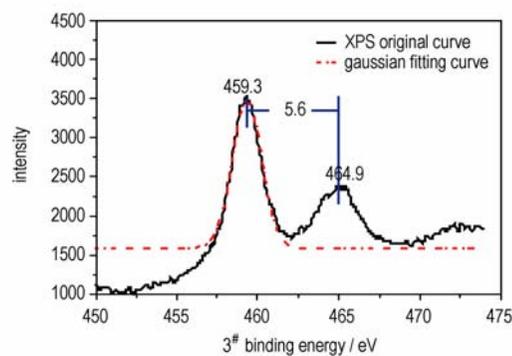
a. sample 1[#]b. sample 2[#]c. sample 3[#]

图 2 1[#]、2[#]、3[#] 样品 Ti 2p 的 XPS 图谱以及第一个峰拟合曲线
Fig. 2 Fitting curves for the first peak of Ti 2p for samples 1[#], 2[#] and 3[#]

表 1 为三个样品 Ti 2p 的 XPS 第一个峰拟合的峰值、 w 值、峰下面积。在正常情况下,俄歇电子发射和

X 射线荧光两者都是很快的过程,因此内层空穴态的寿命是非常短促的,它们的寿命很短意味着内层 PE 线宽从本质上看就是相当宽的,由于 X 射线本身有很大的线宽,并且在电子动能分析中,不可避免地也还有不完善之处,所以实际观察到的线宽就更宽^[13]。由表 1 的结果可以看出,所制备颗粒的 w 值均比较小,其中样品 1[#] 和 2[#] 的 w 值更小,说明半高宽小,即 PE 线窄,内层空穴态的寿命较长,对 TiO₂ 来说更有利于提高光催化活性。

表 1 Ti 2p XPS 谱峰拟合曲线参数

Table 1 The first peak Parameters of XPS for Ti 2p

sample	Eb/eV	w	A
1 [#]	459.3	1.1083	2304.0
2 [#]	458.9	1.1134	2387.1
3 [#]	459.3	1.7777	4199.0

Note: Eb is position; w is full width at half maximum; A is the peak area.

3.3 空载样品的 Raman 分析

图 3 是所得 TiO₂ 空载样品的 Raman 谱图。在约 140, 200, 633 cm⁻¹ 出现的特征峰可以确定 AC 表面的 TiO₂ 为锐钛矿相。锐钛矿 TiO₂ 属于 D_{4h}^{19} ($I4_1/amd$) 空间群,每个晶胞中含有两个 TiO₂ 分子,拉曼振动模为 $A_1 + 2B_{1g} + 3E_g$,锐钛矿相结构 TiO₂ 的 3 个 E_g 模拉曼活性一般为 638, 198, 143 cm⁻¹^[14]。其中,143 cm⁻¹ 峰是 E_g 对称类型的 O-Ti-O 变角振动峰,强度最大。

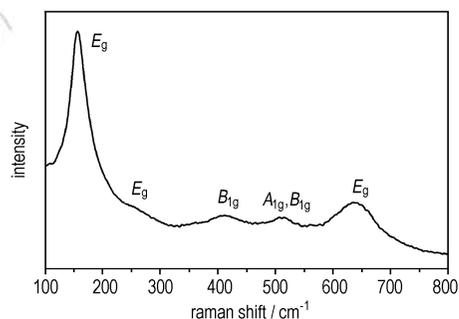


图 3 TiO₂ 的拉曼光谱

Fig. 3 Raman spectra of TiO₂

3.4 复合颗粒的吸附性能

按 2.3 方法测试活性炭及不同复合颗粒的吸附性能,以最终吸附结果表示 TNT 的降解率,重复 5 次实验后平均降解率的结果见表 2。分析表中数据可知活性炭具有较强的吸附能力,三种复合颗粒的吸附性

能有所差别, AC/SnCl₄/TiO₂ 的吸附性能有所下降。AC/phytic/TiO₂ 表面结构平整, 空隙更为细密, 可能增大 AC 的比表面积; 呈“海绵”状的 AC/BTA/TiO₂ 复合颗粒, 虽然 AC 的吸附孔部分被堵上, 但颗粒细小, 附着均匀并产生了新的孔隙, 其比表面积仍然较大, 因此两者与 AC 相比具有同样的吸附能力。

表 2 活性炭及复合颗粒的吸附性能

Table 2 Adsorption properties of AC and composite particles

samples	degradation rate/%
AC	80.5
AC/phytic/TiO ₂	82.2
AC/BTA / TiO ₂	84.6
AC/SnCl ₄ / TiO ₂	74.7

