

玻璃纤维附载 TiO₂ 光催化降解有机磷农药*

陈士夫 赵梦月 陶跃武 梁 新

(郑州工学院化工系, 郑州 450002)

摘要 研究以四异丙醇钛[Ti(iso-OC₃H₇)₄]为原料, 配制成胶体用玻璃纤维附载 TiO₂ 的过程; 同时利用附载的 TiO₂ 光催化降解有机磷农药。结果表明, 低浓度的 4 种有机磷农药, 375 W 中压汞灯短时间照射有机磷将完全被光催化氧化至 PO₄³⁻; 玻璃纤维上附载的 TiO₂ 不易脱落。光照 120 h, TiO₂ 的光催化活性没有减弱, 可以连续使用。探讨了有机磷农药结构不同影响光解率的原因。

关键词 附载 TiO₂, 光催化降解, 有机磷农药, 四异丙醇钛。

利用半导体粉末作为光催化剂降解有机和无机污染物的研究已有较多报道^[1-4]。但是由于半导体粉末极小, 采用悬浮体系既造成半导体粉末的回收困难, 又易造成浪费。文献[8, 9]利用超声波振荡将 TiO₂ 粉末附着在玻璃管的内表面形成 TiO₂ 薄层光降解有机污染物, 但是结果表明 TiO₂ 薄层与玻璃表面的结合强度较弱。本研究以 Ti(iso-OC₃H₇)₄ 为原料, 配制成胶体用玻璃纤维附载 TiO₂ 的过程; 同时利用附载的 TiO₂ 光催化降解有机磷农药, 并探讨了有机磷农药结构不同影响其光解率的原因。

1 实验部分

1.1 药品和试剂

Ti(iso-OC₃H₇)₄ 实验室合成, 异丙醇、硝酸均为 A. R. 级。敌敌畏、久效磷、甲拌磷、对硫磷 4 种有机磷农药纯度均大于 97%。

1.2 主要仪器

箱式可控硅电阻炉; 721 型分光光度计; 375 W 中压汞灯, 特征波长 365 nm。

光催化降解实验在光反应器中进行。每次实验可装入反应液 400 ml, 实验时把附载光催化剂 TiO₂ 的玻璃纤维布制成筒状, 包裹在内外套管之间。光反应器的结构及实验方法同文献[4, 5]。

1.3 分析方法

光解后的反应液直接采用钼蓝比色法测定无机磷的含量, 然后计算有机磷农药的光解率 η 。

$$\eta = \frac{P_t}{P_0} \times 100\%$$

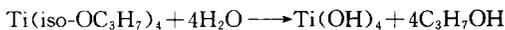
式中, P_t : 光照时间 t 反应液中无机磷的含量, P_0 : 光照前反应液中总有机磷含量。

2 实验结果与讨论

2.1 玻璃纤维附载 TiO₂ 的过程

2.1.1 胶体溶液的配制

溶液 A: 硝酸稀溶液: 异丙醇(体积比)=0.5:32; 溶液 B: 四异丙醇钛: 异丙醇(体积比)=7:77。将溶液 A 慢慢加入到溶液 B 中, 并充分搅拌, 以确保 2 种溶液的充分混合。上述操作必须在干燥空气中进行, 防止四异丙醇钛的过早水解。最后形成的胶体溶液老化 16 h 以上, 待浸入玻璃纤维。反应过程式:



2.1.2 玻璃纤维的处理

玻璃纤维从室温加热至 400℃, 持续 400℃ 2 h, 然后冷却至室温, 用 1 mol/L 的 NaOH 溶液浸泡 2 min 后取出, 用清水冲洗数次, 再放入

