

复合催化剂 $\text{SO}_4^{2-}\text{-H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$ (P123) 的制备及其光催化降解二硝基甲苯

尚海茹¹, 刘霞², 冯长根¹

1. 北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室, 北京 100081

2. 中国农业大学理学院, 北京 100193

摘要 采用溶胶-凝胶与溶剂热相结合的方法制备了系列介孔复合光催化剂 $\text{SO}_4^{2-}\text{-H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$ (P123), 并对其进行了表征和分析。N₂吸附表面分析及扫描电镜(SEM)图片显示, 复合催化剂的粒径明显减小, 比表面积高达211m²/g, 是TiO₂的5倍。紫外漫反射吸收光谱(UV-Vis)显示, 与TiO₂相比, 复合催化剂的吸收光谱发生了明显的红移, 且吸收强度明显增强。运用L₁₆(4⁵)的正交实验设计探讨了H₃PW₁₂O₄₀负载量、模板剂P123的添加量、溶液初始pH值、催化剂加入量以及H₂SO₄浓度5个因素对二硝基甲苯(DNT)降解性能的影响, 并对正交实验结果进行了直观分析和方差分析。结果表明, 该降解过程符合L-H表观一级反应动力学, 在催化剂用量为1.2g/L、H₃PW₁₂O₄₀负载量为20%、模板剂P123的加入量为2g、溶液初始pH为2、H₂SO₄的浓度为1mol/L条件下, 经氙灯光源辐照4h后, DNT的降解率达到98.7%, DNT降解的半衰期为0.7162h, 取得了良好的光催化效果。

关键词 多金属氧酸盐; 二氧化钛; 光催化; 二硝基甲苯; 正交设计

中图分类号 O641

文献标志码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2013.36.002

Preparation of $\text{SO}_4^{2-}\text{-H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$ (P123) and Its Photocatalytic Activity for Dinitrotoluene Decomposition

SHANG Hairu¹, LIU Xia², FENG Changgen¹

1. State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China

2. College of Science, China Agricultural University, Beijing 100193, China

Abstract Mesoporous materials $\text{SO}_4^{2-}\text{-H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$ (P123) were synthesized by combining sol-gel technology and solvothermal treatment. Nitrogen adsorption-desorption analysis and Scanning Electron Microscopy (SEM) results suggest that the specific surface area of $\text{SO}_4^{2-}\text{-H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$ (2gP123) is 211m²/g, which is five times higher than that of pure TiO₂. The average particle size of composite catalyst decreases obviously. Results of ultraviolet-visible absorption spectra (UV-Vis) show that, compared with pure TiO₂, an obvious redshift of composite catalysts was observed and the absorption intensity of the band increased significantly. By means of the orthogonal design method of L₁₆(4⁵), the influence of various operating parameters on the dinitrotoluene (DNT) degradation were investigated, including H₃PW₁₂O₄₀ loadings, dosage of template agent P123, initial pH value of the solution, catalyst dosage and the concentration of H₂SO₄, then the intuitionistic analysis and variance analysis were performed. Kinetics results show that the photocatalytic degradation of DNT fits the apparent first-order reaction. The conversion of DNT reached 98.7% after xenon lamp irradiating for 4h under optimum operating conditions: 1.2g/L catalyst dosage, 20% H₃PW₁₂O₄₀ loading, 2g dosage of P123, pH value 2 and 1mol/L H₂SO₄. The half-life of DNT degradation is 0.7162h. The experimental results demonstrate that the photocatalytic effect is good.

Keywords polyoxometalates; titanium dioxide; photocatalytic; dinitrotoluene; orthogonal design

收稿日期: 2013-06-21; 修回日期: 2013-11-04

基金项目: 中国工程物理研究院化工材料研究所资助项目;《科技导报》博士生创新研究计划资助项目(kjdb2011005)

作者简介: 尚海茹, 博士研究生, 研究方向为复合材料的制备及其光催化降解炸药, 电子信箱: hairushang@126.com

0 引言

二硝基甲苯(DNT)的化学分子式为 $C_7H_6N_2O_4$,主要同分异构体为2,4-二硝基甲苯(2,4-DNT)和2,6-二硝基甲苯(2,6-DNT)。由于DNT化学性质稳定,对人和生物有强烈的致毒及诱导机体突变的特性,所以2,4-DNT和2,6-DNT被美国环境保护署列为优先控制污染物^[1,2]。

