

复合光催化剂 MWNTs/TiO₂ 制备条件 优化研究

张 伟^{1,2}, 舒金锴¹, 李亚峰¹, 黎媛萍²

(1. 沈阳建筑大学市政与环境工程学院, 辽宁 沈阳 110168; 2. 湖南城市学院市政与测绘工程学院, 湖南 益阳 413000)

摘 要 目的 研究煅烧时间、煅烧温度、聚苯乙烯磺酸钠(PSS)投加量、溶胶体系 pH 值、载体投加量等因素分别对复合光催化剂多壁碳纳米管/二氧化钛(MWNTs/TiO₂)光催化性能的影响,以及多因素共同作用下复合光催化剂 MWNTs/TiO₂的最优化制备条件,同时考察最优化复合光催化剂对氧乐果的降解效率。方法 以异丙醇和钛酸四丁酯为原料,经溶胶-凝胶制备 MWNTs/TiO₂ 复合纳米光催化剂,通过控制煅烧时间、煅烧温度、PSS 投加量、溶胶体系 pH 值、载体投加量等制备条件进行正交实验确定最优化制备条件,同时采用表面形貌分析、X 射线光谱仪(EDX)等方法对催化剂进行表征;用优化制备的 MWNTs/TiO₂ 光催化降解氧乐果,确定其降解效率。结果 马弗炉 600 ℃煅烧 5.5 h,投加 PSS 3 g/L,所投加 MWNTs 质量与投加纳米 TiO₂ 质量之比为 1.25%,控制溶胶体系 pH 值为 4 是最优化制备条件;优化制备的光催化剂 MWNTs/TiO₂ 反应 3 h,氧乐果的降解率为 40.56%。结论 优化后的 MWNTs/TiO₂ 对氧乐果农药废水具有更好的降解效果。

关键词 MWNTs/TiO₂; 优化制备; 光催化; 氧乐果

中图分类号 X703.1

文献标志码 A

Optimization of Preparation Conditions of Composite Photocatalyst MWNTs/TiO₂

ZHANG Wei^{1,2}, SHU Jinkai¹, LI Yafeng¹, LI Yuanping²

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang, China, 110168; 2. School of Municipal and Mapping Engineering, Hu'nan City University, Yiyang, China, 413000)

Abstract: The influences of calcining time, calcining temperature, sodium polystyrene sulfonate (PSS) dosage, sol system pH value, carrier dosage and other factors on the photocatalytic

收稿日期:2018-09-28

基金项目:国家水体污染控制与治理科技重大专项(2018ZX07601-001);湖南省自然科学基金项目(2015JJ2022)

作者简介:张伟(1973—),男,教授,博士,主要从事水污染控制理论与技术方面研究。

properties of the composite photocatalyst MWNTs/TiO₂ were studied, and the optimal preparation conditions of the composite photocatalyst MWNTs/TiO₂ under the combined action of multiple factors were studied. At the same time, the optimum photocatalyst degradation efficiency was investigated. With isopropyl alcohol and tetrabutyl titanate as raw material, through sol-gel preparation of MWNTs/TiO₂ composite nano light catalyst, by controlling the calcination time, calcination temperature, PSS dosing quantity, pH value, the sol system carrier preparation conditions such as amount of additive orthogonal experiment to determine the optimal preparation conditions, at the same time, the surface morphology analysis, X-ray spectrometer (EDX) method. The catalysts were characterized by optimization of the preparation of MWNTs/TiO₂ photocatalytic degradation of oxygen dimethoate, determine its degradation efficiency. Muffle furnace 600 °C calcination of 5.5 h, adding amount of PSS 3 g/L, the sol system pH value control of 4, MWNTs dosing quantity for $m(\text{MWNTs})/m(\text{nano TiO}_2) = 1.25\%$ for optimizing preparation conditions, optimizing the preparation of MWNTs/TiO₂ photocatalyst reaction 3 h, oxygen dimethoate degradation rate was 40.56%. The optimized MWNTs/TiO₂ had a better degradation effect on the pesticide wastewater.

Key words: MWNTs/TiO₂; optimized preparation; photocatalytic; oxygen dimethoate

中国是农业大国,发生病虫害的面积每年是4亿hm²左右,每年通过喷洒农药可以使经济损失减少800亿元左右^[1].通常使用的有机磷农药包括磷酸脂类、硫代磷酸酯类等有机化合物^[2],为乳状液体,有大蒜臭味,对热、光、氧比较稳定,具有毒性^[3],与其他农药相比,因杀虫效果显著、价格低廉、用途广泛、种类较多等被广泛用于防治病虫害^[4],常用的有氧乐果、敌敌畏、敌百虫、丙溴磷等.其废水成分复杂多样,特点大致有:有机物质量浓度高,甚至可以达到几十万mg/L^[5];产生大量中间产物和副产物,毒性大,难生物降解,可生化性差.在喷洒过程中会污染大气,使用时部分农药会残留土壤,危害土壤中动物,不利于改善土质.同时,农药随水流冲刷排入水体,使水体富营养化^[6].农业产品因有机磷农药渗入土壤、水体等引起富集使其带有一定残留^[7],相关研究表明,有机磷农药会影响免疫功能,造成组织细胞和DNA的破坏^[8].

