

Sr-TiO₂/多孔陶瓷滤球复合光催化剂 对难降解有机物腐殖酸的去除性能

韩 帆¹ 张 义^{2*} Trinh Xuantung¹ 刘子森^{2,3} 徐 栋² 贺 锋² 吴振斌^{1,2}

(1. 武汉理工大学资源与环境工程学院, 武汉 430070;

2. 中国科学院水生生物研究所淡水生态和生物技术国家重点实验室, 武汉 430072;

3. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘 要 腐殖酸(HA)是自然环境中广泛存在的大分子难降解有机物。以多孔陶瓷滤球(PCFM)为载体,通过溶胶-凝胶法掺杂稀土元素 Sr 制备出复合光催化剂 Sr-TiO₂/PCFM,用以降解腐殖酸废水。结果表明:当 HA 初始浓度为 20mg/L, pH=5.98, 温度为 37℃ 时, Sr-TiO₂/PCFM 对 HA 的降解率可达到 86.82%。Sr-TiO₂/PCFM 重复利用 3 次后,对 HA 的降解率仍可维持在 40% 以上。

关键词 腐殖酸, TiO₂, 多孔陶瓷滤球

Removal of refractory organic compound humic acid by Sr-TiO₂/PCFM photocatalyst

Han Fan¹ Zhang Yi² Trinh Xuantung¹ Liu Zisen^{2,3} Xu Dong² He Feng² Wu Zhenbin^{1,2}

(1. School of Resource & Environmental Engineering, Wuhan University of Technology,

Wuhan 430070; 2. State Key Laboratory of Freshwater Ecology and Biotechnology,

Institute of Hydrobiology, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430072;

3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

Abstract Humic acid (HA) is a kind of refractory organics which widely existed in natural environment. The nano-TiO₂ film coated on porous ceramic filter media (PCFM) was prepared by sol-gel process and formed Sr-TiO₂/PCFM multiplex photocatalyst, the degrade effect of HA with the photocatalyst was studied. The results showed that the degradation rate of HA could reach 86.82% when the initial concentration of HA was 20mg/L, pH 5.98 and temperature 37℃. The degradation rate of HA was still more than 40% after Sr-TiO₂/PCFM reused for three times.

Key words humic acid, TiO₂, porous ceramic filter media

腐殖酸(HA)是一类广泛存在于土壤、江河、湖泊、沼泽和森林等自然环境中的高分子天然有机物^[1],通常是一组含芳香结构、性质类似的无定形酸性物质组成的混合物。在水体中,过量 HA 会影响水体的色度和浊度,使水体发臭,甚至可致水体底泥营养过剩,导致水底寸草不生。HA 还能与水体中某些因子发生络合反应,从而形成络合物,增加其生物毒性^[2]。已有研究表明 HA 是饮水氯化消毒致突变物生成的主要前体物^[3]。同时,HA 还是造成

人工湿地堵塞的重要原因^[4-5]。因此对 HA 的去除研究十分重要。目前,HA 的去除方法主要有膜处理、臭氧氧化、强化混凝、辐射法、光电化学法、光化学催化氧化和吸附法等。由于 HA 通常含芳环等难降解结构,传统方法处理效果并不理想^[6]。

半导体光催化技术在水处理领域的应用逐渐增多。其中 TiO₂ 因其来源广、无二次污染、氧化能力强、处理效果好,而得到广泛研究应用^[7]。目前 TiO₂ 纳米光催化剂已被广泛应用于循环塔、流化

基金项目:国家自然科学基金(51709254)

作者简介:韩帆(1992-),女,硕士研究生,主要研究方向为恢复生态学、湖泊底泥修复等。

联系人:张义(1985-),男,副研究员,博士(后),主要研究方向为新型环保材料研制及应用、生态修复工程等。

床、膜反应器和固定膜等多种类型的反应器中^[8-11]。通过不同技术, TiO_2 可固定在陶瓷、玻璃、塑料和聚氯乙烯涂层物上^[12-17]。为了提高光催化的应用效果, 合适的载体基质亟待发现、合成。

