

文章编号:1005-0523(2019)05-0109-06

TiO₂/RGO 和 Fe₃O₄/RGO 催化处理模拟废水的研究

徐文媛,秦晓丹,况 熙

(华东交通大学材料科学与工程学院,江西 南昌 330013)

摘要:探讨了关于石墨烯基复合材料处理模拟废水的研究。考察了 TiO₂/RGO 和 Fe₃O₄/RGO 对酸性品红和亚甲基蓝的处理情况,并进行了表征。在 TiO₂/RGO 体系中,酸性品红的去除效果最高可达到 74.01%;亚甲基蓝的去除效果最高可达到 94.79%。在 Fe₃O₄/RGO 体系中,酸性品红的去除效果最高可达到 78.55%;亚甲基蓝的去除效果最高可达到 98.02%。研究结果表明,磁性石墨烯 Fe₃O₄/RGO 的处理结果比 TiO₂/RGO 效果好。

关键词:TiO₂/RGO;Fe₃O₄/RGO;模拟废水

中图分类号:X703

文献标志码:A

环境的日益恶化已经严重影响了人们的生活,人们对青山绿水的渴望已经成了全球的梦想。对废水的处理也成为了环保和可持续发展不可或缺的重要课题。随着工业发展,废水中含有大量的毒性强且难生物降解的有机污染物。为进一步处理废污水,以酸性品红和亚甲基蓝作为模拟废水得到了广泛的研究。

石墨烯^[1-3]具有独特的二维平面结构,是一种新型碳六元环纳米材料,具有很多优异性能^[4-6]。石墨烯作为目前研究发展的热点之一,以石墨烯为载体的复合材料也日益增多,并广泛应用于废水处理中。

因二氧化钛(TiO₂)具有粒径小、比表面积大且氧化能力强、无二次污染等特点,是目前研究最广泛的半导体光催化剂^[7-9]。而石墨烯有着较高的电子迁移率,高比表面积、较高吸附容量和吸附速率,以及良好的导电性等特点,是一种高性能理想载体。将两种材料复合,可以使 TiO₂ 以最小化的聚集状态分散于石墨烯表面,更容易使电子注入石墨烯中,因此,在高效光催化方面,TiO₂/RGO 具有很大的潜能^[10-14]。光催化氧化法的特点是在常温常压下,利用光、空气和催化剂降解大分子有机污染物,彻底破坏其结构,最终使其全部分解为毒性较小的小分子有机物,甚至矿化成 CO₂、H₂O 和无机离子等,达到无害处理的要求。

石墨烯基复合材料是一种合成吸附材料,近年来广受各个领域的关注。而目前研究较多的则为石墨烯磁性复合材料即磁性石墨烯(Fe₃O₄/RGO)。四氧化三铁(Fe₃O₄)有着成本低廉、无毒性以及环境友好等特点,且磁性颗粒 Fe₃O₄ 的空间间隔效应可以很好地阻碍石墨烯层间的堆积和聚集。而 Fe₃O₄/RGO 在降解有机物后,仅需要在周围加上磁场,进行磁分离,从而达到回收重复利用的作用,进一步提高了利用率^[15]。

1 实验

1.1 实验试剂及仪器

实验所需试剂为:石墨粉、高锰酸钾、硝酸钠、浓硫酸、双氧水、TiO₂、丙三醇、酸性品红、亚甲基蓝、六水合三氯化铁(FeCl₃·6H₂O)、七水合硫酸亚铁(FeSO₄·7H₂O)、氨水和无水乙醇。

收稿日期:2019-04-12

基金项目:国家自然科学基金项目(21872049;21563011)

作者简介:徐文媛(1975—),女,教授,博士,主要研究方向为催化剂和反应机理的研究。

实验所需小型仪器为:电子天平、磁力搅拌器、真空泵、超声清洗仪、鼓风干燥箱、紫外-可见分光光度计、机械搅拌器和离心机。

表征所需大型仪器为:扫描电子显微镜(日立 SU8010 场发射扫描电镜)、X-射线衍射仪(德国 Bruker 公司的 D8 ADVANCE)、傅里叶红外光谱仪(Pekin Elmer Spectrum One)和紫外分光光度计(unic UV-4802S)。

