

文章编号:1000-582X(2002)06-0092-02

TiO₂ 光催化氧化性能的影响因素*

刘仁龙¹, 张云怀², 张丙怀³

(1. 重庆大学 动力工程学院, 重庆 400044; 2. 重庆大学 化学化工学院, 重庆 400044;

3. 重庆大学 材料科学与工程学院, 重庆 400044)

摘要:采用负载型 TiO₂ 光催化剂处理含酚废水, 研究光源、光照时间、废水液 pH 值等因素对苯酚去除率的影响。结果表明, 由于紫外光所发出的光子能量大, TiO₂ 光催化活性强, 因此在处理过程中, 用高压汞灯照射比太阳光照射效果好; 尽管光照时间超过 5 h 后苯酚去除率仍有所增加, 但从生产工艺和经济的角度考虑, 光照时间以 5 h 为宜; TiO₂ 光催化剂的氧化性能在酸性或碱性条件下最好, 在处理含酚废水时, pH 值为 2.0 去除率最高。

关键词: TiO₂; 光催化; 氧化性能; 含酚废水

中图分类号: O644.12

文献标识码: A

自 1976 年第 1 篇关于 TiO₂ 光降解水中有机物的论文发表以后, 用半导体作催化剂光催化氧化有机污染物的研究已引起了广泛重视^[1]。TiO₂ 相对于其他半导体材料, 具有无毒、价廉、稳定、使用寿命长等特点, 因而在光催化领域具有十分广阔的应用前景^[2-4]。作者通过在不同条件下对 TiO₂ 光催化性能的研究, 来确定影响 TiO₂ 光催化氧化性能的主要因素, 采用负载型 TiO₂ 薄膜(玻片为载体)来处理含酚废水^[5]。

1 试验部分

1.1 TiO₂ 光催化剂的制备

采用溶胶-凝胶法制备 TiO₂ 薄膜(玻片为载体), 即按 $n[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4]: n(\text{EtOH}): n(\text{H}_2\text{O}): n[\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2] = 1:26.5:1:1$ 比例准确称取一定量的钛酸丁酯[Ti(OC₄H₉)₄ C.P.级]溶于无水乙醇中, 缓慢加入水、二乙醇胺, 不断搅拌得到稳定的 TiO₂ 溶胶, 然后加入不同量的聚乙二醇(分子量为 2 000, 简称 PEG), 搅拌 30 min, 得到稳定、均匀、清澈透明的黄橙色溶胶。用洁净的普通玻璃载片作基体, 采用浸渍-提拉法(提拉速度为 2 mm/s)制得湿膜, 在 100 °C 下干燥 5 min, 放

入马弗炉中, 在 550 °C 的温度下焙烧 1 h, 取出自然冷却至室温, 即得到多孔 TiO₂ 薄膜。

1.2 光源对 TiO₂ 催化氧化性能的影响实验

苯酚标准中间液和自来水按体积比 1:50 的比例配成实验用的废水样(以后的实验中均根据此配制废水样)。取 2 个 250 ml 的烧杯, 分别加入废水样 200 ml, 然后分别放入 1 块已制备好的负载 TiO₂ 薄膜玻片。取 1 个装有该玻片的烧杯置于太阳光下, 另 1 个置于高压汞灯下, 照射 5 h。比较其对苯酚的去除率的影响。

1.3 光照时间的影响实验

取 4 个 250 ml 的烧杯, 加入 200 ml 废水样, 依次放入 1 块已制备好的负载 TiO₂ 薄膜玻片, 置于高压汞灯下, 分别照射 2 h、4 h、5 h、6 h, 比较其对苯酚去除率的影响。

1.4 溶液初始 pH 值的影响实验

取 4 个 250 ml 的烧杯, 分别加入 200 ml 废水样, 依次用磷酸和氢氧化钠调节溶液的 pH 值为 2.0、4.0、7.0、10.0, 然后依次分别放入 1 块在 550 °C 下焙烧得到的玻片, 置于高压汞灯前, 照射 5 h, 比较其对苯酚去除率的影响。

