

Contrast on Coking Wastewater Degradation Catalyzed by TiO₂ Nanorod Arrays and TiO₂/Fe₃O₄ Composite Particles

Yuxiang Li¹, Minjiang Gao^{2,3}

¹College of Materials and Mineral Resources, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an Shaanxi

²Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing

³College of Engineering, Peking University, Beijing

Email: 253196810@qq.com, gaominjiang@pku.edu.cn

Received: Sep. 8th, 2018; accepted: Sep. 23rd, 2018; published: Sep. 30th, 2018

Abstract

This paper deals with photo-degradation of COD and NH₃-N in coking wastewater catalyzed by TiO₂ nanorod arrays and TiO₂/Fe₃O₄ composite particles. The particles were characterized by field emission scanning electron microscope (FE-SEM), transmission electron microscopy (TEM) and X-ray diffraction (XRD). UV-Vis, chemical oxygen demand analysis and photochemical kinetic analysis have been carried out in order to obtain the details of the photo-catalytic degradation and mineralization of contaminants. The results showed that these nano catalysts exhibited high photo-catalytic activities in photo-degradation of organic contaminants in coking wastewater. The degradation efficiencies of COD and NH₃-N reach 86.68%/71.96% and 71.23%/60.98%.

Keywords

Coking Wastewater, TiO₂ Nanorod Arrays, TiO₂/Fe₃O₄ Composite Particles, COD, NH₃-N

纳米TiO₂阵列和TiO₂/Fe₃O₄复合剂降解焦化废水对比应用研究

李玉祥¹, 高敏江^{2,3}

¹西安建筑科技大学, 材料与矿资学院, 陕西 西安

²中国科学院, 生态环境研究中心, 北京

³北京大学, 工学院, 北京

Email: 253196810@qq.com, gaominjiang@pku.edu.cn

收稿日期: 2018年9月8日; 录用日期: 2018年9月23日; 发布日期: 2018年9月30日

摘要

采用水热法和溶胶-凝胶法制备TiO₂纳米棒阵列(固载型)和TiO₂/Fe₃O₄复合粒子(磁回收), SEM/TEM/XRD表征, 应用于焦化废水降解对比实验。结果显示, 实验室适度曝气、低功率紫外灯照射条件下, 纳米级TiO₂阵列和TiO₂/Fe₃O₄复合粒子对废水化学需氧量(COD)和氨氮(NH₃-N)的降解率分别达到了86.68%、71.96%和71.23%、60.98%, 说明两种催化材料具有高催化活性, TiO₂阵列相较复合粒子, 光谱响应范围红移, 有可见光催化应用前景, 在污染物矿化应用中更具催化优势。

关键词

焦化废水, TiO₂纳米棒阵列, 纳米TiO₂/Fe₃O₄复合粒子, COD, NH₃-N

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

工业化进程带来了水质性缺水等重要问题。焦化废水是煤制焦炭、煤气净化及焦化产品回收过程中产生的高浓度难降解有机废水, 含有多种难被微生物降解的有毒有害物质, 这些物质是造成水体污染的潜在污染源。2012年, 炼焦化学工业污染物排放新标准正式颁布实施, 对废水中COD、NH₃-N排放浓度提出更高要求, 并首次对回用于洗煤、熄焦和高炉冲渣等生产环节的焦化废水水质做出了明确规定。企业需要在传统生化法[1][2]去除酚类物质的基础上, 寻找可配合生化法高效处理难降解物质的预处理或后降解技术, 以实现COD、NH₃-N等指标的深度降解, 达到国家规定的排放标准和废水回用要求。

本研究采用环境友好光催化技术[3][4][5], 自制固载型纳米级TiO₂纳米棒阵列和磁核TiO₂/Fe₃O₄复合粒子, 以国内某钢铁厂焦化废水为降解目标, 考察纳米级TiO₂系列光催化材料催化效果, 并分析对比结果。

2. 实验部分

2.1. 焦化废水原水及试剂

原水: 实验室放置一段时间的某钢铁企业焦化厂焦化废水, 水质条件如表1所示。

Table 1. Characteristics of coking wastewater

表 1. 水样的水质成分

COD (mg/L)	NH ₃ -N (mg/L)	pH	有机物种类
1840	252.7	7.17	酚类、苯类、有机氮类、萘、蒽类

试剂: 二乙醇胺(HN(CH₂CH₂OH)₂)分析纯, 钛酸四丁酯([CH₃(CH₂)₃O]₄Ti)(TBOT)分析纯, 北京益利精细化学品有限公司; 无水乙醇(C₂H₅OH)分析纯, 北京化学试剂公司; 三氯化钛溶液(含15%TiCl₃)分析纯, 北京昌平京香化工厂; 氯化钠(NaCl)分析纯, 盐酸(HCl)分析纯, 北京化工厂; 乙酸(CH₃COOH)分析纯, 天津市文达稀贵试剂化工厂; 甲基兰(C₃₇H₂₇N₃O₉S₃Na₂), 上海标本模型厂; 去离子水, 自制; 四氧

