

Study on Degradation of Trichlorophenol by Meso-Porous TiO₂ Catalyzed Ozonation

Zhiwu Liu, Yuan Meng, Jianfeng Liu

Jinhua Polytechnic, Jinhua
Email: nec10@163.com

Received: Dec. 1st, 2014; revised: Dec. 23rd, 2014; accepted: Dec. 30th, 2014

Copyright © 2015 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

Abstract

TiO₂ Meso-porous material was prepared from Degussa P25 by using hydrothermal method after annealing in different temperature. Catalyst samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), and Brunauer-Emmett-Teller (BET) analysis. Results indicate that various morphology (nanotube, nanorod, nanopolyhedron and nanoparticles) and crystallite phases (ratios of anatase and rutile) were synthesized by varying hydrothermal temperature and annealing temperature. S_{BET} and Pore size decreases with increased hydrothermal temperature and sintering temperature. Calcination temperature plays an important role in crystal composition of the catalysts. The samples were used as catalysts for degradation of 2,4,6-trichlorophenol (2,4,6-TCP) by ozone. Removal efficiency of 2,4,6-TCP was significantly promoted in the presence of catalyst compared with that of ozone alone. The nanotube TiO₂ showed the best activity, and the higher rutile phase ratios showed higher catalytic ozonation.

Keywords

Catalytic Ozonation, Meso-Porous TiO₂, Ozone, Trichlorophenol

介孔TiO₂催化臭氧氧化去除废水中氯酚的研究

刘智武, 蒙 媛, 刘建锋

金华职业技术学院, 金华
Email: nec10@163.com

收稿日期: 2014年12月1日; 修回日期: 2014年12月23日; 录用日期: 2014年12月30日

摘要

以市场P25为前驱体用水热法制备出TiO₂介孔材料, 催化剂的表征采用透射电子显微镜、比表面分析仪以及X射线衍射技术, 通过表征结果发现介孔TiO₂的形貌、晶相比比例受反应水热温度及煅烧温度控制, 且随着两者温度的升高, 介孔TiO₂的比表面积及孔径会逐渐减小, 晶相由锐钛矿逐渐转向金红石相。用制备的介孔TiO₂催化材料联合臭氧降解2,4,6-三氯酚水溶液来评价TiO₂介孔纳米材料臭氧催化性能, 研究表明: 介孔TiO₂协同臭氧降解的2,4,6-三氯酚的效率较单独臭氧及市场P25都有明显的改善, 且TiO₂纳米管协同臭氧降解氯酚效率最高, 另外, TiO₂催化剂中金红石相越多, 其臭氧催化性能越好。

关键词

催化臭氧化, 介孔TiO₂, 臭氧, 三氯酚

1. 引言

氯酚(CPs)作为一类特殊的工业有机化合物, 被广泛应用于各种化工产品以及农业杀虫剂等的生产。据统计, 全球每年的氯酚生产量大约为 2×10^8 吨。CPs 毒性大且难生物降解, 具有遗传毒性和三致效应, 排入水体的 CPs 不仅对水环境造成了很大的污染, 同时对人体也造成了很大的伤害。为此, 美国、欧盟各国和中国等都将其列为优先控制污染物[1] [2]。废水中 CPs 的处理成为了当今环境水领域研究的重点课题, 而高级氧化技术成为了研究热点, 因为其在降解过程中能产生具有高效氧化能力的羟基自由基($\cdot\text{OH}$), 能快速高效地与大多数有机污染物(包括绝大多数的氯酚类有机物)发生反应, 且反应历时较短[3]。在众多高级氧化技术当中, 非均相臭氧催化技术应用最为广泛, 它是臭氧协同金属氧化物矿化目标污染物的一项水处理技术。该技术具有容易投入实际生产, 工艺简单易操作等优势[4]。近年来, 许多国内外专家学者对非均相臭氧催化技术进行深入研究, 过渡金属作为臭氧催化剂如 MnO₂、TiO₂、ZnO 等材料都能很好的协同臭氧降解工业废水[5] [6]。在众多催化剂当中, TiO₂ 具有难溶解、对环境无毒性以及价格低廉的优势, 使其成为研究催化剂的最佳选择。众多学者将其作为单独的催化剂, 或作为一种载体进行研究。目前对 TiO₂ 纳米材料的研究领域大多集中在光催化领域, 涉及臭氧催化较少, 但已有研究发现 TiO₂ 是一种良好的臭氧催化剂[7] [8]。TiO₂ 作为光催化剂, 已认定其催化剂的形貌和晶相对催化性能有很大的影响[9], 所以 TiO₂ 作为臭氧催化剂时有必要研究其形貌和晶相对催化活性的影响。本文以水热合成法制备不同形貌及晶相的介孔 TiO₂, 选取氯酚类工业废水中含量较多的 2,4,6-三氯酚作为研究对象, 探讨不同形貌及晶相的介孔 TiO₂ 催化剂对 2,4,6-三氯酚降解过程中的臭氧催化性能, 并对催化剂本身性能进行研究。

