

文章编号:1006-9941(2009)05-0625-05

纳米光催化材料免回收处理 TNT 废水

杨 毅, 王起伟, 王连军

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要:为提高纳米粒子的分散性和避免水处理时的回收程序,制备了附载型纳米复合粒子和光催化反应器。利用扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射图谱(XRD)和比表面积测试仪分析发现,制备的纳米TiO₂/硅藻土复合粒子和纳米TiO₂/SiO₂复合粒子的纳米颗粒细小,比表面积和孔容积大。将纳米光催化复合材料负载于光催化反应器或直接分散于废水中,对比研究发现:重复使用6次后,前者的纳米光催化复合粒子对TNT废水的光催化降解效率保持90%以上,而后的降解效率从97%迅速下降至50%左右。同时,红外光谱分析发现,后者处理后废水中发现有纳米光催化材料的存在;而借助于光催化反应器处理后废水中未发现有纳米光催化材料的残存,不需要额外的纳米材料回收程序。

关键词:材料学; 纳米复合材料; 光催化反应器; 水处理; TNT 废水

中图分类号:TJ55; X703.1; TU991.2

文献标识码:A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2009.05.029

1 引 言

利用纳米半导体材料高效的光催化性能对废水进行处理是纳米材料应用研究最早的领域之一^[1-3],与其他水处理技术相比,具有很多优点^[4-5]。不象絮凝法那样需要耗材(如水处理剂等)^[6-7],不会像活性炭吸附处理那样存在因焚烧而产生的二次污染^[8-9],也不会像生物法(如白腐菌)那样对环境的严格要求和对污染物处理的选择性^[10-11]。但是,目前常用的方法^[12]是将纳米光催化粉体(如纳米TiO₂)直接投入废水中,使其在废水中充分悬浮和分散,利用纳米材料的光催化作用对废水中污染物进行光催化分解。其特点是纳米TiO₂粉体与废水接触充分,光催化效率较高。但其无法克服的缺点在于,纳米颗粒粒度细小,回收难度大且难以回收完全,从而导致对水体的二次污染等问题。

为解决纳米光催化纳米材料在废水、污水的处理过程中的团聚、光催化降解性能不高以及纳米颗粒难以回收的问题,实现长期循环使用,避免二次污染,利用设计的新型光催化反应器^[13],实现了不需要额外的纳米材料回收设备就可以多次循环使用,并确保纳米光催化材料对TNT废水较高的光催化降解效率。

2 实验部分

2.1 实验装置与试剂

钛酸四丁酯(CP,上海凌峰化学试剂有限公司);硅藻土(CR,国药集团化学试剂有限公司);正硅酸乙酯(AR,上海凌峰化学试剂有限公司);无水乙醇(AR,南京化学试剂二厂);乙酸(AR,国药集团化学试剂有限公司);TNT废水(辽林辽阳化工厂)。

自制的旋转式光催化反应装置示意图如图1所示,主要由光源、旋转叶片、旋转轴、电机、废水池和排水口等组成。

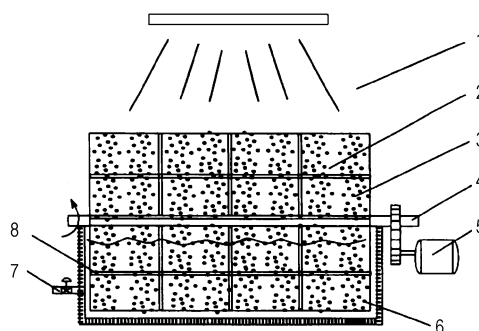


图 1 光催化反应装置图

1—光源, 2—光催化材料, 3—旋转叶片,
4—旋转轴, 5—电机, 6—废水池,
7—排水口, 8—废水

Fig. 1 Sketchmap of photocatalytic reactor
1—light resource, 2—photocatalysts materials,
3—rotating paddle, 4—rotating axis, 5—electric motor,
6—wastewater pool, 7—outfall, 8—wastewater

收稿日期:2009-02-12;修回日期:2009-03-17

基金项目:国家自然科学基金(50306008,50876046),江苏省博士后基金(0601044B)