目前,每年生产农药30万t左右,生产的有机磷农药占80%左右,排放农药废水超过1亿m³,仅能治理其中7%,而治理达标的仅占所进行处理的1%^[9],大多数的农药废

水都因处理困难、花费高而被直接排入水体,造成70.6%的河流受到污染,间接污染土地1600万hm²,在地下水检测中发现了残留的有机磷农药^[10],在北极、南极都检测出有机磷农药的踪迹^[11],随着气流的运动,对环境造成持久影响.机磷农药对环境污染愈发严重,因此加强对有机磷农药废水的处理研究十分必要.生化处理法中存在造价高、去除效率低、反应容器体积大、代谢速度慢等不利因素限制了其在有机磷农药废水处理中的推广应用^[12].物化法中,光催化具有处理完全、绿色无污染、能耗低、反应条件温和等优势,近年来成为处理有机物研究热点,用来广泛研究处理不同种类有机废水^[13],但由于悬浮型催化剂易发生凝聚,造成悬浮型催化剂利用率降低^[14].可以利用载体负载变成固定相,形成复合型材料的方法制备复合催化剂^[15].以此提高催化剂降解率,便于催化剂回收利用.

国内外部分学者近年通过尝试研究复合光催化剂多壁碳纳米管(MWNTs)对光催化纳米材料进行负载,进而提升在光催化反应中催化剂的活化性能和在工程上的利用价值.但是现阶段内容大多都是针对光催化剂

处理污染物的效果如何,却很少关注影响光催化剂制备的因素在活化性能方面的影响和相关的动力学研究,实际运用中 TiO₂ 光催化应用价值的提高在于制备材料的工艺条件参数和降解速率的高低两个方面. 基于此,笔者采用溶胶-凝胶法制备了 MWNTs/TiO₂ 复合材料,并以氧乐果为目的去除物考察其光催化性能,研究 MWNTs/TiO₂ 复合材料制备进程中各个因素对去除氧乐果的影响;同时利用正交实验优化 MWNTs/TiO₂ 复合材料制备条件;最后表征制备所得复合光催化剂,并进行优化制备的复合材料和纳米 TiO₂ 处理污染物的对比性实验,从而验证复合材料处理有机磷类有机物具有可行性.

1 实验

1.1 实验材料

实验所用材料主要包括钛酸四丁酯、异丙醇、去离子水、硝酸、聚苯乙烯磺酸钠(PSS)、0.45 μm 聚四氟乙烯 PTFE 微孔纤维滤膜、盐酸、多壁碳纳米管、40% 氧乐果乳油.

1.2 实验装置

实验装置有 LLS-20-L 型实验室超纯水器;HJ-6A 型磁力恒温搅拌器;实验室用 pH 计;电子分析天平;磁力搅拌仪;AS 系列超声波清洗机;DHG-9030A 型电热恒温鼓风干燥箱;KSY-14-16 型马弗炉;闭式消解仪;RPR-100型光化学反应器;TGL-20M 型高速台式冷冻离心机;抽滤装置;UV-4802S 型紫外可见分光光度计.

1.3 MWNTs/TiO₂ 的制备

笔者通过控制煅烧时间、煅烧温度、聚苯乙烯磺酸钠投加量、溶胶体系 pH、多壁碳纳米管投加量等单因素,研究了单因素对制备复合材料活性的影响,最后通过正交实验方法分析各因素,确定了复合材料最高光催化活性时的制备条件. 流程图如图 1 所示.

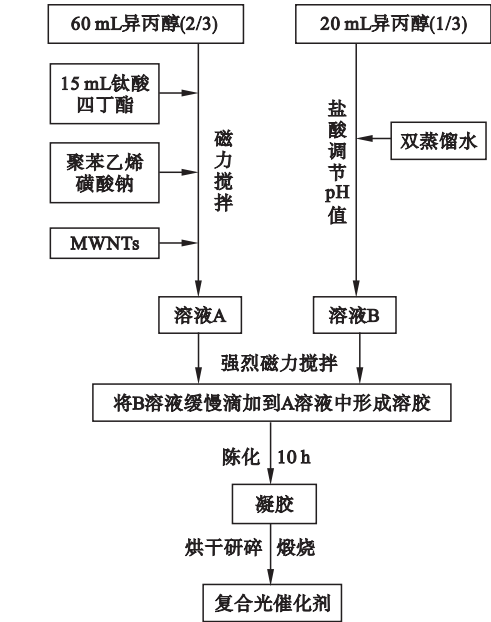


图 1 复合光催化剂 MWNTs/TiO₂ 制备流程

Fig. 1 Preparation flowchart of composite photocatalyst MWNTs/TiO₂

1.4 光催化活性测试与表征方法

1.4.1 光催化活性测试

在 25 ℃ 条件下,利用 pH = 3、质量浓度为 100 mg/L 的氧乐果溶液,选取降解率与降解速率两个指标,进行研究制备所得复合材料光催化活性高低.

1.4.2 材料表征

(1)通过日立 JMS-5600LV 型扫描电子显微镜装置对材料的表面形态扫描检测,观测材料的表面特征;

(2)通过 GENESIS60S 型号能谱仪定性分析复合光催化剂所含元素(能量扫描范围 0 ~ 11 keV,扫描时间 100 s),得出其负载情况.

2 实验结果与分析

2.1 复合材料制备中单因素对其光催化性能影响

2.1.1 光催化空白组实验

设置不添加 MWNTs/TiO₂ 和无紫外光照的两组空白实验,研究其对质量浓度为 100 mg/L 氧乐果的降解情况如图 2 所示.

