

文章编号:1008-1542(2009)02-0171-04

聚苯胺改性纳米 TiO_2 的制备及其 对含氰废水的降解研究

韩忠霄¹, 殷 蓉², 郭立达¹, 马东祝¹

(1. 河北工业职业技术学院环境与化学工程系, 河北石家庄 050091; 2. 河北科技大学理学院, 河北石家庄 050018)

摘要:通过矿化接枝技术将溶胶-凝胶法制备的纳米 TiO_2 负载在聚苯乙烯微珠载体上, 制成负载型纳米 TiO_2 光催化剂。利用导电聚苯胺对负载型纳米 TiO_2 光催化剂进行可见光改性, 通过 XRD, SEM 等方法对改性纳米 TiO_2 光催化剂进行表征, 并用改性催化剂在太阳光照射下对 3 种工业含氰废水进行降解处理。结果表明: 导电聚苯胺对负载型纳米 TiO_2 光催化剂涂膜改性, 显著改善了负载型纳米 TiO_2 光催化剂在可见光条件下的光催化性能, 可有效降解废水中的大部分有毒氰根 (CN^-), 使其含量远低于国家排放标准。

关键词:导电聚苯胺; 改性纳米 TiO_2 ; 光催化; 降解含氰废水

中图分类号: X132 文献标识码: A

Preparation of polyaniline modified nanosized TiO_2 photocatalyst and degradation of CN^- in wastewater

HAN Zhong-xiao¹, YIN Rong², GUO Li-da¹, MA Dong-zhu¹

(1. Department of Environment and Chemical Engineering, Hebei Vocational College of Industry and Technology, Shijiazhuang Hebei 050091, China; 2. College of Sciences, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang Hebei 050018, China)

Abstract: By using graft and mineralization method, the nanosized titania prepared by sol-gel method was anchored on the polystyrene microsphere surface, then the photocatalyst modified by conductive polyaniline was prepared. The crystal phase, grain size and morphology of the prepared powders were characterized by XRD and SEM. Three industrial wastewater with CN^- was degraded with the modified photocatalyst sample under sunlight. The result indicated that most CN^- in industrial wastewater is degraded, the remainder of which being below national emission standard.

Key words: conductive polyaniline; modified nanosized titania; photocatalysis; cyanide wastewater degradation

纳米 TiO_2 光催化剂具有光催化活性高、适用物质范围广、反应彻底、无二次污染等优点, 在环境治理和能源开发方面有着广泛的应用前景^[1,2]。其在实际应用中存在着量子效率低、光吸收波长窄、太阳能利用率低(3%~5%)^[3,4]、在水处理悬浮相光催化体系中存在着吸附性差、回收再利用困难、易团聚等缺点^[5,6], 严重制约着纳米 TiO_2 光催化剂的产业化和商业化。制备可利用太阳光的稳定、高效负载型 TiO_2 光催化剂已成为人们日益关注的研究热点。

收稿日期: 2009-02-18; 修回日期: 2009-03-28; 责任编辑: 张士莹

基金项目: 河北省科技厅研究计划项目(05215101); 河北省教育厅科学技术研究计划项目(2004315)

作者简介: 韩忠霄(1958-), 女, 河北冀州人, 教授, 主要从事功能材料化学方面的研究。

笔者利用悬浮聚合法合成粒径大小可控的聚苯乙烯微珠载体,通过矿化接枝技术将溶胶-凝胶法制备的纳米 TiO_2 负载在聚苯乙烯微珠载体上,制成负载型纳米 TiO_2 光催化剂,有效解决了催化剂分离、回收再利用的问题。利用导电聚苯胺在可见光区具有较强吸收的特性,对负载型纳米 TiO_2 光催化剂进行可见光改性研究。结果表明,将导电聚苯胺涂敷在负载型纳米 TiO_2 光催化剂的表面,可迅速转移电子,抑制电子-空穴的复合,扩展负载型纳米 TiO_2 光催化剂在可见光区的吸收范围,有效提高负载型纳米 TiO_2 光催化剂在可见光条件下的光催化活性。

