负载型 TD2 光催化剂对有机磷 农药废水降解的研究

袁胜利,张宗权

(陕西师范大学 物理学与信息技术学院, 陕西 西安 710062)

[摘 要] 用磁控反应溅射制备 TD_2 薄膜, 研究其对有机磷农药废水—— 敌敌畏 (DDV P) 光催化的降解效果, 及与其相关影响因素的关系。结果表明, 磁控溅射制备的不锈钢负载纳米 TD_2 薄膜有较高的光催化活性; 在相同条件下, 20, 30, 40 cm² 纳米 TD_2 /不锈钢箔片, 对 400 mL 初始浓度为 $4.52 \times 10^{-4} \,\mathrm{mol} \,\mathrm{L}$ 敌敌畏溶液 3 h 的光催化降解率分别为 39. 2%, 57. 3% 和 81. 2%, 以 40 cm² 的纳米 TD_2 /不锈钢箔片光催化降解效果最好。照射功率在 20~ 100 W 时光催化降解率与光照射强度基本呈线性关系, 敌敌畏初始浓度越大, 降解率越低。

[关键词] TO2 纳米薄膜; 光催化剂; 农药废水降解; 敌敌畏

[中图分类号] X703 5

[文献标识码] A

[文章编号] 1671-9387(2005)08-0122-04

农药废水是几种难降解的工业废水之一,由于其广泛的危害性和耐久性,越来越多地受到环保部门和研究人员的广泛关注。有机磷农药具有品种多、药效高、使用方便、应用范围广等特点,多年来一直是我国农药中的基本品种,其销量占杀虫剂总量的近80%^[1]。由于这类农药在生产和使用过程中排放出大量的有毒物质,对环境造成了严重污染。因此,如何对其进行深度降解处理有着重要的现实意义。目前,有机磷农药废水的降解研究一般都以细菌或真菌为降解媒介,而且国内普遍采用稀释生化法处理有机磷农药废水,但该方法存在稀释倍数高(20~40倍)、负荷大、运行不稳定、有二次污染等问题^[2],且农药废水中常含有生物难降解物质^[3],因此很难达到国家工业废水排放标准的要求。

自 1976 年 Corey 等将催化技术应用于多氯联苯的脱氧以来, 半导体光催化反应已引起科学界的广泛关注^[4]。 O Ilis 等^[5]研究表明, 光催化反应可以完全降解工业废水中大多数生物难降解物质, 且降解过程易于控制。近年来, 国内也就 T D₂ 光催化降解农药废水进行了一定的研究, 取得了较好的进展^[6], 已开始由悬浮体系(流化床)处理研究, 发展到现在的以负载(固床)体系研究为主^[7]。而与之密切相关的 T D₂ 光催化剂负载技术, 是国内外近几年的研究热点^[8], 其目的是在合适的载体上制备牢固且

高活性的纳米 TO₂ 光催化膜, 解决悬浮体系 TO₂ 颗粒回收困难和二次污染等问题。由于不锈钢自身一系列的优异性, 用其作为载体制备 TO₂ 光催化膜的研究已引起国内外研究者的关注^[9]。本研究用磁控反应溅射在不锈钢箔材上制备纳米 TO₂ 薄膜, 以有机磷农药敌敌畏(DDV P) 为降解对象, 研究其降解特性及与之相关因素的关系, 为负载型 TO₂ 光催化剂的开发应用提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 纳米 T O 薄膜的制备

纳米 T iO 2 薄膜制备采用多功能直流磁控镀膜机。 溅射靶为 99. 99% 纯钛, 直流溅射功率 500 W, 基片选用 0. 10 mm 不锈钢(IC r & N 19 T i) 箔材。 试验中以纯度 99. 9% A r 为溅射气体, 纯度 99. 99% O 2 为反应气体, 分别通过质量流量控制器进入溅射室。

