

# PAN 纳米纤维毡负载 $\text{TiO}_2$ 处理废水中苯酚

陈超, 姜正雄, 薛罡, 周美华<sup>\*</sup> (东华大学环境科学与工程学院, 上海 201620)

**摘要** 采用具有光催化活性的  $\text{TiO}_2/\text{PAN}$  纳米纤维毡处理模拟废水中的苯酚。结果表明: 纺丝液浓度聚丙烯腈(PAN)质量分数为 5% 的  $\text{TiO}_2/\text{PAN}$  纤维毡对苯酚的降解率最高, 对浓度 100、50、20 和 10 mg/L 苯酚的降解率分别为 51.1%、87.5%、99.6% 和 100.0%。光催化反应符合一级反应动力学。纤维毡循环使用 5 次后对于浓度 20 mg/L 苯酚的降解率保持在 87.4%。

**关键词** 废水处理; 苯酚; 光催化;  $\text{TiO}_2$ ; 纳米纤维

**中图分类号** X703.1 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2009)04-01756-02

## Photocatalysis of $\text{TiO}_2$ Doped in Electrospun Polyacrylonitrile Nanofiber Mats

CHEN Chao et al (College of Environmental Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620)

**Abstract** This study aimed to conduct photocatalytic degradation of phenol in simulation wastewater with nano titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) embedded in PAN nanofiber mats which were fabricated by electrospinning method. The result shows that the 5%  $\text{TiO}_2/\text{PAN}$  nanofiber mat had the highest efficiency in phenol degradation, and the efficiency of the photocatalytic degradation of phenol were 51.1%, 87.5%, 99.6% and 100%, respectively for phenol concentration 100, 50, 20 and 10 mg/L and the photocatalysis reaction can be expressed as first-order kinetics. At 20 mg/L phenol concentration, the mat still kept its degradation efficiency of phenol 87.4% after 5 times reused.

**Key words** Wastewater treatment; Phenol; Photocatalysis; Titanium dioxide; Nanofiber mats

酚类化合物作为化学工业的基本原料, 广泛应用于工业制造中。由于酚类物质具有致癌、致畸、致突变的潜在毒性, 当其污染水体和土壤后, 势必危害农作物生长、影响人类食品及饮用水安全, 威胁人类健康。因此, 对于含酚废水的处理, 已经成为水处理方面亟待解决的问题之一。

目前, 基于  $\text{TiO}_2$  光催化降解含酚废水的技术得到了广泛应用。纳米级  $\text{TiO}_2$  颗粒因尺度较小, 具有与常规  $\text{TiO}_2$  不具备的表面效应与体积效应, 且对大多数有机污染物具有很好的降解效果, 在环境治理中具有极广的应用前景, 近年来成为研究的热点<sup>[1-2]</sup>。随着研究和应用的深入, 传统的纳米  $\text{TiO}_2$  悬浮相光催化剂易失活、易凝聚、难回收的缺点逐渐暴露出来, 纳米  $\text{TiO}_2$  负载化研究得到了广泛关注<sup>[3-5]</sup>。静电纺丝技术可以较为简单方便地制备出纳米纤维。将纳米  $\text{TiO}_2$  颗粒负载到具有较大比表面积的静电纺丝纤维膜上, 克服了传统  $\text{TiO}_2$  的易团聚、易失活等缺点, 同时解决了光催化剂的连续使用, 提高了光催化剂的使用效率。

Madhugiri 等应用静电纺丝工艺, 利用聚乙烯醇(PVA)为基体材料, 水为溶剂首次制备出了  $\text{TiO}_2$  纳米纤维<sup>[6]</sup>, 但制备过程工艺较为复杂, 而且 PVA 材料为水溶性高分子聚合物, 不宜多次重复使用。该研究利用纳米  $\text{TiO}_2$  较高的催化性能与聚丙烯腈(PAN)纤维的疏水性而不易溶于水的特点, 采用静电纺丝法制备的  $\text{TiO}_2/\text{PAN}$  纳米纤维毡降解模拟废水中的苯酚, 具有催化活性高且纤维毡可多次重复利用的优点。

## 1 材料与方法

**1.1 仪器与试剂**  $\text{TiO}_2$  (AR), 苯酚 (AR), 4-氨基安替比林 ( $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}$ ) (AR), 铁氰化钾  $\{\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]\}$  (AR), 氯化铵 (AR), 氨水 (AR)。以上试剂均产自国药集团化学试剂有限公司。

