

Cu 掺杂 TiO₂ 复合材料的制备 及光催化降解造纸废水中的 2,4,6-三氯苯酚

李 海^{1,2} 张文康¹ 梁芳荣¹ 程 昊^{1,2}

(1. 广西柳州螺蛳粉工程技术研究中心 / 广西糖资源绿色加工重点实验室 /

生物与化学工程学院, 广西科技大学, 广西 柳州 545006)

(2. 广西南宁绿泽环保科技有限公司, 广西 南宁 530004)

摘 要: 采用溶胶-凝胶法制备了 Cu 掺杂 TiO₂ 复合材料。利用 XRD、SEM、粒径和 FTIR 对复合材料的结构、形貌、粒径等进行了表征, 通过罗丹明 B 和 2,4,6-三氯苯酚溶液的光催化降解评价了复合材料的光催化性能。结果表明, Cu 的掺杂提高了光催化活性, 其中, Cu/Ti 比为 0.2% 的光催化活性最佳, 紫外光照 60 min, CuSO₄ 和 Cu(NO₃)₂ · 3H₂O 掺杂 TiO₂ 对罗丹明 B 的降解率分别是 65.5% 和 62.2%, 光照 120 min, 对 2,4,6-三氯苯酚的降解率分别达 99.9% 和 75.0%。

关键词: Cu 掺杂; TiO₂; 光催化; 2,4,6-三氯苯酚

0 引言

制浆废水通常包括漂白废水、蒸煮冷凝水和抄浆废水, 其中漂白废水所占比例最大, 约占总量的 80%。制浆企业采用含氯化学品用于漂白时就会产生一定数量的可吸附有机氯化物 (Absorbable Organic Halogens, AOX), AOX 主要在第二段二氧化氯漂白过程中生成, 生产量占全部 AOX 生产量的 80% 左右, AOX 含量较多的氯酚类和氯化烃类物质以 2,4,6-三氯苯酚、1,2,4-三氯苯为主。

目前漂白废水中 AOX 的传统处理技术主要有物化处理技术、生化处理技术, 高级氧化技术以及联合处理技术。物化处理技术成本价格较高, 使得该方法难以得到大规模推广和应用; 生物处理方法存在 AOX 的降解效率低、反应过程中产生毒性抑制产物、生物酶容易流失和失活且价格相对较高等问题; 光催化氧化技术是处理含难降解有机物废水的有效方法之一, 成为漂白废水处理技术研究的热点。

光催化技术具有环境友好、低能源消耗、反应可控制、对设备要求简单且没有二次污染等优点成为有前景的废水处理技术^[1, 2]。其中 TiO₂ 是常见的宽禁带半导体, 具有良好的抗光腐蚀性和催化性能, 无毒无害、价格低廉、性能稳定、受激发产生的高氧化电位可氧化分解目标物等优点, 成为人们青睐的绿色环保型催化剂^[3]。

但是, TiO₂ 光响应范围窄, 只能利用紫外光, 对可见光利用率较低, 其应用受到限制。因此, 通过改性的 TiO₂ 成为科技工作者们研究的热点之一, 据报道 Cu 掺杂的 TiO₂ 可提高其光催化活性, 在光催化领域具有良好的应用前景。

本文以采用溶胶——凝胶法制备了 Cu 掺杂 TiO₂ 复合材料, 通过罗丹明 B 和 2,4,6-三氯苯酚溶液的光催化降解评价了复合材料的光催化性能。

1 实验部分

1.1 试剂

钛酸正四丁酯 (C₁₆H₃₆O₄Ti, CP) 购自国药集团化学试剂有限公司; 无水乙醇 (C₂H₅OH, AR) 购自成都市科隆化学品有限公司; 无水硫酸铜 (CuSO₄, AR)、硝酸铜 (Cu(NO₃)₂ · 3H₂O, AR) 均购自天津市科密欧化学试剂有限公司; 硝酸 (HNO₃, AR) 购自广东省精细化学品工程技术研究开发中心; 罗丹明 B 购自天津市光复精细化工研究所; 2,4,6-三氯苯酚购自武汉远城科技发展有限公司; 实验用水为去离子水。