含氰废水主要来源于选矿、有色金属冶炼、金属加工、炼焦、电镀、电子、化工、制革、仪表业等生产。氰化物属于剧毒物,对人体的毒性主要是与高铁细胞色素酶结合,生成氰化高铁细胞色素氧化酶而使其失去传递氧的作用,引起组织窒息。目前,处理含氰废水的方法主要有氯化法、酸化回收法、 SO_2 -空气氧化法、 H_2O_2 氧化法、微生物法、臭氧氧化法、电解法、活性炭吸附法等^[7]。这些方法中有的处理不彻底、易造成二次污染,有的处理费用太高。因此,研究开发实用新型的除氰方法仍有重要意义。近年来光催化作为一种处理废水的新方法引起了人们广泛重视,笔者应用聚苯胺改性纳米 TiO_2 对工业含氰废水进行处理。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

钛酸四丁酯、无水乙醇、苯乙烯、聚乙烯醇、丙三醇、过氧化二苯甲酰、乙酰丙酮、甲基橙、浓硫酸、硝酸、十二烷基苯磺酸、十二烷基苯磺酸钠、氢氧化钠、二次蒸馏水。

3种含氰废水取自河北某公司生产的苯乙腈废水(1号)、三聚氰氨废水(2号)和酯类脱出酸水(3号),过活性炭柱后含氰总量(质量浓度,下同)分别为 $102.2, 146.8, 53.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

KQ-100A型超声波清洗器,723型分光光度计,D8-ADVANCE型X射线衍射仪,S-570扫描电子显微镜,NOVA2000型表面孔径测定仪。

1.2 负载型纳米 TiO_2 光催化剂的制备

以苯乙烯为原料,过氧化二苯甲酰为引发剂,聚乙烯醇为分散剂,通过悬浮聚合法合成粒径大小可控的聚苯乙烯微珠载体,通过矿化接枝技术将溶胶-凝胶法^[8]制备的纳米 TiO_2 负载在聚苯乙烯微珠载体上,制成负载型纳米 TiO_2 光催化剂。

1.3 电导率聚苯胺的制备

取一定量的盐酸和苯胺溶液,放入置于恒温水浴锅的四口烧瓶中,控制温度,缓慢滴加氧化剂过硫酸铵,反应温度控制在 $0 \sim 20^\circ\text{C}$,反应 4 h,将产物过滤、洗涤,在 60°C 的真空烘箱中干燥,得到掺杂态聚苯胺。用 10% (体积分数) 的氨水对掺杂态聚苯胺反掺杂,得到本征态聚苯胺。将本征态聚苯胺过 100 目筛后,用十二烷基苯磺酸以 $m(\text{DBSA}) : m(\text{Pan}) = 1.5 : 1$ 置于研钵中研磨均匀,得到高电导率的聚苯胺。

1.4 导电聚苯胺改性负载型纳米 TiO_2 光催化剂的制备及性能评价

称取定量的高电导率聚苯胺,溶解于 10 mL 二甲苯中,制成可溶性导电聚苯胺溶液。将负载型纳米 TiO_2 光催化剂浸渍在导电聚苯胺溶液中镀膜,过滤,干燥,得到导电聚苯胺改性负载型纳米 TiO_2 光催化剂。通过光催化降解水溶液中的甲基橙来评价改性前后纳米 TiO_2 的光催化活性。在可见光条件下,将 0.2 g 光催化剂加到盛有 200 mL 甲基橙溶液(其质量浓度为 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 的 1 000 mL 烧杯中进行光催化反应,用硫酸调节溶液 pH 值,每隔一定时间取样,分离后用 723 型分光光度计在最大吸收波长(465 nm)处测定反应后溶液的吸光度 A 。降解率以 η 表示:

$$\eta = (A_0 - A) / A_0 \times 100\%$$

式中: A 为吸光度; A_0 为降解前的吸光度。同时需做对照实验。

1.5 负载型纳米 TiO_2 光催化剂的表征

采用 XRD 表征粉体纳米 TiO_2 的晶相,粉体纳米 TiO_2 的晶粒尺寸由谢乐(Scherrer)公式计算,采用 S-570 扫描电子显微镜观察负载型纳米 TiO_2 光催化剂的形貌,采用 NOVA2000 型表面孔径测定仪测定粉末的比表面积。

