

竹炭-TiO₂-光组合降解苯酚的研究



CHEN Qing-song

陈清松, 叶桂足, 赖寿莲, 李晓燕

(福建师范大学化学与材料学院, 福建 福州 350007)

摘 要: 研究了竹炭-TiO₂-光组合体系,即吸附-催化-光氧化协同降解苯酚的特性,探索了竹炭用量、竹炭粒度、苯酚溶液 pH 值及其初始浓度对苯酚去除率的影响。结果表明:竹炭用量 1 g/L 时,光氧化效果最好;粒度越小,苯酚去除效果越差,粒径以 0.520~0.246 mm 为宜;酸性条件有利苯酚的去除,当 pH 值为 3.0 时,效果最好;苯酚的起始浓度升高,其去除率降低,但平均反应速率增大。

关键词: 竹炭;TiO₂;光催化;光氧化;苯酚

中图分类号:TQ424;X703

文献标识码:A

文章编号:0253-2417(2006)02-0016-03

Combinated Bamboo Charcoal-TiO₂-light for Degradation of Phenol

CHEN Qing-song, YE Gui-zu, LAI Shou-lian, LI Xiao-yan

(College of Chemistry and Materials Science, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China)

Abstract: Bamboo charcoal, TiO₂ and light were combined as a synergistic system of adsorption-catalysis-photooxidation, and the characteristic of phenol degradation by this system was investigated. The effects of amount and granularity of bamboo charcoal, pH value and initial concentration of phenol on removal of phenol were discussed. The results show that the effect of photooxidation is the optimum when the amount of bamboo charcoal is 1 g/L. The smaller granularity of bamboo charcoal is, the worse is degradation of phenol. Granularities of 0.520-0.246 mm are appropriate. Acidity is propitious to degrade phenol, and when pH value is 3 the degradation effect is the best. Increase of initial concentration of phenol results in the decrease of degradation, but increase of average reaction speed.

Key words: bamboo charcoal;TiO₂;photocatalysis;photooxidation;phenol

随着天然林保护工程的实施,国内木材产量锐减,竹类资源作为林业资源的重要组成部分,其地位和作用将日益突出。竹炭由竹材烧制而成,具有发达的孔结构,且来源广,价格低廉,作为一种新型吸附材料,在环境保护、医学和食品等领域具有广泛的应用前景^[1]。酚类化合物是一类难降解的有机化合物,普遍存在于焦化厂、农药厂等排放的工业废水中,具有致癌、致畸、致突变等潜在毒性,因此,含酚废水的处理一直是水处理研究中备受关注的课题。作者研究了竹炭对苯酚的吸附特性及竹炭在光催化剂 TiO₂ 共同作用下吸附-光催化氧化降解苯酚的特性及其影响因素,为竹炭在饮用水深度处理中的应用研究提供科学依据。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

试剂:竹炭,福州黑金刚炭业有限公司;TiO₂,锐钛矿型,上海试一化学试剂有限公司,CR 级;苯酚、氯化铵、氨水、4-氨基安替比林以及铁氰化钾均为 AR 级。**仪器:**自制光反应器(配紫外杀菌灯 30 W,波长 253.7 nm);PHS-3C 精密 PH 计;增氧器;SX2-5-12 箱式电阻炉;TU-1800PC 紫外-可见分光光度计。

1.2 方法

1.2.1 竹炭预处理 将竹炭用去离子水煮沸多次,过滤,120℃ 下干燥 2 h,过筛,以 5℃/min 的速度升温至 450℃,热处理 2 h。

收稿日期:2005-03-30

基金项目:福建省教育厅资助项目(JA03045);福建省科技计划重点项目(2004I003)

作者简介:陈清松(1957-),男,福建永泰人,副教授,硕士生导师,主要从事植物材料化学及利用的研究;E-mail:chenqsong@tom.com。

1.2.2 吸附、光氧化、光催化氧化实验 吸附、光氧化、光催化氧化都在同一装置中进行。在400 mL的烧杯中加入300 mL一定浓度的苯酚水溶液,加入一定量TiO₂,超声波分散10 min后,加入一定量竹炭,然后将烧杯置于光反应器里,液面距紫外灯10 cm,鼓气,光照,每隔一定时间取样6.0 mL,离心分离,取上层清液5.00 mL进行分析。做竹炭吸附实验时,不加TiO₂不开光源;做光氧化实验时,不加TiO₂。

1.2.3 苯酚去除率及平均反应速率测定 苯酚浓度的测定采用4-氨基安替比林直接光度法^[2],将吸光度(y)代入苯酚工作曲线的回归方程: $y=0.005x-0.0034$ (其相关系数为 $R^2=0.9998$),求出相应的苯酚含量(x),进而转化为浓度(C);去除率= $(C_0-C)/C_0 \times 100\%$;平均反应速率 $v(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1})=(C_0-C)/t$ 。式中, C_0 为苯酚初始质量浓度,mg/L; C 为一定时间后苯酚质量浓度,mg/L。