3.5 复合颗粒的光催化性能

实验结束时 AC/phytic /TiO₂、AC/BTA/TiO₂ 和 AC/SnCl₄/TiO₂ 样品在紫外光照射下对 TNT 溶液的降解率见表 3。表 3 显示降解率分别为 98.5%、99.3% 和 89.5%, 扣除 AC 吸附的影响, 三种复合颗粒样品均表现出良好的光催化性能。其中 AC/phytic/TiO₂、AC/BTA/TiO₂ 复合颗粒样品的催化性能明显高于 AC/SnCl₄/TiO₂ 样品, 这与 AC 表面上形成的 TiO₂ 颗粒更加细小、均匀有关。AC/SnCl₄/TiO₂ 的催化性能最差, 可能是因为 TiO₂ 在 AC 表面附着不好, 易造成脱落。

表 3 复合颗粒的光催化性能

Table 3 Photo-catalytic activity of composite particles

samples	degradation rate/%
AC	81.0
AC/phytic/TiO ₂	98.5
AC/BTA / TiO ₂	99.3
AC/SnCl ₄ / TiO ₂	89.5

为进一步说明纳米 TiO₂ 对 TNT 的降解作用, 将空载试验所制备的纳米 TiO₂ 样品按 2.3 方法测试其光催化活性。试验中纳米 TiO₂ 微粒平铺在反应器底部, 在暗中静置 1h 待其达到吸附平衡后, 开启紫外光照射, 试验结果见图 4。由结果可见所制备的纳米 TiO₂ 能够有效降解 TNT, 经过大约 10 h 光照后 TNT 降解率约为 81%。锐钛矿型纳米 TiO₂ 的禁带宽度为 3.2 eV, 当受到能量大于该禁带宽度的紫外光照射时发生电子跃迁, 在半导体材料表面形成电子-空穴对。

光生空穴具有强的得电子能力, 可将其表面吸附的 OH⁻ 或 H₂O 氧化成具有极强氧化性的羟基自由基 (·OH)。羟基自由基是一种活性更高的氧化物种, 能够无选择地氧化多种有机物并使之矿化。

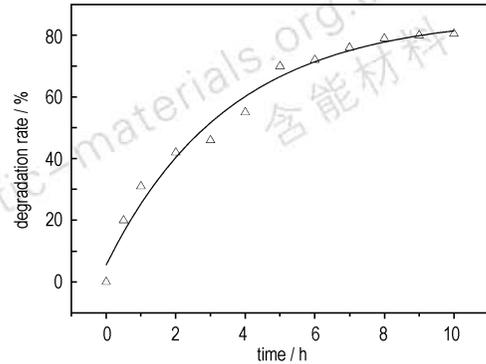


图 4 空载 TiO₂ 样品对 TNT 的光催化降解

Fig. 4 Photo-catalytic degradation of TNT by TiO₂ powder

研究认为^[15]光催化过程首先是污染物被吸附在催化剂表面, 然后被强氧化性的羟基自由基 (·OH) 捕获而降解。有机物分子与催化剂 TiO₂ 碰撞并在催化剂表面富集是光催化反应的关键步骤之一, TiO₂ 光催化剂的比表面积有限, 对污染物的吸附性差, 低浓度下污染物分子与 TiO₂ 的碰撞频率很低, 使得光催化反应的速率较慢。而高比表面积、多孔径的活性炭载体对各种无机物和有机物都能有效吸附, 与 TiO₂ 复合后, 可以增加催化剂表面污染物种的数量, 提高污染物在催化剂表面的分散程度和催化剂的反应效率。

4 结 论

利用植酸、BTA 或者 SnCl₄ 对活性炭进行表面处理后, 通过溶胶-回流方法实现了纳米 TiO₂/AC 复合颗粒的制备。活性炭经过植酸、BTA 处理后, 表面沉积的纳米 TiO₂ 颗粒约 15~20 nm, 与 SnCl₄ 处理的样品相比颗粒更加细小均匀, 有利于保持复合粉体的吸附功能。三种样品在紫外光照射下对 TNT 的降解效率分别为 98.5%、99.3% 和 89.5%, 分析认为 AC 和 TiO₂ 形成复合协同效应, 在降解 TNT 废液时, AC 的高吸附性能将 TNT 分子聚集到 TiO₂ 颗粒表面, 吸附剂所提供的高浓度环境提高了 TiO₂ 的光催化活性, 同时, 吸附剂借助 TiO₂ 的光催化性能可望实现其吸附能力的再生。

参考文献:

- [1] 孙荣康. 火炸药工业的污染及其防治[M]. 北京: 兵器工业出版社, 1990.
- [2] Hawari J, Beaudet S, Halasz A, et al. Microbial Degradation of explosives: Biotransformation versus mineralization[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2000, 54 (5): 605–618.
- [3] ZHANG Xin, LIN Yu-man, SHAN Xiao-quan, et al. Degradation of 2, 4, 6-trinitrotoluene (TNT) from explosive waste water using nanoscale zero-valent iron[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 158 (3): 566–570.
- [4] Hao Oliver J, Phull K K, Chen J M. Wet oxidation of TNT red water and bacterial toxicity of treated waste [J]. *Water Res*, 1994, 28(2): 283–290.
- [5] Chen W S, Chiang W C, Lai C C. Recovery of nitrotoluenes in wastewater by solvent extraction[J]. *J Hazard Mater*, 2007, 145 (1): 23–29.
- [6] 常双君, 刘玉存. 超临界水氧化处理 TNT 炸药废水的研究[J]. 含能材料, 2007, 15(3): 285–288
CHANG Shuang-jun, LIU Yu-cun. Treatment of TNT wastewater by supercritical water oxidation[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(3): 285–288.
- [7] Dewalle F B, Light W G. Organic carbon removal by advanced wastewater treatment process [J]. *Environ Sci Tech*, 1982, (16): 741–743.
- [8] Jones B M. Effects of ozonation and ultraviolet irradiation on biodegradability of oil shale wastewater organic solute[J]. *Water Res*, 1985, (11): 1421–1428.
- [9] Son H S, Lee S J, Choi H, et al. Kinetics and mechanism of TNT degradation in TiO₂ photocatalysis[J]. *Chemosphere*, 2004, 57 (4): 309–317.
- [10] YAO Shu-hua, LI Jin-yang, SHI Zhong-liang. Immobilization of TiO₂ nanoparticles on activated carbon fiber and its photodegradation performance for organic pollutants [J]. *Particuology*, 2010, (3): 272–278.
- [11] 崔海萍, 闫军, 张永涛, 等. Na₂SnO₃ 掺杂 TiO₂ 的结构及对 TNT 的降解研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 38(s2): 955–957.
CUI Hai-ping, YAN Jun, ZHANG Yong-tao, et al. Study on structure and degradation to TNT of TiO₂ doped with Na₂SnO₃ [J]. *Chinese Rare Metal Materials and Engineering*, 2009, 38 (s2): 955–957.
- [12] Burdeaux D, Townsend P, Carr J. Benzocyclobutene (BCB) dielectrics for the fabrication of high density: Thin Multichip Modules[J]. *J Electron Mater*, 1990, 19(12): 1357–1366.
- [13] D. Briggs 编著, 桂琳琳, 黄惠忠, 郭国霖译. X 射线与紫外光电子能谱[D]. 北京: 北京大学出版社, 1983.
- [14] 闫军, 崔海萍, 王彬, 等. Sn 离子促进纳米 TiO₂ 颗粒低温制备及机理分析[J]. 人工晶体学报, 2010, 39(2): 407–411.
YAN Jun, CUI Hai-ping, WANG Bin, et al. Low temperature preparation and mechanism of nano-TiO₂ hastened by Sn ions [J]. *Chinese Journal of Synthetic Crystals*, 2010, 39(2): 407–411.
- [15] Fujishima Akira, Zhang Xintong, Tryk Donald A. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena[J]. *Surface Science Reports*, 2008, (63): 515–582.

Preparation of AC/TiO₂ Composite Particles at Low Temperature and its Application in Degradation of TNT Wastewater

DU Shi-guo¹, YAN Jun¹, WANG Ming-qiu¹, WANG Bin²

(1. The Third Department of Ordnance Engineering College, Shijiazhuang 050003, China; 2. Institute of Ordnance Technology, Shijiazhuang 050003, China)

Abstract: AC/TiO₂ composite particles were prepared by peptization-reflux method using Ti(OBu)₄ as raw material, and three kinds of samples were obtained by adding phytic acid, BTA and SnCl₄. FE-SEM observation shows the surface of AC is closely coated by TiO₂ about 20–30 nm in size. Spongy TiO₂ coatings were obtained when phytic acid was added, while finer TiO₂ particles were formed on samples with the addition of BTA. XPS of Ti element in three kinds of samples show that the difference in binding energy of Ti 2p_{3/2} and Ti 2p_{1/2} is about 5.7 eV, indicating the purity of TiO₂ on the surfaces of AC is high. Raman spectra of TiO₂ particles prepared by blank experiment without AC show that TiO₂ particles are anatase. The photo-catalytic activity and absorptive capability of composite particles are studied by using TNT waste water as target pollutant. The results show that the absorptive capability of composite particles with phytic acid or BTA is slightly higher than that of AC. All samples of AC/TiO₂ have better UV photo-catalytic activity compared with AC, and for AC/TiO₂ particles with BTA the degradation of the TNT reached 99.3%, which was attributed to the synergistic effect of AC and TiO₂.

Key words: military chemistry and pyrotechnics; active carbon; nano-TiO₂; composite particle; TNT; photocatalysis

CLC number: TJ55; TG146.4

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.02.017