

溶胶—凝胶法制备纳米 TiO_2 光催化降解偏二甲胍污水研究

张光友^{1,2}, 徐文国¹, 郑伟双¹

(1. 北京理工大学理学院, 北京 100084; 2. 总装备部后勤部防疫大队, 北京 100101)

摘 要: 采用溶胶—凝胶法制备了纯纳米 TiO_2 对偏二甲胍污水进行光催化降解研究。并对光催化降解的主要因素进行了讨论, 试验证明该技术对偏二甲胍污水具有良好的降解效果。

关键词: TiO_2 ; 光催化; 偏二甲胍

中图分类号: X78 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2006) S1-0335-02

偏二甲胍 (Unsymmetrical Dimethylhydrazine 简称为 UDMH) 的分子式为 $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$ 是一种主要的液体火箭推进剂, 被广泛应用于航天领域内的运载火箭、导弹和卫星^[1]。在偏二甲胍污水中含有 $\text{CH}_2=\text{NN}(\text{CH}_3)_2$ (偏胍, FDMH)、 $(\text{CH}_3)_2\text{NN}=\text{NN}(\text{CH}_3)_2$ (四甲基四氮烯, TMT)、 $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$ 、 NH_3 、 $\text{CH}_2=\text{NNHCH}_3$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{NNO}$ (亚硝基二甲胺, NDMA) 等主要污染物^[2]。这些有害物质的毒性和稳定性大部分都比偏二甲胍强。为此, 采用快速有效的方法降解偏二甲胍具有非常迫切的现实意义。本文采用溶胶—凝胶法制备纳米 TiO_2 为催化剂, 对偏二甲基胍废水进行了光催化氧化降解研究。

1 实 验

1.1 催化剂的制备

取 10 g 钛酸四丁酯在磁力搅拌下与 8.6 mL 无水乙醇和 0.3 mL 乙酰丙酮混合得溶液 A。然后再磁力搅拌 1 h。在磁力搅拌下将 8.6 mL 无水乙醇、1.3 mL 蒸馏水和 0.1 mL 浓 HCl 混合均匀, 配得溶液 B。磁力搅拌 0.5 h 将溶液 B 滴加到溶液 A 中, 得到黄色溶胶; 再磁力搅拌 1 h 使其充分混匀后将溶胶在室温下静置, 陈化得湿凝胶; 并于 100°C 下干燥约 10~12 h 后研磨成干凝胶粉末。将凝胶粉末在 300°C 下焙烧 1 h 以驱除有机物, 然后在 600°C 下焙烧 2 h 并自然冷却至室温, 可制备纯纳米二氧化钛粉末^[3]。

1.2 光催化反应

光催化氧化反应在 250 mL 敞口烧杯中进行。

以 15 W 紫外灯为激发光源, 光源距液面约 10 cm 反应液为 100 mL, 质量浓度为 120 mg/L TiO_2 用量为 0.2~1 g/L。光催化降解 1 h 后进行降解率测定。根据下式求得降解率 (η):

$$\eta = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100\%$$

式中: A_0 为偏二甲胍光照前的吸光度值, A 为偏二甲胍光照后的吸光度值。其中偏二甲胍的吸光度测定按照国家标准方法进行^[4]。

1.3 光催化反应器降解偏二甲胍污水

图 1 为在光催化反应器的具体样式。处理的偏二甲胍废水总体积为 10 L, 应用循环泵循环废水, 每隔 5 min 取 25 mL 样品进行吸光度测定。

2 结果与讨论

2.1 偏二甲胍浓度的影响

用 1 g/L 纳米 TiO_2 对浓度分别为 50、80、120、160、200 mg/L 的偏二甲胍污水进行光催化降解。结果表明: 随着偏二甲胍浓度的增加, 光催化降解的效率不断减少。