DNT炸药废水因其高毒性和致癌性已经引起世界各国的高度重视,相关领域科学家都在致力研究DNT废水处理的有效方法,包括物理方法、化学方法和生物方法等。Chen等^[3,4]和Liou等^[5]考察了 O_3 氧化法、Fenton试剂氧化法、UV/ O_3 氧化法、UV/ H_2O_2 氧化法及UV/Fenton试剂氧化法等5种氧化技术对DNT的降解,为DNT的降解提供了一定的理论基础。但由于硝基苯类化合物分子结构中吸电子基团——硝基的作用,使苯环上碳原子的电子云密度降低,因此硝基苯类化合物具有非常稳定的分子结构,使得常规生化法处理难以奏效;而且硝基官能团的吸电作用还会抑制氧化酶的亲电子反应,使得DNT等硝基化合物很难被微生物有效降解。基于光催化氧化法能够在常温常压下使污染物矿化,具有绿色环保、降解彻底、对污染物选择性小等优点,更利于实现炸药废水快速高效、无毒无害、低廉成本处理。因此光催化氧化法作为一种水处理技术受到国内外研究者的广泛关注,并且已经成为炸药废水处理领域的一个非常活跃的研究方向。Feng等^[6-8]研究表明:POMs/ TiO_2 型复合催化剂既能提高 TiO_2 的量子效率,提高催化剂的活性与使用率,又能克服POMs易溶及比表面积小的缺点,防止多酸的溶解与流失,使两者起到协同作用。特别是Keggin结构的 $H_3PW_{12}O_{40}$,由于其良好的催化性能成为目前研究最普遍的多金属氧酸盐之一。因此,本文以自制的 $SO_4^{2-}-H_3PW_{12}O_{40}/TiO_2$ (P123)为催化剂光催化降解DNT炸药废水,以考察POMs/ TiO_2 类催化剂的光催化活性。

正交设计方法是一种用于多因素、多指标优选的数理统计方法,已经广泛应用于经济、生态及化学等诸多领域^[9-11]。本文在前人研究的基础上,选取较具代表性的DNT作为研究对象,采用典型的正交设计对其废水进行光催化氧化处理,并对 $H_3PW_{12}O_{40}$ 负载量、模板剂P123的添加量、 H_2SO_4 的浓度、溶液初始pH值以及催化剂加入量等因素对DNT降解性能的影响进行探讨;深入研究DNT炸药在光催化氧化过程中的影响因素及动力学,旨在探索工艺方法、建立相关理论平台,并将得到的工艺方法处理同类炸药及相关有机物,拓宽其应用领域。

1 材料及方法

1.1 试剂及仪器

催化剂制备过程中所用试剂有:磷钨酸($H_3[PO_4(W_3O_9)_4] \cdot xH_2O$)、钛酸正四丁酯($C_{16}H_{36}O_4Ti$)、无水乙醇、盐酸、硫酸等,均为分析纯。模板剂P123(MW 5800)购于美国Sigma-aldrich公司。

DNT炸药废水由某兵工厂提供,颜色呈深红色。废水中主要包含2,4-DNT、2,6-DNT和2,3-DNT。水样中总硝基化合物浓度约为400mg/L,初始pH值为7.8,水样的化学需氧量

(COD值)为3100mg/L。降解过程中将原水样稀释10倍使用,故其初始质量浓度约为40mg/L。

光催化反应过程中的光源为北京泊菲莱科技有限公司生产的PLS-SXE300CUV氙灯光源;光降解仪参数:主要发射波长250~380nm,光能量密度约100~200mW/cm²。

