王佳炜, 王国桥, 于添, 等. 碳基改性 TiO_2 去除水中典型污染物的试验[J]. 净水技术, 2023, 42(4):121-129.
WANG J W, WANG G Q, YU T, et al. Experiment on modified carbon-doped TiO_2 for typical pollutants removal in aqueous solution[J]. Water Purification Technology, 2023, 42(4):121-129.

碳基改性 TiO_2 去除水中典型污染物的试验

王佳炜[1],王国桥[1],于 添[1],丁能杰[1],陈 尧[1,*],郭 欣[2]
(1. 四川大学建筑与环境学院,四川成都 610065;2. 成都市环境保护科学研究院,四川成都 610072)

摘 要 文章采用溶胶-凝胶法制备了一种碳基改性的 Biochar/TiO_2 复合材料,用于水中多种污染物的有效去除。试验以水体中的代表性污染物(腐植酸、氨氮)、抗病毒药物(盐酸阿比多尔、磷酸氯喹)以及染料废水(亚甲基蓝、活性红)为考察对象,研究了新材料对其光催化降解作用,并通过扫描电子显微镜(SEM-EDS)、比表面积测试(BET)、粒径分析及 X 射线衍射(XRD)对该材料进行表征分析。结果表明,经氙灯(AM1.5 25A)照射 60 min 后,Biochar/TiO_2 复合材料对不同类型的污染物均有良好的光催化降解效果。分析测试结果显示,Biochar/TiO_2 复合材料具有发达的多孔结构和较大的比表面积,有效负载了 C、Si、Zn、S 等元素,同时呈现出典型的锐钛矿晶型,有效促进了污染物的降解效率,并实现了吸附和光催化性能的同步高效联用。

关键词 光催化 吸附 Biochar/TiO_2 污泥活性炭 水体污染物
中图分类号:X703 **文献标识码**:A **文章编号**:1009-0177(2023)04-0121-09
DOI:10.15890/j.cnki.jsjs.2023.04.015

Experiment on Modified Carbon-Doped TiO_2 for Typical Pollutants Removal in Aqueous Solution

WANG Jiawei[1], WANG Guoqiao[1], YU Tian[1], DING Nengjie[1], CHEN Yao[1,*], GUO Xin[2]
(*1. College of Architecture and Environment, Sichuan University, Chengdu 610065, China;*
2. Chengdu Research Institute of Environmental Protection Science, Chengdu 610072, China)

Abstract A new composed material based on carbon-doped Biochar/TiO_2 was synthesized by sol-gel method in this paper, and effectively used to remove various typical pollutants in aqueous solutions. Representative water contaminants (humic acid, ammonia nitrogen), antivirus agents (abidol hydrochloride, chloroquine phosphate) and dyeing wastewater (methylene blue, reactive red) were used to evaluate the photocatalytic degradation effect of this composite. Biochar/TiO_2 was characterized by SEM-EDS, BET, particle size distribution and XRD to study its performance. Results showed that Biochar/TiO_2 played an important photocatalytic role on those water pollutants. After 60 minutes irradiation under a xenon lamp (AM1.5 25A), an efficient degradation on all chosen water pollutants by Biochar/TiO_2 was achieved. Textual analysis showed that Biochar/TiO_2 had a developed porous structure and high specific surface area with effective loading of C, Si, Zn and S. Biochar/TiO_2 also showed typical anatase-TiO_2 peaks through XRD analysis, effectively promoted the degradation efficiency of pollutants. Thus it was favorable to simultaneous adsorption and photocatalysis on water pollutant removal.

