r of Northwest Sci-Tech Univ. of Agri and For (Nat Sci Ed.

Aug. 2005

负载型 T D₂ 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 TD₂ 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 TD₂ 薄膜有较高的光催化活性; 在相 同条件下, 20, 30, 40 cm² 纳米 TD₂/不锈钢箔片, 对 400 mL 初始浓度为 4 52 × 10⁻⁴ mol/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 TD₂/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] TD² 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

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]。Ollis 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 [文章编号] 1671-9387(2005)08-0122-04

高活性的纳米 T D₂ 光催化膜, 解决悬浮体系 T D₂ 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 T D₂ 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 T D₂ 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 T D₂ 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 2 薄膜的制备

纳米 TO² 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(ICr&N 19Ti) 箔材。试验 中以纯度 99, 9% Ar 为溅射气体, 纯度 99, 99% O² 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 × 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 nm,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] 2004-11-2

2

[[]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(SD 200303)

[[]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。

左右进行热处理,稳定 30 m in。自然冷却至室温,即 得到纳米 T O_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 T D² 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TO2/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

7

紫外光照射 T D² 薄膜光催化分解敌敌畏的过 程如下:

 $(CH_{3O})_{2}POOCHCCl_{2} + \frac{9}{2O_{2}} - \frac{hv TD_{2}}{PO_{4}^{3-}} + 2CI + 4CO_{2} + 5H^{+} + H_{2}O_{0}$





由图 3 可知, 在相同条件下, 3 个不同面积的纳

敌敌畏光催化降解后变成了无机磷酸根 PO³ 阴离子,显然通过测定溶液中的磷酸根,即可计算敌 敌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, 为光照时间 t 后反应液中无机磷的含量, P。 为光照前反应液中总有机磷含量。

2 结果与分析

2 1 TD2 薄膜XRD 分析

图 2 为所制备 T D 2 薄膜测得的 X 射线衍射 (XRD) 谱。图 2 结果表明, T D 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 T D 2 为主。 根据锐钛矿型 T D 2 的最强衍射强度 I_A 和金红石型 T D 2 的最强衍射强度 I_R , 可通过 $W_A = (1+1, 25)$ $I_R I_A$)⁻¹估算出复合晶 T D 2 薄膜中锐钛矿型 T D 2 的含量。对所制备的 T D 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 D 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 mL 4 52 × 10^{-4} mol/L 敌敌畏溶液, 使浸入溶液中的纳米 T D 2/不锈钢箔片面积分别为 20, 30, 40 cm², 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 T D 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

第8期

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 TO $_2$ /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 mo 1/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,





3 结 论

(1)磁控溅射制备的不锈钢负载纳米TD2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 TO $_2$ /不锈钢箔 片浸入溶液中的面积为 20 cm², 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 × 10⁻⁴ mol/ 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 D² 表面产生的·OH 和·O², 从而导 致光催化降解率下降。



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[J]. 化工环保, 1995, 15(2): 115-116
- [2] 徐悦华, 古国榜, 伍志锋, 等, 纳米 T O 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[J]. 太阳能学报, 2003, 24(3): 401-407.

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

- [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 D 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[J]. 环境污染治理技术与设备, 2001, 2(2): 47-58
- [9] 朱永法, 李 巍, 何 侯, 等. 不锈钢金属丝网上TO2 纳米薄膜光催化剂的研究[J]. 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 TO2 固定膜光催化降解甲胺磷农药废水[J].中国给水排水,2001,17(10):9-11.

Photocatalytic degradation of organophosphorus pesticides using TiO_2 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 TD₂ films prepared by magnetron sputtering. The experimental results showed that the TD₂ 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 TD₂ films when the volume of DDVP solution was 400 m l, initial concentration 4. 52×10^{-4} mol/L and the lighting time 3 h. The photocatalytic degradation efficiency was best when the area of TD₂ films was 40 cm². The photocatalytic degradation rate had basically linear relation with light intensity at 20- 100W. The degradation rate became low er with the initial concentration increased

Key words: T D_2 nanometer thin films; photocatalytic degradation; degradation of pesticide wastewater; DDV P