1.2 光催化剂的制备

采用溶胶——凝胶法制备 Cu 掺杂 TiO₂ 复合材料。将 10mL C₁₆H₃₆O₄Ti 滴加到 10mL C₂H₅OH, 搅拌 20min, 得淡黄色透明溶液 A。将 0.0101gCu 源 (CuSO₄) 溶于 5mL 去离子水, 再加入 10mL C₂H₅OH, 用 HNO₃ 调节 pH 为 2~3, 超声得溶液 B, 在剧烈搅拌下将其缓慢滴加到溶液 A 中, 得淡绿色溶胶, 静置 8h, 在 50~80℃ 下干燥 24h, 研磨, 于 500℃ 下煅烧 8h, 得淡绿色 Cu 掺杂 TiO₂ 粉末, 此复合材料中 Cu/Ti 百分比为 0.2%, 故记为 0.2% Cu-TiO₂。采用上述制备方法, 改掺杂 Cu 的质量分别为 0g、0.0046g、0.0167g、0.0483g、0.1551g, 可制得 Cu/Ti 百分比分别为 0%、0.1%、0.3%、1.0%、3.4% 的复合材料, 分别记为 TiO₂、0.1% Cu-TiO₂、0.3% Cu-TiO₂、1.0% Cu-TiO₂、3.4% Cu-TiO₂。同样采用上述制备方法, 改 Cu 源 (Cu(NO₃)₂ · 3H₂O) 的质量分别为 0.0035g、0.0070g、

0.0138g、0.0207g、0.0346g、0.0689g, 可制得 Cu/Ti 百分比分别为 0.05%、0.1%、0.2%、0.3%、0.5%、1.0% 的复合材料, 故分别记为 0.05% Cu:TiO₂、0.1% Cu:TiO₂、0.2% Cu:TiO₂、0.3% Cu:TiO₂、0.5% Cu:TiO₂、1.0% Cu:TiO₂。

1.3 光催化降解实验

通过紫外光辐照降解罗丹明 B (RhB) 溶液来测定光催化剂的光催化活性。光催化反应在光化学反应仪中进行: 具体测试过程如下: 将 0.1g 样品分散于 50mL 25mg · L⁻¹ RhB 溶液中, 黑暗条件下搅拌 10min 使其达到吸附——脱附平衡, 紫外光源选用 300W 汞灯。反应 60min 后取 10mL 反应液, 离心, 取上清液, 用紫外——可见分光光度计在 300nm~700nm 波长范围记录吸光度波峰值, 从而计算降解 RhB 的降解率。

以 2,4,6- 三氯苯酚为目标降解物, 将 0.2% Cu-TiO₂ 和 0.2% Cu:TiO₂ 分别进行光催化降解, 将 0.1g 样品分散于 50mL 50mg · L⁻¹ 2,4,6- 三氯苯酚溶液中, 黑暗条件下搅拌 30min 使其达到吸附——脱附平衡, 光源选用 500W 金卤灯。反应开始后, 每隔 30min 取 5mL 反应液, 离心, 取上清液, 于 292nm 波长处测试 0~15min 峰高、峰面积的保留时间, 其中, 流动相是水与甲醇比为 30%: 70%, 进样 20 μL, 根据峰高、峰面积来确定 2,4,6- 三氯苯酚的剩余量。

2 光催化性能

2.1 Cu 掺杂 TiO₂ 对 RhB 的光催化性能

图 1 是不同 Cu 源 (a) CuSO₄ 和 (b) Cu(NO₃)₂ · 3H₂O 掺杂的 TiO₂ 降解 RhB 溶液的光催化性能。由图 1 (a) 可知, CuSO₄ 掺杂量为 0.2% 的光催化活性最佳, 降解率达 65.5%。由图 1 (b) 可知, Cu(NO₃)₂ · 3H₂O 掺杂量为 0.2% 的光催化活性最佳, 降解率达 62.2%, 而 TiO₂ 光催化降解率是 53.3%。通过分析, 可以得出, Cu/Ti 比接近 0.2% 时, Cu 掺杂 TiO₂ 的光催化性能效果最佳。

