

# 丝光沸石负载二氧化钛膜光催化降解邻氯苯酚

张志翔<sup>1</sup>, 陈 亮<sup>1</sup>, 包 南<sup>2</sup>, 陈东辉<sup>1</sup>

(1. 东华大学环境科学与工程学院, 上海 200051; 2. 山东大学环境与科学学院, 山东 济南 250100)

**摘要** 利用溶胶法将 TiO<sub>2</sub> 负载在天然丝光沸石上制成 TiO<sub>2</sub> 薄膜, 在 125 W 高压汞灯照射下, 对邻氯苯酚溶液进行光催化氧化反应, 研究负载后的催化剂活性。通过实验得出, 沸石作为一种多孔性的催化剂载体, 在反应中通过吸附作用增加催化剂表面的邻氯苯酚浓度, 可显著提高光催化活性。

**关键词** 沸石; 光催化; 二氧化钛; 邻氯苯酚

**中图分类号** X0647.32      **文献标识码** B      **文章编号** 1004-693X(2006)02-0059-03

## Photocatalytic oxidation of 2-chlorophenol using H-mordenite loaded TiO<sub>2</sub> film

ZHANG Zhi-xiang<sup>1</sup>, CHEN Liang<sup>1</sup>, BAO Nan<sup>2</sup>, CHEN Dong-hui<sup>1</sup>

(1. School of Environmental Science & Engineering, Donghua University, Shanghai 200051, China; 2. School of Environmental Science & Engineering, Shandong University, Ji 'nan 250100, China)

**Abstract** The TiO<sub>2</sub> thin film coated on natural H-mordenite was prepared by sol-gel method. Under the irradiation of 125W high-pressure mercury lamp, the activity of loaded photocatalyst in the 2-chlorophenol solution was studied. The laboratorial results show that the presence of porous zeolite increases the concentration of 2-chlorophenol on the surface of catalyst, and consequently enhances the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>.

**Key words** zeolite; photocatalysis; TiO<sub>2</sub>; 2-chlorophenol

TiO<sub>2</sub> 紫外光催化是一种新兴的高级氧化技术, 对难降解有机污染物的处理具有高效、快速、降解完全等特点, 受到国内外研究者们越来越多的重视<sup>[1]</sup>。通常的悬浮相反应存在着催化剂易失活、易凝聚、难分离<sup>[2]</sup>等问题, 限制了光催化技术在生产中的实际应用。TiO<sub>2</sub> 的固定化可以实现催化剂的易分离、循环利用, 可以弥补悬浮相光催化的不足, 是光催化领域的重要研究方向<sup>[3]</sup>。在国内外报道的 TiO<sub>2</sub> 负载的研究中, 用作光催化剂载体的有黏土、玻璃纤维<sup>[4]</sup>、SiO<sub>2</sub><sup>[5]</sup>、沸石<sup>[6]</sup>、活性炭<sup>[7]</sup>等, 研究表明, 采用多孔型吸附剂如活性炭等作为载体, 通过载体的吸附效应可提高光催化剂活性。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

钛酸四丁酯[CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>O]<sub>4</sub>Ti]:C.P., 上海化学试剂公司生产, 无水乙醇:A.P., 徐州试剂二厂生产;

邻氯苯酚:A.R., British Reagent Co.; 天然丝光沸石(浙江金华欣生沸石开发有限公司生产):16~32目, 主要成分:SiO<sub>2</sub>为68.42%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为12.10%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为0.75%。GGZ-125W 高压汞灯(上海亚明灯泡厂生产);SUV-5 紫外辐射照度计(北京尼蒙新技术开发总公司生产);λ<sub>p</sub>=365 nm;TOC-5000A 分析仪(日本岛津公司生产);Rigaku D/MAX-rA 型 X 射线衍射仪(日本理学电机株式会社生产);CuKα, 管电压 40 kV, 管电流 70 mA, DS、SS=1°, RS=0.15 mm, 步宽 4°/min;SX4-10 箱式电阻炉(河北黄骅市综合电气厂生产);ST-08A 比表面积测定仪(北京分析仪器厂生产);离子色谱 PX-120(美国戴安公司生产)。

### 1.2 沸石负载 TiO<sub>2</sub> 膜的制备

室温下将 13 mL 钛酸四丁酯滴加到 20 mL 无水乙醇中, 搅拌进行醇解, 醇解溶液缓慢滴加到 80 mL 稀 HNO<sub>3</sub>(含量 2%, 60~70°C)中, 边滴加边搅拌。滴加完毕后持续搅拌 1 h, 静置水解, 得到 TiO<sub>2</sub> 溶胶。