Keywords photocatalysis adsorption Biochar/TiO_2 sludge activated carbon water pollutant

近年来,随着我国经济水平的高速发展,城市化和工业化程度不断提高,水体及空气环境日益恶化。水体中的各类有机污染物多具有毒性且难以生物降解,而氨氮废水具有污染源多、排放量大、浓度变化大等特点,是水体富营养化的主要原因之一,极易对人体及其他生物产生危害[1]。有机污染物中,腐植酸(HA)是一种大分子有机物,能通过特定反应产

[收稿日期] 2022-11-08
[基金项目] 四川大学 2022 年大学生创新创业训练项目(202206 47L)
[作者简介] 王佳炜(1999—),女,硕士,研究方向为光催化技术在污水处理领域的应用,E-mail:WangJiawei1004@163.com。
[通信作者] 陈尧(1977—),女,博士,副教授,主要从事环境污染治理研究工作,E-mail:chenyao@scu.edu.cn。

生毒害,水体中过量的 HA 会影响水体浑浊度及色度,且对土壤、植物、环境及人类健康影响较大[2]。染料污染物主要来自于印染工艺,生产规模较大,工艺、材料、染料种类较多,因此,其具有排量大、色度高、碱度高、成分复杂、可生化性差等特征[3-4]。此外,自 2020 年初新冠疫情暴发,多种抗病毒药物被用于感染患者的治疗,其难以被人体完全吸收,常以不恰当的方式处理排放,且难以降解,导致抗病毒药物对水环境安全以及人类健康造成了相当的危害[5]。

面对成分复杂的水体污染物质,传统的物理、化学、生物化学等处理方法已无法满足净化要求[6]。太阳能作为理想的新型绿色能源,能够转化为化学能、电能、氢等[7],具有极大的光催化氧化净化潜力。自 1972 年富岛和本田首次在紫外光条件下使用 TiO_2 电极进行水分裂光催化以来,高效半导体光催化剂在设计方面取得了重大进展[8]。TiO_2 作为备受关注的半导体光催化剂,具有高活性、强稳定性、低成本、环境友好等优越性[9]。但由于纯 TiO_2 禁带宽度较宽(Eg = 3.2 eV),且易发生电子-空穴对的复合,其光催化性能受限,需要对其进行改性从而增强其光催化效率[10]。活性炭具有较高的比表面积、丰富的孔隙结构,能够有效实现光催化剂的吸附-光催化一体化性能[11]。污泥作为城市污水厂的主要废料,具有较高的日产量,其成分中含有大量有机物,若是简单对其进行焚烧及填埋处理,会造成二次污染及资源浪费。若能将活性炭与污泥转化为具有强吸附能力的污泥活性炭,不仅能够降低活性炭制造成本,还能实现污泥减量化、资源化处置,达到以废治废、变废为宝的效果[12-13]。

本文采用溶胶-凝胶法制备了一种新型的碳基改性 TiO_2 复合材料,同步利用 TiO_2 的光催化能力和生物炭的吸附作用,对水体中的多种污染物进行降解去除,实现了复合材料对水环境中不同类型污染物的全面高效的光催化去除。本文还利用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM-EDS)、粒度分析等表征方法探讨了污泥活性炭粉末和 TiO_2 结合的有效性,深入研究复合材料的性能与特点,为高效的水质净化探索了新的途径。

1　试验

1.1　Biochar/TiO_2 的制备及表征

磁力搅拌作用下,将 7.2 mL 钛酸丁酯缓慢加入到 20 mL 无水乙醇中,滴加盐酸调节 pH 值约为 3,控制搅拌速度为 450 r/min,持续 0.5 h,加入少量污泥活性炭粉末,继续搅拌 0.5 h,充分搅拌均匀,记为 A 液。按一定比例量取去离子水和无水乙醇,混合均匀,记为 B 液,使用分液漏斗将 B 液缓慢滴入 A 液中,持续搅拌直至形成均匀的溶胶。将溶胶密闭陈化 24.0 h 得到凝胶,然后于 100 ℃干燥 24.0 h 得到干凝胶。将其充分研磨后,置于管式炉中缓慢升温至 450 ℃后煅烧 4.0 h,待其冷却至室温后得到 TiO_2/污泥炭复合材料,记为 Biochar/TiO_2。同上制备过程,不添加污泥活性炭所得产品为纯 TiO_2 粉末作为对比样品。制备流程如图 1 所示。