1.2 催化剂的制备

$H_3PW_{12}O_{40}/TiO_2$ (P123)的制备过程:取适量的模板剂P123溶于35mL无水乙醇中,待完全溶解后在快速搅拌下加入15mL钛酸正四丁酯,二者混匀后加入1.8mL浓盐酸,将3mL一定浓度的 $H_3PW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$ 水溶液逐滴缓慢地加入到上述混合溶液中,室温搅拌3~5h形成固态凝胶。将形成的固态凝胶陈化24h后转入带有聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中,以2°C/min的速率程序升温至120°C并保持2h,然后升温至150°C同样保持2h,冷却后将产物干燥、碾磨,所得粉末即为复合光催化剂 $H_3PW_{12}O_{40}/TiO_2$ (P123)。最后,采用一定浓度的 H_2SO_4 溶液对制得的 $H_3PW_{12}O_{40}/TiO_2$ (P123)进行等量浸渍,然后进行烘干、焙烧,制得的白色粉末即为超强酸处理后的 $SO_4^{2-}-H_3PW_{12}O_{40}/TiO_2$ (P123)。

同时采用上述的溶胶-凝胶与溶解热相结合的方式在相同条件下制备了纯 TiO_2 ,以便对比分析。

1.3 催化剂的表征

催化剂的比表面积和孔径通过Nova 2200e型氮吸附比表面仪进行测定,测试前样品在200°C下真空脱气3h。SEM分析采用S-4800N型扫描电子显微镜,工作电压为10.0kV,放大倍数为 10^6 。样品的光吸收性能采用岛津公司生产的UV-3600型紫外-可见分光光度计测量,扫描范围为190~600nm。

1.4 光催化降解反应

光催化降解装置为一套带盖子的石英烧杯,密闭的反应体系可以防止因液体挥发而导致的实验误差,具体操作步骤:取40mg/L的炸药废水50mL于烧杯中,将自制的复合光催化剂分散在上述溶液中,形成的悬浮液于室温下避光搅拌30min,使催化剂在反应体系中分散均匀且达到吸附-脱附平衡。然后将烧杯放入光反应装置中,磁力搅拌状态下开始光催化降解,每隔30min取样。取样后将悬浮液用0.45 μ m微孔滤膜过滤,取滤液测试其硝基化合物含量。DNT炸药废水中硝基化合物的浓度采用国标还原-偶氮分光光度法测定。

2 结果与分析

2.1 $SO_4^{2-}-H_3PW_{12}O_{40}/TiO_2$ (2gP123)的表征及结果

催化剂的孔径分布、表面形态及光吸收性能与其催化活性密切相关,本文对复合催化剂 $SO_4^{2-}-H_3PW_{12}O_{40}/TiO_2$ (2gP123)的上述3个性能进行了表征和分析。

2.1.1 比表面积及孔径分析

比表面积是光催化材料的重要性能之一。 $SO_4^{2-}-H_3PW_{12}O_{40}/TiO_2$ (2gP123)的吸附脱附等温线如图1所示,其比表面积及孔径 v 、孔径 d 参数列于表1。图1显示该复合催化剂的 N_2 吸附-脱附等温线呈第IV类吸附曲线,这一类型的吸附由于毛

细管凝结现象产生了一个明显的滞后环,说明复合催化剂为标准的介孔材料。通过 BET 公式和 BJH 模型算得 $\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$ (2gP123) 的比表面积高达 $211\text{m}^2/\text{g}$, 是 TiO_2 的

