

新型微介孔复合材料 La/13X/MCM-41 光催化降解壬基酚的研究

黑晓慧, 陶红, 蔡孝辉, 谷守扬, 卑蕾蕾

(上海理工大学 环境与建筑学院, 上海 200093)

摘要:以碱处理后的 13X 分子筛、硅酸钠为原料,加入模板剂,同时引入 La_2O_3 ,在水热条件下晶化生成具有良好的吸附性能和光催化性能的新型微孔-介孔复合材料 La/13X/MCM-41,并将其应用于壬基酚(NP)的光催化降解。通过 XRD、TEM、FT-IR、 N_2 吸附-脱附等技术对复合材料的微观结构进行了表征分析。考察了催化剂用量、NP 初始浓度、初始 pH、光照时间等对 NP 光催化降解效率的影响。结果表明:在催化剂用量为 0.1 g/L、初始浓度为 1 mg/L、初始 pH 为 6、光照时间为 210 min 的最佳条件下,NP 的光催化降解效率可达 93% 以上,反应符合一级动力学方程,复合材料 La/13X/MCM-41 具有较高的催化活性。

关键词: La/13X/MCM-41; 壬基酚; 光催化; 内分泌干扰物

中图分类号:X703.1

文献标识码:A

文章编号:1672-643X(2012)06-0062-04

Study on photocatalytic degradation of nonylphenol by using mirco/mesoporous composite La/13X/MCM-41

HEI Xiaohui, TAO Hong, CAI Xiaohui, GU Shouyang, BEI Leilei

(School of Environment and Architecture, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: Photocatalytic degradation of nonylphenol (NP) using the Mirco/mesoporous Composite La/13X/MCM-41, which was synthesized by hydrothermal method as reported in this article, was carried out to test the catalytic activity of the composite material. The synthesized materials were characterized by powder X-ray diffraction patterns (XRD), transmission electron microscopy (TEM), N_2 sorption isotherms, fourier-transform infrared (FT-IR). The influencing factors of the NP photodegradation were also evaluated. The NP removal efficiency can reach above 93% when the optimum conditions are as follows catalyst dosage is 0.1g/L, reaction time is 120min, initial pH is 6 and initial concentration is 1 mg/L. The NP photodegradation process obeys first-order reaction. The Mirco/mesoporous Composite La/13X/MCM-41 exhibited higher catalytic activity.

Key words: La/13X/MCM-41; nonylphenol; photocatalysis; endocrine disrupting chemicals

0 引言

环境内分泌干扰物质 (Endocrine Disrupting Chemicals, EDCs), 又叫环境激素, 是指对保持体内平衡并调节生长的天然激素具有干扰作用的外源性物质^[1]。环境内分泌干扰物多是一些与动物或人体内激素结构相似的有机化合物, 大多具有较好的脂溶性和化学稳定性, 毒性大, 极微量即可导致生物体的内分泌系统、神经系统、免疫系统出现异常现象, 例如: 性激素分泌量及活性下降、精子数量减少、癌症发病率增加等^[2]。常见的内分泌干扰物有多

氯联苯类 (PCBs), 壬基酚, 邻苯二甲酸酯类 (PAEs), 双酚 A 等^[3-4]。在众多的环境内分泌干扰物中, 壬基酚 (nonylphenol, NP) 具有明显的雌激素效应, 且生产量巨大、应用范围广, 其主要用于生产表面活性剂、树脂改进剂和抗氧化剂等。由于它在污水处理系统、河流、湖泊和大气中的普遍存在, 已经引起了国际学术界、产业界和环境行政部门的高度重视和广泛关注, 大量的毒理研究表明壬基酚具有明显的雌激素效应和生物毒性, 并具有很强的生物累积性^[5]。壬基酚在环境中的分布、危害以及它们的检测技术, 去除方法等已成为近年来的研究热

收稿日期: 2012-07-17; 修回日期: 2012-08-05

基金项目: 上海市自然科学基金项目 (10ZR1421300)

作者简介: 黑晓慧 (1987-), 女, 青岛人, 硕士研究生, 从事环境功能材料的研制及应用研究

通讯作者: 陶红 (1967-), 贵阳人, 博士, 教授, 从事环境功能材料的研制及其在水处理中的应用研究。

点。已有人尝试用生物降解^[6]、吸附法^[7]、超声化学氧化法^[8]、电化学氧化法^[9]、臭氧氧化法^[10]、光催化氧化法^[11]等处理壬基酚废水。其中光催化处理技术以低耗能、易操作等优点已得到广泛关注。