2.2 二氧化钛浓度的影响

分别采用 0.4~1.6 g/L 的纳米二氧化钛对浓度为 50、80、120、160、200 mg/L 的偏二甲胍污水进行光催化降解。结果表明: 纳米二氧化钛对偏二甲胍污水光催化降解率存在着—最佳浓度为 1.0 g/L。在最佳浓度时光催化降解效率最大。当催化剂投加量不足时, 就会使紫外光子不能被充分用于反应而是被散射到水中转化为热量而被消化掉, 同时羟基的浓度太低不足以使污染物充分降解。催化

剂浓度高的情况下, 催化剂颗粒对光子的散射作用也随之增加, 就会有较多光子被散射出反应器, 从而减少光子的入射量, 另外催化剂也会对紫外线产生遮挡作用, 使反应速率减小。

2.3 酸度的影响

采用 1.0 g/L 的纳米二氧化钛在不同 pH 条件下对偏二甲胂污水进行光催化降解。试验所需的 pH 值采用 H_2SO_4 和 $NaOH$ 进行调节, 分别设置 pH 为 4、6、8、10、12。试验表明, 当 pH 值为 8 的时候降解效率最大。

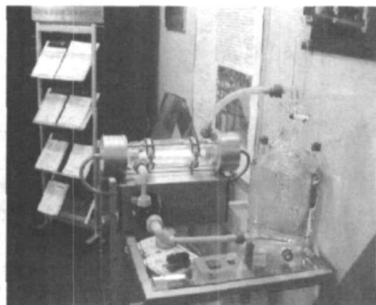


图 1 光催化反应器图

Fig. 1 Photocatalytic reactor

2.4 光催化反应器降解偏二甲胂污水

光催化反应器主要由反应器桶体、循环泵、蓄水池三部分组成。其中反应器桶体为两层, 内层放置 500W 中汞灯, 外层是反应层即为偏二甲胂废水与二氧化钛的混合层。在外层中偏二甲胂被二氧化钛光催化降解。循环泵起到让反应器中的水不

断循环的作用, 蓄水池则主要为放置循环水。试验采用此光催化反应器对 50 mL 的偏二甲胂废水进行降解。试验结果表明: 在反应器中进行 1 h 光催化降解既可以达到很高的降解效率即几乎使偏二甲胂完全降解。由 pH=8.0、pH=10.0 时偏二甲胂的降解效率差异可以看出 pH 对光催化降解效率有一定的影响。

3 结论与展望

采用溶胶-凝胶法制备纳米 TiO_2 对偏二甲胂污水具有良好的降解效果。偏二甲胂浓度、二氧化钛浓度、pH 值是影响偏二甲胂污水光催化降解过程的主要影响因素。试验使用的光催化反应器对偏二甲胂污水取得了良好的降解效果, 为今后在实际工程中具体应用光催化降解技术打下了坚实的基础。

参考文献:

- [1] 国防科工委后勤部. 火箭推进剂监测防护与污染治理 [M]. 长沙: 国防科技大学出版社, 1993. 780—788
- [2] 王力, 张光友, 谭世语, 等. 偏二甲胂污水的处理技术现状与发展趋势 [J]. 导弹与航天运载技术, 2006 (1): 38—43
- [3] 周波, 鲍长利, 冯志兵, 等. 天然沸石负载 TiO_2 光催化降解敌敌畏和对硫磷 [J]. 环境污染治理技术与设备, 2004 5(6): 33—35
- [4] GB/T 14376—93 水质偏二甲胂的测定 [S]. 1993

Study of TiO_2 Photocatalytic Degradation of Unsymmetrical Dimethylhydrazine

ZHANG Guang-yu¹, XU Wen-guo², ZHENG Wei-shuang²

(1. School of Science, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

2. Centers for Disease Control Headquarters of General Equipment, Beijing 100101, China)

Abstract: The nano particles of titanium dioxide both pure was prepared by the sol-gel method. The influences of photocatalytic degradation of unsymmetrical dimethylhydrazine such as temperature, catalyst concentration was also discussed. It was proved that this method was effective.

Key words: TiO_2 ; photocatalytic degradation; unsymmetrical dimethylhydrazine