化三铁(Fe_3O_4), 北京市燕泽化工厂。石英玻璃, $2\text{ cm} \times 3.5\text{ cm} \times 0.05\text{ cm}$, 北京中成石英玻璃制品有限公司。

2.2. 催化剂制备

TiO_2 纳米棒阵列: 水热法。① 17 ml TBOT 和 5 ml 二乙醇胺加入 12 ml 乙醇中, 磁搅拌 1 h; 慢加滴加液(1.7 ml 去离子水 + 34 ml 乙醇 + 0.13 ml 盐酸), 持续搅拌 30 min, 陈化 20 h, 得甩胶溶液; ② 甩胶液逐滴加在洁净石英片上, 3000 r/min 匀胶 30 s, 得均匀胶膜, 干燥转入马弗炉, $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 800°C , 保温 15 min, 得金红石型 TiO_2 晶种; ③ 9 g NaCl 加入 0.05 M TiCl_3 水溶液中, 混合均匀转移到 50 ml 反应釜, 预处理基底斜插入反应釜前驱液中, 旋紧放入烘箱, 190°C 水热生长 3 h, 去离子水反复冲洗石英片, 干燥得金红石型 TiO_2 纳米棒阵列。

纳米 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合粒子: 溶胶凝胶法。称 2.0 g 球磨 Fe_3O_4 粉末加入三口烧瓶, 加 400 mL 乙醇, 超声分散 5 min, 40°C 水浴下加入 10 mL H_2O , 调节 $\text{pH} = 4.0$, 剧烈搅拌下加混合液(24 mL TBOT + 24 mL 乙醇 + 2.4 mL 乙酸), 陈化 12 h, 乙醇、去离子水洗涤, 100°C 干燥, 马弗炉 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 450°C , 保温 3 h, 冷却至室温。

2.3. 样品表征

采用 Rigaku DMAX-RB 型 X 射线衍射仪(Cu 靶)分析晶相, 采用 ZEISS SUPRATM55 型场发射扫描电镜(FE-SEM, 10 keV)、PHILIPS-FEI TECNAI20 型透射电镜(TEM)观察样品形貌分析晶体结构。

2.4. 光催化降解实验

仪器: 1) 自制鼓泡式光催化反应流化床(含鼓气装置, 曝气速率 $v = 5\text{ L}/\text{min}$); 2) 管式紫外灯(4 W, 主波长 254 nm); 3) 紫外可见分光光度计, UV-7502PCS 型(波长范围 200~1000 nm); 4) TR-420 COD 加热消煮器; 5) NOVA-60 水质分析仪; 6) KDY-9810 凯式定氮仪。图 1 为自制鼓泡式光催化反应流化床示意图, 容器下部有气室, 微孔钛板隔离, 气室下部连接鼓气装置, 容器中间放置石英套管紫外灯。

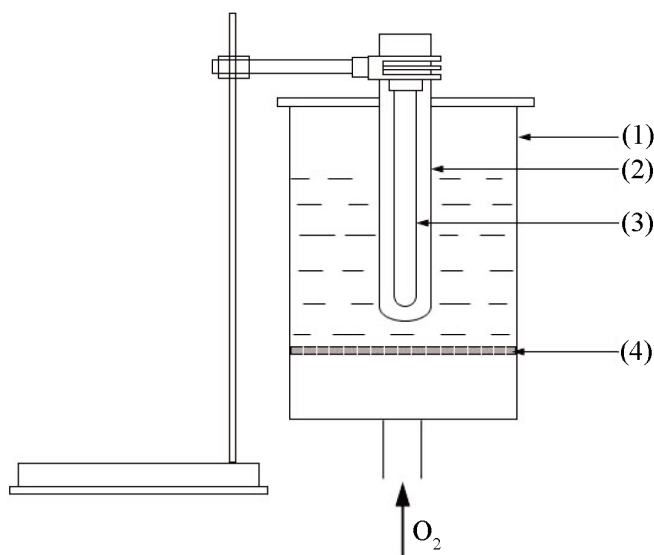


Figure 1. Photochemical reactor for coking wastewater degradation: (1) the main part of photocatalysis reactor; (2) quartz tube; (3) low pressure Hg UV lamp (254 nm); (4) micro-pore titanium plate