1.2 实验过程

1.2.1 催化剂制备

Hummers 法制备氧化石墨烯:取一定量石墨粉、硝酸钠和浓硫酸加入 250 mL 烧杯中,搅拌均匀,冷却至 10 ℃;缓慢加入高锰酸钾,冰浴搅拌 30 min;升温到 35 ℃,恒温 2~3 h;滴加 96 mL 去离子水,搅拌 10 min;滴加过氧化氢,直到气泡消失;过滤离心,至上清液 pH=7;真空干燥 10 h,得到产物氧化石墨;将氧化石墨分散于水中,超声 30 min,得到氧化石墨烯 GO。

水热法制备 TiO₂/RGO:称取一定量氧化石墨溶解于无水乙醇与蒸馏水的混合溶液中,超声后得到氧化石墨乙醇溶液;后取氧化石墨乙醇溶液 25 mL 加入丙三醇和 TiO₂ 粉末混合物中,超声 30 min,搅拌 3 h;将溶液放入 100 mL 高压釜中,180 ℃烘箱中保持 6 h,冷却至室温;产物经过滤洗涤后,在 80 ℃烘箱中保温直至干燥,即可得到 TiO₂ 与石墨烯的复合催化剂—TiO₂/RGO。

共沉淀法制备 Fe₃O₄/RGO:称取一定量 FeSO₄·7H₂O 与 FeCl₃·6H₂O,加入蒸馏水中,超声 30 min;将上述混合物滴入已超声 30 min 的氧化石墨烯分散液中;混合均匀后将其加热至 60 ℃;快速滴加氨水,将溶液的 pH 值调至 9~10 之间;后恒温、匀速搅拌 2 h;抽滤并用去离子水以及无水乙醇反复洗涤,至滤液为中性;60 ℃干燥 6 h,研磨,得到 Fe₃O₄/RGO 粉末。

1.2.2 模拟废水处理

TiO₂/RGO 体系:配制一定浓度的酸性品红溶液/亚甲基蓝溶液作为模拟废水;加入一定量的 TiO₂/RGO 催化剂,在紫外灯(175 W,365 nm)照射下反应一段时间;过滤后,测量模拟废水的去除率。

Fe₃O₄/RGO 体系:配制一定浓度的酸性品红溶液/亚甲基蓝溶液作为模拟废水;加入一定量的 Fe₃O₄/RGO 粉末,在超声清洗仪中超声一段时间;过滤后,测量模拟废水的去除率。

通过热重分析得出:TiO₂/RGO 中的总失重率为 5.82%,残余质量为 94.18%,主要物质为 TiO₂。Fe₃O₄/RGO 中总失重率为 6.10%,残余质量为 93.90%,主要物质为氧化铁。由此可知,TiO₂ 和 Fe₃O₄ 在石墨烯上的负载基本一致。

2 结果与讨论

2.1 催化活性

2.1.1 TiO₂/RGO 体系

反应条件对酸性品红/亚甲基蓝的去除率的影响如表 1 所示。催化剂投加量对去除率的影响如下:催化剂投加量在 0.05 g 前,随着催化剂投加量的增加,酸性品红和亚甲基蓝的去除率也随之增加;而当催化剂的投加量大于 0.05 g 后,去除率略微下降,并逐渐达到稳定状态。可能是后期随着催化剂投加量的增大,在反应过程中活性基团也会增加,这些活性基团之间可能会增大相互碰撞的概率,从而导致其回到基态而失活,使其失去催化降解效果^[9]。模拟废水初始浓度对去除率的影响如下:酸性品红浓度在 40 mg/L 时,去除率达到最佳 72.80%;亚甲基蓝浓度在 30 mg/L 时,去除率达到最佳 84.81%。随着初始浓度的增加,催化剂参与反应的活性粒子增加,增强降解作用,从而导致去除率增大。当初始浓度达到一定时,需要被降解的有机物的总量增大,而催化剂的量和活性粒子是一定的,故发生的有效反应也是一定的;另一方面,由于初始浓度的增大,水溶液的色度增大,溶液透光率降低,催化剂不能完全被激发,从而导致降解作用的下降,去除率降低。时间对去除率的影响如下:随着时间的增长,去除率随之增加。120 min 时,酸性品红的去除率最高达到 74.01%;120 min 时,亚甲基蓝的去除率最高达到 94.79%。随着时间的增加,反应体系内活性粒子与有机物充分反应,当两者反应达到饱和之后,去除率则不会再随时间的变化而变化。