多孔陶瓷滤球(PCFM)表面积大, 具有高孔隙率、高吸附能力等特性^[18-19], 可用作纳米尺寸 TiO_2 薄膜的载体材料。本研究以陶瓷滤球(PCFM)为载体, 通过溶胶-凝胶法掺杂稀土元素 Sr 制备出复合光催化剂 $\text{Sr-TiO}_2/\text{PCFM}$, 开展 $\text{Sr-TiO}_2/\text{PCFM}$ 光催化材料降解 HA 的研究, 探讨 $\text{Sr-TiO}_2/\text{PCFM}$ 降解 HA 的最佳实验条件、光催化剂的活性以及影响因素, 以期为进一步研究处理环境中难降解有机物提供新思路和方法。

1 实验部分

1.1 $\text{Sr-TiO}_2/\text{PCFM}$ 复合光催化剂的制备

1.1.1 Sr 掺杂 TiO_2 溶胶的制备

将 60mL 钛酸丁脂缓缓加入到装有 120mL 无水乙醇的锥形瓶中, 搅拌使其混合均匀, 得黄色透明溶液 A。再取 60mL 无水乙醇于烧杯中, 分别加入 10mL 去离子水、30mL 冰乙酸、6mL 聚乙二醇(400)和 0.2g 氯化铈, 搅拌混合均匀, 得溶液 B。在搅拌条件下, 将 B 缓慢滴入 A 中, 密闭陈化 24h 后得到稳定、均匀、清澈透明的黄色 TiO_2 溶胶^[20]。

1.1.2 PCFM 固定化 Sr 掺杂 TiO_2 薄膜的制备

将洁净的 PCFM(直径 2~5mm)用稀酸浸泡后, 用去离子水洗至中性, 采用浸渍提拉法在上述溶胶中制得湿膜, 湿膜在 100℃干燥 15min, 冷却至室温后依次提拉不同的层数可制得多层的 TiO_2 薄膜, 放入程序控温炉以 3℃/min 热处理至 550℃(2h), 完成晶型转化制得平滑均匀的 TiO_2 薄膜。

1.2 实验方法

1.2.1 吸附实验

将一定量 HA 溶解在二次蒸馏水中制备 HA 储备液, 然后以 600r/min 的速度遮光搅拌 24h 以提高溶液的稳定性。以 0.45μm 的膜过滤不溶物。储备液在 5℃下的冰箱中遮光储存。为了确定 $\text{Sr-TiO}_2/\text{PCFM}$ 材料对 HA 的吸附特性, 在遮光条件下改变 HA 的初始浓度, 进行动态吸附实验。将储备液稀释至 15~80mg/L 备用。将 50g $\text{Sr-TiO}_2/\text{PCFM}$ 与 100mL 不同初始浓度的 HA 溶液混合, 进行吸附实验, 并在遮光条件下保持反应 10h。在整个实验期间, 所有样品均被铝箔覆盖, 以尽量减少

光对实验的干扰。通过式(1)计算平均时间内 $\text{Sr-TiO}_2/\text{PCFM}$ 材料吸附 HA 的量。

$$q_t = (C_0 - C_t) \frac{V}{m} \quad (1)$$

式中, q_t 为吸附 HA 的量, mg/g; C_0 为 HA 的初始浓度, mg/L; C_t 为 HA 的剩余浓度, mg/L; V 为 HA 溶液的体积, L; m 为 $\text{Sr-TiO}_2/\text{PCFM}$ 的投加量, g。

1.2.2 光催化降解实验

用 250mL 玻璃杯过滤溶液, 由高压汞灯(125W, $\lambda_{\max}=365\text{nm}$, 40mW/cm²)提供强光源。在光催化实验开始之前, 将样品在黑暗中放置 10h 以达到吸附-解吸平衡, 将此时 HA 的浓度记为 C_0 。然后将 20mg/L HA 和适量的 $\text{Sr-TiO}_2/\text{PCFM}$ 放入反应器中。每隔 1h 取样, 并以 13000r/min 的速度离心 15min 从 HA 溶液中分离出 TiO_2 颗粒。HA 的降解效率(%)由式(2)计算。

$$\text{降解效率} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中, C_0 为 HA 的平衡浓度, mg/L; C_t 为 HA 在某个时间点的剩余浓度, mg/L。