图 1. 自制鼓泡式光催化反应流化床示意图: (1) 主反应器; (2) 石英套管; (3) 4 W 紫外灯(主波长 254 nm); (4) 微孔钛板

流程: 反应前, 开启紫外灯稳定一段时间, 底部鼓气, ① 将一定量的降解目标液持续搅拌 10 min, 转入反应器进行反应, TiO_2 阵列放置位置(距水面表层) $L \approx 0$ (接近水体最表层), 每隔一定时间取目标液, 紫外可见分光光度计测定样液吸光度(甲基蓝), 重铬酸钾氧化法测定 COD 含量(焦化废水), 计算 TiO_2 纳米棒阵列对目标液降解率; ② 将一定量的降解目标液与适量 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合粒子混合, 持续搅拌 10 min, 转入反应器进行降解反应, 每隔一定时间取出目标液, 磁分离沉降催化剂, 紫外可见分光光度计测定样液吸光度(甲基蓝), 重铬酸钾氧化法测定 COD 含量(焦化废水), 计算纳米 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合粒子对目标液的光催化降解率。实验以 0.2 g/L 甲基蓝溶液为降解先驱目标液, 对比分析 TiO_2 阵列和 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合粒子光催化性能。甲基蓝起始浓度记为 C_0 , 不同时间测定甲基蓝溶液浓度记为 C 。

根据比尔定律:

$$A = Kc$$

吸光度与甲基蓝溶液浓度成正比, 因此

$$\frac{C}{C_0} = \frac{A}{A_0}$$

降解时间 t 时, 甲基蓝溶液降解率为:

$$\frac{C_0 - C}{C_0} = \frac{A_0 - A}{A_0} = 1 - \frac{C}{C_0}$$

3. 结果与讨论

3.1. 纳米级 TiO_2 阵列和 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合粒子表征与物相分析

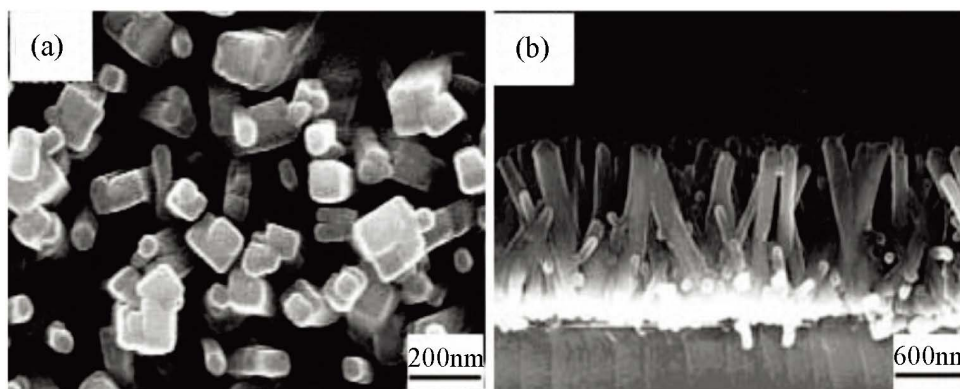


Figure 2. SEM images of TiO_2 nanorod arrays: (a) top view; (b) side view

图 2. TiO_2 纳米棒阵列 SEM 图: (a) 俯视图; (b) 侧视图

由图 2 可知, TiO_2 纳米棒呈一维线性生长模式。依据先前研究结果[6], 知 TiO_2 纳米棒阵列为[001]方向择优生长, 直径约为 100 nm, 长度约为 1500 nm, 长径比 15:1, 具有比表面积优势。图 3 为 TiO_2 纳米棒阵列对应的 XRD 图谱。结果显示, 阵列衍射特征峰强度高, 晶化程度好, TiO_2 纳米棒各衍射峰与标准卡片(JCPDS No. 04-0551)相吻合, 晶型为金红石型; XRD 谱图基线稍宽, 显示样品中有微量无定形物质存在[7], 经条件实验验证, 延长水热生长时间, 可有效改善基线状况。

由图 4 可看出, 球磨磁核纳米 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合粒子实际复合效果好, 粒径约为 100 nm, 虽有团聚, 但不严重, 衍射图样中磁核 Fe_3O_4 特征峰对应环比较清晰, TiO_2 相对较弱, 说明 TiO_2 含量相对不多。复合粒子特征峰与晶面对应关系参见表 2。