2 结果与讨论

2.1 竹炭用量对苯酚吸附及光氧化的影响

取不同量竹炭做吸附和吸附-光氧化实验,测定竹炭对苯酚的吸附性能及竹炭用量对光氧化的影响,实验条件:平均反应温度15℃, C_0 (苯酚)50 mg/L,pH值6.1,反应时间90 min,竹炭粒度0.520~0.246 mm,结果如图1所示。从图1可以看出,随着竹炭用量的加大,吸附苯酚的量也相应增大,当竹炭用量达到6 g/L时,苯酚几乎完全被吸附。苯酚在竹炭

吸附下光氧化的去除率与单纯吸附的去除率的差值表明,随着竹炭用量的增大,差值先增大后减小,当竹炭用量为1 g/L时,差值最大,光氧化效果最好。竹炭的吸附性能使苯酚向竹炭迁移、富集,有利于光降解苯酚。因此,随着竹炭用量的增大,竹炭对苯酚的富集作用也增强,使光氧化作用增强,差值增大。但是,竹炭颗粒的存在不可避免地对紫外光产生散射和吸收作用,使光的强度减弱,从而降低了体系的光氧化降解效率,使差值减小。图1表明,当竹炭用量为1 g/L时,光氧化与竹炭吸附达到最好的协同作用。

2.2 不同体系对苯酚去除率的影响

为了比较吸附、光氧化、光催化氧化、吸附-光氧化、吸附-光催化氧化对苯酚的去除效果,设计了5组实验(除时间外其它实验条件同2.1节)结果如图2所示。

图2表明,竹炭对苯酚的吸附主要发生在前60 min,然后吸附趋于饱和;仅用紫外光照射即光氧化,对苯酚有一定的降解作用,这与文献[3]的结论一致,随时间加长,降解率增大,但总的去除效果较差;TiO₂对苯酚的光催化氧化随时间加长,去除率几乎呈直线上升,但3 h后去除率只有40%;在竹炭吸附的同时配合光氧化,苯酚去除效果显著提高,反应完后,竹炭颗粒沉降下来,苯酚溶液澄清;竹炭-TiO₂-光组合体系降解苯酚的效果最好,反应后静置1 h,苯酚溶液澄清。

2.3 竹炭粒度对苯酚去除率的影响

分别以粒度为0.520~0.246 mm、0.123 mm、0.074 mm的竹炭做实验,测定了竹炭粒度对竹炭-TiO₂-光体系降解苯酚的影响。在反应温度, C_0 (苯酚)、pH值不变的条件下,竹炭用量1 g/L,TiO₂0.150 g/L,实验结果如图3所示。从图3可以看出,竹炭粒度为0.520~0.246 mm时,苯酚去除效果最好。一般的,随着竹炭粒度的减小,竹炭比表面积增大,吸附效果也相应增强。但是,颗粒减小,苯酚溶液浑浊度增大,光线被散射、吸收,无法穿透溶液,光强减弱,从而使苯酚去除效果变差。因此,选用

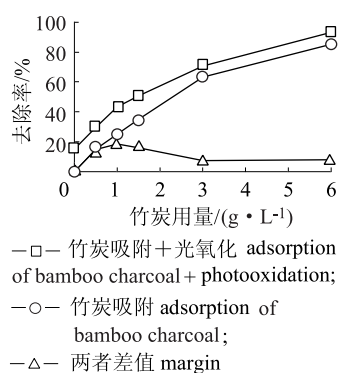


图1 竹炭用量对苯酚去除率的影响
Fig.1 Effects of amount of bamboo charcoal on the removal of phenol

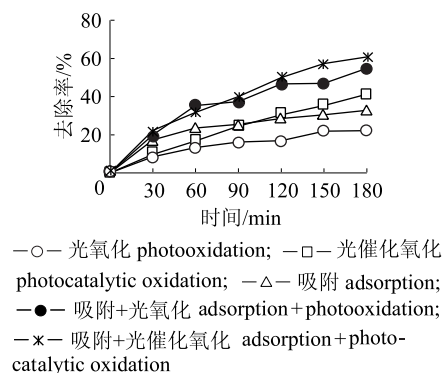


图2 不同体系对苯酚去除率的影响
Fig.2 Effects of different systems on the removal of phenol

0.520~0.246 mm 竹炭既有利于光氧化,也有利于溶液澄清。

2.4 苯酚溶液 pH 值的影响

50 mg/L 苯酚水溶液的 pH 值为 6.1,用体积比 1:8 的 H_2SO_4 水溶液调节苯酚溶液至不同 pH 值,测定溶液 pH 值对竹炭吸附以及对竹炭-TiO₂-光体系降解苯酚的影响。在反应温度、C₀(苯酚)和 TiO₂ 质量浓度不变的条件下,用粒度 0.520~0.246 mm 竹炭 1 g/L 作实验,结果如图 4 和图 5 所示。