在 254nm 下测定溶液的吸光度以反应出降解过程中 HA 的浓度变化。实验中 $\text{Sr-TiO}_2/\text{PCFM}$ 的投加量为 50g, 并通过 0.1mol/L NaOH 溶液和 0.1mol/L HCl 溶液调节 HA 溶液的初始 pH=2~12。

2 结果与讨论

2.1 $\text{Sr-TiO}_2/\text{PCFM}$ 复合光催化剂表征

所制备的 $\text{Sr-TiO}_2/\text{PCFM}$ 复合光催化剂采用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, S-4800 型, 日本日立公司)进行表面和断面扫描分析, 结果见图 1。由图可知, PCFM 表面的纳米 TiO_2 薄膜分布均匀, 成膜致密, 纳米 TiO_2 薄膜层牢固地负载于粗糙多孔的陶瓷滤球表面。

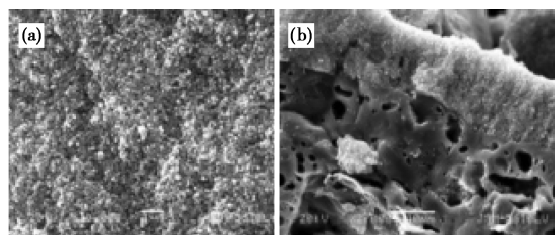


图 1 $\text{Sr-TiO}_2/\text{PCFM}$ 的表面(a)和断面(b)FE-SEM 图

对负载于 PCFM 上的 Sr/TiO_2 薄膜样品进行

透射电子显微镜(TEM, JEM-2100F STEM/EDS型, 日本 JEOL 公司)扫描, 结果见图 2。由图可知, 纳米 TiO₂ 颗粒分布均匀, 平均粒径为 10~20 nm。

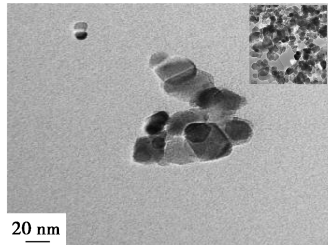


图2 Sr-TiO₂ 薄膜的 TEM 图(插图为高倍图)

多孔陶瓷滤球和 Sr/TiO₂-PCFM 的 XRD 谱图见图 3。由图可知, TiO₂ 成功负载到多孔陶瓷滤球上, 在 $2\theta = 25^\circ$ 附近出现 TiO₂ 的衍射特征峰, Sr/TiO₂-PCFM 主要为锐钛矿晶型。

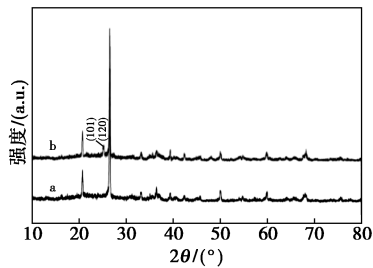


图3 多孔陶瓷滤球(a)和 Sr/TiO₂-PCFM(b)的 XRD 谱图

2.2 Sr-TiO₂/PCFM 对 HA 的吸附性能研究

为了探究光催化剂对 HA 的吸附性能, 设置 4 组实验, HA 初始浓度分别为 15 mg/L、30 mg/L、45 mg/L 和 60 mg/L, 结果见图 4。

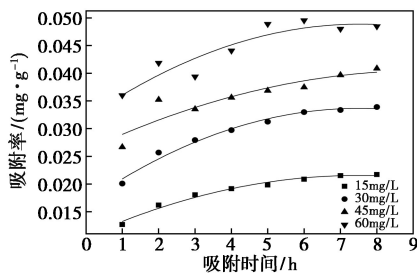


图4 HA 初始浓度对光催化剂吸附性能的影响

由图可知, 当 HA 初始浓度越高时, Sr-TiO₂/PCFM 对 HA 的吸附量越大。

分别用 Lagergren 一级(式 3)和二级(式 4)吸附过程动力学方程拟合 Sr-TiO₂/PCFM 对 HA 吸附的动力学, 拟合结果分别见表 1 和图 5。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

式中, k_1 为一级反应速率常数; k_2 为二级反应速率常数; Q_e 为 HA 的平衡吸附量, mg/g; q_t 为反应 t 小时时 HA 的吸附量, mg/g。