基片用金刚砂纸打磨,按工艺要求严格清洗后置于溅射室, 靶基距 70 mm,本底真空抽至 1.5 x 10⁻³ Pa 后,充氩放电清洗靶表面,再充氧并调整氩量,使工作真空达到 0.9 Pa、溅射室分压O2 A r= 1 6进行反应溅射,沉积纳米 T O2 膜约 300 mm,溅射反应膜时,基片温度控制在(270~280) ,其膜厚度可通过制备过程中稳定溅射功率下的溅射时间来控制。镀膜结束后,在氧气环境下温度升至 420

^{* [}收稿日期] 2004-11-24

[[]基金项目] 西安市科技攻关项目(GG04072); 陕西师范大学重点科研基金资助项目(SD200303) [作者简介] 袁胜利(1949-), 男, 陕西宝鸡人, 副教授, 主要从事环境功能材料与应用研究。

 \geq

左右进行热处理, 稳定 30 m in。自然冷却至室温, 即得到纳米 TO_2 薄膜。

1.2 反应测试系统

为了测试磁控溅射制备的不锈钢负载纳米 TO₂ 薄膜对有机磷农药废水光催化氧化反应的有效性,采用图 1 所示实验装置,通过试验观测制备簿膜对模拟敌敌畏废水的降解效果来实现这一目的。

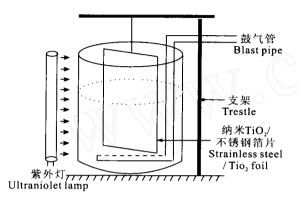


图 1 光催化降解敌敌畏的实验装置

Fig. 1 Test device of photoactivating DDV P

试验中,量取不同质量浓度的敌敌畏溶液各400 mL,按图 1 所示,将催化剂——纳米 T iO 2/不锈钢箔片插入溶液中,鼓气管间断鼓气,在提供光催化反应所需氧的同时起搅拌作用。用不同功率的紫外灯在距催化剂片 8 cm 处照射,观测记录敌敌畏光催化降解率与反应参量间的变化关系。

1.3 溶液质量浓度的检测

紫外光照射 T O_2 薄膜光催化分解敌敌畏的过程如下:

$$(CH_{3}O)_{2}POOCHCCl_{2} + 9/2O_{2} \xrightarrow{h\nu + TD_{2}} PO_{4}^{3} + 2C\Gamma + 4CO_{2} + 5H^{+} + H_{2}O_{0}$$

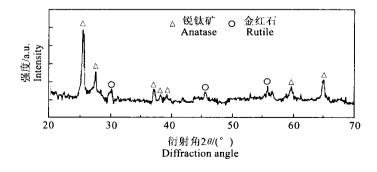


图 2 TiO 2 薄膜的 XDR 谱

Fig 2 XRD Patterns of TiO 2 film s

由图 3 可知, 在相同条件下, 3 个不同面积的纳

放我 畏光催化降解后变成了无机磷酸根 PO ⁴ 阴离子, 显然通过测定溶液中的磷酸根, 即可计算敌 故畏完全降解为无机物的降解率.

试验中直接采用钼蓝比色法测定无机磷含量,然后计算光催化降解率,其公式为

$$\eta = \frac{P_t}{P_0}$$

式中, P_t 为光照时间 t 后反应液中无机磷的含量, P_0 为光照前反应液中总有机磷含量。

2 结果与分析

2 1 TO2 薄膜 XRD 分析

图 2 为所制备 TO_2 薄膜测得的 X 射线衍射 (XRD) 谱。图 2 结果表明, TO_2 薄膜为复合晶结构,有锐钛矿和金红石晶型,且以锐钛矿型 TO_2 为主。根据锐钛矿型 TO_2 的最强衍射强度 I_A 和金红石型 TO_2 的最强衍射强度 I_R ,可通过 $W_A = (1+1.25 I_R I_A)$ 估算出复合晶 TO_2 薄膜中锐钛矿型 TO_2 的含量。对所制备的 TO_2 薄膜估算锐钛矿型所占质量比约为 64%,是较理想的晶型组成,具有较高的光催化活性[10]。