2. 材料与方法

2.1. 催化剂制备及表征

所用试剂为分析纯, 介孔 TiO₂ 采用水热合成法制备而成, 前驱体采用的是 P25: 第一步称取 1.5 g 的 P25 粉末, 第二步将粉末均匀的加入到 80 mL 的 NaOH 溶液(浓度为 10 molL^{-1})中, 第三步将溶液放入到聚四氟乙烯内衬反应釜(体积为 100 mL), 并将其放入鼓风干燥箱, 在干燥箱中维持恒温 24 h 后冷却到室温。第四步对反应釜中的沉淀物进行冲洗, 首先采用浓度为 0.1 molL^{-1} 的 HCL 溶液进行反复冲洗, 再用清水冲洗至中性。第五步将悬浮体用马弗炉煅烧, 保持马弗炉持续升温煅烧, 最后冷却到室温。所有制备出的样品以“形貌 - 水热温度 - 煅烧温度”的方法进行标号命名。

采用 X 射线衍射仪对样品进行 XRD 分析(Thermo ARL SCINTAG XTRA 型);用 Tecnai G2 F30 S-Twin 微型扫描电镜测样品的形貌;样品比表面积分析采用 Micromeritics ASAP 2020 apparatus 吸附仪。

2.2. 实验方法

实验装置如图 1 所示,采用高中频臭氧发生器产生臭氧(CHYF-3A 型臭氧发生器),用去离子水配成浓度为 50 mg L⁻¹ 的 2,4,6-三氯酚类有机废水溶液 1.5 L 放入自制反应玻璃反应装置,并用转子将其均匀搅拌,打开臭氧发生器,将 1.4 g h⁻¹ 的臭氧气体通入目标污染物溶液,采用微孔曝气头进行臭氧分散,与此同时加入 1 g L⁻¹ 介孔 TiO₂ 粉末,使体系反应 3 h,每隔一段时间取样,然后立即加入少量的 Na₂S₂O₃ 防止臭氧继续反应,经过 0.12 μm 滤膜滤去悬浮物后,并测定水样的 COD 值。为了消除 pH 对实验的影响,所有实验都用 0.1 mol L⁻¹ 的 NaOH 和 HCl 调节溶液到 pH = 7。

3. 结果与讨论

3.1. XRD 表征

图 2 为所有制备样品的 XRD 谱图。其中图 2(a)为不同水热温度下得到的纳米 TiO₂ 的 X 射线衍射分析(XRD)谱图,从图中可以看出,纳米管-110-400、纳米片-150-400 两个样品在不同衍射角的位置出现明显的衍射峰,峰高随着水热温度的升高而升高,衍射峰的宽则与之相反,表明水热温度的升高有助于增加锐钛矿的结晶度和晶相。另外,图 2(b)是煅烧温度对晶相的影响,图中发现随着煅烧温度的升高,锐钛矿逐渐向金红石相转变。

为了得到催化剂晶的锐钛矿相和金红石相的相对含量我们采用以下公式进行计算[10]