表1 Sr-TiO₂/PCFM 对 HA 吸附的二级动力学方程及参数

HA 初始 浓度/ (mg·L ⁻¹)	方程	q_e /(mg·g ⁻¹)	截距	k_2 (mg·L ⁻¹)	R^2
15	$y = 43.793x + 26.042$	0.022834700	26.042	73.64360836	0.9900
30	$y = 28.086x + 16.305$	0.035604928	16.305	48.37923312	0.9904
45	$y = 24.221x + 10.288$	0.041286487	10.288	57.0234099	0.9913
60	$y = 19.797x + 7.1577$	0.050512704	7.1577	54.75518798	0.9914

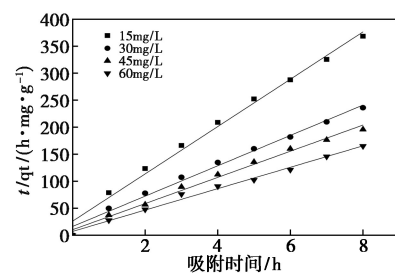


图5 HA 初始浓度对 Sr-TiO₂/PCFM 吸附性能的影响

由表可知, Sr-TiO₂/PCFM 对 HA 的吸附符合二级吸附动力学方程。

由图可知, t/q_t 对时间 t 呈线性相关, 所有曲线线性相关良好 ($R^2 > 0.990$), 表明 Sr-TiO₂/PCFM 对 HA 的吸附遵循二级吸附动力学行为。

2.3 Sr-TiO₂/PCFM 的光催化降解性能分析

2.3.1 Sr-TiO₂/PCFM 最佳投加量

在温度为 $20 \pm 2^\circ\text{C}$, pH=5.98 的条件下, 以不同 Sr-TiO₂/PCFM 投加量来降解 20 mg/L HA 溶液 8 h, 以确定 Sr-TiO₂/PCFM 的最佳投加量。结果见图 6。

由图可知, 当 Sr-TiO₂/PCFM 投加量从 10 g 提高到 50 g 时, HA 的降解率从 41.11% 提高到 77.90%。而 Sr-TiO₂/PCFM 投加量从 50 g 增加到 80 g 时, 增速减缓。投加量为 80 g 时, 降解率为 84.25%。其后继续增加 Sr-TiO₂/PCFM 投加量至 90 g 和 100 g 时, 降解率不增反减。这可能是因为投加量过高, 导致降解剂重叠, 阻挡紫外线照射, 反而降低了光催化剂表面积的可利用性。因此本实

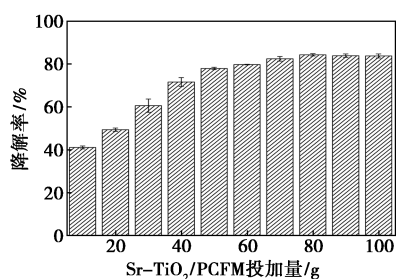


图6 Sr-TiO₂/PCFM投加量对Sr-TiO₂/PCFM光催化降解性能的影响

验选用 Sr-TiO₂/PCFM 投加量为 80g 用于进一步实验。

2.3.2 pH

在温度为 $20 \pm 2^\circ\text{C}$, HA 初始浓度为 20mg/L, Sr-TiO₂/PCFM 投加量为 80g 的情况下, 设置不同的初始 pH, 即 3.98、5.98、6.96 和 8.30 进行实验, 结果见图 7。由图可知, 在弱酸性环境中降解率最高, 其次是中性条件, 在强酸和碱性环境中降解率最低。在较低 pH 时, TiO₂ 对 HA 具有很强的亲和力^[21-22], 本实验中 HA 化合物在弱酸条件下容易被吸附到 Sr-TiO₂/PCFM 表面, 因此降解率最高。在酸性环境中, 具有正电荷的催化剂颗粒, 可强烈吸引溶液中存在的阴离子提高降解率。在中性时, 催化剂表面无电荷。在碱性环境中, 催化剂表面带负电荷, 同时 HA 中的羧基酚基被电离, 使 HA 分子带负电荷, 导致 HA 分子被催化剂排斥, 因此吸附率降低。随着 pH 的降低, HA 化合物中酚类和羧基的电离率降低, 静电排斥减少, 于是吸附率升高。但聚集过多可能导致受光表面积降低, 因此 pH 过低反而导致降解率下降。因此最适宜 pH 为 5.98。