表 1 催化剂投加量、模拟废水初始浓度及时间对去除率的影响

Tab.1 Effect of catalyst dosage, initial concentration and time of simulated wastewater on removal rate

模拟废水 溶液类型	催化剂		模拟废水		反应时间	
	投加量/g	去除率/%	初始浓度/(mg/L)	去除率/%	时间/min	去除率/%
酸性品红	0.03	38.86	20	42.40	0	0
	0.04	58.51	30	53.49	30	35.79
	0.05	70.42	40	72.80	60	58.93
	0.06	67.92	50	52.53	90	73.10
	0.07	68.15	60	39.25	120	74.01
亚甲基蓝	0.03	62.68	20	71.20	0	0
	0.04	72.28	30	84.81	30	82.87
	0.05	85.50	40	78.08	60	86.17
	0.06	82.27	50	69.35	90	91.28
	0.07	81.68	60	65.75	120	94.79

2.1.2 Fe₃O₄/RGO 体系

表 2 是 Fe₃O₄/RGO 体系反应条件对去除率的影响。随着催化剂投加量的增加,酸性品红的去除率逐步增加;亚甲基蓝的去除率则先增加后逐渐达到平稳。当 Fe₃O₄/RGO 投加量为 0.06 g 时,酸性品红溶液处理达到最佳,去除率为 67.54%;当 Fe₃O₄/RGO 的投加量为 0.03 g 时,亚甲基蓝溶液处理达到最佳,去除率为 96.99%。模拟废水初始浓度对去除率的影响:随着酸性品红/亚甲基蓝溶液的初始浓度的增加,去除率也随之增加。随着溶液初始浓度的增大,需要被降解的有机物浓度增大,从而增加与活性粒子的反应,使得反应进一步进行,去除率增大;当浓度达到一定时,反应达到平衡,去除率不再随浓度的变化而变化。当酸性品红溶液的初始浓度为 60 mg/L 时,去除率最佳 68.38%;当亚甲基蓝溶液的初始浓度为 60 mg/L 时,去除率最佳 98.51%。酸性品红溶液随时间的变化,去除率大幅度增加后逐渐稳定;而亚甲基蓝溶液则随时间的变化,其去除率变化不大。当反应时间为 100 min 时,酸性品红溶液去除率达到最佳 78.55%;亚甲基蓝溶液的去除率达到最佳 98.02%。

表 2 催化剂投加量、模拟废水初始浓度及时间对去除率的影响

Tab.2 Effect of catalyst dosage, initial concentration and time of simulated wastewater on removal rate

模拟废水 溶液类型	催化剂		模拟废水		反应时间	
	投加量/g	去除率/%	初始浓度/(mg/L)	去除率/%	时间/min	去除率/%
酸性品红	0.02	44.80	20	48.41	0	0
	0.03	47.82	30	48.48	40	53.31
	0.04	58.55	40	52.55	60	65.41
	0.05	64.32	50	55.07	80	70.85
	0.06	67.54	60	68.38	100	78.55
亚甲基蓝	0.02	93.67	20	92.02	0	0
	0.03	96.99	30	93.88	40	96.95
	0.04	96.88	40	95.54	60	97.02
	0.05	96.47	50	97.41	80	97.13
	0.06	96.45	60	98.51	100	98.02