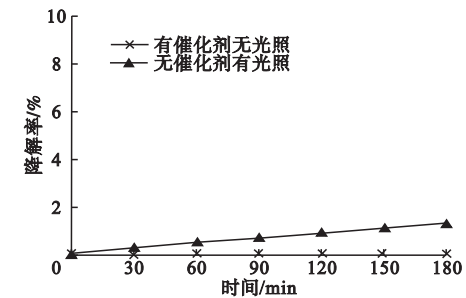


图2 氧乐果降解空白实验

Fig.2 The blank experiment of oxygen dimethoate with photocatalytic degradation

由图2可以看出,没有紫外光照射时,复合材料吸附作用对氧乐果光催化降解实验的干扰可以忽略不计。

2.1.2 煅烧时间的影响

调节 pH 为 2、投加聚苯乙烯磺酸钠 5 g/L、控制 MWNTs 与 TiO₂ 质量比为 1.5%、450 ℃ 在马弗炉进行煅烧。在不同的煅烧时间条件下制备复合材料,研究其对质量浓度为 100 mg/L 氧乐果的降解情况如图 3 所示。

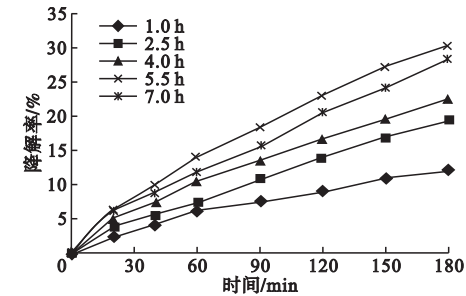


图3 煅烧时间对复合材料降解效果的影响

Fig.3 The effect of calcination time on the activity of MWNTs/TiO₂

由图3可知,煅烧时间为 5.5 h 的去除效果最好,但是随着煅烧时间继续增加,对氧乐果去除率会有所下降。这是因为长时间的煅烧导致晶体变大,增加了载流子到达表面时长,电子-空穴移动变慢导致容易复合,使活性变低^[16];晶体增大的同时,比表面积减小,使其氧空穴减少,吸收光能力减弱,电子-空穴不被俘获而产生复合^[17]。为进一步研究不同煅烧时间下差异,在不同的煅烧时间内,

测得实时浓度 C 与初始浓度 C_0 并计算比值,取其对数后即可分别拟合 $\ln(C/C_0)$ 随时间的变化曲线(见图4)及一级反应动力学方程(见表1)。其中, K 为速率常数, h^{-1} ; R^2 为极差。

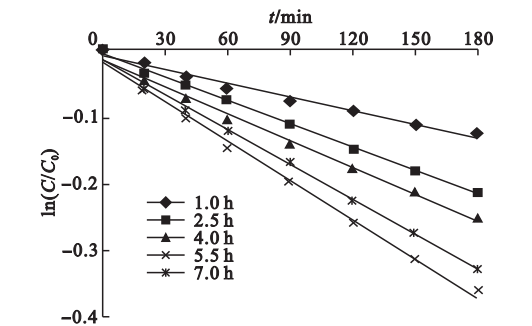


图4 不同煅烧时间下复合材料的 $\ln(C/C_0)-t$ 拟合曲线

Fig.4 The $\ln(C/C_0)-t$ curve of MWNTs/TiO₂ under different calcining time

表1 不同煅烧时间下复合材料的一级反应动力学

Table 1 The first order reaction kinetics of composites at different calcining times

煅烧 时间/ h	一级动力学方程	K/h^{-1}	R^2
1.0	$\ln(C/C_0) = -0.000\ 68x - 0.010\ 6$	0.000 68	0.996 8
2.5	$\ln(C/C_0) = -0.001\ 18x - 0.007\ 2$	0.001 18	0.997 2
4.0	$\ln(C/C_0) = -0.001\ 32x - 0.017\ 4$	0.001 32	0.990 7
5.5	$\ln(C/C_0) = -0.002\ 16x - 0.019\ 5$	0.002 16	0.991 9
7.0	$\ln(C/C_0) = -0.001\ 77x - 0.014\ 1$	0.001 77	0.995 9

从图4及表1可以看出,不同煅烧时间下的 $\ln(C/C_0)-t$ 呈现线性相关且 R^2 接近于 1,符合一级反应动力学,反应最大速率常数为 $0.002\ 25\ \text{h}^{-1}$ 。在 5.5 h 时的降解率和降解速率均达到最大,为最佳煅烧时间。

2.1.3 煅烧温度的影响

调节 pH 为 2、加入 PSS 5 g/L、保证 $m(\text{MWNTs})/m(\text{纳米 TiO}_2)$ 为 1.5%,煅烧 2.5 h。在不同的煅烧温度条件下制备复合材料,研究其对质量浓度为 100 mg/L 的氧乐果的降解情况如图 5 所示。

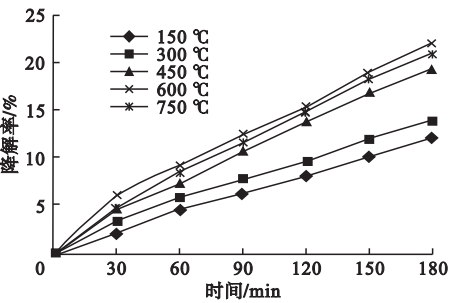


图5 煅烧温度对复合材料降解效果的影响

Fig.5 The effect of calcination temperature on the activity of MWNTs/TiO₂

由图5可知,在600℃时去除率达到最大,为21.93%。因为600℃时为锐钛矿与金红石的混合晶型。锐钛矿型晶体表面形成一层薄薄的金红石型结晶,锐钛矿型和金红石型存在的能级差异促进锐钛矿型电子-空穴分离,活性因此提高。为进一步研究其活化性能的差异,不同煅烧温度下的关系曲线如图6所示,通过 $\ln(C/C_0)-t$ 拟合光催化降解氧乐果的一级反应动力学方程(见表2),比较不同煅烧温度下MWNTs/TiO₂对氧乐果的降解速率。

