

TiO₂/沸石光催化剂的制备及其光催化性能研究

唐 艳,呼世斌,王俊华,赵淑艳

(西北农林科技大学 生命科学学院,陕西 杨凌 712100)

[摘 要] 为了制备催化性能优良的负载型 TiO₂ 光催化剂,以沸石为载体,采用正交设计法优化了浸渍法制 TiO₂/沸石光催化剂的工艺参数,以其对硫酸铵溶液中的氨氮降解率为考察指标,对其催化性能进行了研究。结果表明,制备 TiO₂/沸石光催化剂的最佳工艺条件为: $m(\text{TiO}_2)/m(\text{沸石})/m(\text{硅酸钠})=0.7/10/15$,老化时间 24 h,焙烧温度为 400 ℃,焙烧时间 1 h。TiO₂/沸石光催化剂最佳投放量为 1.5 g/L,在紫外光照射下反应 4 h,对废水的氨氮去除率可达 98.92 %。可见,采用优化浸渍法制备的 TiO₂/沸石光催化剂的光催化性能优良。

[关键词] 沸石;TiO₂;光催化剂;氨氮去除率

[中图分类号] O643.36

[文献标识码] A

[文章编号] 1671-9387(2007)07-0180-03

Preparation and photocatalytic behavior of TiO₂-coated zeolite photocatalyst

TANG Yan, HU Shi-bin, WANG Jun-hua, ZHAO Shu-yan

(College of Life Sciences, Northwest A & F University, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract: Titanium dioxide-coated zeolite was prepared by the method of impregnation in order to find TiO₂ photocatalyst with good catalytic properties. The major influential factors were optimized. This paper selected the degradation of N-NH₃ as characterization of photocatalytic performance. The following results were obtained: the $m(\text{TiO}_2)/m(\text{zeolite})/m(\text{Na}_2\text{SiO}_3)$ mass ratio was 0.7/10/15, the calcinations temperature was about 400 ℃, the calcinations time was 1 h, and the aging time was 24 h. Under UV radiation, 98.92 % of N-NH₃ was photocatalytically degraded by TiO₂-coated zeolite photocatalyst for 4 h, and the optimum weight of TiO₂-coated zeolite photocatalyst was 1.5 g/L TiO₂-coated zeolite photocatalyst. The results indicated that the TiO₂/zeolite prepared by the method of impregnation had a good performance of photodegradation.

Key words: zeolite; TiO₂; photocatalyst; degradation of N-NH₃-containing wastewater

TiO₂ 因化学稳定性高,耐光腐蚀,并且具有较深的价带能级,可使一些吸热的化学反应在被光辐射的 TiO₂ 表面得以实现和加速,加之其对人体无毒无害等诸多优点,使其成为迄今为止应用较为广泛的光催化剂^[1-2]。目前纳米 TiO₂ 的应用主要有 2 种形式:悬浮相型和负载型。悬浮相型 TiO₂ 比表面积大、反应活性好,但存在易失活、易凝聚和难以分离等缺点,限制了光催化技术的实际应用。负载

型 TiO₂ 能有效克服悬浮相型 TiO₂ 的不足,在负载型 TiO₂ 的研制中,人们已尝试了许多载体,如粘土、玻璃纤维、SiO₂、活性炭、沸石等,尽管负载型 TiO₂ 的载体众多,但大多数负载型 TiO₂ 光催化活性较单纯纳米 TiO₂ 有不同程度的降低^[3]。沸石由于具有均匀的纳米级多孔结构,可以形成稳定的半导体纳米团簇^[4-6],因而以沸石作为载体制备负载型 TiO₂ 光催化剂较其他载体有更高的活性。国内对于用沸石作为

* [收稿日期] 2006-05-18

[作者简介] 唐 艳(1981-),女,重庆市人,在读硕士,主要从事废水处理研究。

[通讯作者] 呼世斌(1955-),男,陕西延安人,教授,博士生导师,主要从事清洁生产及废水处理研究。

载体的光催化剂研究还较少。本研究将 TiO₂ 固定在沸石上,采用正交设计法优化 TiO₂/沸石光催化剂的制备工艺参数,以其对硫酸铵溶液中的氨氮降解率为考察指标,确定了该法的最佳制备工艺以及探索用该法降解高浓度氨氮废水的可行性。

1 材料与方法

1.1 主要试剂与仪器

试剂 TiO₂,化学纯(上海精细化工研究所);硫酸铵,分析纯(莱阳化工实验厂);其他试剂均为分析纯。

仪器 烘箱;马弗炉;紫外灯,功率 20 W(上海光电器件厂);721 型紫外-可见分光光度计(上海分析仪器总厂)。

1.2 TiO₂/沸石光催化剂的制备

按照一定比例将硅酸钠溶于水,再加入一定量 TiO₂ 充分搅拌 1 h 后,边搅拌边浸入沸石继续搅拌 0.5 h。加热蒸发多余水分,放入烘箱中老化一定时间后在马弗炉内焙烧即得 TiO₂/沸石光催化剂。