2.2 表征分析

2.2.1 催化剂表征

图 1 为催化剂的 SEM 图。图 1(a)中 RGO 表面有褶皱不平滑,TiO₂ 不规则的负载在 RGO 表面上或层间,并且两者结合紧密。图 1(b)中石墨烯表面存在大量的褶皱,这使得石墨烯与 Fe₃O₄ 的接触面增大;Fe₃O₄ 粒子形状接近球形,不规则地排列在石墨烯表面。图 1(b)的插图中显示 GO 表面为带有褶皱的薄层片状,呈平铺状态,表面光滑,少数地方仍有团聚的现象。

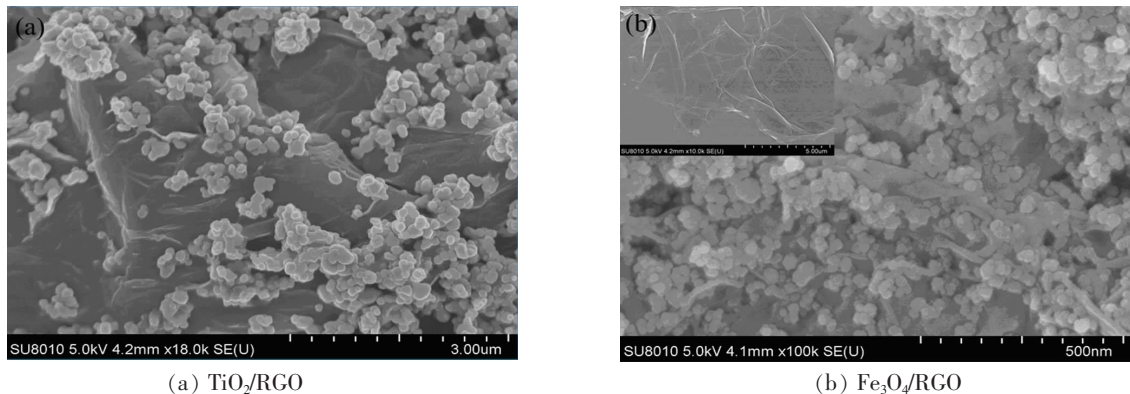
(a) TiO_2/RGO (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{RGO}$

图1 催化剂的SEM图

Fig.1 The SEM image of catalysts

催化剂的XRD表征结果见图2,晶型的完美度由峰的高低决定。图2(a)为 TiO_2/RGO 的XRD图, $2\theta=25.40^\circ, 37.90^\circ, 48.00^\circ, 53.80^\circ, 62.80^\circ, 68.80^\circ$ 和 75.00° 位置处的衍射峰均为锐钛矿 TiO_2 的特征衍射峰。石墨烯的特征衍射峰位于 $2\theta=25.86^\circ$ 处,被 TiO_2 衍射峰覆盖。图2(b)为 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{RGO}$ 的XRD图。在 $2\theta=35.24^\circ, 42.94^\circ, 52.82^\circ, 57.72^\circ$ 以及 63.66° 的位置处有特征衍射峰,与磁铁矿的立体晶胞(2 2 0),(3 1 1),(4 0 0),(4 2 2)和(5 1 1)相对应,表明 Fe_3O_4 粒子为立方晶胞^[7]。在 $2\theta=26.13^\circ$ 位置处,石墨烯的特征衍射峰发生了偏移。

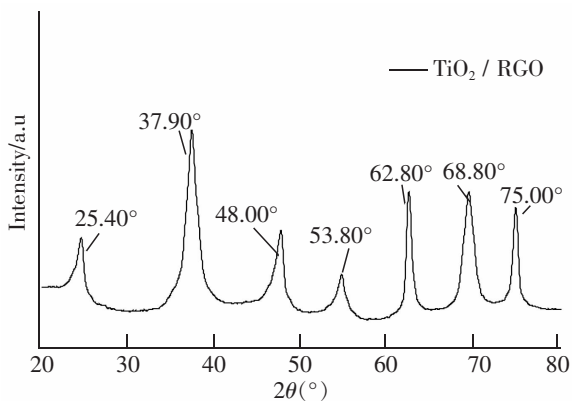
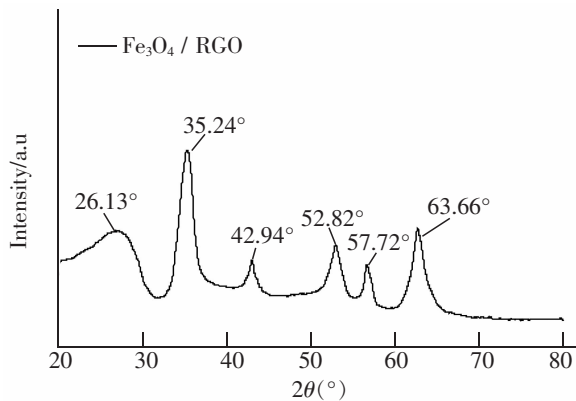
(a) TiO_2/RGO (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{RGO}$