5.6 倍。比表面积的增大可以为光催化剂提供更多的活性位点,同时有利于体系中有机的吸附,因而能够有效地增加催化剂的光催化活性。

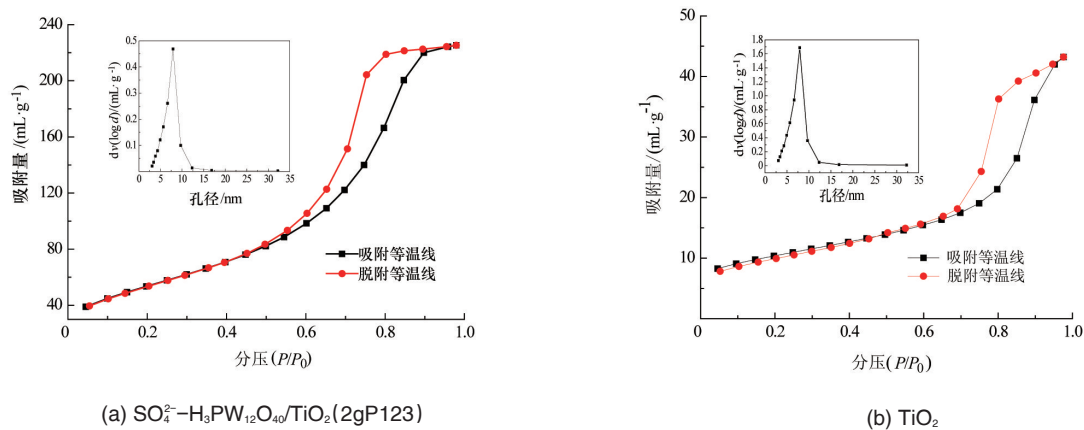


图 1 催化剂的吸附-脱附等温线及孔径分布

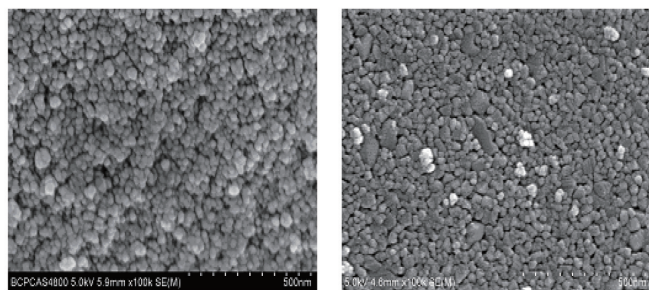
Fig. 1 Nitrogen adsorption-desorption isotherms and the corresponding pore size distributions of the samples

表 1 催化剂的比表面积、孔容及孔径
Table 1 Surface areas and the pore structures of the catalysts

催化剂	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔径/ nm
TiO_2	38	0.111	9.672
$\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$ (2gP123)	211	0.348	7.907

2.1.2 扫描电镜分析

复合催化剂 $\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$ (2gP123) 的表面形貌、粒径及分布情况如图 2(a) 所示。从图中可以看出, $\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$ (2gP123) 为规则、均匀的球形颗粒,且分散性良好,无明显的团聚现象。与 TiO_2 相比(图 2(b)),复合催化剂的粒径明显减小,粒径范围分布在 $10\sim 20\text{nm}$ 之间,这进一步解释了 $\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$ (2gP123) 比表面积明显增加的原因。



(a) $\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$ (2gP123) (b) TiO_2

图 2 催化剂扫描电镜图

Fig. 2 SEM image of the catalysts

2.1.3 紫外漫反射分析

在光催化领域中,紫外漫反射吸收光谱主要用于表征固体催化剂的光吸收性能,为选择合适的催化剂提供可信的依据。图 3 为催化剂的紫外漫反射吸收光谱图,与 TiO_2 相比, $\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$ (2gP123) 的吸收光谱出现了明显的红移,且吸收强度明显增强。根据 Kubella-Munk 公式算得, TiO_2 的带隙能为 3.27eV , $\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$ (2gP123) 的带隙能为 3.11eV ,相比 TiO_2 ,复合催化剂的光学带隙略有减小,该现象可能是由于电子由 O_{2p} 轨道跃迁所致。另一个可能的原因是 $\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$ (2gP123) 经修饰改性后,使 TiO_2 晶格发生畸变,产生无序性,使得 TiO_2 导带和价带之间出现微带,从而使局部能隙变小。同时还可以看出,相比 TiO_2 , $\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$ (2gP123) 的带隙能只是略有减小,进一步减小光催化材料的带隙能仍有待深入的探索。