光化学反应仪(南京胥江机电厂, XPA-II型光化学反应

仪), 752 型紫外可见光分光光度计(上海光谱仪器有限公司)。

## 1.2 $\text{TiO}_2/\text{PAN}$ 纳米纤维毡光催化性能试验

**1.2.1  $\text{TiO}_2/\text{PAN}$  纳米纤维毡光催化活性对比试验。**应用  $\text{TiO}_2/\text{PAN}$  纳米纤维毡(其制备与表征参见文献[7])对 250 ml 不同浓度的苯酚模拟废水进行光催化降解试验。反应在光化学反应仪中进行, 装置如图 1 所示。反应时将  $\text{TiO}_2/\text{PAN}$  纳米纤维毡(18 cm × 12 cm × 1.5 mm)平铺于反应器侧壁内即可。

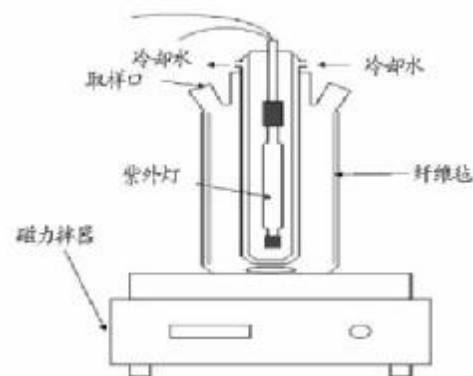


图 1 光催化装置示意

Fig. 1 Schematic of photocatalysis device

**1.2.2 废水 pH 值对降解率的影响。**对各浓度苯酚废水在不同 pH 值下反应 75 min 后测定对苯酚的降解率。

所有光催化试验在反应前先避光搅拌 15 min, 使苯酚在纤维表面达到吸附平衡, 然后开启灯电源, 每 15 min 取样 1 次, 光降解 120 min。采用 4-氨基安替比林分光光度法<sup>[9]</sup>测量不同时间的苯酚浓度  $C$ , 与初始浓度  $C_0$  比较, 降解率( $D$ )用下面公式计算:

$$D(\%) = (1 - C/C_0) \times 100 \quad (1)$$

**1.3  $\text{TiO}_2/\text{PAN}$  纳米纤维毡寿命测试试验** 将纤维毡经过 120 min 光催化反应后, 取出用双蒸水洗涤 4~5 次, 105 °C 烘干进行下 1 次光催化过程。测试方法与上述试验方法相同。

**基金项目** 上海市重点学科建设项目资助(B604); 教育部科学技术研究重点项目资助(107046)。

**作者简介** 陈超(1983-), 男, 内蒙古包头人, 硕士研究生, 研究方向: 水处理新型材料。\*通讯作者, 教授, E-mail: mhzhou@dhu.edu.cn。

**收稿日期** 2008-11-7

## 2 结果与分析

**2.1 纤维直径对苯酚降解率的影响** 图2为PAN质量浓度为15%、10%、5%的纺丝液制备的纤维毡对浓度50 mg/L苯酚的降解率,分别为22.17%、59.95%、87.53%;纯TiO<sub>2</sub>粉对苯酚的降解效率为82.87%;未负载的PAN纤维毡对于苯酚无光催化作用。由图2可知,浓度15% PAN纤维毡的催化效果最差,在光催化进行的前45 min内,浓度5%、10%纤维毡与TiO<sub>2</sub>粉的催化效率相差不大。随着反应的进行,浓度10% PAN纤维毡催化速率有所下降。这是因为,在TiO<sub>2</sub>负载量相同条件下,纤维直径对于TiO<sub>2</sub>颗粒的分布产生很大的影响。纤维直径大小15% TiO<sub>2</sub>/PAN(900 nm) > 10% TiO<sub>2</sub>/PAN(500 nm) > 5% TiO<sub>2</sub>/PAN(200 nm),纤维直径的大小直接决定其比表面积的大小。纤维直径较小,比表面积则较大,其包埋在纤维中的TiO<sub>2</sub>颗粒就少,直接参与光催化的TiO<sub>2</sub>颗粒就多,对于污染物降解能力就越强。微观角度上来说,分散在纤维上的TiO<sub>2</sub>颗粒都可以看成为小型的光化学电池,当TiO<sub>2</sub>受到波长不大于387.5 nm的紫外线照射时,半导体吸收光照,发生带间跃迁,价带的电子跃迁到导带,在TiO<sub>2</sub>粒子表面产生光生电子e<sup>-</sup>,与水中的溶解氧或水分子产生·OH自由基,·OH自由基在TiO<sub>2</sub>表面与苯酚分子发生催化降解反应,纤维表面TiO<sub>2</sub>颗粒多,同样条件下产生的·OH自由基越多,对苯酚降解速率也就越快。