图2 催化剂的XRD图

Fig.2 The XRD image of catalysts

催化剂的IR表征见图3。GO中 3440 cm^{-1} 位置左右的峰归属于 $-\text{OH}$ 的伸缩振动峰,主要是羟基官能团,有小部分是因为含有一定量的水;在 1723 cm^{-1} 的吸收峰归属为 $-\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰、 1382 cm^{-1} 出现的吸收峰为 $\text{O}=\text{C}-\text{O}$ 的变形振动峰、 1221 cm^{-1} 出现的吸收峰为 $\text{C}-\text{OH}$ 的伸缩振动峰和 1055 cm^{-1} 出现的吸收峰为 $\text{C}-\text{O}$ 的伸缩振动峰。这些吸收峰均表明GO的表面含有多种类型的含氧官能团。 TiO_2/RGO 中, $700\sim 800\text{ cm}^{-1}$ 位置处有一个特征吸收峰,此峰是 $\text{Ti}-\text{O}$ 的吸收峰。而一般 $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ 峰位置位于 680 cm^{-1} 左右,产生峰偏移的原因可能是在溶剂热反应中,

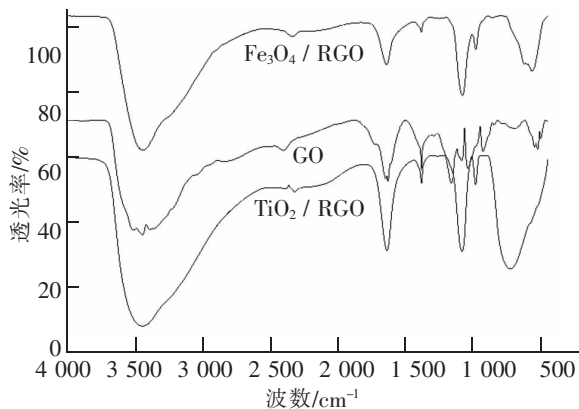


图3 催化剂的红外吸收光谱图

Fig.3 The FI-IR image of catalysts

大量的 TiO₂ 粒子沉积在石墨烯的表面上,产生了Ti—O—C键,发生了红移^[18]。Fe₃O₄/RGO 中在 3 430 cm⁻¹ 处出现的特征吸收峰,是—OH 的伸缩振动峰;1 731 cm⁻¹和 1 100 cm⁻¹ 处的特征吸收峰相对应的分别是—C=O 和 C—O 振动峰;而在 578 cm⁻¹ 处的特征吸收峰为 Fe—O 的振动峰。