1.3 TiO₂/沸石光催化剂生产工艺条件优选正交试验设计

根据制备条件的初选结果,选择 TiO₂、沸石、硅酸钠的质量比,老化时间,焙烧时间和焙烧温度 4 个因素,进行了 L₈3⁴ 正交试验,各因素及其水平见表 1。以催化剂成品对硫酸铵溶液中的氨氮去除率为考察指标,确定最佳工艺条件,氨氮初始浓度为 200 mg/L,溶液 pH 值为 8,催化剂投加量为 1.5 g/L。

准确称取 200 mg 硫酸铵,溶解后于 1 L 容量瓶中定容,配制出 200 mg/L 的硫酸铵溶液。硫酸铵的光催化降解反应在自制的浅池型反应器中进

行^[7]。本试验中硫酸铵反应液的体积为 125 mL,以功率为 20 W 的紫外灯(主波长为 253.7 nm,光源距液面为 10 cm)固定于反应液上方作为光源,反应时间为 3 h,温度为 25 。氨氮浓度采用碱性过硫酸钾水解、钠氏比色法测定^[8]。

1.4 TiO₂/沸石光催化剂的催化性能

以所选最佳工艺条件制备的 TiO₂/沸石光催化剂处理氨氮废水(采自陕西新泰化工有限公司),该废水初始 pH 为 8,氨氮质量浓度为 342.56 mg/L。

试验在自制的浅池圆形玻璃反应器中进行^[7],反应器为气-液-固三相的非均匀相反应器,其中气相由空气压缩机输送空气,液相为氨氮废水,固相为自制的 TiO₂/沸石光催化剂。光源为 20 W 紫外灯管,紫外灯管距离反应器 10.0 cm。

在上述条件下,将 TiO₂/沸石光催化剂均匀平铺于反应器的底部,反应液体积为 1 000 mL。试验考察了催化剂投加量和反应时间对氨氮废水降解率的影响。氨氮质量浓度采用碱性过硫酸钾水解、钠氏比色法测定^[8]。

2 结果与分析

2.1 TiO₂/沸石光催化剂生产工艺条件优选试验结果

表 1 表明,不同因素对氨氮去除率影响的强弱顺序为:焙烧温度>m(TiO₂) m(沸石) m(硅酸钠)>老化时间>焙烧时间。制备 TiO₂/沸石光催化剂的最佳工艺条件为 A₂B₂C₂D₃,即 m(TiO₂) m(沸石) m(硅酸钠)为 0.7 10 15,老化时间 24 h,焙烧温度为 400 ,焙烧时间 1 h。

表 1 TiO₂/沸石光催化剂生产工艺条件优选正交试验的结果

Table 1 Preparation techniques of TiO ₂ /zeolite by orthogonal expiriments optimum seeking						
处理号 No.	$m(\text{TiO}_2)$ $m(\text{沸石})$ $m(\text{硅酸钠})$		焙烧温度/ Calcinations temperature B	老化时间/ h Aging time C	焙烧时间/ h Calcinations time D	氨氮去除率/ % Degradation of N-NH ₃
	$m(\text{TiO}_2)$	$m(\text{zeolite})$				
	$m(\text{Na}_2\text{SiO}_3)$					
	A					
1	1(1	10 15)	1(500)	1(48)	1(4)	76.33
2		1	2(400)	2(24)	2(2)	96.98
3		1	3(300)	3(4)	3(1)	80.19
4	2(0.7	10 15)	1	2	3	94.24
5		2	2	3	1	95.72
6		2	3	1	2	75.95
7	3(0.5	10 15)	1	3	2	70.51
8		3	2	1	3	78.63
9		3	3	2	1	68.21
R1	0.845		0.803	0.769	0.800	
R2	0.886		0.904	0.864	0.811	
R3	0.724		0.747	0.821	0.843	
R	0.120		0.156	0.095	0.010	