高峰等^[12]用溶胶-凝胶法于 500℃ 制备了不同层数的锐钛矿纳米二氧化钛 (TiO₂) 薄膜。利用 TiO₂ 薄膜作催化剂,研究了水中壬基酚 (NP) 的紫外光降解特性,降解率可达 80% 以上。黄婷婷等^[13]采用水热合成法制备了复合材料 Ti-Ce-MCM-41,同时研究了其光催化降解性能,结果表明,在最优条件下,去除效率达 90% 以上。胡利利等^[14]采用氨浸法制备了不同 V₂O₅ 含量的纳米 V₂O₅/ZnO 光催化剂,以壬基酚聚氧乙烯醚 (NPE-10) 为模型污染物,分别在紫外光和可见光照射下考察了光催化剂的催化活性, $n(V)/n(Zn) = 215\%$ 的 V₂O₅/ZnO 光催化剂样品的催化活性最高(在紫外光和可见光照射 3 h 后, NPE-10 降解率分别约为 79% 和 62%)。

微孔分子筛具有孔结构发达、比表面积大、酸性强和水热稳定性好等优点但由于其孔径较小,大分子有机物难以进入孔道进行充分反应,限制了其应用范围。介孔分子筛孔道呈六方有序排列,具有很大的比表面积和吸附容量,可以弥补微孔分子筛的不足,为大分子反应提供有利的空间构型,但是酸性较弱和水热稳定性较差。微介孔复合分子筛^[15-16]克服了微孔分子筛和介孔分子筛各自的不足,拓宽了其应用范围。另外,由于孔径和酸性可调,因而可通过选择不同的材料制备出孔结构和酸性分布不同的复合材料。通过水热合成法制备了微介孔复合材料 La/13X/MCM-41,并将其应用于水中 NP 的去除,该复合材料具有较强的吸附性能和光催化性能,可以较为彻底的去除水中 NP。

1 实验方案

1.1 La/13X/MCM-41 复合材料的制备

本论文以水热合成法制备微介孔复合材料 La/13X/MCM-41。称取一定量的 13X 分子筛于适量的 NaOH 溶液 (1.5 mol/L) 中,按照一定的固液比 (50 g/mL) 在 60℃ 下搅拌处理 30 min,所得液体记作混合液 A。在搅拌的同时将一定量的硅酸钠 (Na₂SiO₃) 加入到混合液 A 中,继续搅拌 30 min;之后量取一定量的质量分数为 10% 的 CTAB 溶液于上述溶液中,继续搅拌 30 min,得混合液 B。量取一定量的氯化镧 (LaCl₃) 溶液 (2 mol/L) 于混合液 B

中,继续剧烈搅拌至溶液成胶体状,记作混合液 C,一般需 3~4 h。用 2mol/L 的 HCl 调节混合液 C 的 pH 值,然后将混合液移至内衬为聚四氟乙烯的高压反应釜中,一定的温度下晶化一定的时间。将晶化反应后的产物抽滤、干燥后于一定的温度下煅烧 6h,得到微介孔复合分子筛。

1.2 La/13X/MCM-41 复合材料的表征

X 射线衍射仪 (XRD): 日本理学 D/Max 2500PC 型 X 射线衍射,光源采用 Cu K α 辐射,管压 35 kV,管流 40 mA,扫描速度 2°/min,扫描范围为 1°~45°;采用透射电子显微镜法 (TEM) (Philip CM 30 ST 电子显微镜) 来观察样品的颗粒形貌和颗粒大小。N₂ 静态吸附实验在贝士德仪器科技 (北京) 有限公司的 3H-2000 型比表面及孔径分析仪上进行。样品的 FT-IR 谱图采用 Nexus 型傅立叶变换红外光谱仪进行测定,溴化钾压片,扫描次数 64 次,测定区域 400~4 000 cm⁻¹。

1.3 壬基酚在 La/13X/MCM-41 上的光催化性能测定

配制不同初始浓度的 NP 溶液,作为模拟废水。用 HCl 或 NaOH 调剂溶液的初始 pH,量取 50 mL 模拟废水于石英试管中,并投加一定量的复合材料 La/13X/MCM-41。之后将石英试管置于 LMIX-VII 型光化学反应仪中进行光催化降解反应,每隔 30 min 取一次样,将取得的样品用超滤膜过滤, HPLC 测定其浓度,并计算光催化降解效率。