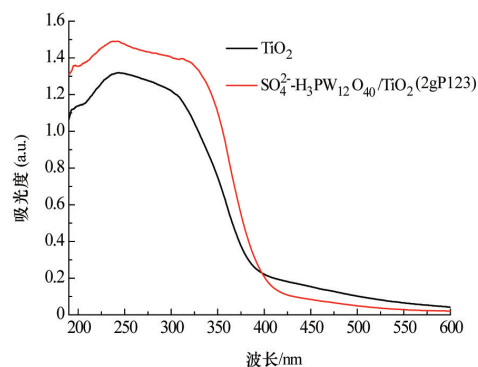


图 3 催化剂的紫外漫反射吸收光谱

Fig. 3 UV-Vis absorption spectra of prepared samples

2.2 复合光催化剂光催化降解 DNT 研究

2.2.1 正交实验设计及结果

以某兵工厂的 DNT 炸药废水为研究对象,正交实验设计

方案及光照 3h 后的降解结果如表 2 所示(表中 $H_3PW_{12}O_{40}$ 负载量,因素 A;溶液 pH 值,因素 B;催化剂加入量,因素 C;P123 加入量,因素 D; H_2SO_4 浓度,因素 E)。

表 2 DNT 降解正交实验设计方案及结果

Table 2 Project and results of orthogonal design for DNT degradation

实验号	$H_3PW_{12}O_{40}$ 负载量/%	溶液 pH 值	催化剂 加入量/(g · L ⁻¹)	P123 加入量/g	H_2SO_4 的 浓度/(mol · L ⁻¹)	DNT 降解率/%
1	10	1.0	0.4	1	0.5	66.95
2	10	1.5	0.6	2	1.0	83.86
3	10	2.0	0.8	3	1.5	88.00
4	10	3.0	1.0	4	2.0	90.47
5	20	1.0	0.6	3	2.0	81.48
6	20	1.5	0.4	4	1.5	80.40
7	20	2.0	1.0	1	1.0	92.62
8	20	3.0	0.8	2	0.5	89.88
9	30	1.0	0.8	4	1.0	90.62
10	30	1.5	1.0	3	0.5	88.32
11	30	2.0	0.4	2	2.0	78.11
12	30	3.0	0.6	1	1.5	64.10
13	40	1.0	1.0	2	1.5	89.69
14	40	1.5	0.8	1	2.0	81.40
15	40	2.0	0.6	4	0.5	84.25
16	40	3.0	0.4	3	1.0	67.70

2.2.2 正交实验直观分析

表 3 为 DNT 降解的直观分析结果。如表 3 中极差所示,各实验指标的影响排序从大到小依次为:催化剂加入量、模板剂 P123 加入量、 $H_3PW_{12}O_{40}$ 负载量、溶液初始 pH 值、 H_2SO_4 的浓度。正交实验结果表明,最适宜的实验条件为:催化剂 1.0g/L、模板剂 P123 2g、 $H_3PW_{12}O_{40}$ 负载量 20%、溶液初始 pH 为 2.0、 H_2SO_4 的浓度 1mol/L。

表 3 DNT 降解直观分析结果

Table 3 Results of the intuitionistic analyses of DNT degradation

水平	DNT 降解率/%				
	A	B	C	D	E
1	82.320	82.185	73.290	76.267	82.350
2	86.095	83.495	78.422	85.385	83.700
3	80.287	85.745	87.475	81.375	80.547
4	80.760	78.037	90.275	86.435	82.865
极差	5.808	7.708	16.985	10.168	3.153

2.2.3 正交实验方差分析

直观分析只能得出各因素对实验指标影响的相对大小,不能确定每个因素对实验指标的影响是否显著及显著性的大小^[12,13]。因此,对正交实验结果进行方差分析(表 4)。

表 4 DNT 降解方差分析结果

Table 4 Results of the variance analyses of DNT degradation

方差来源	离差平方和	自由度	方差	F 值	P 值	显著性
A	81.973	3	27.324	3.906	0.146	
B	127.850	3	42.617	6.092	0.086	
C	745.548	3	248.516	35.528	0.008	**
D	258.440	3	86.147	12.315	0.034	*
E	20.985	3	6.995			

注:*和**分别表示在 0.05 和 0.01 水平差异显著。

Notes: * and ** mean significant difference at 0.05 and 0.01 level, respectively.