取适量丝光沸石用 5% NaOH 溶液清洗,后用蒸馏水冲洗,过滤,150℃干燥后投加到溶胶中,抽真空浸渍 20 min,过滤,150℃干燥后放入电阻炉烧结 2 h,室温冷却。不同烧结温度下各重复 5 次<sup>[2]</sup>制备负载催化剂。

### 1.3 光催化氧化实验

实验所用自制光催化反应器如图 1 所示,反应器外接冷却水保持溶液温度恒定,磁力搅拌使反应器内保持流化状态,释气环供应光催化反应所需氧气。将负载 TiO<sub>2</sub> 的沸石 25 g 及 800 mL 邻氯苯酚溶液(100 mg/L)放入反应器中,pH 值 5.2,通入空气曝气供氧,用 125 W 高压汞灯照射,定时取样分析。照度计测得石英管外壁的光强为 17.6 mW·cm<sup>2</sup>。

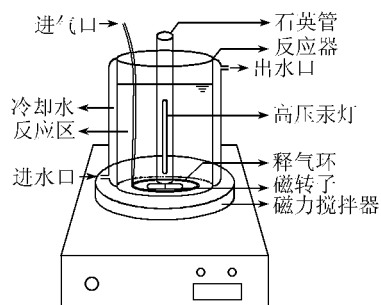


图 1 光催化反应器装置示意图

## 2 结果与分析

### 2.1 分析方法

邻氯苯酚质量浓度采用紫外分光光度法测定( $\lambda_{\max} = 275.3 \text{ nm}$ );邻氯苯酚溶液中的有机物浓度用 TOC 浓度表示;反应溶液中 Cl<sup>-</sup> 浓度利用离子色谱进行测定;沸石负载 TiO<sub>2</sub> 膜前后 BET 比表面积的测定采用液氮低温吸附容量法测试(H<sub>2</sub> 气路压力 0.097 ~ 0.098 MPa,流量 80 mL/min;N<sub>2</sub> 气路压力 0.024 ~ 0.026 MPa,流量 30 mL/min)。

### 2.2 催化剂的表征

#### 2.2.1 负载 TiO<sub>2</sub> 膜的 XRD 分析

图 2 中最强的衍射峰是沸石主要成分 SiO<sub>2</sub> 产生的,可以看出,在 300℃、400℃的烧结温度下,TiO<sub>2</sub> 膜为锐钛矿型结构;在 500℃时部分钛矿型结构开始转变为金红石型;600℃下,TiO<sub>2</sub> 膜则主要表现为金红石型结构。

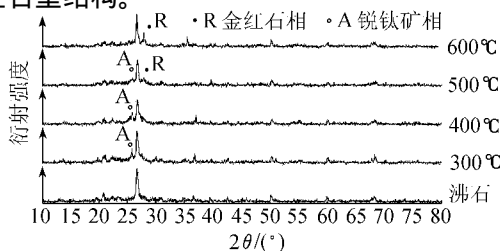


图 2 不同烧结温度下沸石负载 TiO<sub>2</sub> 膜的 XRD 谱

#### 2.2.2 负载 TiO<sub>2</sub> 膜的 BET 比表面积

不同烧结温度下沸石在涂膜前后 BET 比表面积的变化如图 3 所示。经 300℃烧结后,沸石负载 TiO<sub>2</sub> 膜后比表面积显著提高,随烧结温度的增加又开始逐渐减小。沸石在高温下微孔扩大可实现活化,比表面积会有所增大,而经过负载实验后出现减小的趋势,我们认为主要是因为烧结温度较低时,沸石与 TiO<sub>2</sub> 之间的结合主要为物理附着,结合不够紧密,界面间空隙使比表面积陡增,随温度升高相互之间出现键合作用<sup>[8]</sup>,界面之间空隙减小。

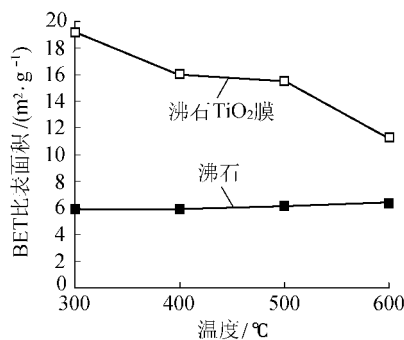


图 3 不同烧结温度下沸石 BET 比表面积的变化

#### 2.2.3 负载 TiO<sub>2</sub> 膜的 SEM 分析

从图 4 沸石负载 TiO<sub>2</sub> 膜的 SEM 照片中,可看出烧结温度对 TiO<sub>2</sub> 膜表面形貌影响很大,300℃下得到的 TiO<sub>2</sub> 膜表面最均匀,裂痕不明显。膜表面之所以出现裂痕,主要是由于在烧结过程中,温度越高,膜表面的收缩应力越大,更容易出现裂纹。