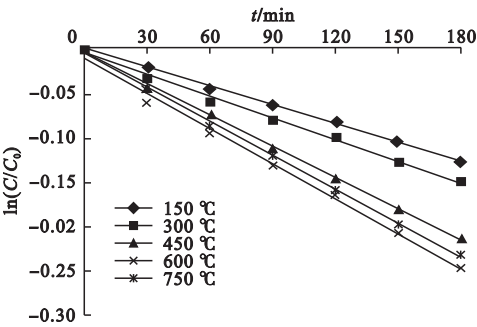


图6 不同煅烧温度下复合材料的 $\ln(C/C_0)-t$ 拟合曲线

Fig.6 The $\ln(C/C_0)-t$ curve of MWNTs/TiO₂ under different calcination temperature

从图6、表2中得出,不同煅烧温度下 $\ln(C/C_0)-t$ 呈现线性相关且 R^2 约为1,符合一级反应动力学方程。在600℃时催化剂的降解率与降解速率最好,是最佳煅烧温度。

表2 不同煅烧温度下复合材料的一级动力学

Table 2 The first orderr kinetics of composites at different calcination temperatures

煅烧温度/ ℃	一级动力学方程	K/h^{-1}	R^2
150	$\ln(C/C_0) = -0.000\ 72x - 0.001\ 5$	0.000 72	0.998 1
300	$\ln(C/C_0) = -0.000\ 81x - 0.007\ 2$	0.000 81	0.993 0
450	$\ln(C/C_0) = -0.001\ 25x - 0.005\ 8$	0.001 25	0.997 3
600	$\ln(C/C_0) = -0.001\ 39x - 0.012\ 0$	0.001 39	0.993 4
750	$\ln(C/C_0) = -0.001\ 29x - 0.007\ 01$	0.001 29	0.997 4

2.1.4 聚苯乙烯磺酸钠投加量的影响

调节溶胶体系pH值至2、 $m(\text{MWNTs})/m(\text{纳米TiO}_2)$ 为1.5%、马弗炉中450℃高温煅烧2.5h。在不同的PSS投加量条件下制备复合材料,研究其对质量浓度为100mg/L的氧乐果的降解情况如图7所示。

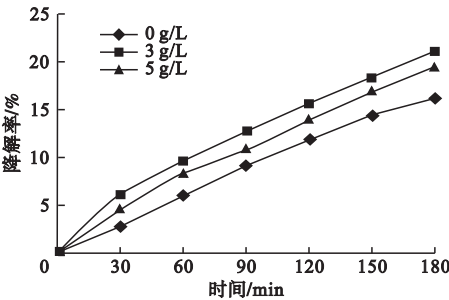


图7 聚苯乙烯磺酸钠投加量对复合材料活性的影响

Fig.7 The effect of amount of sodium polystyrene sulfonate on the activity of MWNTs/TiO₂

由图7可知,降解效果最好时的聚苯乙烯磺酸钠投加量为3g/L。这是因为PSS过量投加时,引起团聚,以致影响纳米TiO₂对紫外光的正常吸收,复合光催材料对氧乐果的降解能力减弱。为进一步研究其催化活性,聚苯乙烯磺酸钠不同投加量下关系曲线如图8所示。使用 $\ln(C/C_0)-t$ 对光催化降解氧乐果的一级反应动力学方程(见表3)进行拟合,得出不同投加量时的降解速率。

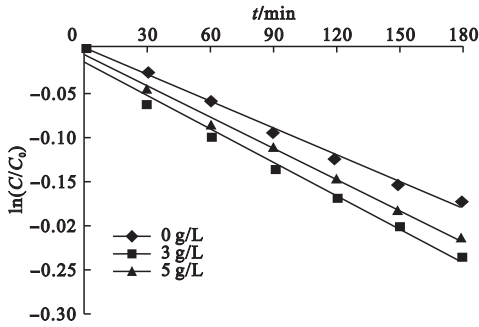


图8 不同聚苯乙烯磺酸钠投加量下复合材料的 $\ln(C/C_0)$ - t 拟合曲线

Fig.8 The $\ln(C/C_0)$ - t curve of MWNTs/TiO₂ under different dosage of sodium polystyrene sulfonate

表3 不同聚苯乙烯磺酸钠投加量下复合材料的一级反应动力学

Table 3 The first order reaction kinetics of composites at different dosages of sodium polystyrene sulfonate

PSS 投加量/ (g·L ⁻¹)	一级动力学方程	K/h^{-1}	R^2
0	$\ln(C/C_0) = -0.001\ 28x - 0.001\ 4$	0.001 28	0.997 2
3	$\ln(C/C_0) = -0.001\ 33x - 0.017$	0.001 33	0.986 8
5	$\ln(C/C_0) = -0.001\ 26x - 0.008\ 0$	0.001 26	0.995 7

从图8、表3得出,投加不同PSS量时 $\ln(C/C_0)$ - t 呈现线性关系且 R^2 约为1,符合一级反应动力学方程.从表3还可以得出制备复合材料投加PSS最适宜量是3 g/L.