1.4 壬基酚光催化降解产物分析

用 GC-MS 测定 NP 光催化降解的中间产物,并据此对 NP 的降解途径进行推理分析。测试条件:HP-5MS 柱 (30 m×0.25 mm×0.25 μ m) 分离,柱压为 112 kPa;载气为氦气,流速 1.5 mL/min,不分流模式;色谱柱加热条件:柱温升至 100℃ 并恒温 1 min,以 10℃/min 速度升温至 200℃,再以 15℃/min 速度升温至 260℃,再以 3℃/min 速度升温至 300℃,并恒温 2 min;进样口温度为 280℃,进样量 1 μ L;EI 电离模式,离子化电压 69.9 eV,离子源温度为 250℃,四级杆温度 150℃。

2 结果与讨论

2.1 La/13X/MCM-41 复合材料的表征

由图 1 可知,样品在 2°~6° 有三个明显的特征峰 (100、110、200),这与 MCM-41 的特征峰相类似,说明了 MCM-41 在样品中的存在^[17]。根据图 2 显示, 2 θ 在 9°、15°、20°、26° 附近的衍射峰与 13X 分子筛的

特征峰相符^[18],说明了复合材料中微孔结构的存在。MCM-41 在(110)、(200)的衍射峰强度变弱是由于微孔结构和 La₂O₃ 的引入导致的。

对复合材料 La/13X/MCM-41 进行 BET 分析,根据 BET 方程计算出复合材料的比表面积为 797 m²/g,见表 1。与 13X 分子筛相比,复合材料的孔径增大,这将有利于大分子有机物进入孔道充分反应。与 MCM-41 相比,复合材料的孔壁增厚,有利于水热稳定

性的提高。复合材料 La/13X/MCM-41 的晶体形貌通过 TEM 进行观察,TEM 照片如图 3 所示。样品中孔道呈六方排列,规整有序,孔口则呈六方形。

表 1 La/13X/MCM-41 的孔结构参数^[19] m²/g, nm

样品	比表面积	孔径	孔壁
La/13X/MCM-41	797	2.82	2.12
MCM-41	1032	3.10	1.14
13X	292	0.70	3.14

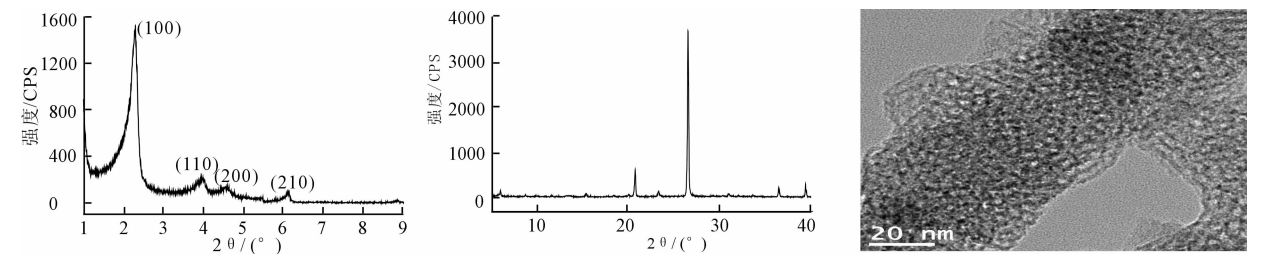


图 1 La/13X/MCM-41 的小角度 XRD 图 图 2 La/13X/MCM-41 的大角度 XRD 图 图 3 La/13X/MCM-41 的 TEM 图

2.2 La/13X/MCM-41 材料的催化性能

2.2.1 光催化时间对 NP 降解效率的影响 如图 4 所示,NP 的降解效率随着光照时间的延长而增加,在 210 min 后降解效率不再增加,反应趋于平衡,因此选定最佳的光照时间为 210 min。

2.2.2 复合材料的用量对 NP 降解效率的影响 结果如图 5,催化降解效率随催化剂用量的增加先升后降,在用量为 0.1 g/L 时降解效果最佳。催化剂用量的增加可以提供更多的活性位点,产生更多的光生电子-空穴对,另外催化剂量的增加也一定程度上提高了对 NP 的富集能力,有利于光催化降解反应的进行。过量的催化剂用量,可能会对光产生散射和屏蔽作用,降低透光率,减少了催化剂与光接触的机会,这样诱导产生的光生电子-空穴对数量减少,抑制了复合材料对 NP 的光催化降解效率。