作者简介:杨毅(1973-),男,副研究员,主要从事微纳米材料制备及应用基础研究。e-mail: yyi301@163.com

2.2 实验方法

(1) 纳米复合粒子的制备与附载

采用 SOL-GEL 法^[14],以钛酸四丁酯为纳米 TiO₂ 的前驱物,无水乙醇为溶剂,加入醋酸作螯合剂,分别以硅藻土和正硅酸乙酯为载体原料,制备了纳米 TiO₂/硅藻土复合粒子和纳米 TiO₂/SiO₂ 复合粒子。

在水玻璃稀溶液中加入一定量光催化纳米复合粒子,超声 5 min 使其充分分散,然后均匀地涂在经表面处理后的图 1 装置中的旋转叶片上,常温干燥 24 h,再安装于反应器上。

(2) 废水处理方法

取 2.0 L 稀释后的 TNT 生产废水,加入图 1 所示附载有纳米光催化复合粒子的反应器中,开启紫外灯,调节转速为 90 rad · min⁻¹,开始催化反应,每隔 0.5 h 取样一次,按照 GB/T4918 - 1985 测定处理前后 TNT 废水中总硝基化合物的含量^[15]。采用分光光度法,测量废水中硝基化合物的含量,计算其降解率 α :

$$\alpha = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\%$$

式中, A_0 为光催化降解前 TNT 废水的吸光度; A_t 为光催化降解时间为 t 小时后 TNT 废水的吸光度。

3 结果与讨论

3.1 纳米复合粒子结构特性

图 2 为两种纳米复合粒子的电镜照片。从图 2 中可以看到,纳米 TiO₂ 粒子较好地复合于硅藻土的孔内和表面(图 2a);而在 SiO₂ 形成的网状结构表面,同样可以发现均匀地复合有大量的纳米 TiO₂ 粒子(图 2b)。

图 3 为两种纳米复合粒子的 XRD 谱图。从图 3 中可看到,两种纳米复合粒子中 TiO₂ 的衍射峰均出现了宽化,经谢乐公式^[16]计算:a、b 谱图 TiO₂ 的晶粒度分别为 25.3 nm 和 13.8 nm。对比两条谱线,发现谱线 b 的衍射线更紊乱,这主要是由于纳米 TiO₂/SiO₂ 复合粒子中存在有大量无定形 SiO₂ 的原因。

表 1 为纳米复合粒子及其空白载体的比表面积与孔容数据。其中对于纯 SiO₂ 的制备,只是在纳米 TiO₂/SiO₂ 复合粒子时,以乙醇溶液代替钛酸四丁酯的乙醇溶液,其他工艺参数相同。比表面积和孔容是衡量催化材料性能的重要指标,比表面积大小关系着催化剂吸附能力的大小,而孔容则与催化剂的吸附量相关。

从表 1 中可看出,复合后样品的比表面积和孔容积都有下降,这与纳米 TiO₂ 粒子进入载体的孔内有

关。同时,复合后粒子仍保持较高的比表面积和孔容积,这有利于纳米复合粒子对污染物的吸附,从而提高纳米 TiO₂ 光催化粒子的工作效率。

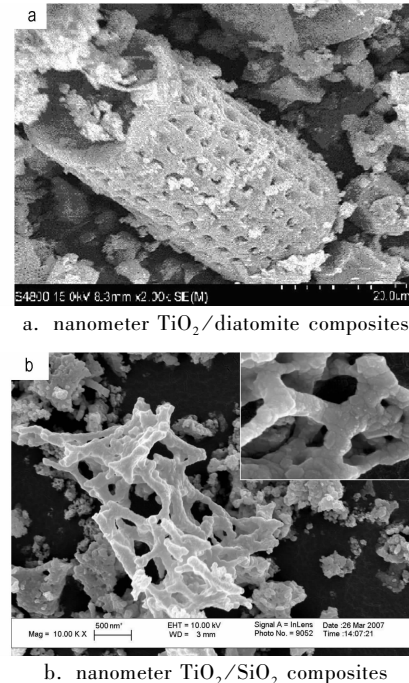


图 2 纳米复合粒子的 SEM 照片

Fig. 2 SEM photographs of nanometer composites

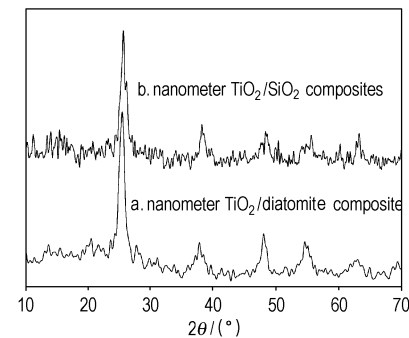


图 3 纳米复合粒子的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD spectra of nanometer composites