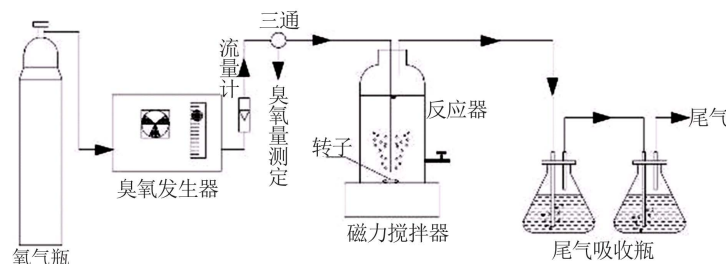


Figure 1. Experimental apparatus

图 1. 实验装置图

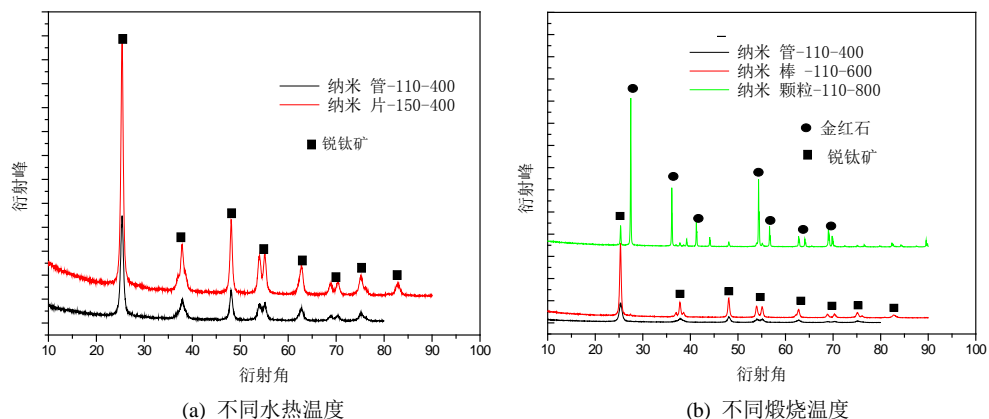


Figure 2. The XRD patterns of TiO₂ catalysts

图 2. TiO₂ 催化剂的 XRD 谱图

$$X_R = 1 / (1 + K_2 I_A / I_R)$$

式中: X_R ——金红石含量, I_A ——金红石相峰高, I_R ——锐钛矿相峰高, K_2 为常数, 取 0.79。

催化剂样品中晶相比比例通过上式计算列于表 1。同时通过比表面积测定仪测定出各催化剂的比表面积也列于表 1。

3.2. N₂ 吸附 - 脱附与孔分布

图 3 为不同形貌及晶相纳米 TiO₂ 催化剂的低温氮气吸附-脱附等温线及孔径分布曲线。根据 IUPAC 定义, 从图 3(a)中我们可以看出各样品都属于 IV 型等温线, 可以证明每个样品都属于介孔结构材料。图中我们也发现样品的孔径分布窄, 两端都是开放直通型孔道, 图中曲线形成的滞后环也能证明介孔结构。另外各催化剂的吸附曲线有所不同, 曲线的开始端不一样, 其中, 以样品纳米管-110-400 最为开始突起, 其余样品都是向右移动, 且高度也逐渐减少, 表明纳米管-110-400 样品的孔径分布最窄, 尺寸最小, 并且水热温度及煅烧温度的升高, 会使样品的孔径变小, 尺寸变大。这一结论在图 3(b)的孔径分布曲线中也可以很清楚的观察到。

3.3. 透射电镜表征

图 4 为催化剂的透射电镜扫描图, 从图中, 我们发现催化剂的形貌是随着水热温度及煅烧温度的不同发生改变, 图 4(a)中的催化剂为纳米管形状, 从左上角的小图中可以看到有明显的管壁和中空的纳米管。当水热温度升高到 150 度的时候, 我们在图 4(b)中并未发现纳米管, 但发现了纳米片, 可以推断本