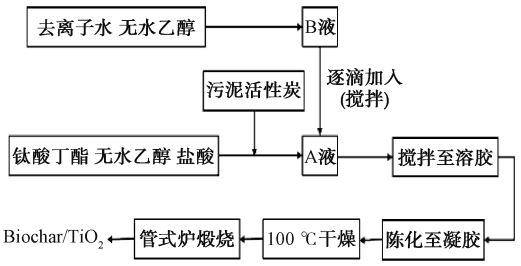


图 1　Biochar/TiO_2 复合材料制备流程

Fig. 1　Preparation Flow of Biochar/TiO_2

利用 SEM-EDS 观察污泥活性炭、溶胶-凝胶法自制 TiO_2 和 Biochar/TiO_2 复合材料的表面形态,并对材料微区成分的元素种类和含量进行分析(日本电子 JEOL,JSM-7500F 场发射 SEM-EDS)。采用纳米粒度及 Zeta 电位分析仪(英国马尔文公司,Zetasizer Nano ZS)分析溶胶-凝胶法自制 TiO_2 和 Biochar/TiO_2 复合材料的粒径分布。采用比表面积和孔径分析仪(麦克 ASAP2460;康塔 AUTOSORB IQ)分析各材料的比表面积和孔隙结构。采用 XRD(荷兰帕纳科公司,EMPYREAN)分析各材料的衍射图谱,获取材料的晶型等信息。

1.2　试验操作

在水冷恒温条件下将一定量光催化剂分别投入不同浓度的水体污染物(HA、氨氮)、抗病毒药物[盐酸阿比多尔(ABD)、磷酸氯喹(CHQ)]以及染料废水(亚甲基蓝、活性红)溶液中。以氙灯(AM1.5 25 A)为光源进行照射(氙灯的发光光谱为 300~2 500 nm,图 2 为其光谱图),保持匀速搅拌并进行降解试验,照射期间每隔一定时间取出定量的水样,取样后使用滤膜过滤。典型水体污染物(HA、氨

氮)以及染料废水(亚甲基蓝、活性红)通过紫外分光光度计在一定波长下测定吸光度,按所得标准曲线方程测定反应液中各污染物浓度,计算其去除率。抗病毒药物(ABD、CHQ)通过高效液相色谱法进行测定,选择合适流动相,在一定检测波长下进行检测,按所得标准曲线方程测定反应液中抗病毒药物浓度,计算去除率。

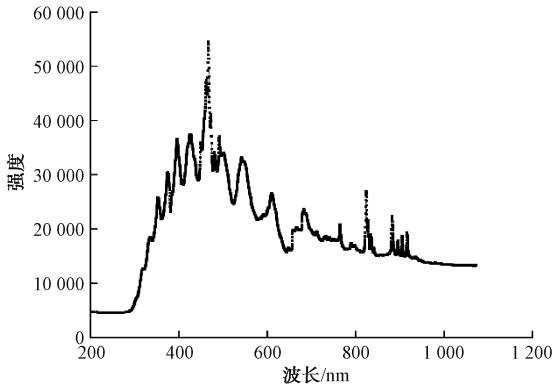


图 2 氙灯光谱图

Fig. 2 Spectrogram of Xenon Lamp

试验中不投加污泥活性炭或光催化剂,使得反应在无吸附剂或光催化剂条件下进行,作为空白组进行对照分析。

试验试剂:钛酸丁酯、无水乙醇、盐酸、去离子水、氯化铵(质量分数大于 99.5%)、HA、ABD、CHQ、亚甲基蓝、活性红 2,所用试剂均为分析纯级别。

污泥活性炭以四川省某城市污水处理厂的脱水污泥为原料,经相应处理后制得[14]。

试验仪器:智能磁力搅拌器、电热鼓风干燥箱、真空管式炉、氙灯(PL-XQ 500W)、循环水式多用真空泵、数字电动移液器、紫外可见分光光度计(UV-1100PC)。