* 化工部科技攻关项目

收稿日期: 1995-10-27

1 mol/L 的 HCl 溶液浸泡 5 min, 取出用异丙醇清洗 3 次, 在 100℃ 以上干燥, 直到附载胶体。

2.1.3 浸入附载

处理后的玻璃纤维, 浸入配制的胶体溶液中大约 2 min, 然后慢慢取出, 速率控制为 10 cm/min, 在室温无尘条件下干燥 2 h, 待加热处理。

2.1.4 TiO₂ 粉末活性实验

把配制的胶体溶液在室温无尘的条件下自然晾干, 然后从室温开始加热, 取样测定 TiO₂ 粉末的活性. TiO₂ 粉末的活性实验在光反应器中进行, 实验方法同文献[4,5]. 每次实验 TiO₂ 用量 2.0 g/L, 空气流量 0.02 m³/h, 固定光照时间 $t=20$ min, 光降解 0.65×10⁻⁴ mol/L 的久效磷农药, 以久效磷农药的光解率 η 作为 TiO₂ 粉末的活性标志. 实验结果见表 1 所示。

表 1 TiO₂ 粉末活性实验结果

加热温度/℃	500			550			580			600			620			650		
加热时间/h	1.5	3	5	1.5	3	5	1.5	3	5	1.5	3	5	1.5	3	5	1.5	3	5
光解率/%	12.3	16.6	23.7	31.4	40.4	45.0	47.8	53.6	44.8	49.3	58.6	41.2	50.0	48.9	37.2	45.0	38.9	26.8

2.1.5 玻璃纤维附载胶体加热处理

从表 1 可以看出, TiO₂ 粉末加热 600℃ 3 h, 久效磷农药的光解率为 58.6%, 即在此条件下制备的 TiO₂ 粉末其光催化活性较好, 所以玻璃纤维附载胶体应在 600℃ 下加热 3 h. 加热速率控制如下: 从室温加热到 600℃ 用 4 h, 然后持续 600℃ 3 h, 最后用 3 h 冷却至室温. 经 X-ray 衍射, 在此条件下制备的 TiO₂ 粉末, 锐钛

矿型占 82%, 金红石型占 18%; 经电镜观察, 玻璃纤维表面 TiO₂ 附着较均匀, 颗粒直径为 5 μ m 左右. 玻璃纤维上附载的 TiO₂ 重 1.8 g.

2.2 光催化降解有机磷农药

实验条件: 空气流量 0.02 m³/h, 反应液初始 pH=6.5. 4 种有机磷农药的光解率与光照时间的关系见表 2、表 3 所示。

从表 2 和表 3 可以看出, 随着光照时间的

表 2 有机磷农药的光解率/%与光照时间的关系¹⁾

农药种类	光 照 时 间 /min							
	5	10	20	30	40	50	70	90
敌敌畏	12.8	27.3	52.0	72.1	85.0	96.3	100	
久效磷	10.9	24.5	48.9	69.6	83.2	94.2	100	
甲拌磷	8.2	15.0	32.0	42.6	55.1	63.3	89.0	100
对硫磷	4.4	9.8	17.3	27.0	40.7	45.0	60.4	79.6

1) 农药的初浓度为 0.65×10⁻⁴ mol/L

表 3 有机磷农药的光解率/%与光照时间的关系¹⁾

农药种类	光 照 时 间 /min							
	5	10	20	40	60	90	120	150
敌敌畏	7.1	14.8	41.2	58.4	71.2	97.3	100	
久效磷	7.0	12.3	39.5	56.2	68.9	93.5	100	
甲拌磷	4.3	8.1	18.6	30.1	46.0	67.2	82.3	100
对硫磷	3.1	5.4	10.7	18.9	26.7	44.5	59.8	73.8

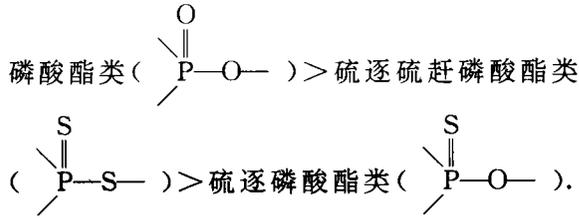
1) 农药的初浓度为 2.0×10⁻⁴ mol/L

延长, 有机磷农药的光解率逐渐升高. 0.65×10⁻⁴ mol/L 的敌敌畏和久效磷农药光照 50 min, 光解率达 90% 以上, 相同浓度的甲拌磷、对硫磷光解率分别为 63.3% 和 45.0%; 2.0×