1.6 工业含氰废水的光催化降解实验

将 3 种工业含氰废水预先过活性炭柱,以吸附其中的粉煤灰等固体颗粒杂质。取预处理的三聚氰氨含

氰废水 500 mL, 分别放入 3 个 1 000 mL 的烧杯中, 其中 2 个分别加入等量 (0.5 g) 的负载型纳米 TiO₂ 光催化剂粉末和聚苯胺改性的负载型纳米 TiO₂ 光催化剂粉末 (另一个用作对照), 另外 2 种废水进行同样处理。将此加入不同催化剂的共 6 份溶液同时放在室外平台上, 磁力搅拌, 在太阳光照射下进行催化反应, 反应 100 min 后将催化剂过滤回收, 利用硝酸银滴定法 (GB 7486—1987) 测定滤液中的含氰总量。

2 结果与讨论

2.1 聚苯胺改性纳米 TiO₂ 的表征

图 1 分别为导电聚苯胺涂敷改性前后的负载型纳米 TiO₂ 整体和局部放大 SEM 图。从图 1 的 a) 和 c) 中可以看出, 改性前后的负载型纳米 TiO₂ 光催化剂均具有良好的球形度。从图 1 b) 中可看出纳米 TiO₂ 通过矿化沉积在载体表面形成分布均匀的 TiO₂ 纳米簇。从图 1 d) 中可看出导电聚苯胺具有良好的可溶性, 在负载型纳米 TiO₂ 光催化剂表面形成薄膜, 并具有不规则的裂纹, 有利于污染物和催化剂的接触。

图 2 是 TiO₂ 的 XRD 谱图。图 2 表明载体表面负载的 TiO₂ 是以锐钛矿相为主的锐钛矿相和金红石相的混晶。通过谢乐公式计算, 纳米 TiO₂ 平均粒径为 23.4 nm。

2.2 聚苯胺对负载纳米 TiO₂ 的可见光改性评价

以甲基橙溶液为模拟废水, 在晴天中午可见光条件下实施光催化降解反应, 每隔 15 min 测定一次。实验结果如图 3 所示。由图 3 可知, 导电聚苯胺涂膜改性使负载型纳米 TiO₂ 光催化剂可见光利用率显著提高, 降解率可达到 89.9%。这是由于导电聚苯胺在光催化剂表面形成的薄层拓展了可见光的吸收范围, 并与纳米 TiO₂ 粒子相互连接成导电网络^[2], 将能量引发传递给纳米 TiO₂, 促进光生电子和空穴的产生, 并迅速传递转移电子, 抑制光生电子-空穴对的复合, 提高了光催化降解效率。

2.3 对工业含氰废水的处理及降解机理

按照实验方法对工业含氰废水进行降解处理, 结果见表 1。由表 1 中数据发现, 当含氰废水仅用活性炭预处理后, 含氰总量仍远远高于国家排放标准。采用不同催化剂对 3 种不同含氰总量的工业废水处理一定时间后, 发现含氰废水溶液的含氰总量显著降低, 经改性催化剂处理后的废水中的 CN⁻ 含量已低于国家排放要求。

污水综合排放标准 (GB 8978—1996) 规定污水中总氰化物最高准许排放质量浓度如下: 电影洗片 (铁氰化合物) 一级标准为 0.5 mg · L⁻¹, 二、三级标准为 5.0 mg · L⁻¹; 其他排污单位一、二级标准为 0.5 mg · L⁻¹, 三级标准为 1.0 mg · L⁻¹。以上 3 种工业含氰废水经催化剂样品光照降解完全都可达到一级排放标准。

TiO₂ 降解 CN⁻ 的机理^[10] 可能是: TiO₂ 在光照射下能在导带形成高活性的电子 (e⁻), 同时在价带相应产生一个带正电的空穴 (h⁺), 从而在溶液中产生了强氧化性的 ·OH 和 H₂O₂, 进而对 CN⁻ 离子进行氧化, 生成无毒的 CNO⁻。