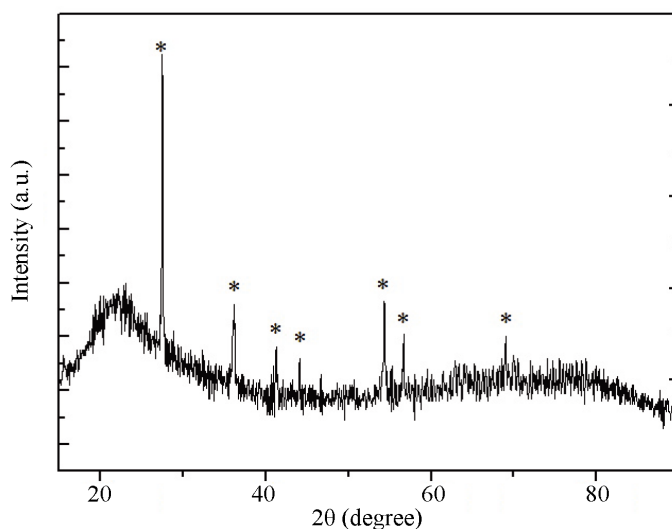


Figure 3. XRD patterns of TiO_2 nanorod arrays
图 3. 石英基底上制备 TiO_2 纳米棒阵列的 XRD 图

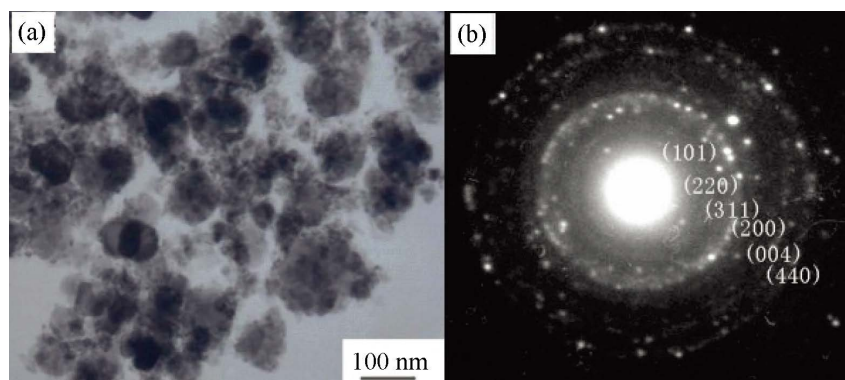


Figure 4. Morphology and SAED electron diffraction pattern of $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ composite particles: (a) TEM image; (b) polycrystalline diffraction rings
图 4. 球磨磁核纳米 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合粒子形貌与 SAED 电子衍射分析: (a) TEM 形貌; (b) 多晶衍射环影像

Table 2. Diffraction characteristic peak and the crystallographic plane (PCPDF)
表 2. 衍射特征峰与晶面标准关系(PCPDF)

		TiO ₂			Fe ₃ O ₄	
衍射三强峰(Å)	3.51	1.89	2.38	2.97	2.53	1.48
相应晶面	(101)	(004)	(200)	(220)	(311)	(440)

测量计算: (对应图 4(b))

依据 $L\lambda = RD$

有 $D = \frac{L\lambda}{R}$, 其中, $L\lambda = 23.60 \text{ mm} \cdot \text{Å}$ (相机常数 0.8 m , 加速电压 150 kV);

R 值(mm), 即多晶环半径, 由画图软件测量得出;

D 为晶面间距, 即衍射特征峰(Å)

经测量所得 $2R$ 值(多晶环从内向外 1~6 环), 以及 D 值计算结果, 记录如表 3。

Table 3. Diffraction characteristic peak of $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ composite particles**表 3.** 复合粒子衍射特征峰分析结果

	$\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$					
2R 值(mm)	13.4	15.9	18.8	19.9	25.0	31.7
衍射三强峰(Å)	3.52	2.97	2.51	2.37	1.89	1.49

由图 4(b)表征情况, 可以看出, 纳米 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合粒子, 其复合成分 TiO_2 与 Fe_3O_4 各自的衍射三强峰(3.52/1.89/2.37)、(2.97/2.51/1.49)已出现, 并与 PCPDF 中标准(3.51/1.89/2.38)、(2.97/2.53/1.48)吻合, 分别对应图中 TiO_2 晶面((101)/(004)/(200))和 Fe_3O_4 晶面((220)/(311)/(440))。

由以上结果可知, 纳米 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合粒子为简单复合体, 未发生掺杂。复合材料中 TiO_2 单体与 Fe_3O_4 单体都存在, 单体性质未发生变化, SAED 衍射三强峰都完整出现在复合粒子影像中, 对应低倍 TEM 照片也可证明上述结论。在 TEM 图像中, 由于 Fe_3O_4 是磁性材料, 对电子吸收能力远大于 TiO_2 , 片中深色部分为 Fe_3O_4 单体, 浅色为 TiO_2 粒子, 两种单体在 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合粒子中稳定存在。