10⁻⁴ mol/L 的 4 种有机磷农药只要光照时间足够长, 有机磷将完全被光催化氧化至 PO₄³⁻. 在上述同样的实验条件下, 又分别做了下列 2 组实验, 一组是有光照无附载 TiO₂, 另一组是无

光照有附载 TiO_2 。这 2 组实验结果表明, 4 种有机磷农药的反应液中均无 PO_4^{3-} 生成, 与文献 [3, 4, 7] 得到的结论相同, 即有机磷农药只有在光照和光催化剂同时存在的条件下, 才能被降解至 PO_4^{3-} 。有机磷农药光催化降解的机理及降解形成的最终产物见文献 [3-6]。

从表 2 和表 3 还可以看出, 相同浓度的有机磷农药, 结构相同其光解率近似相等; 不同结构的有机磷农药, 光解率按以下顺序减小:



这是因为硫逐磷酸酯中 ($\text{P}=\text{O}$)S 的电负性小于 O, 即吸电性不如氧, 造成硫逐磷酸酯中的磷原子的亲电性较低, 因此表现反应活性差, 在上述 3 类农药中最难降解^[10]; 而硫赶磷酸酯

中 ($\text{P}=\text{S}$) 虽然 S 的电负性小于 O, 但由于 S 原子易极化且 P—S 键 $p\pi-\pi$ 分布少, 造成 $p\pi-\pi$ 重叠在 3p 轨道上比在 2p 轨道上差, P—S 键强度较低, 所以相应的比磷酸酯类

($\text{P}=\text{O}$) 农药反应活性高得多^[10], 但是由

于硫赶磷酸酯 ($\text{P}=\text{S}$) 变为硫逐硫赶磷酸

酯 ($\text{P}=\text{S}$) 又造成了对反应的迟缓。所以上述 3 种不同结构的有机磷农药光解率按上述顺序减小^[4, 7]。

2.3 TiO_2 的活性寿命及牢固性

实验结果表明, 375 W 中压汞灯照射 120 h 后, 玻璃纤维上附载的 TiO_2 光催化活性没有减弱, 可以连续使用。用水浸泡并通入 $0.08 \text{ m}^3/\text{h}$ 空气加以搅拌, TiO_2 粉末未见脱落。整个实验完成后, 把附载 TiO_2 的玻璃纤维布取出在 120°C 干燥 2 h, 然后冷却至室温称重, 结果表明整个实验过程无 TiO_2 流失; 用软刷轻擦玻璃纤维表面也未发现 TiO_2 粉末的脱落。从比较实验结果看, TiO_2 与玻璃纤维的结合强度远远大于利用超声波振荡法 TiO_2 薄层与玻璃表面的结合强度^[8, 11]。

3 小结

以四异丙醇钛为原料, 配制成胶体用玻璃纤维附载 TiO_2 光催化降解低浓度有机磷农药, 虽然光照时间比 TiO_2 粉末悬浮体系相对长一些^[4, 5], 但不需要重新回收 TiO_2 粉末, 避免了光催化剂的二次回收困难及浪费问题。如果能通过适当的掺杂提高光催化剂的活性及对光的利用率, 则工业上利用光催化法处理有机污染物废水将成为可能。

参 考 文 献

- 1 Ollis D F et al. Environ. Sci. Technol., 1991, 25(9): 1522
- 2 Pelizzetti E et al. Waste Management, 1990, 10(1): 65
- 3 Harada K et al. Wat. Res., 1990, 24(11): 1415
- 4 赵梦月等. 化工环保, 1993, 13(2): 74
- 5 陈士夫等. 环境科学, 1995, 16(5): 61
- 6 Grätzell C K et al. Journal of Molecular Catalysis, 1990, 60(3): 375
- 7 Harada K et al. New Journal of Chemistry, 1987, 11: 597
- 8 Al-Ekabi H et al. J. Phy. Chem., 1988, 92: 5726
- 9 陈士夫等. 太阳能学报, 1995, 16(3): 234
- 10 江滕永念. 有机磷农药的有机化学与生物化学. 北京: 化学工业出版社, 1981: 53
- 11 Matthews R W. Solar Energy, 1987, 38(6): 406

the U content after purification decreases with decrease of U content in digested solution. The optimum pH for coprecipitation is about 5.8.