2.1.5 溶胶体系pH的影响

PSS投加量为5 g/L、 m (MWNTs)/ m (纳米TiO₂)保持为1.5%、马弗炉中450℃煅烧2.5 h.在不同的溶胶体系pH条件下制备复合材料,研究其对质量浓度为100 mg/L氧乐果的降解情况如图9所示.

由图9可知,降解效果达到最高时为23.65%,此时其pH控制为4.进行 $\ln(C/C_0)$ - t 关系拟合(见图10)与pH不同时的一级反应动力学方程(见表4),得出不同pH时的降解速率.

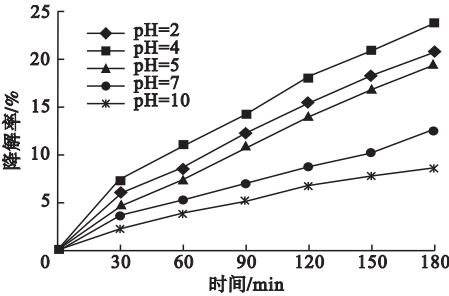


图9 不同pH值溶胶体系对复合材料活性的影响

Fig.9 The effect of pH values on the activity of MWNTs/TiO₂

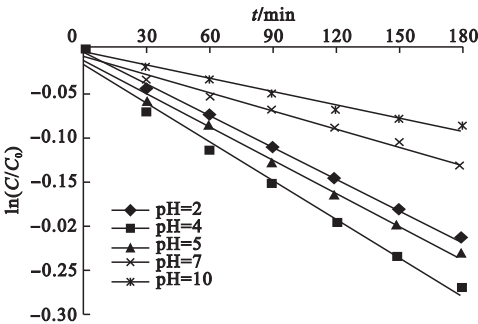


图10 不同pH值溶胶体系复合材料 $\ln(C/C_0)$ - t 拟合曲线

Fig.10 The $\ln(C/C_0)$ - t curve of composites under different pH values in sol system

表4 不同pH值下复合材料的一级反应动力学

Table 4 The first order reaction kinetics of composites at different pH values

pH	一级反应动力学方程	K/h^{-1}	R^2
2	$\ln(C/C_0) = -0.001\ 18x - 0.005\ 5$	0.001 18	0.996 9
4	$\ln(C/C_0) = -0.001\ 42x - 0.018\ 7$	0.001 42	0.997 0
5	$\ln(C/C_0) = -0.001\ 17x - 0.013\ 5$	0.001 17	0.987 2
7	$\ln(C/C_0) = -0.000\ 66x - 0.008\ 0$	0.000 66	0.992 1
10	$\ln(C/C_0) = -0.000\ 53x - 0.005\ 0$	0.000 53	0.991 9

从图10、表4得出, $\ln(C/C_0)$ - t 呈现线性关系且 R^2 约为1,符合一级反应动力学方程.pH控制在4时,降解速率常数达到最大值0.001 42 h⁻¹,为pH=7时的2.0倍,pH=10时的2.8倍.原因是pH较低时,H⁺增多,使材料形成过程中水解速率变慢,晶体减小,其表面积增大,表面氧空穴增多,活性点明显增加,加大了对光能和反应物的吸收;同时表

面积的增大使电子-空穴复合机率减小,提高了光催化性能^[17].溶胶体系最适 pH 值为 4.

2.1.6 载体投加量的影响

煅烧温度为 450 ℃、煅烧时间为 2.5 h、调节溶胶体系 pH 值至 2、PSS 投加量为 5 g/L、马弗炉中 450 ℃煅烧 2.5 h.在不同的载体投加量条件下制备复合材料,研究其对质量浓度为 100 mg/L 的氧乐果的降解情况如图 11 所示.

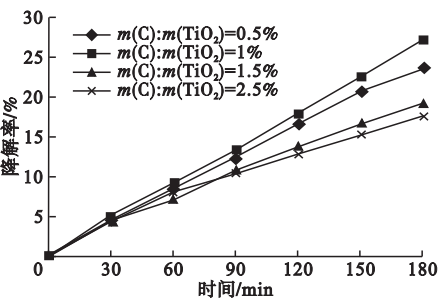


图 11 载体不同投加量对复合材料活性的影响

Fig. 11 The effect of different dosages of carrier on the activity of composites

由图 11 可知,降解效率达到最大时是复合材料投加量取 TiO₂ 质量的 1.0%.这是因为加入适量 MWNTs 有助于其对有机磷的吸附和起到传输电子的作用,降低光生电子与空穴的复合.为进一步研究其差异,对 $\ln(C/C_0)$ - t 关系曲线拟合(见图 12),得到一级反应动力学方程(见表 5),得出不同投加量下的降解速率.

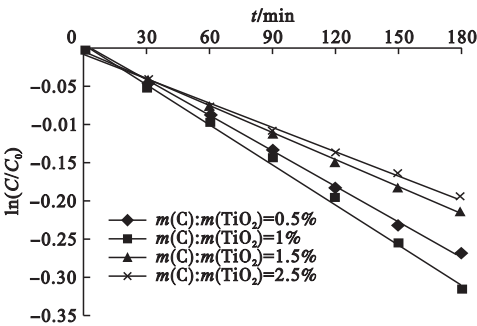


图 12 不同载体投加量下复合材料 $\ln(C/C_0)$ - t 拟合曲线

Fig. 12 The $\ln(C/C_0)$ - t curve of MWNTs/TiO₂ under different carrier addition amount

表 5 不同载体用量下复合材料一级反应动力学
Table 5 The first order reaction kinetics of composites with different support amounts

$\frac{m(C)}{m(TiO_2)}/\%$	一级反应动力学方程	K/h^{-1}	R^2
0.50	$\ln(C/C_0) = -0.001\ 55x + 0.001\ 7$	0.001 55	0.998 9
1.00	$\ln(C/C_0) = -0.001\ 83x + 0.004\ 7$	0.001 83	0.998 0
1.50	$\ln(C/C_0) = -0.001\ 28x - 0.005\ 1$	0.001 28	0.997 1
2.50	$\ln(C/C_0) = -0.000\ 95x - 0.010\ 1$	0.000 95	0.989 4

从图 12、表 5 得出, $\ln(C/C_0)$ - t 呈现线性关系且 R^2 约为 1,符合一级反应动力学方程.多壁碳纳米管与纳米 TiO₂ 质量之比为 1.0% 时为最佳的载体投加量.