2 2 不同面积纳米 T iO 2/不锈钢箔片对光催化降 解率的影响

按图 1 所示实验装置, 量取 $400 \text{ mL } 4.52 \times 10^{-4} \text{ mo l/L}$ 敌敌畏溶液, 使浸入溶液中的纳米 $TiO_2/$ 不锈钢箔片面积分别为 $20, 30, 40 \text{ cm}^2$, 用特征波长为 365 nm 的 30 W 紫外灯在相距 8 cm 处照射。测得不同面积的纳米 $TiO_2/$ 不锈钢箔片对敌敌畏溶液的光催化降解率与光照时间的关系, 如图 3 所示。

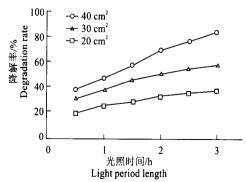


图 3 敌敌畏降解率与光照时间和箔片面积的关系

Fig 3 Degradation rate of DDV P vs the light length and the foil area

米 T O 2/不锈钢箔片对敌敌畏溶液 3 h 的光催

化降解率分别为 39. 2%, 57. 3%, 81. 2%, 以面积为 40 cm² 的纳米 T D_2 /不锈钢箔片光催化降解效果最好。试验结果表明,磁控溅射制备的不锈钢负载纳米 T D_2 薄膜有较高的光催化降解活性,且随着 T D_2 光催化剂用量(箔片的使用面积)的增大,降解效率明显提高。

2 3 光照强度对降解率的影响

按图 1 所示实验装置, 使纳米 T O 2/不锈钢箔 片浸入溶液中的面积为 20 cm², 用功率分别为 20, 30, 40, 60, 80, 100 W 的紫外光源, 在光距 8 cm 处, 对 400 mL 4 52×10 4 mol/L 的敌敌畏溶液照射(3 h), 测得敌敌畏降解率与照射功率的关系, 如图 4 所示。由图 4 可以看出, 在催化剂用量和光照时间相同的条件下, 敌敌畏光催化降解率与光照强度的大小有关, 其降解率与照射功率 20~100 W 基本呈线性关系。 说明在一定范围内, 紫外光照射强度越大, 敌敌畏降解率越高。 可见, 对确定的光催化反应体系.

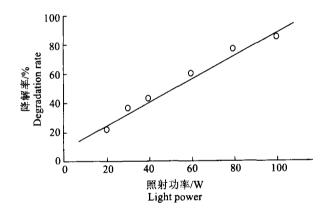


图 4 敌敌畏降解率与照射功率的关系

Fig. 4 Degradation rate of DDV P vs the light power

3 结 论

- (1)磁控溅射制备的不锈钢负载纳米TiO2薄膜 对敌敌畏农药废水具有较高的光催化降解活性。
- (2) 敌敌畏光催化降解率与光催化剂量有关, 对确定的光催化反应体系, 光催化剂量(箔片的使用面

足够的紫外光照射强度是提高光催化效率的关键因素之一。

2 4 敌敌畏初始浓度对降解率的影响

按图 1 所示实验装置, 使纳米 TD_2 /不锈钢箔 片浸入溶液中的面积为 20 cm^2 , 用 30 W 紫外光源, 在光距 8 cm 处, 分别对 0.23×10^{-4} , 0.59×10^{-4} , 0.81×10^{-4} , 1.13×10^{-4} , $1.35 \times 10^{-4} \text{ mol} \text{ L} 5$ 种不 同浓度敌敌畏溶液照射 1 h, 测得敌敌畏降解率与 其初始浓度间的关系, 如图 5 所示。

由图 5 可以看出,在催化剂用量、光照强度和光照时间相同的条件下,5 种不同浓度敌敌畏的降解率分别为 96 3%,65 8%,52 6%,40 2%,39 6%。显然,随着敌敌畏溶液初始浓度的增大,降解率变小,其结果与文献[11]的结论相似。这主要是由于初始浓度越大,反应液中产生的有机质越多,这些有机质消耗了 T O₂ 表面产生的·OH 和·O₂,从而导致光催化降解率下降。