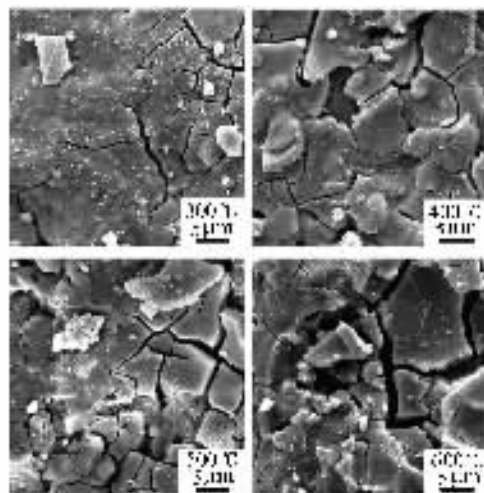


图 4 沸石负载 TiO<sub>2</sub> 膜在不同烧结温度下的 SEM 照片

### 2.3 沸石负载 TiO<sub>2</sub> 膜的光催化活性

#### 2.3.1 沸石负载 TiO<sub>2</sub> 膜对邻氯苯酚溶液的吸附及光催化降解

由图 5 可以看出,沸石负载 TiO<sub>2</sub> 膜的比表面积对邻氯苯酚的暗吸附起决定性影响(暗反应 60 min,光催化降解 140 min)。没有负载 TiO<sub>2</sub> 膜的沸石在紫外光照射下对邻氯苯酚的光解非常有限,但表现出

对邻氯苯酚的吸附性能,而负载 TiO<sub>2</sub> 膜的沸石对邻氯苯酚有很强的光催化降解作用,降解反应中同时有 Cl<sup>-</sup> 产生。在 400℃ 烧结下的沸石负载 TiO<sub>2</sub> 膜具有最高的催化活性,另根据图 2 可看出,400℃ 下制备的 TiO<sub>2</sub> 膜主要为光催化活性高的锐钛矿型结构。

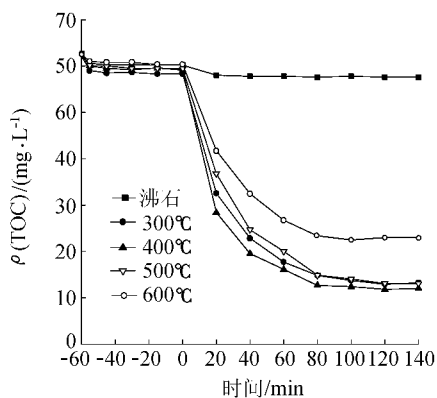


图 5 沸石负载 TiO<sub>2</sub> 膜对邻氯酚溶液的吸附

### 2.3.2 与悬浮相光催化反应的比较

在自制反应器中对邻氯苯酚进行悬浮相光催化降解反应,在相同反应时间(60 min)下,TiO<sub>2</sub> 质量浓度在 0.2 g/L 时具有最好的降解效果(图 6)。

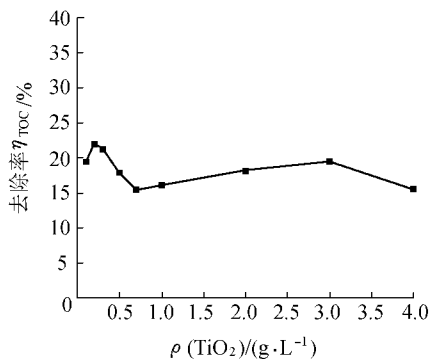


图 6 TiO<sub>2</sub> 质量浓度对邻氯苯酚溶液 η<sub>TOC</sub> 的影响

图 7 是沸石负载 TiO<sub>2</sub> 膜与悬浮相 TiO<sub>2</sub> 反应效果的比较。可以看出,沸石负载 TiO<sub>2</sub> 膜的光催化活性明显大于悬浮相。在反应过程中,沸石载体将溶液中的邻氯苯酚吸附在 TiO<sub>2</sub> 膜表层及表层附近,增加了污染物与催化剂的接触机会,提高了光催化降解效率。