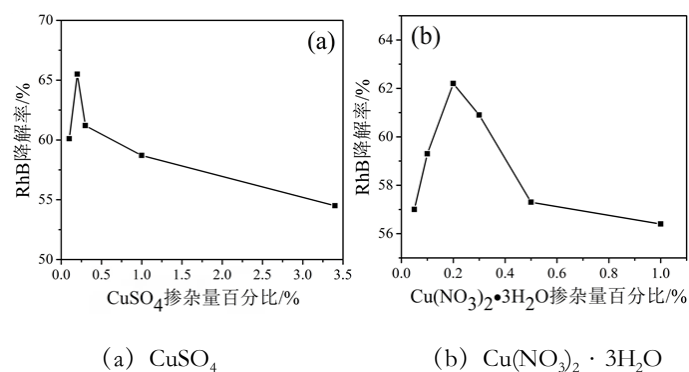


图 1 不同 Cu 源掺杂的 TiO₂ 降解 RhB 溶液的降解率

2.2 Cu 掺杂 TiO₂ 对 2,4,6- 三氯苯酚的光催化性能

图 2 是不同 0.2% Cu 源 (CuSO₄ 和 Cu(NO₃)₂ · 3H₂O) 掺杂的 TiO₂ 降解 2,4,6- 三氯苯酚溶液的光催化性能。由图可知, 随着时间的延长, 2,4,6- 三氯苯酚的剩余量逐渐

减小, 当反应 120min 时, CuSO₄ 掺杂的 TiO₂ 降解 2,4,6- 三氯苯酚的剩余量是 0.1%, 在 0~30min 内, 2,4,6- 三氯苯酚浓度较大, 反应速率较快。通过分析, 以 CuSO₄ 掺杂的 TiO₂ 降解 2,4,6- 三氯苯酚的效果明显优于 Cu(NO₃)₂ · 3H₂O 掺杂的 TiO₂。

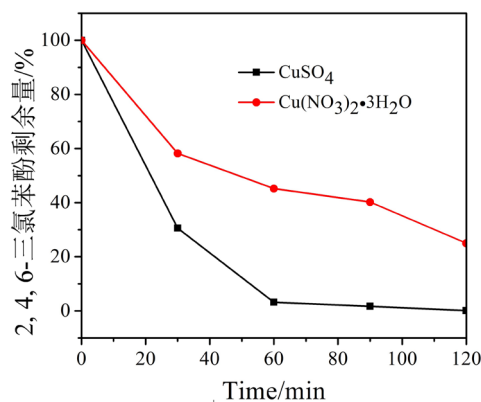


图 2 不同 0.2% Cu 源 (CuSO₄ 和 Cu(NO₃)₂ · 3H₂O) 掺杂的 TiO₂ 降解 2,4,6- 三氯苯酚溶液

3 结论

本研究采用溶胶——凝胶法成功制备了 Cu 掺杂 TiO₂ 复合材料。Cu 掺杂 TiO₂ 复合材料均具有较好的光催化活性。其中, Cu/Ti 比为 0.2% 时的光催化活性最佳, 紫外光照 60min, CuSO₄ 掺杂 TiO₂ 对 RhB 的降解率达 65.5%, 对 2,4,6- 三氯苯酚的降解率可高达 99.9%, Cu(NO₃)₂ · 3H₂O 掺杂 TiO₂ 对 RhB 的降解率达 62.2%, 对 2,4,6- 三氯苯酚的降解率达 75.0%。因此, 该 Cu 掺杂 TiO₂ 复合材料可以用于漂白废水中 AOX 的降解。

参考文献:

- [1] S Z Hu, L Ma, Q Zhang, et al. Fabrication of C-N co-doped TiO₂ with visible-Light responsive photocatalytic activity in degradation of 2,4,6-trichlorophenol[J]. Asian Journal of Chemistry, 2014, 26(8): 2377-2380.
- [2] 张文康, 梁燕艺, 刘瑶, 等. CdS/g-C₃N₄ 复合材料的制备及其光催化性能研究[J]. 广西科技大学学报, 2018, 29(04): 66-73.
- [3] C Aguilar, T Pandiyan, J A Arenas-Alatorre, et al. Oxidation of phenols by TiO₂-Fe₃O₄-M (M=Ag or Au) hybrid composites under visible light[J]. Separation & Purification Technology, 2015, 149: 265-278.

作者简介:

李海, 硕士, 工程师, 研究方向: 污水处理。

通讯作者:

程昊, 博士, 副研究员, 研究方向: 纳米材料制备及应用。

基金项目: 国家自然科学基金地区科学基金项目 (21968005); 广西高等学校高水平创新团队及卓越学者计划资助项目 (桂教人 [2014]7 号)。