正交实验方差分析具有实验数据样本需求量少,多因素敏感性定量分析速度快等优点。表 4 中方差分析结果表明:在显著性水平 α 为 0.05 的情况下,催化剂加入量为高度显著性因素,模板剂 P123 的加入量为显著性因素,其余 3 个因素为非显著性因素。

2.2.4 DNT 降解实验条件优化

正交实验的直观分析及方差分析结果表明,复合光催化剂光催化降解 DNT 过程中,催化剂加入量对降解效果起着关键作用,在 0.4~1g/L 范围内,催化剂用量为 1g/L 时,DNT 降解效果最好,故在模板剂 P123 的加入量为 2g、 $H_3PW_{12}O_{40}$ 负载量为

20%、溶液初始 pH 为 2.0、 H_2SO_4 的浓度为 1mol/L 条件下,对催化剂的加入量进行进一步的筛选,实验结果如图 4 所示。实验参数:DNT 40mg/L,模板剂 P123 2g, $H_3PW_{12}O_{40}$ 负载量 20%,溶液初始 pH 值 2, H_2SO_4 1mol/L。

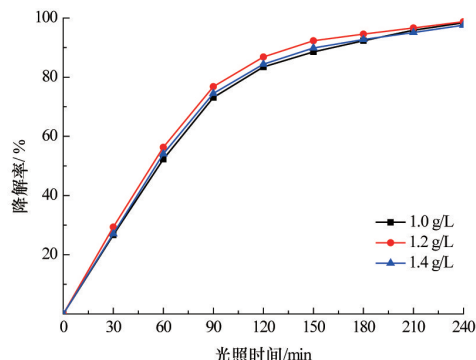


图 4 催化剂加入量对 DNT 降解性能的影响
Fig. 4 Comparison of removal efficiency of DNT with a change of catalyst dosage

光催化实验过程中,在一定范围内催化效率随着投加量的增加而增加,但投加量高于某一值后,其催化效率不仅不提高,反而有一定的下降趋势。其原因在于较高浓度的悬浮颗粒会对入射光起到遮蔽作用,降低了光源发射的光子效率。从图 4 可以看出,当催化剂的加入量由 1.0g/L 增加至 1.2g/L 时,DNT 的降解效率仍然出现小幅的提高,但当加入量继续增加至 1.4g/L 时,降解率出现下降趋势,其结果与其他实验规律吻合。

2.2.5 光催化降解 DNT 动力学分析

光降解及光催化降解过程通常建模为一级动力学反应^[14]。因此,本文对 DNT 光催化降解过程采用 Langmuir-Hinshelwood 动力学模型进行拟合:

$$\ln C_0/C_t = kt \quad (1)$$

式中, k 为反应速率常数 (min^{-1}); t 为光照时间 (min); C_0 和 C_t 分别为 DNT 的初始浓度及光照 t 时刻的浓度 (mg/L)。其动力学拟合结果如图 5 和表 5 所示。动力学拟合实验参数:DNT 40mg/L,催化剂加入量 1.2g/L,溶液初始 pH 为 2.0。

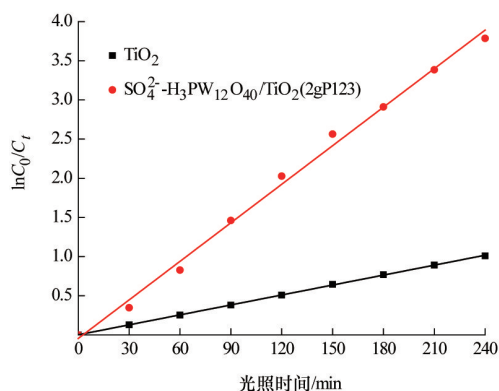


图 5 光催化降解 DNT 动力学拟合曲线
Fig. 5 Kinetic curves of degradation of DNT

表 5 DNT 降解动力学参数

Table 5 Kinetics parameters for DNT degradation

催化剂	k/min^{-1}	半衰期 $t_{1/2}/\text{h}$	R^2
TiO_2	0.0042	2.7506	0.9998
$\text{SO}_4^{2-}\text{-H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$ (2gP123)	0.0161	0.7162	0.9946

由动力学拟合结果可以看出,DNT 光催化降解反应按一级动力学拟合线性良好,降解过程符合 L-H 表观一级反应动力学模型。在最佳操作条件下,复合催化剂的反应速率常数 k 为 0.0161min^{-1} ,是 TiO_2 的 3.8 倍,DNT 降解的半衰期为 0.7162h。