2 结果与讨论

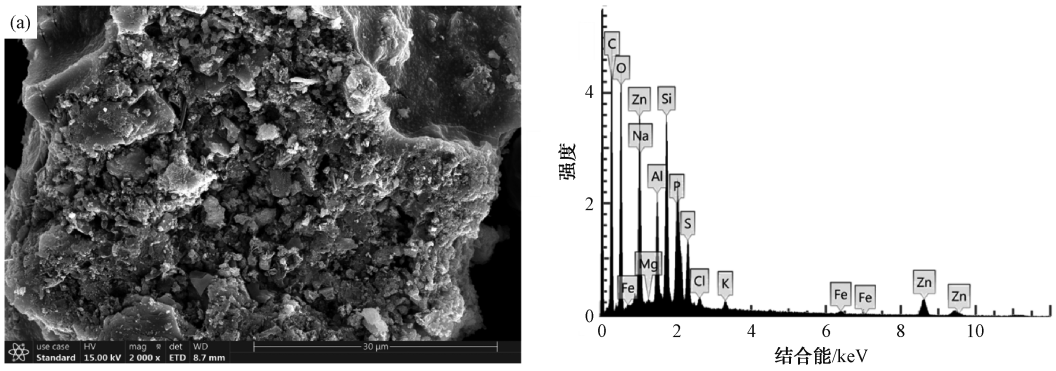
2.1 复合材料的表征

图 3 为污泥活性炭、溶胶-凝胶法自制 TiO_2、Biochar/TiO_2 复合材料的 SEM-EDS 结果。

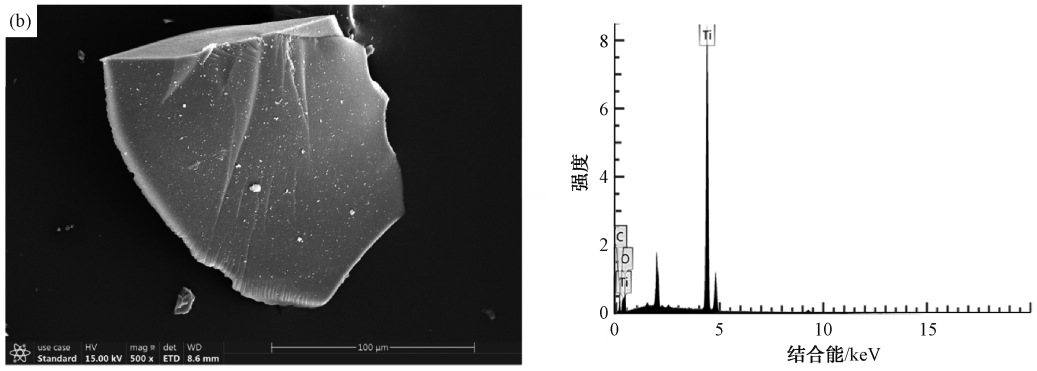
通过对比可知,污泥活性炭表面疏松多孔,密集分布有形状不规则的孔隙,该结构有利于其对污染物质的物理吸附[15];试验自制的 TiO_2 表面较为光滑平整;由图 3(c)观测可知,经污泥活性炭掺杂改性,新型的炭掺杂复合材料 Biochar/TiO_2 表面呈不规则颗粒状,具有明显的多孔结构,该结构增大了光催化剂的比表面积,从而有利于增强其吸附性能。由图 3 可知,原污泥活性炭材料以 C 元素为主,含多种非金属元素及金属元素,成分复杂;自制的 TiO_2 以 Ti 元素为主,有少量 C 元素的存在,推测为在试验或检测过程中受到污染或干扰所致;而 Biochar/TiO_2 复合材料的主要成分为 C、O、Ti 元素,同时存在少量 Si、Zn、S 等元素,这些元素是由污泥活性炭掺杂引入的,这证实了污泥活性炭掺杂的有效性,并且也增大了催化剂的比表面积,有助于其吸附性能增强[16]。因此,污泥活性炭成功负载于 TiO_2 的表面,制备得到的 Biochar/TiO_2 同时具有发达的孔隙结构。已有研究表明,这些元素的掺杂均能够有效提高 TiO_2 的光催化活性,王竹梅等[17]采用溶胶-凝胶法制备的 S 掺杂 TiO_2 纳米粉体具有较高的光催化活性;王建枫等[18]制得的 Si、Zn 共掺杂 TiO_2 作为光催化剂较纯 TiO_2 表现出更优越的光催化性能。新的复合材料既能有效利用污泥活性炭的优越吸附能力,还实现了多种非金属元素和金属元素的协同作用,从而降低了电子与空穴的复合率,减小禁带宽度,综合提高其光催化性能,有利于对各类污染物的降解去除[19]。