Table 1. Surface properties of catalysts

表 1. 催化剂的表面性质

样品	锐钛矿(%)	金红石(%)	比表面积 m ² g ⁻¹
P25	80	20	51
纳米管-110-400	100	0	287
纳米片-150-400	100	0	110
纳米棒-110-600	90	10	75
纳米颗粒-110-800	50	50	20

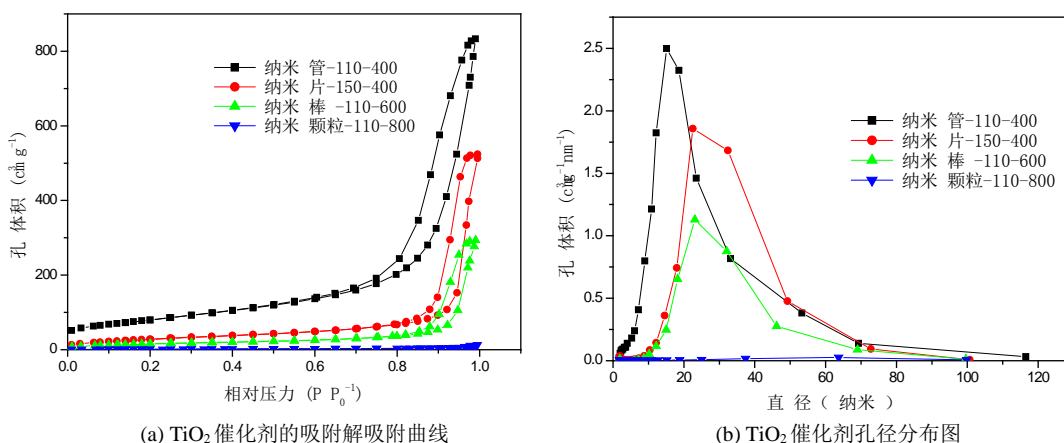


Figure 3. Nitrogen adsorption-desorption isotherms and the pore size distribution of catalysts

图 3. N₂ 吸附 - 脱附曲线及催化剂孔径分布图

次水热合成纳米管的过程中，首先纳米颗粒 P25 上脱落后纳米片，然后随着水热温度的升高，纳米片会形成纳米管[11]而水热温度过高，形成的纳米管管壁回收缩，就形成了图 4(b)中看到的纳米片。另外，煅烧温度决定了催化剂的形貌，当煅烧温度为 600℃，纳米管就消失了，形成纳米棒，如图 4(c)所示，因为煅烧温度升高，管的内径会变小，这样就不会形成管状，取而代之的是棒的形状。当温度持续升高，因为高温的影响，纳米棒会产生凝聚，烧结，颗粒的尺寸逐渐变大，从而形成如图 4(d)所示的纳米颗粒状[12]。

3.4. 不同催化剂的催化臭氧化性能

本实验将各介孔 TiO₂ 催化剂协同臭氧催化降解 2, 4, 6-三氯酚的效率与单独臭氧、P25 的效率进行比较，结果如图 5 所示，从图中我们可以看出，单独臭氧降解 2, 4, 6-三氯酚废水，COD 的去除效率在 25%左右，而采用市场 P25 作为催化剂时的降解效率为 50%，说明 TiO₂ 本身对臭氧催化过程有促进的作