3.2. 甲基兰光催化降解效果对比

依据催化剂加入量对催化效果影响的前期探索工作[6] [8], TiO_2 纳米棒阵列、纳米 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合粒子加入量分别为 0.052 g/L、2.6 g/L, 其中, 对 TiO_2 阵列制备前后的石英固载片进行准确称量, 可得样品基底上生长的 TiO_2 阵列质量。催化反应周期 60 min, 在反应时间 t 为 0 min, 5 min, 10 min, 15 min, 25 min, 35 min, 45 min 和 60 min 取样, 600 nm 波长下测定不同时间 t 对应样品溶液吸光度, 绘制 C/C_0 — t 降解曲线, 如图 5 所示。

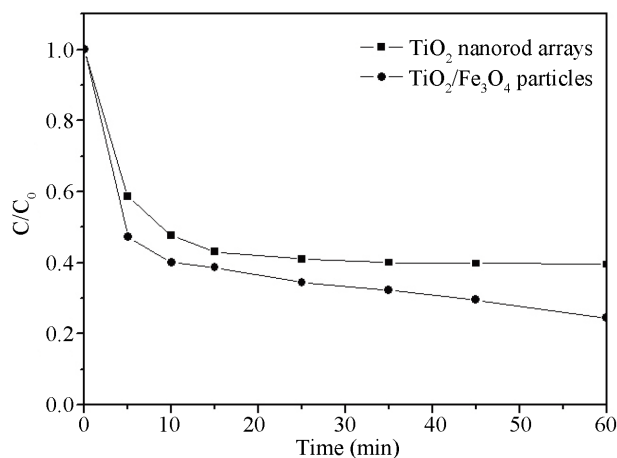


Figure 5. Methyl blue degradation rates of TiO_2 nanorod arrays and $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ composite particles

图 5. TiO_2 阵列和 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合粒子对甲基兰光催化降解曲线

从图中可知, 降解 60 min, TiO_2 纳米棒阵列和 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合粒子对甲基蓝溶液降解率分别为 61% 和 75%, 阵列光催化效率低于复合粒子, 但单位目标液加入的 TiO_2 纳米棒阵列量仅 0.052 g, 而 2.6 g 复合剂中 TiO_2 质量为 1.898 g, 约为 TiO_2 阵列的 36.5 倍, 这样的降解效果已经说明, TiO_2 纳米棒阵列具有更高的光催化活性。 TiO_2 纳米棒是单晶结构, 与多晶纳米 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合粒子结构相比, 单晶内不存在晶界, 有利于光生电子/空穴的快速分离传输, 减小复合几率, 量子转换效率提高, 具有优越的光催化活

性。此外, TiO_2 纳米棒阵列为金红石型, 而 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合粒子中 TiO_2 为锐钛矿型, 锐钛矿型禁带宽度为 3.2 eV, 金红石禁带宽度为 3.0 eV, 锐钛矿虽具有更高的氧化能力, 但只能被波长小于 387.5 nm 的光激发, 而金红石光谱响应范围可扩展到 413.3 nm 的可见光区, 因此, 虽然金红石型 TiO_2 氧化还原能力稍弱, 但可更好的利用太阳光, 具有更大的应用潜力。

3.3. 焦化废水 COD 降解效果对比及其动力学分析

单化学需氧量(COD)随反应时间变化如图 6(a)所示, 两种催化剂用量皆为 2.6 g/L。结果表明, TiO_2 纳米棒阵列和 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合粒子对焦化废水 COD 处理能力强, 在适当曝气和低功率紫外灯的照射条件下, 60 min 反应周期内, COD 降解率分别达到了 86.68%和 71.96%, 相比 Degussa P25 粒子[9], 上述两种纳米级催化剂都具有良好的光催化活性, 且 TiO_2 阵列优于 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合粒子, 表现出更高的光催化活性, 这与其单晶晶型、较大的比表面积、红移的光谱响应范围有着密切的关系。