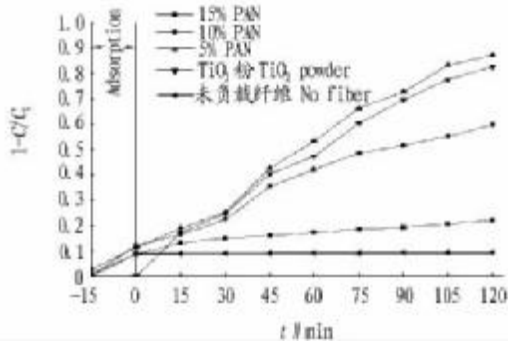


图2 不同纤维对苯酚的降解效果

Fig. 2 Degradation effects of phenol with different fiber mats

**2.2 苯酚浓度对降解率的影响及光催化动力学分析** 由于5%浓度下TiO<sub>2</sub>/PAN纤维毡的光催化降解能力最强,下面试验均采用浓度5% TiO<sub>2</sub>/PAN作为试验材料。由图3可知,纤维对于各浓度苯酚光催化能力有较大差异。对于浓度10 mg/L苯酚溶液,纤维毡在60 min内即可完全催化降解,而对于浓度100 mg/L的苯酚反应进行120 min时,催化效率仅为51.13%。应用多相光催化反应常用的反应动力学方程Langmuir-Hinshelwood<sup>[10]</sup>模型来描述:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) = kt \quad (2)$$

式中, $C_0$ 、 $C_t$ 分别表示苯酚的初始浓度和某时间段的浓度(mg/L); $k$ 为速率常数( $\text{min}^{-1}$ ); $t$ 为时间(min)。对各曲线以最小二乘法拟合,得到相应的催化动力学方程、速率常数 $k$ 及其相关系数 $R^2$ 见表1。

由表1可知 $\ln(C_0/C_t)$ 与 $t$ 呈线性相关,相关系数 $R^2$ 在0.9896~0.9649。光催化符合一级反应动力学方程。随着

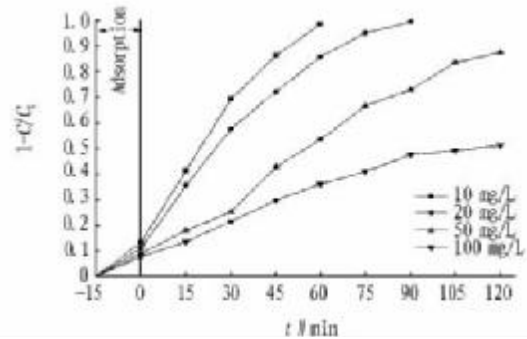


图3 苯酚浓度对降解率的影响

Fig. 3 Degradation effects of different phenol concentration

表1 光催化降解不同浓度苯酚的动力学拟合

Table 1 Dynamic calibration of degradation rate on different phenol concentration

$C_0$ mg/L	一级动力学方程 First-order kinetics equation	$k$ $\text{min}^{-1}$	$R^2$
10	$\ln(C_0/C_t) = 0.0141t + 0.1981$	0.0141	0.9826
20	$\ln(C_0/C_t) = 0.0102t + 0.1897$	0.0102	0.9649
50	$\ln(C_0/C_t) = 0.0069t + 0.0951$	0.0069	0.9896
100	$\ln(C_0/C_t) = 0.004t + 0.0891$	0.004	0.9741

苯酚溶液浓度的增加,反应速率常数 $k$ 值降低,降解反应速率下降。采用TiO<sub>2</sub>/PAN纳米纤维毡对于处理低浓度苯酚溶液(<20 mg/L),能够获得较理想的效果。

**2.3 pH值对降解率的影响** 由图4可知,pH值不同时,各种浓度的苯酚降解率曲线形状相似,纤维毡对苯酚的降解率在弱酸性环境比碱性环境要高的多。pH值为5.0时降解率最大,pH值在4.0~8.0范围内,各种浓度的降解率相差不大。从光催化反应机理分析,水中的溶解氧直接接受被俘获光生电子或导带的光生电子形成O<sup>2-</sup>,在固-液界面发生如下氧化还原反应: $O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$ ;  $H_2O_2 + e^- \rightarrow OH^- + \cdot OH$ ;  $OH^- + h^+ \rightarrow \cdot OH$ 。生成的·OH与TiO<sub>2</sub>表面吸附的苯酚分子发生催化反应。从反应方程式可以看到,在酸性介质中,有利于溶解氧和激发电子作用生成具有强氧化性的·OH,·OH自由基可以加快苯酚降解速率。