Key words: U, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, coprecipitation, removing uranium.

Study on Correlation Between Influent and Effluent Substrate Concentrations of Biofilm Reactor. Yu Liu (Dept. of Civil and Structural Eng., Hong Kong Univ. of Science and Technology, Hong Kong), Qingliang Zhao (Dept. of Environ. Eng., Harbin Univ. of Architecture and Eng., Harbin 150001); *Chin. J. Environ. Sci.*, **17**(4), 1996, pp. 28–30

This paper mainly investigated the effect of influent substrate concentration (S_0) on steady state effluent quality (S_e) for anaerobic, heterotrophic-aerobic and nitrifying biofilm reactors. It was found that variation pattern of S_e as S_0 changes is subject to a semi-U shaped curve. Based on the known linear model, a nonlinear S_0 - S_e model was developed. It was demonstrated that this model can provide a quantitative description for experimental data, also was confirmed by the data from literature. The proposed concept of critical influent substrate concentration has great importance in future design and operation of biofilm reactor.

Key words: biofilm, substrate, reactor, modeling.

Automatic Control of Polymer Addition for Belt Press Sludge Dewatering System. Tian Xiumin et al. (Research Institute of Machinery Science and Technology, Beijing 100044); *Chin. J. Environ. Sci.*, **17**(4), 1996, pp. 31–32

The relation between polymer dosage and sludge concentration had been determined. The model of automatic control for polymer addition was established. The control system was installed on a two-metre belt press dewatering raw sludge of Tangshan Xijiao Sewage Treatment Plant by measuring sludge concentration and flow rate in line. The evaluation was conducted by comparing the results of historical manual operation with those achieved on the same press under automatic control. Analysis of the data indicated that average 15% polymer can be saved, the dewatering effect can be improved and more uniform performance of the dewatering machine will be realized.

Key words: sludge dewatering, belt press, automatic control for dosage.

Photocatalytic Degradation of Organophosphorus Pesticides Using TiO_2 Supported on Fiberglass. Chen Shifu et al. (Dept. of Chem. Eng., Zhengzhou Institute of Technology, Zhengzhou 450002); *Chin. J. Environ. Sci.*, **17**(4), 1996, pp. 33–35

Photocatalytic degradation of organophosphorus pesticides using supported TiO_2 as a catalyst, which is prepared by thermal decomposition and calcination of colloidal solution made from hydrolytic of titanium tetraisopropoxide [$\text{Ti}(\text{iso-OC}_3\text{H}_7)_4$] on fiberglass was studied. The results showed that four organophosphorus pesticides of lower concentrations were completely photocatalytically degraded into PO_4^{3-} within a short time illumination with a medium pressure mercury lamp of 375 W. The TiO_2 supported on the fiberglass was not removed easily, after 120 h illumination there was no significant loss of the photocatalytic activity of TiO_2 , it could be used continually. The reasons of the different chemical structures of organophosphorus pesticides affecting photodegradation efficiency were investigated.

Key words: supported TiO_2 , photocatalytic degradation, organophosphorus pesticides, titanium tetraisopropoxide.

Ecological Effects of Multi-Effects-Triazole on Soil Microbe. Gong Ping (Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015), G. Beudert (Institute for Aquatic Environmental Engineering, University of Karlsruhe, D-76128 Karlsruhe, F. R. Germany); *Chin. J. Environ. Sci.*, **17**(4), 1996, pp. 36–38

Effects of multi-effects-triazole (MET) on soil nitrification, dehydrogenase activity (DHA), respiration and microbial biomass C were investigated through laboratory incubation and field experiments. It is derived from this study that MET has no adverse long-term influence on soil microbe. However, its short-term effects are notable and need further studies.

Key words: multi-effects-triazole (MET), soil microorganism, ecological effects.

An Interaction between *Scenedesmus obliquus* and N-(2, 4-dimethylphenyl)-N'-methylformamide. Yan Hai et al. (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085); *Chin. J. Environ.*