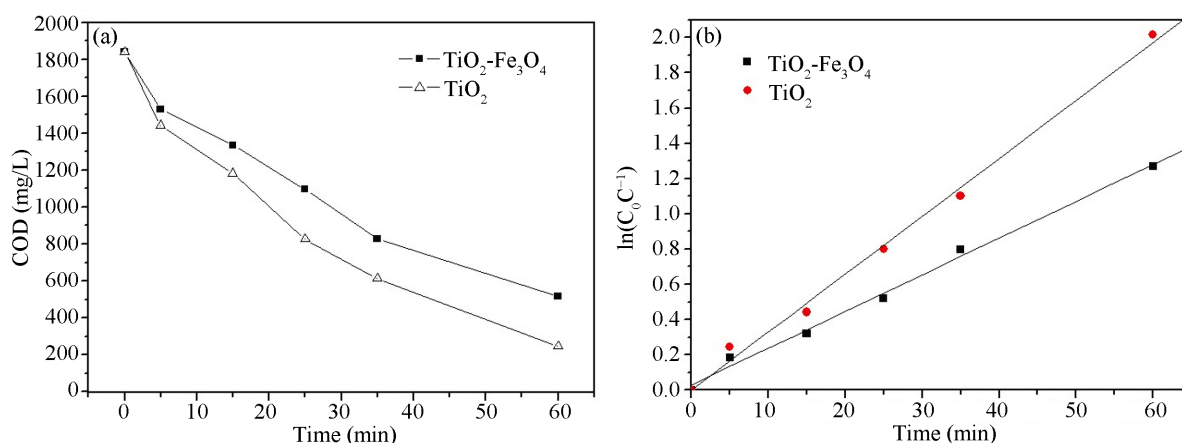


Figure 6. COD removal rates with different catalysts (a) and kinetic analyses (b)

图 6. 焦化废水 COD 降解率对比曲线图(a)和动力学分析图示(b)

论图 6(b)化学动力学分析结果显示, 焦化废水 COD 降解反应符合一级动力学方程, 结果分析如表 4 所示。由表 4 可知, $\ln(C_0/C_t)$ 与反应时间 t 呈现良好的线性相关性。这与前人许多研究工作结论相一致 [10] [11], 且图 6(b)显示两种催化剂降解结果的线性回归系数 $R_2 > 0.99$, 显示相关性更佳。

Table 4. Kinetic equations of COD removal

表 4. COD 降解动力学方程

催化剂	动力学方程	表观速率常数 k (min^{-1})	R^2
$\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$	一级: $\ln(C_0/C_t) = 0.0208t + 0.0292$	0.0208	0.9969
TiO_2	一级: $\ln(C_0/C_t) = 0.0328t + 0.0006$	0.0328	0.9974

3.4. 焦化废水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 降解效果对比及其动力学分析

氨氮($\text{NH}_3\text{-N}$)随反应时间变化如图 7 所示, TiO_2 纳米棒阵列和纳米 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合粒子用量皆为 2.6 g/L。在适度曝气和低功率紫外灯照射条件下, 一个反应周期内, $\text{NH}_3\text{-N}$ 从 252.7 mg/L 分别降到了 72.7 和 98.6, 降解率为 71.23%和 60.98%。结果说明, 两种催化剂对焦化废水中的 $\text{NH}_3\text{-N}$ 有较强的降解效果, 且 TiO_2 阵列表现出更高的光催化活性。其对应的降解动力学分析参见图 8。

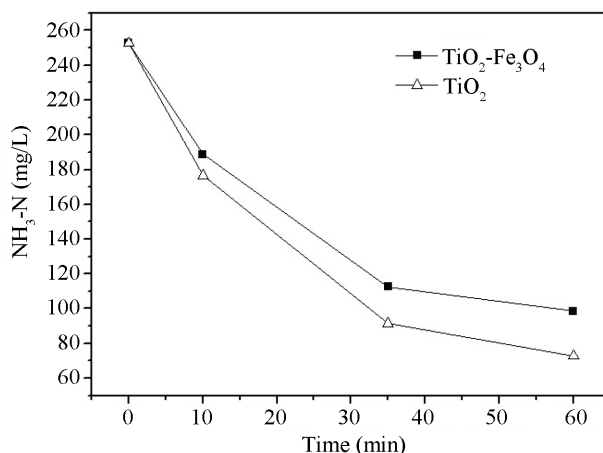


Figure 7. NH₃-N removal rate curves with different catalysts
图 7. 焦化废水 NH₃-N 降解率对比曲线图

由图 8 拟合结果可知, 该实验条件下, 一个反应周期内, $\ln(C_0/C_t)$ (a)、 (C_0-C_t) (b)与反应时间 t 线性相关性不佳, 零级相关系数 $R^2 < 0.94$, 一级相关系数 $R^2 < 0.98$, 说明 TiO₂ 纳米棒阵列和纳米 TiO₂/Fe₃O₄ 复合粒子对焦化废水中 NH₃-N 的矿化过程, 既不完全符合零级反应动力学模型也不完全符合一级反应动力学模型, 该结果可能源于焦化废水污染物构成的复杂性。表 5 显示 NH₃-N 降解动力学参数。