表 1 样品的比表面积与孔容数据
Table 1 Specify surface area and pore volume data of the samples

sample	specify surface area /m ² · g ⁻¹	pore volume /mL · g ⁻¹
pure diatomite	143.42	4.0133
nanometer TiO ₂ /diatomite composites	84.321	0.0968
pure SiO ₂	538.36	1.7626
nanometer TiO ₂ /SiO ₂ composites	418.59	1.2271

3.2 重复使用次数对催化效率的影响

随着光催化反应使用次数的增加, 纳米光催化材料的活性会逐渐降低, 纳米材料表面的电子孔穴和自由电子数会逐渐减少, 一般的活化措施无法完全恢复其最初的高活性和高电子孔穴率。因此, 多次高效降解性能是考核纳米光催化剂的重要因素之一。

考察了重复使用次数(每次处理 3 h)对两种纳米复合材料分别负载于反应器和直接分散于废水中光催化降解 TNT 废水的影响情况。负载于反应器上催化剂的活化步骤: 在每次降解处理后, 取出负载有催化剂的反应器叶片, 简单水洗 3 遍, 然后清水浸泡 1 h, 最后自然晾干或低温干燥。直接分散于废水的纳米复合催化剂活化步骤为: 每次降解处理结束后, 将含纳米复合催化剂粉体的废水平均分装于 6 个离心管中, 然后在高速离心机内进行高速离心 20 min, 并用清水洗涤、离心 4 次(最后一次离心分离前在清水中浸泡 1 h), 最后取出纳米复合催化粉体自然晾干或低温干燥。

(1) 使用次数对纳米 $\text{TiO}_2/\text{硅藻土}$ 复合催化剂效率的影响

实验对比了两种处理方式重复使用 8 次后的光催化降解效果, 结果如图 4 所示。

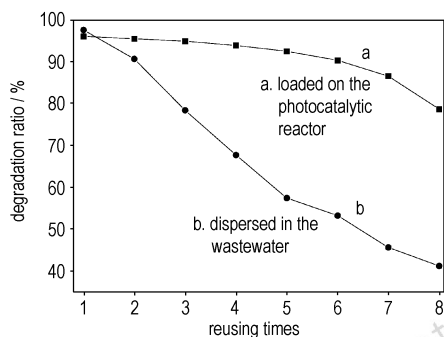


图 4 重复使用次数对纳米 $\text{TiO}_2/\text{硅藻土}$ 复合粒子催化效率的影响

Fig. 4 Effects of reusing times on nanometer $\text{TiO}_2/\text{diatomite}$ catalysts

从图 4 中可看出, 负载于光催化反应器 (a) 上的纳米复合催化剂对废水的降解率明显高于直接分散于废水 (b) 中的结果, 纳米 $\text{TiO}_2/\text{硅藻土}$ 复合催化剂在使用的前三次最终降解率变化不大(均在 95% 以上), 在使用 6 次后仍保持较高的催化降解率(达 90.21%), 但使用到 8 次以后最终催化降解率下降到 78.6%。出现这种现象, 认为主要有两方面的原因: 一方面, 在催化过程中会有少量的硝基化合物被吸附到纳米复合催化剂较深的内孔中, 难以接收到紫外线的照射。而

简单的清洗、浸泡很难去除这些深孔中的污染物, 随着使用时间和次数的增加, 纳米复合催化剂对污染物的吸附能力受到较大影响。因此, 在处理的初期, 催化剂的吸附作用对其催化性能有一定的贡献。另一方面, 催化剂的活性点被废水中无法降解的杂质所覆盖, 如一些金属元素等, 造成催化剂活性点中毒, 降低了光催化降解效率。