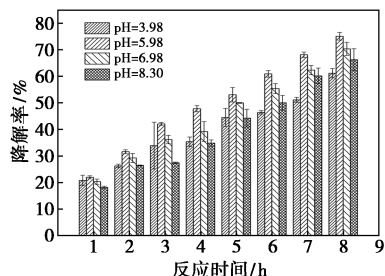


图7 pH对Sr-TiO₂/PCFM光催化降解性能的影响

2.3.3 反应温度

在 pH = 5.98, 初始 HA 浓度为 20mg/L, Sr-TiO₂/PCFM 投加量为 80g 的条件下, 探讨温度对 Sr-TiO₂/PCFM 光催化降解的影响, 结果见图 8。由图可知, HA 的降解率随温度升高而增加, 在

37℃时, 降解率可达到 86.82%。其原因可能是温度的升高使电荷载体和速率常数增加, 从而使界面电荷转移速率增加, 同时提高了溶液的传质速率和氧化速率。高温降低了溶液中 O₂ 的浓度和中间体的浓度, 这些中间体与初始底物起着竞争作用, 从而高温提高了 HA 的降解率。

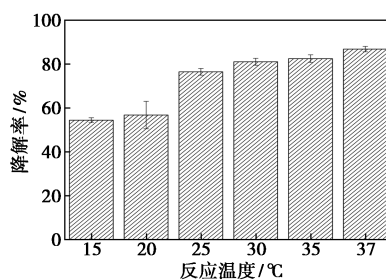


图8 反应温度对Sr-TiO₂/PCFM光催化降解性能的影响

2.4 Sr-TiO₂/PCFM的光催化稳定性

在实际应用中, 光催化剂的可重复性十分重要。本实验将 Sr-TiO₂/PCFM 重复使用, 以测定其光催化稳定性, 结果见图 9。由图可知, 第一周期内 HA 降解率可超过 50.3%, 随着再利用次数的增加, HA 的去除率略有降低。3 个循环后, HA 的去除率仍能达到 43.68%。由此可得, Sr-TiO₂/PCFM 可用于光催化降解 HA, 且降解效果比较稳定。

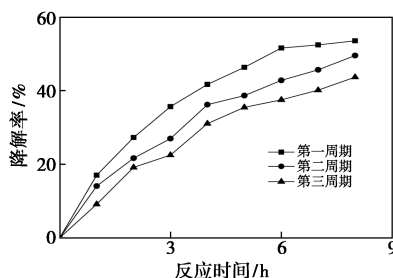


图9 Sr-TiO₂/PCFM 的光催化稳定性图
(HA 初始浓度为 20mg/L, pH=5.2, 照射时间为 8h, 温度 $20 \pm 2^\circ\text{C}$)

3 结论

(1) Sr-TiO₂/PCFM 复合光催化剂是一种将 TiO₂ 均匀负载于陶瓷滤球表面的材料, 其成膜致密、负载牢固, 可利用率高。

(2) 影响光催化降解效果的因素有 HA 初始浓度、温度和溶液初始 pH 等。在一定条件下, HA 初始浓度适中, 反应温度越高, 降解率越高。在 HA 初始浓度为 20mg/L, pH=5.98, 温度为 37℃时, 光催化降解率可达到 86.82%。

(3) Sr-TiO₂/PCFM 可有效地降解 HA, 且可循环利用, 3 次循环后, 降解率仍有 43.68%。Sr-TiO₂/PCFM 材料可为进一步研究处理环境中难降解有机物提供新思路和方法。