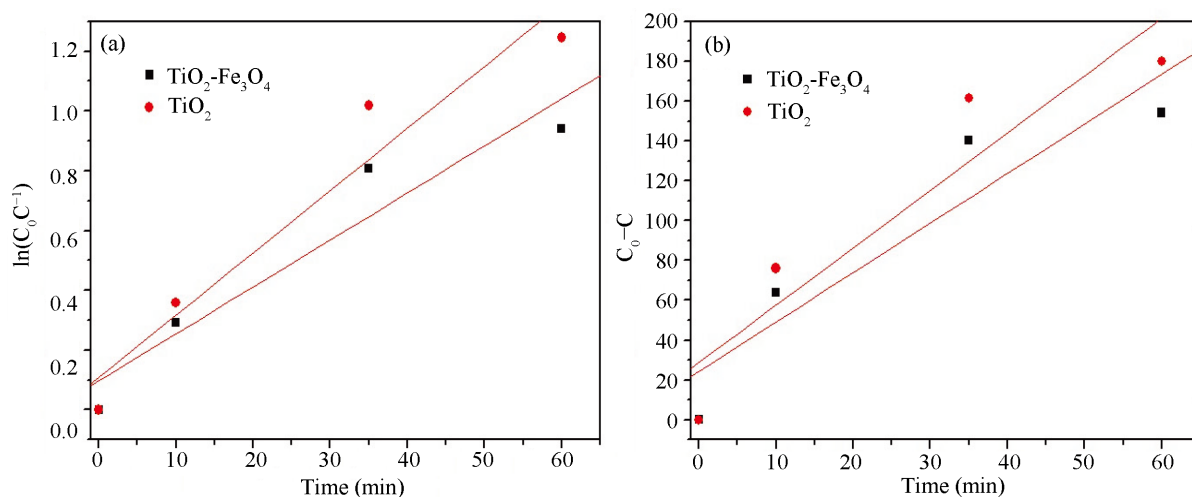


Figure 8. Kinetic analyses of NH₃-N removal
图 8. 焦化废水 NH₃-N 降解动力学分析

Table 5. Kinetic equations of NH₃-N removal
表 5. NH₃-N 降解动力学方程

催化剂	动力学方程	表观速率常数 k	R^2
TiO ₂ /Fe ₃ O ₄	零级: $C_0 - C_t = 2.4853t + 24.261$	$2.4853 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$	0.9325
	一级: $\ln(C_0/C_t) = 0.0157t + 0.0973$	0.0157 min^{-1}	0.9593
TiO ₂	零级: $C_0 - C_t = 2.8821t + 28.719$	$2.8821 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$	0.9337
	一级: $\ln(C_0/C_t) = 0.0208t + 0.1091$	0.0208 min^{-1}	0.9702

进一步解析焦化废水中 $\text{NH}_3\text{-N}$ 降解过程, 图 9 与表 6 为不同反应周期分步式取样动力学分析结果。由相关数据可知, 反应周期为 35 min 时, TiO_2 纳米棒阵列和纳米 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合粒子降解 $\text{NH}_3\text{-N}$ 符合一级动力学模型, 线性相关系数 R^2 分别为 0.9973 和 0.9966。结合图 8 和表 5 一级动力学模型分析数据, 发现反应周期增加到 60 min, 动力学方程表观速率常数 k 明显减小, 特别是纳米 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合粒子催化降解反应, 表观速率常数减小 30%, 线性相关性变差。说明 60 min 降解周期后半程, 污染物总量降低, 催化剂活性降低, 纳米 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合粒子较 TiO_2 阵列失活程度大, 反应速率下降, $\text{NH}_3\text{-N}$ 整体降解速度变缓, 与图 7 曲线所示趋势一致。

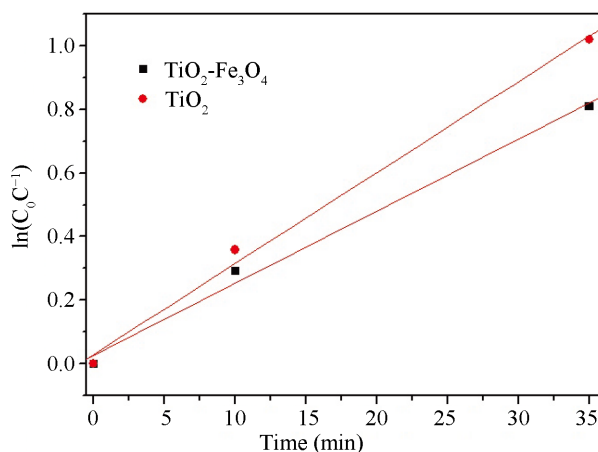


Figure 9. Kinetic analyses of $\text{NH}_3\text{-N}$ removal (Reaction Time: 35 min)

图 9. 焦化废水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 降解动力学分析(反应周期为 35 min)