对比发现, 光催化反应器在可重复使用方面具有明显优势。将纳米复合催化剂直接分散于 TNT 废水中, 在经过搅拌、离心、洗涤后表面结构遭到破坏, 降解性能随使用次数的增加呈大幅下降。同时, 在每次处理结束后, 对分散于废水中的纳米复合催化剂进行回收和活化的过程十分复杂和烦琐。因此, 光催化反应器的设计应用具有很高的实际应用价值。

(2) 使用次数对纳米 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合材料的催化性能影响

对照纳米 $\text{TiO}_2/\text{硅藻土}$ 复合催化剂负载使用次数的研究, 开展了重复使用次数对纳米 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合粒子催化降解性能影响的实验, 结果如图 5 所示。

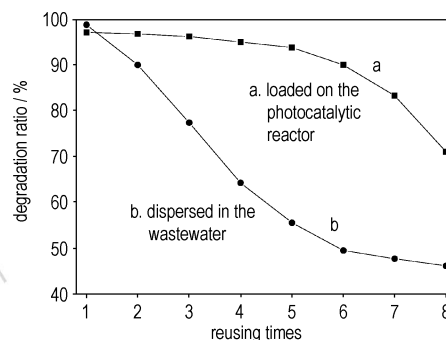


图 5 重复使用次数对纳米 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合粒子催化效率的影响

Fig. 5 Effects of reusing times on nanometer $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ catalysts

从图 5 中可看出, 随着使用次数的增加, 两种处理方式下纳米 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合催化粒子的催化性能均不同程度地逐渐下降, 但负载于光催化反应器 (a) 上的处理形式表现出的优势非常明显。

然而, 第一次使用时, 直接分散于废水 (b) 中方式的降解率却略高于光催化反应器负载方式。出现这样的现象, 认为仍然与其应用方式有关。在应用处理初期, 两种方式的纳米复合催化材料的活性点数量相同, 但直接分散于废水中的纳米复合催化材料于废水的接触效率要高一些, 而负载于光催化反应器上的纳米复合材料由于有部分需要于被负载面结合, 减少了一些

与废水接触的活性点,从而表现出在初期的降解效率略低。随着使用次数的增加,光催化反应器负载方式的优势逐渐突显,对废水的催化降解效率保持很高的水平。而直接分散于废水的方式在经过 1 次活化处理后,其效率就急剧下降,并低于光催化反应器负载方式的效果。

对于直接分散于 TNT 废水的处理实验,发现随着使用次数的增加,催化材料的催化性能急剧下降,到第 6 次时,材料对废水的降解效率已经下降到低于 50%。但第 6 次以后,材料的降解性能下降趋势变得平缓,认为主要有两个方面的原因:第一,随着使用次数的增加,高性能吸附小孔被污染物或杂质的阻塞情况更严重,使用 6 次后几乎不再有此小孔可供阻塞。因此,相对于前后两次处理效率而言,其下降幅度趋于平缓。第二,大部分未复合的纳米催化粒子在活化、离心分离过程中被丢失,不再有催化效率较高的单分散纳米粒子可供损失,反而表现出催化降解性能下降平缓。

而对于光催化反应器负载方式降解处理的实验,前 5 次的催化效率无明显下降,降解效率均高于 93.8%。从第 6 次以后,材料的降解性能出现比较快速的下降,到第 8 次时已经下降至 71% 左右,已经影响到实际的应用效果。因此,采用光催化反应器负载纳米复合催化剂的方式,经过 5~6 次的重复使用后,其催化活性点才开始有大幅度的减少,可以较长时间保持高的催化降解效率。

(3) 实验结果对比

进一步对比使用次数对两种催化材料催化性能的曲线图。从图中可以看出,纳米 $\text{TiO}_2/\text{硅藻土}$ 复合催化剂的重复使用催化性能实验趋势与纳米 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合材料的十分类似。同时,两种催化剂在第一次使用时,其催化降解效率均低于直接分散于废水的处理情况,原因与其废水接触效率有关。