2.2 多因素共作用下复合材料优化工艺条件确定

在单因素实验下复合材料最优制备参数基础上进行正交实验,得到最优制备参数.对 A(煅烧时间),B(煅烧温度),C(PSS 投加量),D(pH),E($m(C)/m(TiO_2)$)各因素的合理水平做 $L_{18}(3^7)$ 正交实验,正交实验结果如表 6、表 7 所示.

表 6 $L_{18}(3^7)$ 正交实验表

Table 6 The table of orthogonal experimental						
实验序号	煅烧时间/h	煅烧温度/℃	PSS 投加量/(g·L ⁻¹)	pH	$\frac{m(C)}{m(TiO_2)}/\%$	氧乐果降解率/%
1	5	550	2.5	3.5	0.75	34.20
2	5	600	3	4	1.00	34.80
3	5	650	3.5	4.5	1.25	33.65
4	5.5	550	2.5	4	1.00	34.13
5	5.5	600	3	4.5	1.25	33.86
6	5.5	650	3.5	3.5	0.75	33.56
7	6	550	3	3.5	1.25	34.96
8	6	600	3.5	4	0.75	33.37
9	6	650	2.5	4.5	1.00	34.06
10	5	550	3.5	4.5	1.00	32.76
11	5	600	2.5	3.5	1.25	34.16
12	5	650	3	4	0.75	34.63
13	5.5	550	3	4.5	0.75	34.24
14	5.5	600	3.5	3.5	1.00	35.26
15	5.5	650	2.5	4	1.25	33.86
16	6	550	3.5	4	1.25	34.60
17	6	600	2.5	4.5	0.75	34.34
18	6	650	3	3.5	1.00	32.56

表 7 不同因素水平下的指标总和及极差

Table 7 The summation and range of indicators under different factor levels

因素	K_1	K_2	K_3	R
A	0.340 3	0.341 5	0.339 8	0.001 7
B	0.341 5	0.343 0	0.337 2	0.005 8
C	0.341 3	0.341 8	0.338 7	0.003 1
D	0.341 2	0.342 3	0.338 2	0.004 1
E	0.340 6	0.339 3	0.341 8	0.002 5

注: K_1, K_2, K_3 为各个因素在各水平下指标和; R 为极差.

从极差分析结果得出,五因素的影响大小顺序依次为煅烧温度,溶胶体系 pH 值,聚苯乙烯磺酸钠投加量,多壁碳纳米管投加量,煅烧时间. 其中煅烧温度是最大影响因素,由极差结果得出最优化组合. 所以最优化工艺条件为:

控制马弗炉温度 600 ℃在其中煅烧 5.5 h、投加 PSS 3 g/L、溶胶体系 pH 值控制为 4、多壁碳纳米管质量与纳米 TiO_2 质量之比为 1.25%.

3 MWNTs、MWNTs/ TiO_2 的表征

3.1 表面形貌分析

在 25 ℃条件下,把 0.5 g 多壁碳纳米管(MWNTs)放入 100 mL 浓度为 3 mol/L 硝酸中超声震荡 6 h 进行酸化处理,之后倒入真空过滤装置进行清洗,使 pH 值控制为 6,再在鼓风干燥箱里 80 ℃烘干,置于马弗炉中 450 ℃煅烧 4 h,用以除去碳微粒和无定形碳等一系列杂质达到纯化的目的.

复合材料酸化前后对比如图 13 所示.

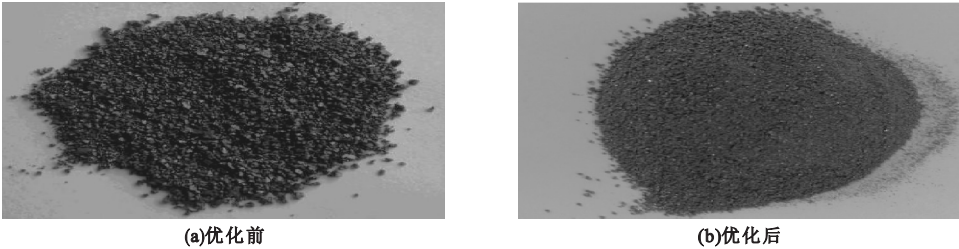


图 13 复合材料优化前后对比图

Fig. 13 Comparison of before and after optimization of composite materials

由图 13 可以得出,预处理后均呈现更加均匀,因为预处理可以有效去除无定形碳和碳颗粒等杂质,优化制备的复合材料负载均匀良好.

扫描电镜结果如图 14、图 15 所示.