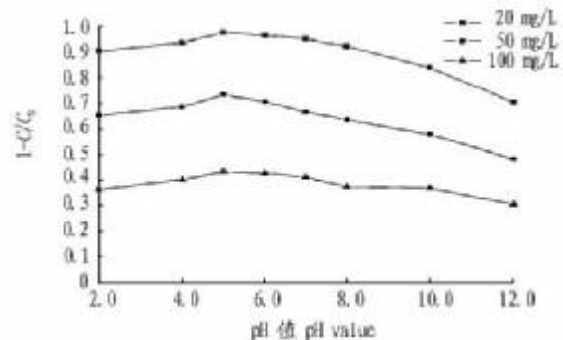


图4 不同pH值对于各浓度苯酚降解率的影响

Fig. 4 Degradation effects of different phenol concentration under different pH value

**2.4 纤维毡使用寿命测试** 浓度5%纤维毡循环使用5次对浓度20 mg/L的苯酚降解效率分别为:循环1次,降解率99.6%;循环2次,降解率96.3%;循环3次,降解率90.7%;循环4次,降解率88.3%;循环5次,降解率87.4%。由此可见,使用5次后纤维毡对浓度20mg/L苯酚的降解率保持在

(下转第1842页)

统一化程度、信息兼容,中间层(隐层)节点设置数目,学习速率的自适应性动态调整和地理信息及知识的辅助决策作用。需要在算法设计中体现几方面的修正,达到最优分类结果。

(1)输入层数据。以 TM3、4 和 5 波段合成假彩色图像为基础图像,经几何和辐射校正后,采取高斯滤波变换,获取的图像作为分类数字图像。

(2)输出层数据。以野外调查数据对图像区域进行目视判读,分为耕地、林地、居民地、水域、盐碱地和未利用地。

(3)隐层。经过与实地样区验证结果反馈进行算法设计与实现,层数设置为 5 层。

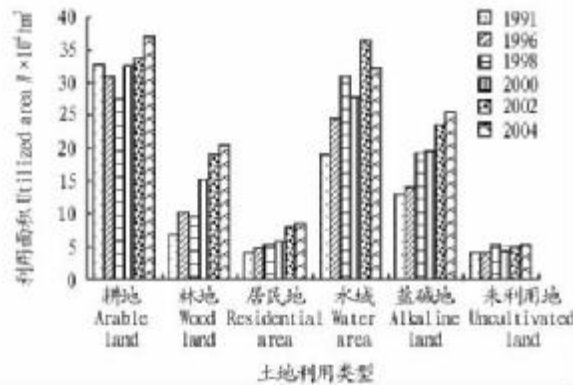


图 1 1991、1996、1998、2000、2002 和 2004 年黄河三角洲土地利用面积  
Fig.1 The respective land use areas in 1991, 1996, 1998, 2000, 2002 and 2004 in the Yellow River Delta

(上接第 1757 页)

87.4%。考察其光催化效率降低的原因可能是由于中间产物在 TiO<sub>2</sub>/PAN 纤维表面积累导致表面的 TiO<sub>2</sub> 部分失活<sup>[11]</sup>,多次反应过程中,每次反应积累的中间产物含量也越大,造成大量的中间产物吸附在催化剂表面,竞争催化剂表面的活性位点,从而导致活性部位减少,参与反应的 TiO<sub>2</sub> 数量减少,使光降解效率逐渐下降。此外,还有可能纤维表面有部分 TiO<sub>2</sub> 颗粒脱落导致催化效率有所下降。

### 3 结论

(1)对不同纺丝条件纺出的纤维毡进行的光催化活性测试表明:纤维直径越细,分散在纤维表面的 TiO<sub>2</sub> 颗粒就越多,纤维毡的比表面积就越大,受紫外线照射的面积越大。而且 TiO<sub>2</sub> 粒子不容易包埋在纤维中,这对于产生电子-空穴较为有利。迁移到 TiO<sub>2</sub> 表面的空穴越多,光催化活性就越强。试验中,采用质量浓度 5% 纤维毡对浓度 20 mg/L 苯酚处理,在 90 min 内降解率达到 99.6%,降解速度与降解率皆优于 TiO<sub>2</sub> 粉。