2.2.3 pH 对 NP 降解效率的影响 图 6 中,光催化降解效率随 pH 的增加先增加后下降,最佳效果在 pH =6 时取得。在 pH 较低时,催化剂表面电荷为正电荷;在 pH 较高时,催化剂表面带负电荷。而在中性和偏碱性溶液中,NP 分子呈酚氧负离子形态,这与催化剂表面电荷相同,增加了两者之间的排斥力,不利

于 NP 吸附在催化剂表面。因此,pH 较高时虽有利于羟基自由基的产生,但降低了催化剂吸附 NP 的能力,同样不利于光催化降解效率的提升。

2.2.4 初始浓度对降解效率的影响和光降解动力学 反应过程中针对 NP 初始浓度对光催化降解动力学方程的影响进行考察,lnC_t 与 t 的关系:

ln C_t = -kt + ln C₀ (1)

t_{1/2} = 0.6931/k (2)

式中:C₀ 为 NP 的初始浓度;C_t 为 t 时刻 NP 的浓度;k 为降解速率常数,min⁻¹;t_{1/2} 为降解半衰期,min。如图 7 所示,不同初始浓度的 NP 溶液,在光催化降解中,lnC_t 与 t 近似呈直线,说明光催化降解符合一级动力学方程。

2.2.5 初始浓度对降解效率的影响和光降解动力学 NP 的降解途径可推断为,图 8:(1)壬基酚在·OH 的作用下生成短链的烷基醇或醛和对羟基苯酚,而后矿化为 CO₂ 和 H₂O,如途径 A;(2)·OH 首先作用于壬基酚支链的末端,长的支链断裂为短的甲基链,生成一系列不同分支结构的短链烷基苯酚,之后生成对羟基苯酚,对羟基苯酚开环,最终矿化为 CO₂ 和 H₂O。

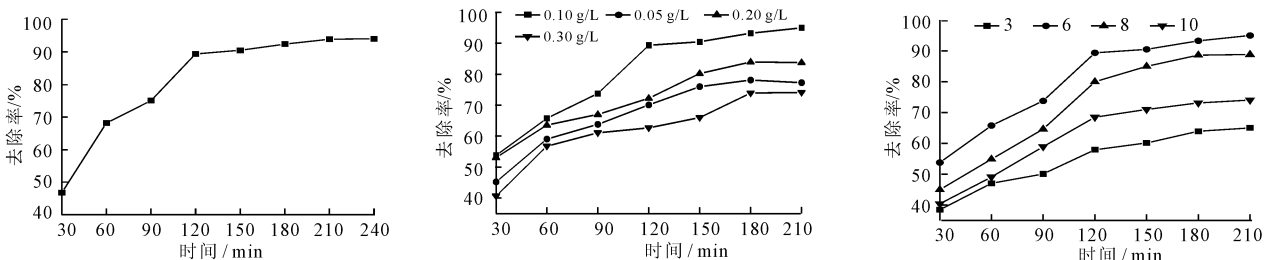


图 4 光照时间对 NP 去除率的影响 图 5 复合材料用量对 NP 去除率的影响 图 6 初始 pH 对 NP 去除率的影响

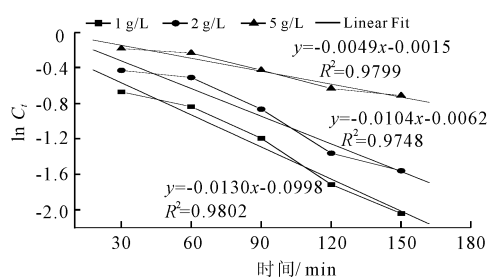


图7 光催化降解 NP 的反应动力学

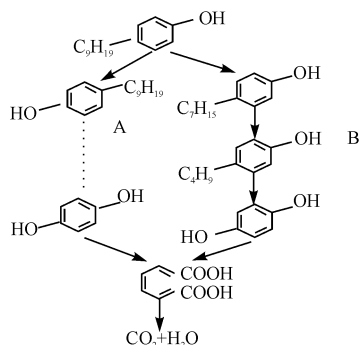


图8 NP 的降解途径

3 结 语

(1) 采用水热合成法合成了微孔-介孔复合材料 La/13X/MCM-41, 采用 XRD、TEM、N₂ 吸附-脱附等技术对复合材料进行了微观结构表征表明, 复合材料含有微孔和介孔结构, 具有较大的孔径和比表面积, 吸附性能较强, 孔壁较厚, 介孔相的水热稳定性得到改善。