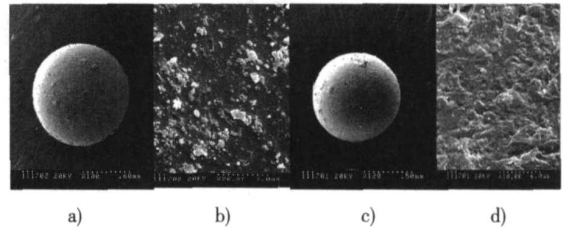


图 1 负载型纳米 TiO₂ 的 SEM 图
a) 一负载型纳米 TiO₂ 整体图; b) 一负载型纳米 TiO₂ 局部放大图;
c) 一导电聚苯胺改性的负载型纳米 TiO₂ 整体图; d) 一导电聚苯胺改性的负载型纳米 TiO₂ 局部放大图

图 1 负载型纳米 TiO₂ 的 SEM 图
Fig. 1 SEM spectra of supported nanosized TiO₂

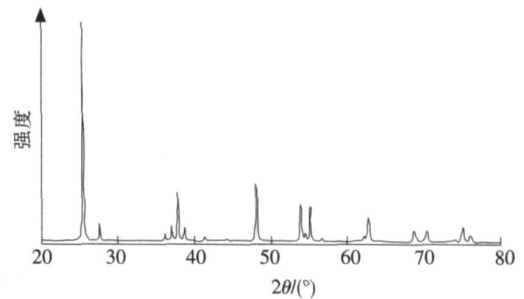


图 2 粉体纳米 TiO₂ 的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD spectra of powder nanosized TiO₂

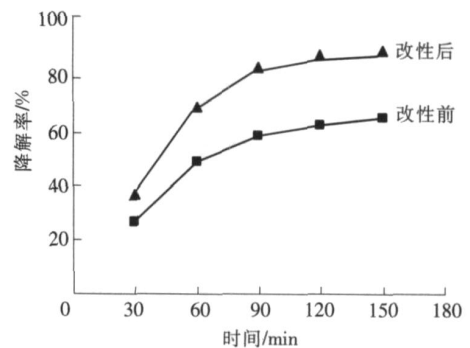


图 3 导电聚苯胺改性对负载型纳米 TiO₂ 光催化性能影响

Fig. 3 Influence of conductive polyaniline film modified on the photocatalytic activity of supported TiO₂

表1 不同催化剂对3种工业含氰废水的处理结果
Tab.1 Result of photocatalyst degraded to CN^- in wastewater

| 催化剂加入情况 | 1号废水含氰质量浓度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) | 2号废水含氰质量浓度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) | 3号废水含氰质量浓度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) |
|---------|--|--|--|
| 未加催化剂 | 102.21 | 146.80 | 53.11 |
| 未改性催化剂 | 0.56 | 0.68 | 0.40 |
| 改性催化剂 | 0.21 | 0.26 | 0.15 |

反应方程如下： $\text{TiO}_2 \xrightarrow{h\nu} (\text{TiO}_2) h^+ + (\text{TiO}_2) e^-$, $\text{OH}^- + h^+ \xrightarrow{\quad} \cdot\text{OH}$, $\text{H}_2\text{O} + h^+ \xrightarrow{\quad} \cdot\text{OH} + \text{H}^+$,
 $\text{O}_2 + e^- \xrightarrow{\quad} \text{O}_2^-$, $\text{O}_2^- + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\quad} \cdot\text{OOH} + \text{OH}^-$, $2 \cdot\text{OOH} \xrightarrow{\quad} \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$, $\text{CN}^- + 2 \cdot\text{OH} \xrightarrow{\quad} \text{CNO}^- + \text{H}_2\text{O}$,
 $\text{CN}^- + \text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{\quad} \text{CNO}^- + \text{H}_2\text{O}$, $\text{CNO}^- + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\quad} \text{CO}_3^{2-} + \text{NH}_4^+$ 。