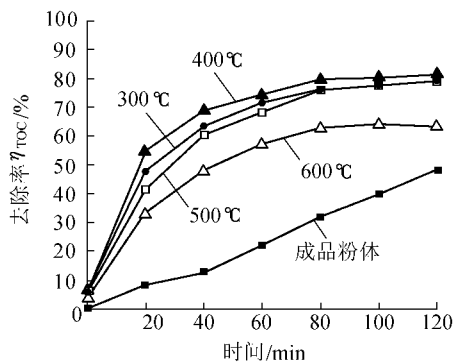


图 7 沸石附载 TiO<sub>2</sub> 膜与悬浮相反应效果比较

### 2.3.3 负载 TiO<sub>2</sub> 膜的牢固性

在自制光催化反应器中,采用 TiO<sub>2</sub> 膜(Sol-gel, 400℃)作为催化剂,反复使用 11 次,对质量浓度为 100 mg/L 的邻氯苯酚溶液进行降解反应,通过考察其光催化活性(以 20 min,40 min,60 min 的 η<sub>TOC</sub> 变化表示)的变化评价 TiO<sub>2</sub> 膜的牢固性。实验结果如图 8 所示,可看出 TiO<sub>2</sub> 膜在使用第 1 次后,光催化活性降低较大,随反应使用次数的增加,邻氯苯酚的降解效率逐渐降低,说明在反应过程中有 TiO<sub>2</sub> 膜的脱落现象,使膜负载量减少,从而影响对邻氯苯酚的光催化效果。负载催化剂经反复使用 11 次以后,TiO<sub>2</sub> 膜的光催化活性(60 min)降为 48.31%,为第 1 次使用的 66.39%,但仍高于图 7 中悬浮相 TiO<sub>2</sub> 反应体系的降解效率(η<sub>TOC,60min</sub> = 21.90%)。

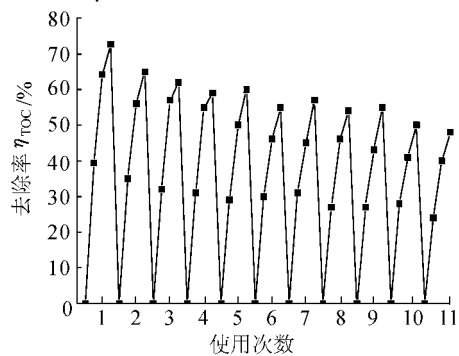


图 8 负载 TiO<sub>2</sub> 膜的光催化活性随使用次数的变化

## 3 结论

本研究中,采用溶胶法在天然丝光沸石表面涂覆 TiO<sub>2</sub> 膜,在自制光催化反应器里处理难生物降解的邻氯苯酚溶液,得到了很好的效果。实验表明,采用天然丝光沸石负载 TiO<sub>2</sub> 膜,具有比悬浮光催化剂更高的光催化活性,而且催化剂分离容易、可重复使用,更利于实现光催化反应技术的实用化。

### 参考文献:

- [1] LIANG F. Development of TiO<sub>2</sub> photocatalyst reaction for water purification[J]. Separation and Purification Technology, 2003, 31: 105-109.
- [2] 叶映雪. 人造沸石负载二氧化钛薄膜光催化降解酸性湖兰 A 和酸性橙 II 的研究[J]. 光谱实验室, 2003, 20(1): 62-67.
- [3] HAARSTRICK A, KUT O, HEINZLE E. TiO<sub>2</sub>-assisted degradation of environmentally relevant organic compounds in wastewater using a novel fluidized bed photoreactor[J]. Environ Sci Technol, 1996, 30(3): 817-820.
- [4] CHEN S, ZHAO M, TAO Y. Photocatalytic degradation of organophosphorus pesticides using TiO<sub>2</sub> supported on fiberglass[J]. MicroChemical Journal, 1996, 54: 54-58.