(2)应用质量浓度 5% 纳米纤维毡对各种浓度下的苯酚进行光催化试验表明:光催化反应符合一级反应动力学方程,随着苯酚浓度的增大,速率常数  $k$  的值降低。在 pH 值为 5.0 的弱酸性环境下,纤维毡对苯酚的降解效率最高。

3.4 基于神经网络的黄河三角洲土地利用情况 神经网络分类经过验证、精度调整,利用 GIS 统计计算 6 种土地利用类型在 1991、1996、1998、2000、2002 和 2004 年黄河三角洲土地利用状况(图 1)。

由图 1 可知,黄河三角洲地区土地利用类型所占比例大致为耕地(33%)、林地(13%)、居民地(5%)、水域(27%)、盐碱地(18%)、未利用地(4%),说明黄河三角洲地区除了水域面积以外,以耕地和盐碱地为主,林地也占较大比重,居民地与未利用地(不包括盐碱地)比重较为接近。土地利用率为 51%,土地垦殖率大致为 46%。

### 4 小结

陆地面积不断增加,水域面积明显萎缩,但是增加趋势近年来已经减缓,是由于黄河水量减少和其他因素造成的,但盐碱地和未利用土地面积仍在增加。水体萎缩比较明显,主要由水量和人为因素造成。居民地变化也呈现增长趋势,这与人类活动密切相关。

### 参考文献

- [1] 田家怡. 黄河三角洲湿地生态系统保护与恢复技术[M]. 青岛: 青岛海洋大学出版社, 2005.
- [2] 宫鹏, 浦瑞良. 高光谱遥感及其应用[M]. 北京: 高等教育出版社, 2000: 165-167.
- [3] 周成虎, 骆剑承, 杨晓梅, 等. 遥感影像地理解与分析[M]. 北京: 科学出版社, 1992: 222-224.
- [4] 张维宸, 刘建芬. 人工神经网络分类及其在遥感调查中的应用[J]. 中国地质灾害与防治学报, 2002, 13(4): 96.

(3)质量浓度 5% 纳米纤维毡重复使用 5 次后对浓度 20 mg/L 苯酚的降解率保持在 87.4%, 仍然有较高催化活性。

### 参考文献

- [1] 王玉萍, 彭盘英, 丁海燕, 等. TiO<sub>2</sub>/活性炭负载光催化剂的制备与光催化性能[J]. 环境科学学报, 2005, 25(5): 611-617.
- [2] CHIOU C H, WU C Y, JUANG R S. Influent of operating parameters on photocatalytic degradation of phenol in UV/TiO<sub>2</sub> process [J]. Chemical Engineering Journal, 2008, 139: 322-329.
- [3] KIM S, LIM S K. Preparation of TiO<sub>2</sub>-embedded carbon nanofibers and their photo catalytic activity in the oxidation of gaseous acetaldehyde [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2008, 84: 16-20.
- [4] CHIN S S, CHIANG K, FANE A G. The stability of polymeric membranes in a TiO<sub>2</sub> photocatalysis process [J]. Journal of Membrane Science, 2006, 275: 202-211.
- [5] 廖振华, 陈建军, 姚可夫, 等. 纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化剂负载化的研究进展[J]. 无机材料报, 2004, 19(1): 17-24.
- [6] MADHUGIRI S, SUN B, SMIRNIOTIS P G, et al. Electrospun mesoporous titanium dioxide fibers [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2004, 69 (1-2): 77-83.
- [7] 陈超, 余阳, 薛罡, 等. 静电纺丝制备 TiO<sub>2</sub>/PAN 纳米纤维毡及其性能研究[J]. 环境科学与管理, 2009(2): in press.
- [8] 吴树新, 尹燕华, 马智, 等. 超声水解法制备纳米二氧化钛[J]. 河北师范大学学报: 自然科学版, 2005, 29(3): 281-283.
- [9] 国家环保总局《水与废水分析监测方法》编委会. 水与废水分析监测方法 [M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [10] OLLIS D F, TURCHI C. Heterogeneous photocatalytic for water purification: contaminant mineralization kinetics and elementary reactor analysis [J]. Environmental Progress, 1990, 9(4): 229-234.
- [11] 陈孝云, 刘守新, 陈曦, 等. TiO<sub>2</sub>/wAC 复合光催化剂的酸催化水解合成及表征[J]. 物理化学学报, 2006, 22(5): 517-519.