2.2 TiO₂/沸石光催化剂投加量对氨氮去除率的影响

由图 1 可知,在反应时间均为 4 h 的条件下,随着 TiO₂/沸石光催化剂投放量的增加,氨氮去除率迅速增大,当催化剂投放量为 1.5 g/L 时,氨氮去除

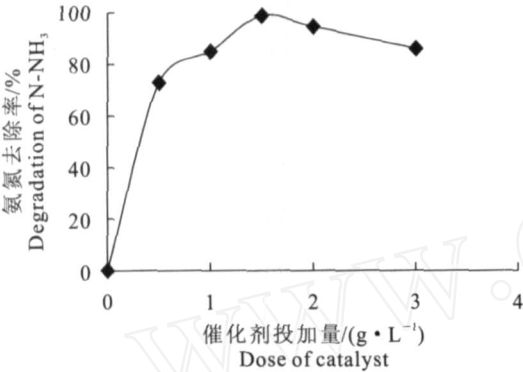


图 1 催化剂投加量对氨氮去除率的影响
Fig.1 Effect of dose of catalyst on N-NH₃

2.3 反应时间对废水中氨氮去除率的影响

本试验考察了在紫外光照射下,TiO₂/沸石光催化剂投加量为 1 g/L 时,随着时间的增加催化剂对废水中氨氮去除率的影响,结果见图 2。由图 2 可知,光催化反应在前 1 h 最剧烈,氨氮去除率迅速增加到约 80%;随着反应时间的增加,氨氮去除率增速减缓,至反应 4 h 时氨氮去除率为 89.5%;4 h 之后,氨氮降解率变化非常小,至 6 h 时氨氮去除率为 92.3%。因此,将该法去除氨氮的反应时间定为 4 h。经过该法处理后的氨氮废水,完全可以达到合成氨工业水污染物排放标准^[10]。

3 结 论

1)以沸石为载体,采用正交试验设计优化了浸渍法制 TiO₂/沸石光催化剂的工艺参数。其最佳工艺条件为: $m(\text{TiO}_2) : m(\text{沸石}) : m(\text{硅酸钠})$ 为 0.7 : 10 : 15,老化时间 24 h,焙烧温度为 400 ℃,焙烧时间 1 h。

2)催化剂最佳投放量为 1.5 g/L,在紫外光照射下反应 4 h 对废水中氨氮去除率可达 98.92 %。

[参考文献]

[1] 雷乐成,汪大翠.水处理高级氧化技术[M].北京:化学工业出

率达到最高值 98.92 %,之后随催化剂投放量的增加,氨氮去除率呈缓慢降低趋势。这是因为催化剂的添加量过高,会使体系的透光率下降,从而导致氨氮降解率下降^[9]。据此确定催化剂最佳投放量为 1.5 g/L。

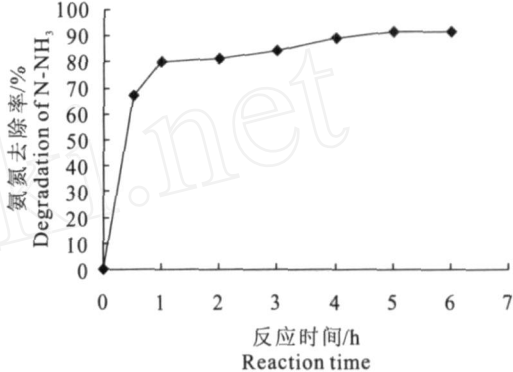


图 2 反应时间对氨氮去除率的影响
Fig.2 Impact of reaction time on degradation of N-NH₃

版社,2001 :251-255.

[2] Hoffmann M R,Martin S T,Choi W Y,et al. Environmental applications of semiconductor photocatalysis[J]. Chem Rev, 1995(1) :69-96.

[3] Sabate J,Anderson M A,Aguado M A. Comparison of TiO₂ powder suspensions and TiO₂ ceramic membranes supported on glass photocatalytic systems in the reduction of chromium(Ⅵ) [J].Journal of Molecular Catalysis,1992,71 :57.

[4] Xu Y,Langford C H. Photoactivity of titanium dioxide supported on MCM-41,zeolite X and zeolite Y[J].J Phys Chem B, 1997,101 :3115-3121.

[5] Anandan S,Yoon M. Photocatalytic activities of the nano-sized TiO₂-supported Y-zeolites[J].J Photochem Photobiol C Photochem Res,2003,4(1) :518.

[6] Kim Y,Yoon M. TiO₂/ Y zeolite encapsulating intra-molecular charge transfer molecules:a new photocatalyst for photoreduction of methyl orange in aqueous medium[J].J Mol Catal A Chem,2001,168(1/2) :257-263.

[7] 徐 锐,童仕唐.二氧化钛光催化活性及其改性研究[J]. 武汉科技大学学报,2001,24(4) :358-360.

[8] 国家环保局.水和废水监测分析方法[M].北京:中国环境科学出版社,1989 :5.

[9] 张理平,郭 莉,赵峭梅,等.在活性炭负载 TiO₂ 催化剂上甲基橙的光催化降解[J].化学与黏合,2006,28(4) :239-245.

[10] 国家标准化管理委员会.中国强制性国家标准汇编:环境保护卷[M].3 版.北京:中国标准出版社,2003.