(下转第 87 页)

次生盐碱化、兴井废渠,又出现了地下水位下降、地面沉降、海水入侵等环境问题。后来,由于人们改变了认识事物的视角,调整了思维方式,把地表水地下水作为一个整体,统一管理,采用井灌井排,井渠结合的方法,使地表水地下水资源余缺相济,使旱涝盐碱得到综合治理,获得水资源最好的经济、社会和生态效益。这正好实现了对水资源的管理和规划的一个目标——水资源的可持续利用。

## 5 对水资源系统研究需要马克思主义哲学和现代科技理论的指导

水科学是在理论研究、实验研究与技术方法的应用三者结合下发展起来的,实验研究与技术方法的应用是水科学不断获得新生的力量源泉。

解决水资源系统面临的一些重大问题,不应简单地凭一些有限的统计数据 and 资料,武断地给整个研究区域下一个结论,如西北地区缺水或不缺水,必须充分认识水资源系统特征和供需矛盾的特殊性和矛盾的各个方面。具体到西北地区,就是要正确地认识该地区自然环境恶化、水资源供需矛盾加剧等由量变到质变的积累过程,要善于在开发西北和再造山川秀美的世纪伟业中抓主要矛盾,下决心首先解决缺水问题,充分认识到解决水问题的艰巨性和曲折性。那些脱离实践、源于本本的认识在言论是错误的,在实践上是有害的,经不起实践的再认识。

水资源工作者几十年来对水资源开发利用及其系统研究工作总的来说成绩是巨大的。但是在我国,不能否认在此期间时而存在着一种片面强调经验事实而不重视理论研究的有害倾向,时而又存在片面重视理论研究而忽视实践的倾向。以地下水为例,20世纪50年代华北平原蓄水灌溉引起大面积次生盐渍化问题,70年代前期过高评价华北平原深层孔隙承压水资源问题等,忽视理论研究,片面重视经验事实。80年代以来,地下水的研究大多停留在

理论上,我国的地下水基础工作进展缓慢,地下水工作整体上呈萎缩趋势,这对严重缺水的我国来讲其消极影响是不可低估的<sup>[9-11]</sup>。

水事活动的理论和实践证明,对水资源的系统研究需要马克思主义哲学和现代科技理论的指导,要注意借鉴和吸取其他科学的研究成果,特别是要把辩证法和系统论思维模式自觉地运用到水事活动中。随着人们对自然规律认识的不断深化,水科学的研究对象和领域也将不断扩大,水资源系统研究的理论和实践,在马克思主义哲学指导下必将不断取得新成就。

## 参考文献:

- [1] 李佩成. 论新时期地下水经营管理新使命[J]. 西安工程学院学报, 2001, 23(2): 1-5.
- [2] 梁吉义. 解决黄河断流问题的系统整体方略[J]. 中国软科学, 1999(9): 5-9.
- [3] 房佩贤. 专门水文地质学[M]. 北京: 地质出版社, 1987: 128-134.
- [4] 承继成. 数字地球导论[M]. 北京: 科学出版社, 2000: 88-110.
- [5] 任光耀. 干旱系统演化探索[M]. 西安: 陕西科学技术出版社, 1998: 422-494.
- [6] 张明定, 杜东菊. 水文地质与工程地质的系统思维[M]. 西安: 西北大学出版社, 1993: 5-13.
- [7] 冯国章, 宋松柏, 李佩成. 水文系统复杂性的统计测度[J]. 水利学报, 1998(11): 76-80.
- [8] 王栋, 朱元生. 信息熵在水系统中的应用研究综述[J]. 水文, 2001, 21(2): 13.
- [9] 李佩成. 试论人类水事活动的新思维[J]. 中国工程科学, 2000, 2(2): 5-9.
- [10] 李佩成. 论自流灌区的节水与养水[J]. 灌溉排水, 2000, 19(1): 12-15.
- [11] LOUCKS D P, LYNN W R. Probabilistic models for predicting stream quality[J]. Water Resource Research, 1996, 32(3): 593-605.

(收稿日期 2005-03-14 编辑 高渭文)

(上接第 61 页)

- [5] NISHIKAWA H, TAKAHARA Y. Adsorption and photocatalytic decomposition of odor compounds containing sulfur using TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> bead[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2001, 172: 247-251.
- [6] NOORJAHAN M, DURGA K V, SUBRAHMANYAM M, et al. A novel and efficient photocatalyst: TiO<sub>2</sub>-HZS M-5 combine thin film[J]. Applied Catalysis, 2004, 47: 209-213.

- [7] MATOS J, LAINE J, HERRMANN M. Effect of the type of activated carbons on the photocatalytic degradation of aqueous organic pollutants by UV-irradiated titania[J]. Journal of Catalysis, 2001, 200: 10-20.
- [8] TERUAKI H. Photocatalytic degradation of benzene on zeolite-incorporated TiO<sub>2</sub> film[J]. Journal of Hazardous Materials, 2002, 93: 333-336.

(收稿日期 2004-11-02 编辑 高渭文)