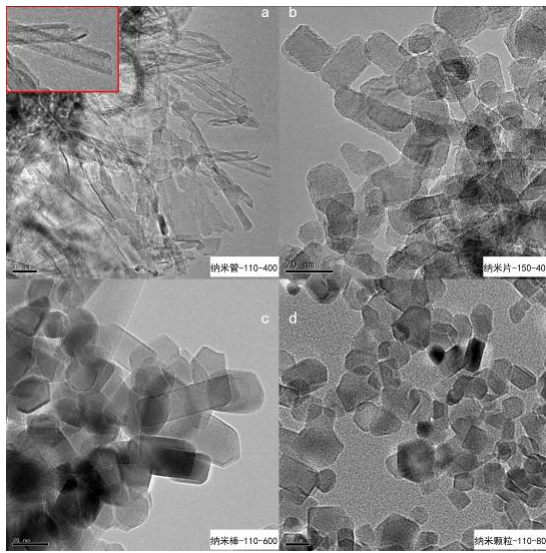


Figure 4. The morphology of catalysts

图 4. 催化剂形貌

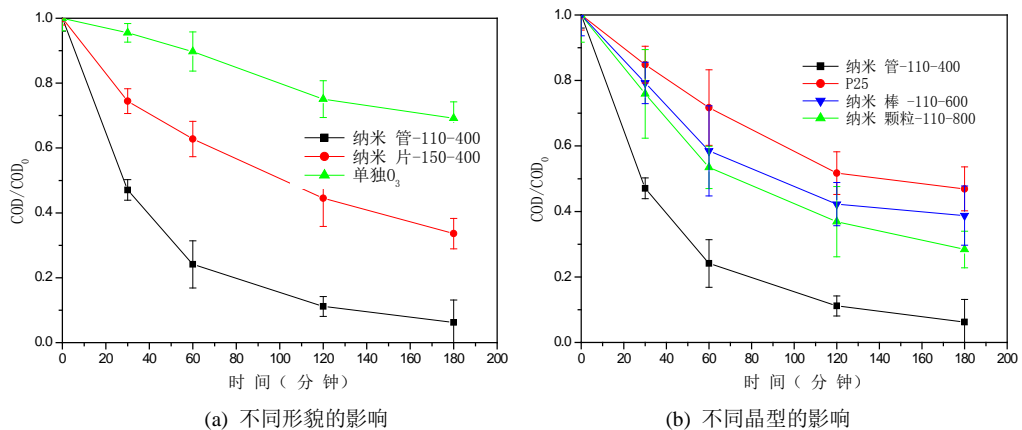


Figure 5. COD removal of trichlorophenol by ozonation over TiO₂ (Experimental conditions: catalyst dose, 1.0 g L⁻¹; initial concentration of phenol, 50 mgL⁻¹; O₃ dose 1.4 gh⁻¹)

图 5. 臭氧联合 TiO₂ 去除 2,4,6-三氯酚废水 COD(初始条件: 催化剂用量 1 g L⁻¹; 2,4,6-三氯酚初始浓度 50 mgL⁻¹; 臭氧流量: 1.4 gh⁻¹)

用, 已有相关文献证实了这一现象, TiO₂ 与臭氧同时存在溶液时, TiO₂ 加速了臭氧的分解, 分解成氧化能力更强的 HO•、O₂⁻ 等自由基[13]。但是 P25 作为催化剂时的降解效率提高的不是非常明显, 而通过水热合成后的介孔 TiO₂ 作为臭氧催化剂时处理效率能在 P25 基础上有不同程度的提高, 如图 5(b)所示, 提高程度由多到少依次是纳米管-110-400 > 纳米片-150-400 > 纳米颗粒-110-800 > 纳米棒-110-600。纳米管-110-400 催化臭氧氧化的能力最强, 随着水热温度和煅烧温度的升高, 其臭氧催化降解能力都在降低。这是因为从上述表 1 中我们可以发现随着水热温度及煅烧温度的提升, 其 TiO₂ 的比表面积下降, 说明臭氧催化剂的效率与其比表面积的大小相关。另外从图 5(b)中发现, 纳米颗粒-110-800 的降解效率比纳米棒-110-600 的好。虽然纳米颗粒-110-800 的比表面积比纳米棒-110-600 的低, 但是纳米颗粒-110-800 样品的金红石相的比例要比纳米棒-110-600 的高得多, 证实了以 TiO₂ 为臭氧催化剂时, 对氯酚的降解效果不仅与其比表面积有关, 还和晶相有关, 金红石相的 TiO₂ 要比锐钛矿 TiO₂ 的降解效率高。