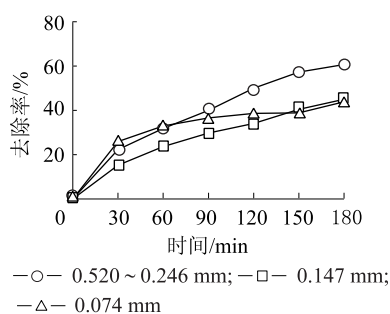


图3 竹炭粒度对苯酚去除率的影响

Fig. 3 Effects of the granularity of bamboo charcoal on the removal of phenol

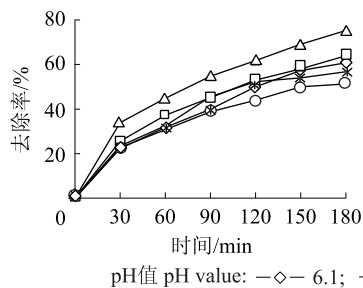


图4 溶液 pH 值对苯酚去除率的影响

Fig. 4 Effects of pH value on the removal of phenol

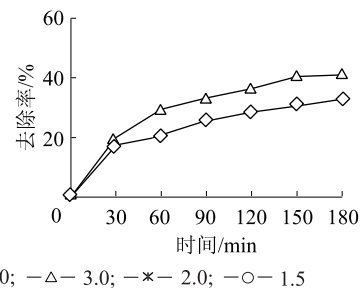


图5 溶液 pH 值对竹炭吸附的影响

Fig. 5 Effects of pH value on the absorption of bamboo charcoal

从图 4 可以看出,随着苯酚溶液 pH 值的减小,去除率先增大后减小,当 pH 值为 3.0 时,去除率最大,去除效果最好。图 4、图 5 说明了酸性条件有利于竹炭的吸附,有利于竹炭-TiO₂-光体系降解苯酚。

2.5 苯酚初始浓度的影响

pH 值 3.0 时,苯酚初始浓度对竹炭-TiO₂-光降解效率以及平均反应速率的影响见图 6。实验条件:平均反应温度 15 °C, pH 值 3.0, 0.520~0.246 mm 竹炭 1 g/L, TiO₂ 0.150 g/L。图 6 表明,苯酚的起始浓度对苯酚的去除率和降解速率都有影响,随着起始浓度的增大苯酚去除率明显下降,但是平均反应速率增大;另外,随着反应时间的加长,平均反应速率减小。

3 结论

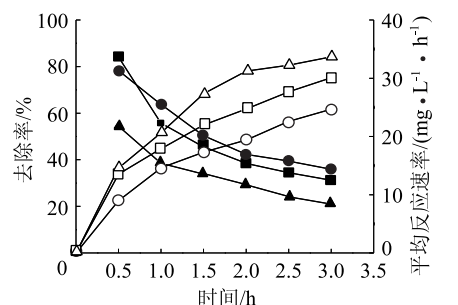
3.1 曝气条件下,竹炭悬浮体系对水溶液中苯酚有较好的吸附效果,单纯的紫外光氧化对苯酚也有一定的降解作用。在竹炭悬浮体系中加入少量催化剂 TiO₂,紫外光照射的条件下,竹炭吸附、光催化、光氧化协同作用,对苯酚具有较好的去除效果,且催化剂无毒、易清除。

3.2 本实验条件下,当竹炭用量为 1 g/L 时,光氧化与竹炭吸附达到最好的协同作用;竹炭粒度不宜太大,以 0.520~0.246 mm 为宜。

3.3 酸性条件有利于竹炭对苯酚的吸附,当 pH 值为 3.0 时,组合体系对苯酚的去除效果最好。苯酚起始浓度的增大会使苯酚去除率降低,但是会使平均反应速率加快。

参考文献:

- [1] 池岛庸元. 木炭、竹炭大百货[M]. 京都:チャコール. ユニティ, 2000:21-43.
- [2] 张俊秀,张青,龚盛昭. 环境监测[M]. 北京:中国轻工业出版社,2003:144-146.
- [3] 白杨. H₂O₂ 在苯酚降解过程中的作用研究[J]. 化学通报,2004(2):154-159.



苯酚去除率 removal of phenol:

—△— 30 mg/L; —□— 50 mg/L; —○— 70 mg/L

平均反应速率 average reaction rate:

—▲— 30 mg/L; —■— 50 mg/L; —●— 70 mg/L

图6 苯酚初始质量浓度对苯酚去除率及平均反应速率的影响

Fig. 6 Effects of initial concn. of phenol on removal and average reaction rate of phenol