2.2.2 水样表征

为了测定催化剂对酸性品红和亚甲基蓝的处理效果,对催化剂处理前后的水样进行紫外光谱检测,结果见图 4。

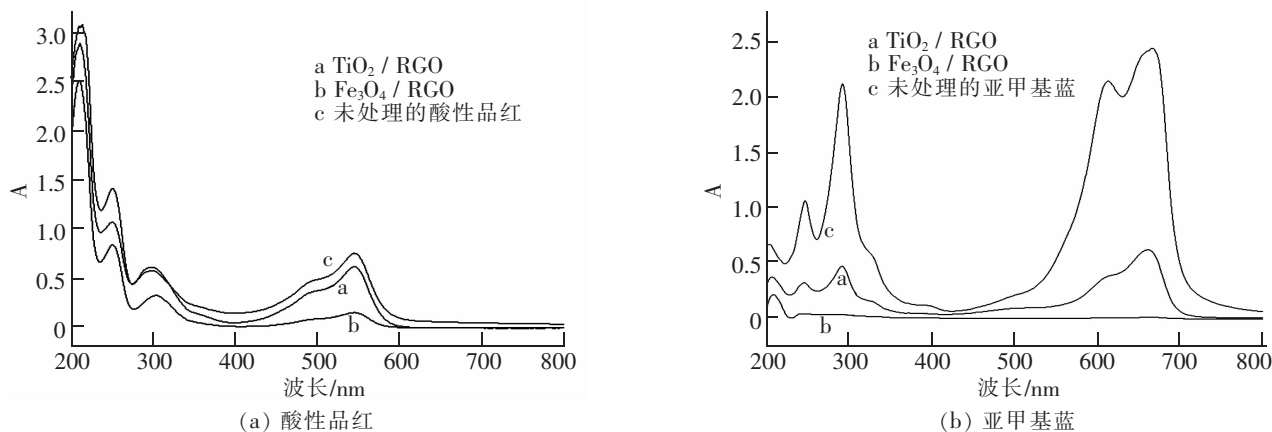


图 4 催化剂处理前后水样的紫外-可见吸收光谱图

Fig.4 The UV absorption spectrum of the wastewater before and after treatment by catalysts

从图 4 中可以看出,酸性品红的吸收峰强度为 $b < a < c$,依次降低,表明经过 TiO₂/RGO 和 Fe₃O₄/RGO 催化剂处理后,酸性品红中的部分生色基团的共轭键被破坏。其中,Fe₃O₄/RGO 做催化剂的处理效果最好。相对于酸性品红溶液,在亚甲基蓝溶液的紫外-可见吸收光谱图中,TiO₂/RGO 和 Fe₃O₄/RGO 处理效果更明显:经 TiO₂/RGO 处理后,整个光区的吸收峰均明显下降;而经 Fe₃O₄/RGO 处理后的溶液的吸收峰则基本消失,处理效果更佳。两者均表明亚甲基蓝中的大部分生色基团共轭键已被破坏。

3 结论

考察了 TiO₂/RGO 和 Fe₃O₄/RGO 对酸性品红和亚甲基蓝的处理情况,并进行了表征,结论如下:

1) TiO₂/RGO 体系:处理酸性品红溶液的最优条件为催化剂投加量 0.05 g,酸性品红初始浓度 40 mg/L,紫外光照反应时间 120 min,最佳去除率 74.01%;处理亚甲基蓝溶液的最优条件为催化剂投加量 0.05 g,亚甲基蓝初始浓度 30 mg/L,紫外光照反应时间 120 min,最佳去除率 94.79%。

2) Fe₃O₄/RGO 体系:处理酸性品红溶液的最优条件为催化剂投加量 0.06 g,酸性品红初始浓度 60 mg/L,反应时间 100 min,最佳去除率 78.55%;处理亚甲基蓝溶液的最优条件:催化剂投加量 0.03 g,亚甲基蓝初始浓度 60 mg/L,反应时间 100 min,最佳去除率 98.02%。

3) SEM、XRD、IR 和 UV 表征等结果和前述结论能很好的对应,Fe₃O₄/RGO 的催化活性总体比 TiO₂/RGO 好,去除率在 90%以上,且 Fe₃O₄/RGO 因其特有的磁性更利于催化剂的回收与重复利用。

参考文献:

- [1] 赵静,王英武. 焦化废水深度处理技术及应用[J]. 燃料与化工,2011,42(1):48-51.
- [2] 冯萍. 基于石墨烯复合材料的制备及光催化性能的研究[D]. 青岛:青岛科技大学,2012.
- [3] 孙彩玉,刘芳,边喜龙,等. 焦化废水回用膜污染成因及控制策略分析[J]. 环境科技,2019(2):1-5.
- [4] SARKER F,KARIM N,AFROJ S,et al. High-performance graphene-based natural fiber composites[J]. ACS Applied Materials & Interfaces,2018,10(40):34502-34512.