* 收稿日期: 2002-03-05

基金项目: 国家“春晖计划”资助项目

作者简介: 刘仁龙(1966-), 男, 四川郫县人, 重庆大学讲师, 博士研究生。主要从事化学及化工环保的理论及应用研究。

2 结果与讨论

2.1 光源的影响

用不同光源照射下得到的处理结果如表 1 所示:

表 1 不同光源下苯酚的去除率 %

光源	太阳光	高压汞灯
苯酚去除率	16.8	46.7

从表中可明显看出:在高压汞灯照射下,苯酚的去除率比在太阳光照射下苯酚的去除率高。这是由于高压汞灯发出的 UV(380~420 nm)的紫外光比太阳光中的紫外光强,所发出的光子的能量大,当大于或等于 TiO₂ 的能带谱的光($\lambda \leq 380$ nm)辐射 TiO₂ 时, TiO₂ 价带的电子可被激发生成电子-空穴对,并向 TiO₂ 粒子表面迁移,在表面的 TiO₂-H₂O 体系中发生一系列反应,最终产生具有强氧化能力的 OH·自由基和 O₂,能氧化难降解有机物^[6]。当光子能量越强时,这种光降解作用就越明显。因此,以高压汞灯作光源,其活性更好。

2.2 光照时间的影响

不同的光照时间,苯酚去除率如表 2 所示:

表 2 不同光照时间下苯酚的去除率

光照时间/h	2	4	5	6
苯酚去除率/%	26.4	34.2	35.1	35.7

根据表 2 显示,2 h 的光照时间下,苯酚的去除率明显比照射 4 h、5 h、6 h 时低,在光照时间大于 5 h 后,虽然去除率仍依旧增高,但增高趋平缓。由此可知,光照时间越长,苯酚去除率越高,但在一定的时间后,去除率的增高越来越缓慢。因此一般以光照 5 h 为宜。

2.3 溶液初始 pH 值的影响

在不同的 pH 下苯酚的去除率如表 3 所示:

表 3 不同的 pH 值下苯酚的去除率

pH 值	2.0	4.0	7.0	10.0
苯酚去除率/%	43.1	36.7	35.1	38.4

由表 3 知,pH 值在 7 左右时,苯酚去除率较低,而溶液在呈明显的酸性或碱性时,去除率则相对较高。这是由于溶液中的有机物与溶解氧先生成基态电荷转移复合物,在光的作用下,这种基态转移复合物变成激发态,其在酸性或碱性环境中易离解成 R⁺ 和 O₂⁻ 自由

基,因此加速了有机物的光氧化。一般情况下,分散得越好,受紫外线照射的面积越大,产生的电子-空穴对越多,同时空穴迁移到 TiO₂ 表面越多,光催化活性越好^[7]。

研究表明,不同有机物的降解有不同的最佳 pH 值。因此在实际的水处理工作中,对最佳 pH 值的探讨很重要。在本实验中,根据实验结果可知,TiO₂ 的等电点 pH 值应在 2.0 左右为好。

3 结论

1) 在用 TiO₂ 膜处理废水时,高压汞灯作为光源比太阳光作为光源光催化降解效果要好;

2) 在用 TiO₂ 膜处理废水时,高压汞灯的照射时间以 5 h 为宜;

3) TiO₂ 降解废水中有机物过程中,溶液 pH 值对降解效果影响较大。本实验中,pH 值为 2.0 时,TiO₂ 光催化剂对苯酚的去除率较好。

TiO₂ 光催化氧化技术在彻底氧化水中有机污染物等方面有着突出的优点。特别是当水中有机污染物种类多,浓度高或用其它技术方法很难降解时,有着更明显的优势。利用 TiO₂ 光催化氧化将水中有机物降解,对于净化水质、保护环境等方面的作用是其他传统方法所不可比拟的。

参考文献:

- [1] 高铁,钱朝勇. TiO₂ 光催化氧化水中有机污染物进展[J]. 现代化工,2000,4(4):125-127.
- [2] 姚超. 纳米 TiO₂ 粉体的制备方法和发展趋势[J]. 现代化工,2000,7(7):311-312.
- [3] 江立文,郑礼. 负载型 TiO₂ 固定相催化氧化固定研究[J]. 工业水处理,2000,9(9):633-635.
- [4] 黄汉生. 日本 TiO₂ 光催化剂环境净化技术[J]. 现代化工,1998,12(12):701-762.
- [5] 许宜铭,张青明. 苯酚及氯代苯酚化合物 TiO₂ 催化光降解[J]. 环境化学,1990,12(12):964-966.
- [6] BAHNEMAN D W, HOFFMAN M R. Mechanistic Studies of Water Detoxification in Humiated TiO₂ Suspensions[J]. Solar Energy Materials,1991,24(12):1140-1141.
- [7] LINDNER M, MATTHEWS. Solar Water Detoxification Novel TiO₂ Powders as Highly Sctive Photo catalysts[J]. Journal of Solar Energy Engineering,1997,119(2):69. (下转第 97 页)

- New Jersey: Humana Press Inc, 1998.
- [8] SAMBROOK J, FRITSCH E F, MANIATIS T. Molecular cloning: a laboratory manual. 2nd ed[M]. New York: Cold Spring harbor Lab, 1989.
- [9] 荫俊, 孙叶方. 人粒细胞 - 巨噬细胞集落刺激因子的基因修饰及其在大肠杆菌中的高效表达[J]. 中国医学科学院学报, 1999, 21(1): 31 - 36.
- [10] 李旌军, 黄秉仁. 重组人粒细胞 - 巨噬细胞集落刺激因子在啤酒酵母中的表达和分泌[J]. 基础医学与临床, 1999, 19(1): 43 - 48.
- [11] MARTIN J. BOSCH O, MORALEDA G, et al. Pilot study of recombinant human granulocyte - macrophage colony - stimulating factor in the treatment of chronic hepatitis B[J]. Hepatology, 1993, (1): 8 775 - 8 780.
- [12] 奚永志, 孔繁华. 重组融合蛋白 - 细胞生长因子发展的新趋势[J]. 中国病理生理杂志, 1998, 14(5): 544 - 548.

Expression and Secretion of Mutant Recombinant Human GM - CSF in *Pichia Pastoris*

YANG Hong¹, OUYANG Ke - qing¹, GUO Zhi - gang¹, CHEN Yun - gao², CAI Shao - xi¹

(1. College of Bioengineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China;
2. Sichuan Chengdu RongGao Industrial Groud Ltd CO, Chengdu, 61000, China)

Abstract: Clinic test reveal that by contrasting with expression in *E. coli* the human granulocyte - macrophage colony - stimulating factor (hGM - CSF) which expression in *Pichia Pastoris* has lower toxicity and side - effect rate. Due to nonglycosylated hGM - CSF has higher biological activity in vivo, we mutant glycosylated positions by using PCR technique. The mutant GM - CSF gene was inserted into PPIC9K and then transformed into *Pichia Pastoris* strain GS115 for high expression. The results demonstrat that, in spite of the mutation, the expression product also has natural biological activity.

Key words: hGM - CSF mutant; *Pichia Pastoris*; expression and secretion

(责任编辑 陈移峰)

(上接第 93 页)

The Influences on Photocatalyzing Properties of TiO₂

LIU Ren - long¹, ZHANG Yun - hua², ZHANG Bing - hua³

(1. College of Power Engineering, ChongQing University, Chongqing 400044, China;
2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China;
3. College of Material Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: An immobilized TiO₂ photocatalyst is choosed to treat phenol discharge. The authors study the remove efficiencies under different conditions through experiments, such as lamping lights, time that the photocatalyst is lamped, pH of phenol discharge and so on. It is showed that a satisfactory can be presented in the condition that the photocatalyst is lamped by mercury light and the time that light lamping lasts 5 hours long and pH of phenol discharge is in 2.0.

Key words: TiO₂; photocataly; phenols discharge treatment

(责任编辑 陈移峰)