3 讨论

DNT 降解过程中,由于影响因素的多样性和因素之间的交互作用,使得单因素实验难以准确反映各因素之间的关联。正交实验作为目前最常用的研究多因素多水平的实验方法之一,不仅能直观反映各因素对实验指标影响的相对次序,还可以利用显著性水平定量描述(数据列于表 4)各因素对 DNT 降解的敏感程度,弥补了单因素实验的不足。

光催化降解 DNT 研究表明,与纯 TiO_2 相比,复合催化剂 $\text{SO}_4^{2-}\text{-H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$ (2gP123) 的反应速率常数增加为 0.0161min^{-1} ,反应半衰期由 2.7506h 缩短至 0.7162h,光催化活性得到显著提高。催化性能的提高一是因为两种催化剂的复合,使其催化性能表现出良好的协同作用;二是模板剂 P123 的加入可使催化剂的比表面积明显增大,为反应提供更多的活性位点^[15,16];三是合成工艺的优化,可使催化剂的粒径明显减小,且分布更加均匀,加速了内部电荷的转移,使得复合催化剂的内扩散速率加快,有利于体系中电子和空穴的分离^[17,18]。

复合光催化剂 $\text{SO}_4^{2-}\text{-H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$ (P123) 在光催化化学中展现出广阔的前景,但目前还没有关于将其用于降解炸药废水的报道。光催化氧化法在处理炸药废水方面具有明显的优势,随着光催化氧化技术理论和实际应用研究的深入,各种新型光催化剂将在炸药废水处理领域中发挥重要作用。但进一步缩短反应时间、提高有机物的转化率仍有待于深入研究和探讨。

4 结论

采用改进的溶胶-凝胶与溶剂热相结合的路径制备了复合光催化剂 $\text{SO}_4^{2-}\text{-H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$ (2gP123),该复合光催化剂比表面积高达 $211\text{m}^2/\text{g}$,粒径分布在 10~20nm 之间,分散性良好,且有效增强了催化剂的光吸收性能。 $L_{16}(4^4)$ 的正交实验结果表明,催化剂的加入量对 DNT 的降解起着关键作用,在显著性水平 α 为 0.05 的情况下,催化剂加入量及模板剂 P123 的加入量对 DNT 光催化降解有显著影响。通过正交实验结果分析得出,复合催化剂光催化降解 DNT 的优化工艺条件为:

催化剂 1.2g/L、模板剂 P123 2g、 $H_3PW_{12}O_{40}$ 负载量 20%、溶液初始 pH 为 2、 H_2SO_4 的浓度 1mol/L。在此优化条件下,光照 4h 后,DNT 降解率可达 98.7%,DNT 降解的半衰期为 0.7162h。

复合光催化剂 $SO_4^{2-}-H_3PW_{12}O_{40}/TiO_2$ (P123) 用于光催化降解 DNT 炸药废水,一方面为光催化材料的合成提供新思路,另一方面为多酸光催化开辟了新的应用领域,具有一定的理论价值与现实意义。

参考文献 (References)