3 结 语

导电聚苯胺与纳米 TiO_2 在载体表面形成导电网络,可促进光生电子和空穴的产生,并抑制光生电子-空穴对的复合,同时拓展了负载型纳米 TiO_2 光催化剂在可见光区的吸收范围,提高了负载型纳米 TiO_2 光催化剂的光催化性能。通过光催化降解甲基橙和工业含氰废水的实验结果表明,导电聚苯胺对负载型纳米 TiO_2 光催化剂的涂膜改性,显著改善了负载型纳米 TiO_2 光催化剂在可见光条件下的光催化性能,可有效降解废水中的大部分有毒氰根,使其含量远低于国家排放标准。

参考文献:

- [1] 石建稳,郑经堂. 纳米 TiO_2 光催化剂可见光化的研究进展[J]. 化工进展, 2005, 24(8): 841-844.
- [2] 黄婉霞,孙作凤,吴建春,等. 纳米二氧化钛催化作用降解甲基橙的研究[J]. 稀有金属, 2005, 29(6): 34-38.
- [3] 侯天意,蒋引珊,李芳菲,等. Fe 掺杂与天然沸石载体对 TiO_2 光催化活性的影响[J]. 高等学校化学学报, 2006, 27(1): 100-103.
- [4] REDDY E P, DAV YDOV L, SMIRNIOTIS P. TiO_2 -loaded zeolites and mesoporous materials in the sonophotocatalytic decomposition of aqueous organic pollutants: The role of the support[J]. Appl Catal Environ, 2003, 42(1): 1-11.
- [5] ANKE D, CARSTEN D, PEER L, et al. Preparation of TiO_2 thin films on polystyrene by liquid phase deposition[J]. Mater Chem, 2003, 13: 1 058-1 063.
- [6] 邓 沁,廖东亮,肖新颜,等. TiO_2 光催化剂固定化技术研究新进展[J]. 材料导报, 2003, 17(9): 82-85.
- [7] 顾桂松,胡湖生,杨明德. 含氰废水的处理技术最近进展[J]. 环境保护, 2001(2): 216-219.
- [8] 殷 蓉,王德松,李景印,等. 负载型纳米 TiO_2 光催化剂的制备及其光催化活性[J]. 化工环保, 2006, 26(6): 374-377.
- [9] 刘少琼,于黄中,黄 河,等. TiO_2 纳米微粒对聚苯胺性能的影响[J]. 高等学校化学学报, 2002, 23(1): 161-163.
- [10] 丁士文,董 伟,王利勇,等. 混晶纳米 TiO_2 的制备及对含氰废水的降解研究[J]. 湘潭大学自然科学学报, 2008, 30(1): 69-72.

(上接第 155 页)

4 结 语

通过研究得到了静水压力下对边简支另两边固定和自由厚矩形板的精确解析解。分析和计算结果表明,功的互等法具有清晰的力学概念和简单的计算过程,因而在厚板弯曲的计算中具有一定的实用价值。

参考文献:

- [1] RISSNER E. The effect of transverse shear deformation on the bending of elastic plates[J]. Journal of Applied Mechanics, 1945, 12: 69-77.
- [2] RISSNER E. On the theory of bending of elastic plates[J]. Journal of Mechanics & Physics, 1944, 23: 184.
- [3] 付宝连,谭文锋. 求解厚矩形板弯曲问题的功的互等定理法[J]. 应用数学和力学, 1995, 16(4): 367-379.
- [4] 陈英杰,鲍东杰,付宝连,等. 任意一点作用集中荷载与简支矩形厚板的弯曲[A]. 第十届全国结构学术会议论文集[C]. 北京:清华大学出版社, 2001. 373-382.
- [5] 付宝连. 弯曲薄板功的互等新理论[M]. 北京:科学出版社, 2003.
- [6] 鲍东杰,张献奇,李 静. 功的互等法解静水压力下厚矩形板的弯曲[J]. 兰州石化职业技术学院学报, 2004(1): 22-25.
- [7] 鲍东杰,李 静,林 青,等. 功的互等法解复杂边界条件下厚矩形板的弯曲[J]. 四川建筑科学研究, 2008, 34(4): 76-78.