对比负载于光催化反应器的前 6 次处理结果,纳米 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合材料的催化降解效率平均高出纳米 $\text{TiO}_2/\text{硅藻土}$ 多达 1%。但从降解效率下降幅度而言,后者下降幅度更小。后者前 6 次的下降幅度(百分比)为: $(95.92 \sim 90.21)/95.92 = 5.95\%$,而前者(纳米 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合材料)的下降幅度为: $(97.15 \sim 90.07)/97.15 = 7.29\%$ 。出现这种现象,认为主要与纳米复合催化材料的复合载体孔结构有关。纳米 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合材料中存在的孔多以小孔径的微孔为主,经过多次重复使用后,孔被污染物和杂质覆盖与阻塞的比例更大,从而表现为对 TNT 废水的催化降解效

率下降较快。而对于纳米 $\text{TiO}_2/\text{硅藻土}$ 复合催化剂而言,由于孔径相对较大,在每次降解实验后的活化过程中更容易清除污染物,催化性能恢复程度较高。但重复使用 5 次后,前后两者的下降幅度分别为 3.39% 和 3.67%,两者相差极小。

与将纳米光催化粉体直接分散于废水中进行处理相比,采用光催化反应器不仅可以避免分离催化剂粉体的过程,而且光催化剂可以多次有效重复使用,减少了材料的使用,节约了成本,同时提高了设备的使用效率,便于工业化应用。

3.3 处理后废水红外检测

为了解处理后废水的 TNT 降解情况,以纳米 $\text{TiO}_2/\text{硅藻土}$ 复合粒子为光催化剂,对不同方式处理前后的废水进行了红外检测,结果如图 6 所示。

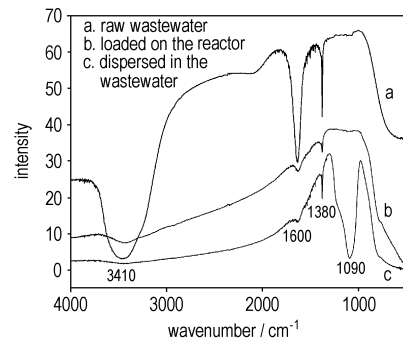


图 6 处理前后的废水红外谱图

Fig. 6 IR spectra of TNT wastewater before and after treatment

由图 6 中可看出,在 TNT 废水催化降解前(谱图 a),位于 1380 cm^{-1} 处的为硝基特征吸收峰,在 1600 cm^{-1} 处出现的苯环的特征吸收峰,位于 3410 cm^{-1} 处为羟基的伸缩振动峰。在催化降解处理后(谱图 b 和 c),TNT 废水红外图谱中的各种基团的吸收峰都极微弱,表明硝基化合物已基本降解。因此,经过催化降解处理后,证明纳米 $\text{TiO}_2/\text{硅藻土}$ 复合光催化剂对含硝基化合物的废水具有较好的处理效果。

对比谱图 b 和 c,可以发现谱图 c 在位于 1090 cm^{-1} 处新出现了一个吸收峰,这是 Si—O 键的特征峰,表明废水中有含 Si 物质存在,分析认为是硅藻土颗粒的吸收峰。说明即使经过较严格的分离处理,废水中仍然残存有催化剂颗粒,无法将纳米复合催化剂颗粒完全分离出去。而采用负载于光催化反应器的处理方式,则未在处理后废水中发现有催化剂颗粒的存在。

4 结 论

(1) 制备了可有效避免纳米粒子团聚的纳米光催

化复合粒子,比表面积大,有利于在水处理时吸附污染物,从而提高纳米粒子的光催化效率。

(2) 利用研制的纳米材料光催化反应器,重复使用6次后,可以使纳米光催化复合粒子对 TNT 废水的光催化降解效率仍然保持90%以上;而直接分散于废水的处理方式,重复6次后,对 TNT 废水的处理效率迅速下降至50%左右。

(3) 借助于研制的纳米材料光催化反应器,在处理废水中未发现有纳米光催化材料的残存,不需要额外的回收程序;而直接分散于废水的处理方式,则在处理后废水中发现明显的纳米光催化材料的存在。

参考文献:

- [1] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. *Nature*, 1972, 238: 37 - 38.
- [2] Chhabra V, Pillai V. Synthesis, characterization and properties of microemulsion mediated nanophase TiO₂ particles [J]. *Langmuir*, 1995, 11: 3307 - 3311.
- [3] Mill A, Lehunte S. An overview of semiconductor photocatalysis[J]. *J Photochem Photobiol A Chem*, 1997, 108: 1 - 5.
- [4] Garcia J, Gomes H T, Serp P, et al. Carbon nanotube supported ruthenium catalysts for the treatment of high strength wastewater with aniline using wet air oxidation[J]. *Carbon*, 2006, 44(12): 2384 - 2391.
- [5] Li X Q, Derick B G, Zhang W X. Stabilization of biosolids with nanoscale zero-valent iron (nZVI) [J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2007, 9(2): 233 - 243.
- [6] Wert E C, Rosario O F, Drury D, et al. Formation of oxidation by-products from ozonation of wastewater[J]. *Water Research*, 2007, 41(7): 1481 - 1490.
- [7] Yan M Q, Wang D S, You S J, et al. Enhance coagulation in a typical North-China water treatment plant [J]. *Water Research*, 2006, 40(18): 3621 - 3627.
- [8] Yin C Y, Aroua M K, Ashi W M, et al. Review of modifications of activated carbon for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions [J]. *Separation and Purification Technology*, 2007, 52: 403 - 415.
- [9] Villancanas F, Pereira M, Orfao J, et al. Adsorption of simple aromatic compounds on activated carbons[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, 293: 128 - 136.
- [10] Liu X C, Zhang Y, Yang M, et al. Analysis of bacterial community structures in two sewage treatment plants with different sludge properties and treatment performance by nested PCR-DGGE method [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2007, 19(1): 60 - 66.
- [11] Anotai J, Tontisirina P, Churoda P. Integrated treatment scheme for rubber threads wastewater: Sulfide precipitation and biological processes [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 141(1): 1 - 7.
- [12] 李娟, 霍冀川, 叶旭. 纳米 TiO₂ 光催化降解梯恩梯和奥克托今的研究[J]. *含能材料*, 2008, 16(4): 401 - 405.
LI Xian, HUO Ji-huan, YE Xu. Effects of nano-TiO₂ on photocatalytic degradation reaction of TNT and HMX [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2008, 16(4): 401 - 405.
- [13] 杨毅, 王连军, 李凤生, 等. 高效光催化处理污水、废水的装置: 中国 ZL 200620126044. X [P], 2007.
YANG Yi, WANG Lian-jun, LI Feng-sheng, et al. Efficient photocatalytic equipment for wastewater treatment: China ZL 200620126044. X [P], 2007.
- [14] Marna-José L M, Rafael V G, José A, et al. Role of the support on the activity of silica-supported TiO₂ photocatalysts: Structure of the TiO₂/SBA-15 photocatalysts [J]. *Catalysis Today*, 2005, 101(3-4): 307 - 314.
- [15] GB/T 4918 - 1985. 工业废水 总硝基化合物的测定 分光光度法 [S].
GB/T 4918-1985. Waste water from manufacturing process determination of total nitro compounds spectrophotometric method [S].
- [16] Patterson A L. The Scherrer formula for X-ray particle size determination [J]. *Physical Review*, 1939, 56(10): 978 - 982.

Treatment of TNT Wastewater with Nanometer Photocatalysts Recycle-free

YANG Yi, WANG Qi-wei, WANG Lian-jun

(School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: To improve the dispersion of nanoparticles and avoid the recycle process of nanomaterials for water treatment, nanocomposite materials were prepared and a new photocatalytic reactor was designed. SEM, XRD and specific surface area tester were employed to characterize the as-prepared nanometer TiO₂/diatomite composites and nanometer TiO₂/SiO₂ composites. Results show that the as-prepared nanocomposite materials are in the nature of very fine nanometer particles in diameter and high specific surface area and pore volume. After 6 times reusing of the as-prepared nanocomposite materials, the degradation efficiencies of TNT wastewater are kept over 90 percent by loading it on the photocatalytic reactor, while the degradation efficiencies are decreased quickly from about 97 percent to about 50 percent by dispersing nanocomposite materials in wastewater. Furthermore, IR spectra results of treated-wastewater show that residual nanocomposite materials are dispersed in wastewater. However, the residual photocatalysts are not dispersed in the treated-wastewater by using the photocatalytic reactor, which mean that the recycle processes to nanometer photocatalysts are not required anymore for normal wastewater treatment.

Key words: materials science; nanocomposite materials; photocatalytic reactor; water treatment; TNT wastewater