4. 结论

以 P25 为前驱体, 采用水热合成法能够有效地制备出不同形貌及晶型的介孔纳米 TiO₂ 催化剂。用介孔纳米 TiO₂ 作为臭氧催化剂, 能够有效提高臭氧催化降解水中氯酚的效率, 而催化剂本身形貌带来不同比表面积也会对降解效率产生影响, 比表面积越大, 降解效率越好, 纳米管形貌在各形貌中优势最为明显。同时, 不同晶相对臭氧催化效率也有影响, 金红石相的介孔纳米 TiO₂ 催化剂的臭氧催化性能最好。因此为了提高介孔纳米 TiO₂ 催化性能, 就要能制备高比表面积及高金红石比例的催化剂。

基金项目

浙江省教育厅科研资助项目(Y201328114)。

参考文献 (References)

- [1] 王晓东, 张光辉, 顾平, 等 (2008) 水体中氯酚类污染物的生物降解性研究进展. *中国给水排水*, **16**, 18-21.
- [2] 彭云霞, 何仕均, 龚文琪, 等 (2013) 氯酚溶液的 γ 辐照还原降解研究. *环境科学*, **4**, 1411-1415.
- [3] 江传春, 肖蓉蓉, 杨平 (2011) 高级氧化技术在水处理中的研究进展. *水处理技术*, **7**, 12-16.
- [4] 姚立忱, 王艺林, 刘伟, 等 (2013) 臭氧催化氧化技术深度处理煤气废水的实验研究. *工业水处理*, **5**, 50-52.
- [5] 尹萌萌, 陈瑞芳, 宋英豪, 等 (2014) 催化臭氧氧化处理难降解工业废水工艺的优化研究. *中国给水排水*, **11**, 90-94.
- [6] Beltran, F.J., Rivas, F.J. and Montero-de-Espinosa, R. (2002) Catalytic ozonation of oxalic acid in an aqueous TiO₂ slurry reactor. *Applied Catalysis B: Environmental*, **39**, 221-231.
- [7] Yang, Y.X., Ma, J., Qin, Q.D. and Zhai, X.D. (2007) Degradation of nitrobenzene by nano-TiO₂ catalyzed ozonation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **267**, 41-48.
- [8] Rosal, R., Rodriguez, A., Gonzalo, M.S. and Garcia-Calvo, E. (2008) Catalytic ozonation of naproxen and carbamazepine on titanium dioxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, **84**, 48-57.
- [9] Chen, Y.X., Yang, S.Y., Wang, K., et al. (2005) Role of primary active species and TiO₂ surface characteristic in UV-illuminated photodegradation of Acid Orange 7. *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, **172**, 47-54.
- [10] Spurr, R.A. and Myers, W. (1957) Quantitative analysis of anatase-rutile mixtures with an X-ray diffractometer. *Analytical Chemistry*, **29**, 760-762.
- [11] Nian, J.N. and Teng, H.S. (2006) Hydrothermal synthesis of single-crystalline anatase TiO₂ nanorods with nanotubes as the precursor. *Journal of Physical Chemistry B*, **110**, 4193-4198.
- [12] 江芳, 郑正, 郑寿荣, 许昭怡, 安立超 (2008) 焙烧温度对 TiO₂ 纳米管结构及吸附性能的影响. *环境科学*, **6**, 731-735.
- [13] Yang, Y.X., Ma, J., Qin, Q.D. and Zhai, X.D. (2007) Degradation of nitrobenzene by nano-TiO₂ catalyzed ozonation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **267**, 41-48.

汉斯出版社为全球科研工作者搭建开放的网络学术中文交流平台。自2011年创办以来，汉斯一直保持着稳健快速发展。随着国内外知名高校学者的陆续加入，汉斯电子期刊已被450多所大中华地区高校图书馆的电子资源采用，并被中国知网全文收录，被学术界广为认同。

汉斯出版社是国内开源（Open Access）电子期刊模式的先行者，其创办的所有期刊全部开放阅读，即读者可以通过互联网免费获取期刊内容，在非商业性使用的前提下，读者不支付任何费用就可引用、复制、传播期刊的部分或全部内容。