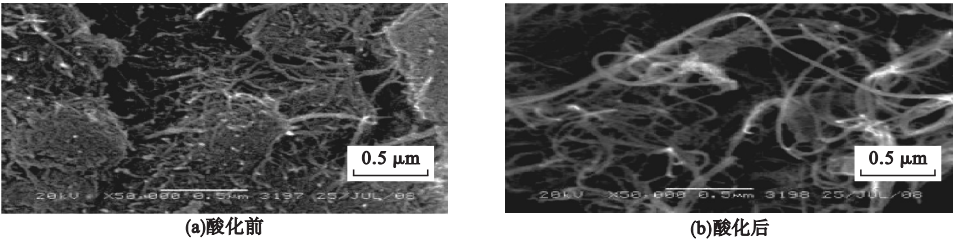


图 14 多壁碳纳米管扫描电镜图

Fig. 14 Scanning electron microscopy of multi-walled carbon nanotubes

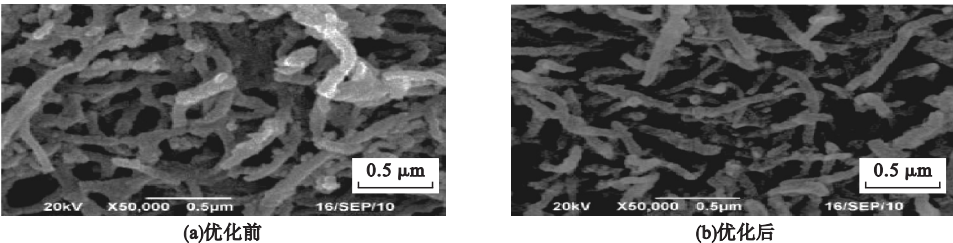


图 15 复合材料优化前后扫描电镜图

Fig. 15 Scanning electron microscopy before and after composite optimization

从图 14 中可以清楚观察到,酸化预处理后的 MWNTs 呈现表面较光滑、聚集程度降低、结构更疏松、杂质含量减少等优势,且 MWNTs 长度变短、侧壁产生更多的缺陷位点,对 MWNTs 吸附有机物有利;从图 15 中可以看出,负载情况良好,负载更均匀。

3.2 复合材料 EDX 表征

对优化条件制备的复合材料进行表征,分析其中所含元素,结果如图 16 所示。

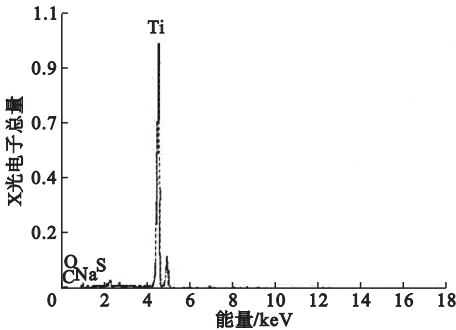


图 16 复合材料最优制备条件下 EDX 图谱

Fig. 16 EDX spectrum of composites under optimal preparation conditions

由 EDX 表征可得,复合材料含质量分数依次为 3.58%、35.72%、1.22%、0.89%、59.59% 的 C、O、Na、S、Ti 五种元素. 表明负载成功. 少量 S 和 Na 存在是由于向异丙醇中投加 PSS 的缘故。

4 复合材料光催化降解氧乐果

在 25 ℃,光照强度560 W,pH 为 3,用优化制备的 MWNTs/TiO₂ 在 RPR-100 型光化学反应器中对氧乐果进行光催化降解实验,投加量 600 mg/L,对比相同条件下制备得到的纳米 TiO₂ 光催化降解氧乐果效果,结果如图 17 所示。

从图 17 得出,复合材料对氧乐果的降解效果高于 TiO₂. 纳米 TiO₂ 对氧乐果的降解效果在 180 min 时达到 34.69%,从表 6 得出,一般条件下制备的复合材料对氧乐果降解效果最高时才达 34.96%,优化制备的复合材料对氧乐果降解效果为 40.56%,同比

分别提高了 16.92%、16.02%. 从图中曲线得出,降解效果随时间增长而提升,且一直大于纳米 TiO₂,由此表明,优化后的复合材料降解氧乐果的效果更优,应用于氧乐果光催化降解研究可行。

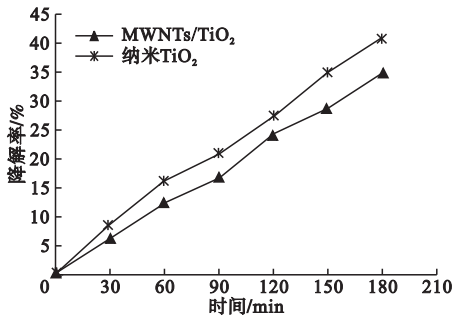


图 17 效果对比图

Fig. 17 Effect comparison chart

5 结 论

(1)以 100 mg/L 氧乐果模拟有机磷农药废水作为研究对象,利用溶胶-凝胶法制备复合材料 MWNTs/TiO₂,考察单因素不同参数下制备所得复合材料催化性能,并优化多因素制备条件,优化后的多因素参数如下:控制马弗炉温度 600 ℃,在其中煅烧 5.5 h、控制溶胶体系 pH 为 4、投加 PSS 3 g/L、多壁碳纳米管用量为 TiO₂ 质量的 1.25%。

(2)对材料进行扫描电镜得出,酸化处理后多壁碳纳米管表面光滑度提高、聚集度变低、结构变得疏松、杂质变少,同时多壁碳纳米管长度变短、侧壁缺陷位点增多, MWNTs 吸附有机物更加有利;优化制备的复合材料负载均匀;利用 EDX 表征复合材料,得出其中含有 Ti、O、C 和少量 S、Na。