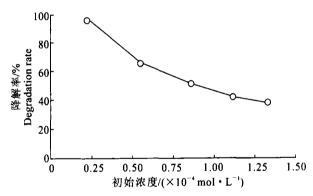


图 5 敌敌畏降解率与其初始浓度的关系

Fig. 5 Degradation rate of DDV P vs the initial concentration

积) 增大, 光催化降解率提高; 敌敌畏光催化降解率与照射功率 20~100 W 基本呈线性关系, 说明充分的光照强度是保证较高光催化降解率的关键因素之一。

(3) 敌敌畏光催化降解率与其溶液的初始浓度有关, 在相同条件下, 初始浓度越大, 降解率越低。

[参考文献]

- [1] 赵梦月, 陈士夫, 陶跃武 光催化及生物降解法处理有机磷农药废水[1] 化工环保, 1995, 15(2): 115-116
- [2] 徐悦华, 古国榜, 伍志锋, 等 纳米 T 10 2 光催化降解有机磷农药的研究[J]. 土壤与环境, 2001, 10(3): 173- 175.
- [3] 古凤才, 王金明, 刘超甲. 拌磷农药废水的光催化降解[J]. 化学工业与工程, 1999, 16(6): 354-356
- [4] 胡 艳, 袁春伟 太阳能光催化废水处理反应器发展[1] 太阳能学报, 2003, 24(3): 401-407.

- [5] Ollis D F, Pelizzetti E, Serpone N. Photocatalyzed destruction of water contaminants [J]. Environ Mental Science & Technology, 1991, 25(9): 1522- 1529.
- [6] 陈士夫,梁 新,陶跃武,等 光催化降解磷酸酯类农药的研究[J]. 感光科学与光化学,2000,18(1):7-11.
- [7] 余家国, 赵修建, 陈文梅, 等 太阳光 T 🖸 2 多孔纳米薄膜光催化降解有机磷农药的研究[J] 太阳能学报, 2000, 21(2): 165- 170
- [8] 贺 飞, 唐怀军, 赵文宽, 等 光催化剂负载技术研究[1], 环境污染治理技术与设备, 2001, 2(2): 47-58
- [9] 朱永法、李 巍、何 俣、等、不锈钢金属丝网上TD2纳米薄膜光催化剂的研究[1]高等学校化学学报、2003、24(3):465-468
- [10] 高 伟, 吴凤清, 罗 臻, 等 TD2 晶型与光催化活性关系的研究[J]. 高等学校化学学报, 2001, 22(4): 660-662
- [11] 葛 飞, 易晨俞, 陈 鹏, 等 TD2 固定膜光催化降解甲胺磷农药废水[1], 中国给水排水, 2001, 17(10): 9-11.

Photocatalytic degradation of organophosphorus pesticides using TiO₂ films supported on stainless steel

YUAN Sheng-li, ZHANG Zong-quan

(Institute of Physics and Information Technology, Shaanxi Normal University, Xi'an, Shaanxi 710062, China)

Abstract: The degradation of organophosphorus pesticides—DDVP wastewater was tested by using TiO_2 films prepared by magnetron sputtering. The experimental results showed that the TiO_2 films deposited on stainless steel had higher photocatalytic activity. Under the same condition, the photocatalytic degradation rate of DDVP solution were 39. 2%, 57. 3% and 81. 2% respectively for different areas of TiO_2 films when the volume of DDVP solution was 400 ml, initial concentration 4.52×10^{-4} mol/L and the lighting time 3 h. The photocatalytic degradation efficiency was best when the area of TiO_2 films was 40 cm². The photocatalytic degradation rate had basically linear relation with light intensity at 20-100W. The degradation rate became lower with the initial concentration increased

Key words: T iO 2 nanometer thin films; photocatalytic degradation; degradation of pesticide wastewater; DDV P