参考文献

- [1] 张爱平. 基于准好氧矿化垃圾床的垃圾渗滤液处理研究[D]. 成都: 西南交通大学, 2008.
- [2] Zhang Long, Li Aimin, Lu Yufei, et al. Characterization and removal of dissolved organic matter (DOM) from landfill leachate acta scientiae circumstantiae rejected by nanofiltration[J]. Waste Management, 2009, 29(3): 1035-1040.
- [3] Helal A A, Murad G A. Characterization of different humic materials by various analytical techniques[J]. Arabian Journal of Chemistry, 2011, 4(1): 51-54.
- [4] Ye Jianfeng, Li Huaizheng, Zhang Chengyu, et al. Classification and extraction methods of the clog components of constructed wetland[J]. Ecological Engineering, 2014, 70: 327-331.
- [5] Wang R Y, Korboulewsky N, Prudent P, et al. Feasibility of using an organic substrate in a wetland system treating sewage sludge: impact of plant species[J]. Bioresource Technology, 2009, 101(1): 51-57.
- [6] Wei M C, Wang K, Hsiao T E, et al. Effects of UV irradiation on humic acid removal by ozonation, fenton and Fe(0)/air treatment: THMFP and biotoxicity evaluation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 195: 324-331.
- [7] 王菲凤. N 掺杂 TiO₂ 纳米材料可见光催化性能及其降解水中腐殖酸[J]. 环境工程, 2017, 35(1): 6-10.
- [8] 尤宏, 罗薇楠, 姚杰, 等. 三相内循环流化床光催化反应器及其光辐射传递规律[J]. 环境科学, 2005, 26(1): 112-116.
- [9] Molinari R, Borgese M, Drioli E, et al. Hybrid processes coupling photocatalysis and membranes for degradation of organic pollutants in water[J]. Catal Today, 2002, 75: 77-85.
- [10] 王玲, 张国亮, 张辉, 等. 用于废水处理的新型光催化膜反应器研究进展[J]. 水处理技术, 2010, 36(6): 5-13.
- [11] Ryu J, Choi W, Choo K H, et al. A pilot-scale photocatalyst-membrane hybrid reactor: performance and characterization[J]. Water Sci Technol, 2005, 51: 491-497.
- [12] Nazir M, Takasaki J, Kumazawa H, et al. Photocatalytic degradation of gaseous ammonia and trichloroethylene over TiO₂ ultrafine powders deposited on activated carbon particles[J]. Chem Eng Commun, 2003, 190(2003): 322-333.
- [13] 史载峰, 包帆帆, 晋茜, 等. TiO₂/陶瓷光催化自洁杀菌性能研究[J]. 环境科学与技术, 2008(8): 109-112.
- [14] Arana J, Dona-Rodriguez J M, Rendon E T, et al. TiO₂ activation by using activated carbon as a support. part I. surface characterization and decantability study[J]. Appl Catal B: Environ, 2003, 44(2): 161-172.
- [15] Tennakone K, Tilakaratne C T K, Kottegoda I R M, et al. Photocatalytic degradation of organic contaminants in water with TiO₂ supported on polythene films[J]. J Photochem Photobiol A: Chem, 1995, 87(2): 177-179.
- [16] Lee M S, Lee J D, Hong S S, et al. Photocatalytic decomposition of acetic acid over TiO₂ and TiO₂/SiO₂ thin films prepared by the sol-gel method[J]. J Ind Eng Chem, 2005, 11(4): 495-501.
- [17] Zhang Yi, He Feng, Xia Shibin, et al. Adsorption of sediment phosphorus by porous ceramic filter media coated with nanotitanium dioxide film[J]. Ecological Engineering, 2014, 64: 186-192.
- [18] 刘子森, 张义, 张焱磊, 等. 多孔陶瓷滤球对杭州西湖沉积物 5 种形态磷的吸附性能[J]. 环境工程学报, 2017, 11(1): 151-158.
- [19] Di Y J, Jia B, Wang J, et al. Study on the water treatment properties of the porous ceramic filter balls synthesized with industrial solid waste[C]. Kunming: China Functional Materials Technology and Industry Forum (CFMTIF 2012), 2012.
- [20] 张义, 夏世斌, 张一敏. 选矿废水光催化还原协同吸附除磷的试验研究[J]. 武汉理工大学学报, 2011, 33(1): 117-120.
- [21] Bekbolet M, Suphandag A S, Uyguner C S, et al. An investigation of the photocatalytic efficiencies of TiO₂ powders on the decolourisation of humic acids[J]. J Photochem Photobiol, 2002, 148(1-3): 121-128.
- [22] Fu J, Ji M, Zhao Y, et al. Kinetics of aqueous photocatalytic oxidation of fulvic acids in a photocatalysis-ultrafiltration reactor (PUR)[J]. Sep Purif Technol, 2006, 50(1): 107-113.

收稿日期: 2017-10-17