(3)优化制备的复合材料对氧乐果去除率比纳米 TiO₂ 更高,表明优化条件下制备的 MWNTs/TiO₂ 对氧乐果农药废水具有更好的降解效果,应用于氧乐果光催化降解是可行的。

参考文献

[1] PATHAK R K, RAM R A. Bio-enhancers; a potential tool to improve soil fertility, plant health in organic production of horticultural

- crops [J]. Progressive horticulture, 2013, 53 (53):1599-1604.
- [2] 孙波,孙昊,武首香. 有机磷农药残留的检测方法及研究进展[J]. 农产品加工, 2015(6): 70-72.
(SUN Bo, SUN Hao, WU Shouxiang. Detection methods and research progress of organophosphorus pesticide residues [J]. Farm products processing, 2015(6):70-72.)
- [3] ABDEEN Z, MOHAMMAD S G. Study of the adsorption efficiency of an eco-friendly carbohydrate polymer for contaminated aqueous solution by organophosphorus pesticide [J]. Open journal of organic polymer materials, 2014, 4:16-28.
- [4] 俞发荣,李登楼. 有机磷农药对人类健康的影响及农药残留检测方法研究进展[J]. 生态科学, 2015, 34(3):197-203.
(YU Farong, LI Denglou. A review on effect of organophosphorus pesticide on human health and the detection method of pesticide residue [J]. Ecological science, 2015, 34(3):197-203.)
- [5] 任南琪. 高浓度难降解有机工业废水生物处理技术关键[J]. 给水排水, 2010, 46(9):183-184.
(REN Nanqi. The key technology of biological treatment of high concentration refractory organic industrial wastewater [J]. Water & wastewater engineering, 2010, 46(9):183-184.)
- [6] 杨燕. O_3 /US 与生物法组合降解有机磷农药废水研究[D]. 上海:上海师范大学, 2011.
(YANG Yan. Study on degradation of organophosphorus pesticide wastewater by O_3 /US combined with biological method [D]. Shanghai: Shanghai Normal University, 2011.)
- [7] 曹冬梅,张东杰. H_2O_2 降解大豆分离蛋白中残留乐果、抗蚜威农药的工艺优化[J]. 食品科学, 2013, 34(16):58-61.
(CAO Dongmei, ZHANG Dongjie. Degradation of residual dimethoate and pirimicarb in soybean protein isolate by H_2O_2 [J]. Food science, 2013, 34(16):58-61.)
- [8] 张春红,白艳红,陈杰榕,等. 有机磷农药废水降解方法研究新进展[J]. 水处理技术, 2010, 36(1):1-5.
(ZHANG Chunhong, BAI Yanhong, CHEN Jierong, et al. The progress of study on degradation of organophosphorus pesticides in aqueous phase [J]. Technology of water treatment, 2010, 36(1):1-5.)
- [9] 王发珍,李天增. 农药废水预处理方法的研究[J]. 江苏环境科技, 2008(增刊1):101-104.
(WANG Fazhen, LI Tianzeng. Review on pretreatment techniques of pesticide wastewater [J]. Environmental science and technology, 2008(S1):101-104.)
- [10] 王润涵. 国际背景下我国农药使用及行业现状分析和发展趋势研究[D]. 杭州:浙江大学, 2013.
(WANG Runhan. The situation of the use and industry development of pesticide in our country under the international background [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2013.)
- [11] DINN P M, JOHANNESSEN S C, MACDONALD R W, et al. Effect of receiving environment on the transport and fate of polybrominated diphenyl ethers near two submarine municipal outfalls [J]. Environmental toxicology and chemistry, 2012, 31(3):566-573.
- [12] 徐璟,王红武. 有机磷农药废水处理方法研究进展[J]. 安徽农业科学, 2015, 43(1):93-94.
(XU Jing, WANG Hongwu. Research progress of treatment technologies for organophosphorus pesticide wastewater [J]. Journal of Anhui agricultural sciences, 2015, 43(1):93-94.)
- [13] 李荣喜,杨春平. 有机磷农药废水处理技术进展[J]. 环境科学与管理, 2008(9):84-87.
(LI Rongxi, YANG Chunping. Progress of treatment technologies for organic phosphorous pesticide wastewater [J]. Environmental science and management, 2008(9):84-87.)
- [14] 元强. 等离子体处理有机磷农药废水[D]. 镇江:江苏大学, 2009.
(YUAN Qiang. Study of organophosphorus pesticide wastewaters by plasma [D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2009.)
- [15] 张伟,舒金锴,彭海渊,等. 光催化反应中 TiO_2 负载改性的研究现状[J]. 湖南城市学院学报(自然科学版), 2018, 27(4):75-78.
(ZHANG Wei, SHU Jinkai, PENG Haiyuan, et al. Research status of TiO_2 load modification in photocatalytic reaction [J]. Journal of Hu'nan city university (natural science), 2018, 27(4):75-78.)
- [16] 张国志. 二氧化钛/碳纳米复合材料的制备及其光催化性能研究[D]. 兰州:兰州大学, 2014.
(ZHANG Guozhi. Preparation of TiO_2 /carbon nanocomposite and its photocatalytic properties [D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2014.)
- [17] 于向阳,梁文,程继健. 提高二氧化钛光催化性能的途径[J]. 硅酸盐通报, 2000(1):53-57.
(YU Xiangyang, LIANG Wen, CHENG Jijian. Ways of improving TiO_2 photocatalytic properties [J]. Bulletin of the Chinese ceramic society, 2000(1):53-57.)
- (责任编辑:刘春光 英文审校:范丽婷)