(2) 光催化降解实验表明, 催化剂用量 0.1 g/L, 初始浓度 1 mg/L, 初始 pH = 6, 光照时间 210 min, NP 降解效率达 93% 以上, 说明复合材料具有良好的光催化性能。光催化降解反应符合一级动力学方程。

(3) NP 的中间产物主要为短链的烷基苯酚和对羟基苯酚。

(4) 将杂原子引入复合分子筛中, 有效提高了其光催化活性, 拓宽了分子筛的应用范围, 对大分子催化反应的发展具有重大的意义。但对复合材料的回收及重复利用应进行更为系统的研究, 降低使用成本, 进步提高其在实际应用中的可行性。

参考文献:

[1] Baker VA. Endocrine disrupters-testing strategies to assess human hazard [J]. Toxicol in Vitro, 2001, 15(4-5): 413-419.
[2] 刘亚芳, 裴丽君, 郑晓瑛. 环境内分泌干扰素对人类健康和生殖发育的影响[J]. 国际生殖健康/计划生育杂志, 2011, 30(3): 164-168.

[3] 齐文启, 孙宗光. 痕量有机污染物的监测[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
[4] Anderson H R, Anderson A M, Arnold S F, et al. Comparison of short-term estrogenicity tests for identification of hormone-disrupting chemicals [J]. Environ Health Perspect, 1999, 107(S): 89-100.
[5] 郭 玥, 邓国志, 张小凡, 等. 壬基酚降解菌株的降解特性[J]. 净水技术, 2011, 30(3): 25-29.
[6] Topp E, Starratt A. Rapid mineralization of the endocrine-disrupting chemical 4-nonylphenol in soil [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2000, 19(2): 313-318.
[7] 郭栋生, 李艳霞, 赵艳红, 等. 活性炭吸附黄河水中邻苯二甲酸二丁酯、壬基酚和双酚 A 的研究[J]. 给水排水, 2007, 33(1): 30-33.
[8] Yim B, Yoo Y, Maeda Y. Sonolysis of alkylphenols in aqueous solution with Fe (II) and Fe (III) [J]. Chemosphere, 2003, 50(8): 1015-1023.
[9] Kuramitz H, Saitoh J, Hattori T, et al. Electrochemical removal of p-nonylphenol from dilute solutions using a carbon fiber anode [J]. Water Research, 2002, 36(13): 3323-3329.
[10] 蒋以元, 高俊敏, 杨 敏, 等. O₃-BAC 污水深度处理工艺对有机锡和壬基酚的去除[J]. 水处理技术, 2006, 32(9): 45-47.
[11] 程沧沧, 胡筱静, 胡德文, 等. 附着态 TiO₂ 光催化降解壬基酚的研究[J]. 工业安全与环保, 2005, 31(09): 7-9.
[12] 高峰, 张中华, 严志蓉, 等. 二氧化钛膜光催化降解水中壬基酚的研究[J]. 环境科技, 2009, 22(4): 11-14.
[13] 黄婷婷, 陶艳辉, 陆文莲, 等. Ti-Ce-MCM-41 介孔分子筛光催化降解壬基酚的研究[J]. 水资源与水工程学报, 2010, 21(1): 51-53.
[14] 胡利利, 杜志平, 台秀梅, 等. 纳米 V₂O₅/ZnO 光催化剂对壬基酚聚氧乙烯醚降解的催化活性[J]. 催化学报, 2008(6): 571-576.
[15] Kloetstra K R, Zandbergen H W, Jansen J C. Overgrowth of mesoporous MCM-41 on faujasite[J]. Micropor Mater, 1996, 6(5-6): 287-293.
[16] Chen H L, Shen B J, Pan H F. In Situ Formation of ZSM-5 in NaY Gel and Characterization of ZSM-5/Y Composite Zeolite[J]. Chem Lett, 2003, 32: 726-727.
[17] 吴秀文, 马鸿文, 李志宏, 等. Ti 离子在介孔分子筛 MCM-41 中涂敷合成条件研究[J]. 材料导报, 2005, 19(10): 139-142.
[18] 王 姗, 窦 涛, 李玉平, 等. 一类新颖的介孔-微孔复合分子筛的合成[J]. 科学通报, 2005, 50(1): 24-27.
[19] 杨 静, 麻晓光, 马鸿文, 等. 13X 微孔沸石和 MCM-41 介孔材料的合成及用于处理含 Cd²⁺ 废水[J]. 过程工程学报, 2007, 7(2): 399-403.