Table 6. Kinetic equations of $\text{NH}_3\text{-N}$ removal (Reaction Time: 35 min)

表 6. $\text{NH}_3\text{-N}$ 降解动力学方程(反应周期为 35 min)

催化剂	动力学方程	表观速率常数 k (min^{-1})	R^2
$\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$	一级: $\ln(C_0/C_t) = 0.0226t + 0.0270$	0.0226	0.9966
TiO_2	一级: $\ln(C_0/C_t) = 0.0286t - 0.0301$	0.0286	0.9973

4. 结论

TiO_2 超微细化, 即制备分散态纳米粒子或合成具有特殊微结构的阵列, 是增大催化剂比表面积、促进光生电子 / 空穴对有效分离的重要途径。实验采用水热法, 以经铺膜处理的石英玻璃为基底, 固载生长具有整齐、形貌可控阵列结构 TiO_2 纳米棒催化材料, 可解决水处理中投加普通 TiO_2 颗粒难回收、易流失的问题; 另采用溶胶凝胶法, 以纳米 Fe_3O_4 复合 TiO_2 , 得纳米 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 光催化材料, 既保有悬浮态 TiO_2 的高催化活性, 又便于磁回收再利用。通过 SEM/TEM/XRD 分别对所制催化剂进行表征, 结果显示 TiO_2 纳米棒阵列和纳米 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合粒子两种光催化剂, 形貌好、晶化佳, 阵列中 TiO_2 呈金红石型, 复合粒子中 TiO_2 呈锐钛矿型, 金红石型棒状阵列长径比大, 有效增大了比表面积, 且光谱响应范围发生红移, 未来可应用于可见光催化反应。

TiO_2 纳米棒阵列和纳米 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合粒子对焦化废水 COD 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 降解率分别达到了 86.68%、71.96%和 71.23%、60.98%, 两种催化剂在焦化废水深度矿化中, 都表现出很高的催化活性, 且阵列更显优势。此外, 由于 TiO_2 纳米棒阵列为固载型, 所以投加阵列的焦化废水试样溶液更为澄明, 有利于光的

透射和材料对光能的捕捉与吸收利用, 可有效配合传统生化法, 实现深度处理, 预计在高浓度有机废水处理中, 有更为广阔的潜在应用前景。

基金项目

陕西省教育厅专项科研计划项目(12JK0464)。

参考文献

- [1] 周长丽, 薛士科. 浅谈中国焦化废水处理技术进展及其应用[J]. 洁净煤技术, 2007, 14(4): 79-81.
- [2] 史蓓, 马斌. 高效生化法处理环状有机废水的生产应用研究[J]. 广东化工, 2014, 41(5): 223-224.
- [3] Fujishima, A., *et al.* (1972) Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, **238**, 38. <https://doi.org/10.1038/238037a0>
- [4] 张万忠, 等. 纳米二氧化钛的光催化机理及其在有机废水处理中的应用[J]. 人工晶体学报, 2006, 35(5): 1027-1031.
- [5] 张峰. 光催化技术处理其他废水研究进展[M]. 北京: 化学工业出版社, 2015.
- [6] Li, Y.X., Zhang, M., Guo, M. and Wang, X.D. (2010) Hydrothermal Growth of Well-Aligned TiO₂ Nanorod Arrays: Dependence of Morphology upon Hydrothermal Reaction Conditions. *Rare Metal*, **29**, 286-291. <https://doi.org/10.1007/s12598-010-0050-2>
- [7] Chang, J.A., *et al.* (2009) Morphological and Phase Evolution of TiO₂ Nanocrystals Prepared from Peroxotitanate Complex Aqueous Solution: Influence of Acetic acid. *Journal of Solid State Chemistry*, **182**, 749-756. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2008.12.024>
- [8] 高敏江, 李素芹, 等. 纳米 TiO₂/Fe₃O₄ 光催化剂的制备及其在焦化废水处理中的初步应用研究[J]. 水处理技术, 2010, 36(9): 73-77.
- [9] Gao, M.J., Guo, M., Zhang, M. and Wang, X.D. (2011) Contrast on COD Photo-Degradation in Coking Wastewater Catalyzed by TiO₂ and TiO₂-TiO₂ Nanorod Arrays. *Catalysis Today*, **174**, 79-87. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.02.024>
- [10] 张博雯, 等. Fenton 法处理高浓度焦化废水对 COD 影响因素的探究[J]. 广东石油化工学院学报, 2017, 27(3): 27-30.
- [11] 殷旭东. Fenton 法预处理高浓度焦化废水的影响因素与动力学研究[J]. 当代化工, 2016, 45(4): 673-676.

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2168-6122, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: japc@hanspub.org