- [1] Anon. Bioassay of 2, 4-dinitrotoluene for Possibal Carcinogenicity[J]. National Cancer Institute Cancinogenesis Technical Report Series, 1978, 54: 1-25.
- [2] Keith L H, Telliard W A. Priority pollutants: I-A perspective view[J]. Environmental Science & Technology, 1979, 13(4): 416-423.
- [3] Chen W S, Juan C N, Wei K M. Decomposition of dinitrotoluene isomers and 2,4,6-trinitrotoluene in spent acid from toluene nitration process by ozonation and photo-ozonation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 147(1/2): 97-104.
- [4] Chen W S, Juan C N, Wei K M. Mineralization of dinitrotoluenes and trinitrotoluene of spent acid in toluene nitration process by Fenton oxidation [J]. Chemosphere, 2005, 60(8): 1072-1079.
- [5] Liou M J, Lu M C. Catalytic degradation of nitroaromatic explosives with Fenton's reagent[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2007, 277 (1/2): 155-163.
- [6] Feng C G, Shang H R. Hydrothermal synthesis of $H_3PW_{12}O_{40}/TiO_2$ nanometer photocatalyst and its catalytic performance for methyl orange[J]. Chemical Research in Chinese Universities, 2012, 28(3): 366-370.
- [7] Wang Y J, Lu K C, Feng C G. Photocatalytic degradation of methyl orange by polyoxometalates supported on yttrium-doped TiO_2 [J]. Journal of Rare Earths, 2011, 29(9): 866-871.
- [8] Feng C G, Li Y Z, Liu X. Photocatalytic degradation of imidacloprid by phosphotungstic acid supported on a mesoporous sieve MCM- 41[J]. Chinese Journal of Chemistry, 2012, 30(1): 127-132.
- [9] Ding F, Xing K J, Li S B, et al. Sensitivity analysis of plume rising height from cooling tower[J]. Procedia Environmental Sciences, 2010, 2: 1374-1379.
- [10] 丁峰, 赵越, 伯鑫. ADMS 模型参数的敏感性分析[J]. 安全与环境工程, 2009, 16(5): 25-29.
Ding Feng, Zhao Yue, Bo Xin. Safety and Environmental Engineering, 2009, 16(5): 25-29.
- [11] 涂帆, 崔广强, 林从谋, 等. 垃圾填埋场稳定影响因素敏感性神经网络分析[J]. 岩土力学, 2010, 31(4): 1168-1172.
Tu Fan, Cui Guangqiang, Lin Congmou, et al. Rock and Soil Mechanics, 2010, 31(4): 1168-1172.
- [12] 郭桂全, 甘卫平, 罗贱, 等. 正交设计法优化高分散超细银粉的制备工艺[J]. 稀有金属材料与工程, 2011, 40(10): 1827-1831.
Guo Guiquan, Gan Weiping, Luo Jian, et al. Rare Metal Materials and Engineering, 2011, 40(10): 1827-1831.
- [13] 莫双喜, 赵锋, 张文明, 等. 基于正交设计的雷达实战要素敏感性分析方法[J]. 现代防御技术, 2012, 40(1): 160-165.
Mo Shuangxi, Zhao Feng, Zhang Wenming, et al. Modern Defence Technology, 2012, 40(1): 160-165.
- [14] Daniel W O, Jeffrey R D, Dianne J L P. Photolysis of 2,4-dinitrotoluene and 2,6-dinitrotoluene in seawater[J]. Aquat Geochem, 2010, 16(3): 491-505.
- [15] Chu S, Luo L L, Yang J C, et al. Low-temperature synthesis of mesoporous TiO_2 photocatalyst with self-cleaning strategy to remove organic templates [J]. Applied Surface Science, 2012, 258(24): 9664-9667.
- [16] Li L, Li Y J, Ma Y, et al. Preparation and photocatalytic behaviors of nanoporous polyoxotungstate-anatase TiO_2 composites[J]. Journal of Rare Earths, 2007, 25(1): 68-73.
- [17] Guo Y H, Wang Y H, Hu C W, et al. Microporous polyoxometalates POMs/SiO₂: Synthesis and photocatalytic degradation of aqueous organochlorine pesticides[J]. Chemistry of Materials, 2000, 12(11): 3501-3508.
- [18] Zhao L L, Yu Y, Song L X, et al. Synthesis and characterization of nanostructured titania film for photocatalysis[J]. Applied Surface Science, 2005, 239(3/4): 285-291.

(责任编辑 王媛媛)


 科技
导报
SCIENCE & TECHNOLOGY REVIEW

《科技导报》征集“封面文章”

为快速反映中国最新科技研究成果,《科技导报》拟利用刊物最显著位置——封面将最新科研成果第一时间予以突出报道。来稿要求:研究成果具创新性或新颖性;反映该领域中国乃至世界前沿研究水平;可以图片形式予以反映,图片美观、清晰、分辨率超过 300dpi;文章篇幅不限,要说明研究的背景、方法、取得的结果,以及结论。在线投稿:www.kjdb.org。