- [5] 章家立,李阳,彭小明,等. g-C₃N₄ 在水环境污染去除和检测方面的应用研究进展[J]. 华东交通大学学报,2019,36(1): 109-116.
- [6] WU J,WANG Y,ZHANG D,et al. Studies on the electrochemical reduction of oxygen catalyzed by reduced graphene sheets in neutral media[J]. Journal of Power Sources,2011,196(3):1141-1144.
- [7] 杨王,徐敬生. 催化吹脱-树脂吸附处理酚氨废水试验研究及其中试应用[J]. 环境科技,2018,31(4):29-33.
- [8] 侯阳. 可见光响应型 TiO₂ 基纳米管阵列与 ZnFe₂O₄ 纳米球的制备及性能研究[D]. 大连:大连理工大学,2011.
- [9] PAVEL C C,PALKOVITS R,SCHUTH F,et al. The benefit of mesopores in ETS-10 on the vapor-phase beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime[J]. Journal of Catalysis,2008,254(1):84-90.
- [10] 周博,王英刚,崔小维,等. 还原氧化石墨烯/TiO₂ 纳米管复合材料的制备及其光电催化还原 CO₂ 的研究[J]. 化工新型材料,2018,46(12):121-124.
- [11] 谢怡婷,谭涓,王亚飞,等. 还原氧化石墨烯/介孔 TiO₂ 复合材料的合成及其光解水制氢性能[J]. 无机化学学报,2018,34(12):2153-2160.
- [12] YU L,WANG L,SUN X,et al. Enhanced photocatalytic activity of rGO/TiO₂ for the decomposition of formaldehyde under visible light irradiation[J]. Journal of Environmental Sciences,2018,73:138-146.
- [13] WU C K,WANG G J,DAI J. Controlled functionalization of graphene oxide through surface modification with acetone[J]. Journal of Materials Science,2013,48(9):3436-3442.
- [14] 周琪,钟永辉,陈星,等. 石墨烯/纳米 TiO₂ 复合材料制备及其光催化性能[J]. 复合材料学报,2014,31(2):255-262.
- [15] 王栋纬,宋燕西,冶晓凡,等. 氧化石墨烯对磺胺甲恶唑和磺胺甲基嘧啶的吸附性能研究[J]. 分析化学,2018,46(2):211-216.
- [16] 余悦,朱秀华,王炜,等. 新型多金属氧酸盐 K₇BiW₁₁O₃₉Sn·11H₂O 制备及光催化降解模拟染料废水[J]. 环境化学,2016,35(5):998-1006.
- [17] OMIDINIA E,SHADJOU N,HASANZADEH M. (Fe₃O₄)-graphene oxide as a novel magnetic nanomaterial for non-enzymatic determination of phenylalanine[J]. Materials Science and Engineering:C,2013,33(8):4624-4632.
- [18] 王露. 改进 Hummers 法制备氧化石墨烯及表征[J]. 包装学报,2015,7(2):28-31.

Study on Catalytic Treatment of Simulated Wastewater by TiO₂/RGO and Fe₃O₄/RGO

Xu Wenyuan, Qin Xiaodan, Kuang Xi

(School of Materials Science and Engineering, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China)

Abstract: This paper explores the treatment of simulated wastewater from graphene-based composites. The treatment of acid fuchsin and methylene blue by TiO₂/RGO and Fe₃O₄/RGO is investigated and characterized. In TiO₂/RGO system, the removal effect of acid fuchsin can reach up to 74.01%; the removal effect of methylene blue can reach up to 94.79%. In Fe₃O₄/RGO system, the removal effect of acid fuchsin can reach 78.55%; the removal effect of methylene blue can reach 98.02%. The results show that the magnetic graphene Fe₃O₄/RGO treatment result is better than that of TiO₂/RGO.

Key words: TiO₂/RGO; Fe₃O₄/RGO; simulated wastewater