图 4 为试验自制 TiO_2 以及 Biochar/TiO_2 复合材料的粒径区间分布。表 1 为污泥活性炭、溶胶-凝胶法自制 TiO_2、Biochar/TiO_2 复合材料的比表面积及孔隙结构参数。

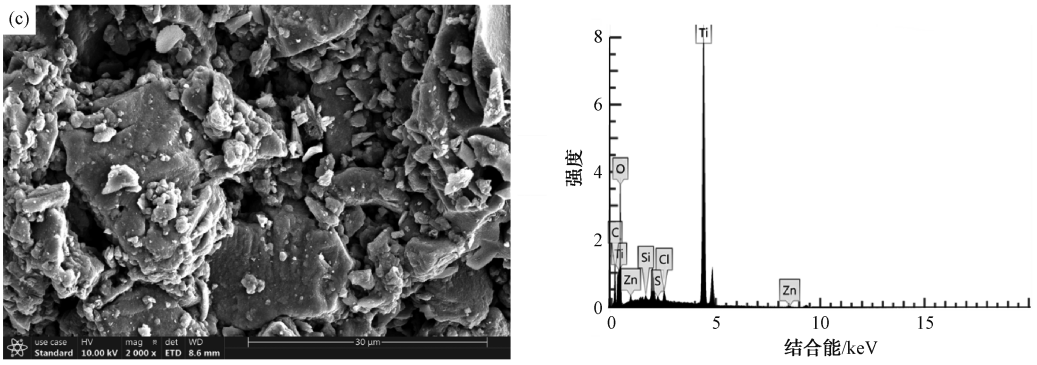
由图 4 可知,自制所得的 TiO_2 的粒径较大,主要分布在 300~500 nm,而 Biochar/TiO_2 复合材料的粒径较小,主要在 200~300 nm。由图 5 可知,相较于 TiO_2,Biochar/TiO_2 的孔径和孔容均明显提升。由表 1 可知,使用污泥活性炭对 TiO_2 进行掺杂改性后,光催化剂比表面积由 11.88 m^2/g 增加至 119.47 m^2/g,提升约 9 倍。纯 TiO_2 几乎不含中孔结构,Biochar/TiO_2 中孔结构比例提升显著,且总孔容也有明显提升,这表明经过污泥活性炭的掺杂改性,可有效对 TiO_2 进行增孔和扩容[20]。因此,Biochar/TiO_2 具有更小的粒径和较大的孔隙结构,这使得该复合材料具有更大的比表面积,增大了与污染物的接触面积和活性点位,从而促进其光催化性能,实现了吸附-光催化一体化。图 4 中,两种材料所示的锋面较宽,峰值不够尖锐,推测是实验室溶胶-凝胶法自制所导致的样品分布不均匀[21-22]。



(a) 污泥活性炭



(b) 自制TiO_2



(c) Biochar/TiO_2复合材料

图 3　材料的 SEM-EDS 图

Fig. 3　SEM-EDS Images of Materials

表 1　自制 TiO_2、Biochar/TiO_2 复合材料的比表面积及孔隙结构参数

Tab. 1　Specific Surface Area and Pore Structure Parameters of Self-Made TiO_2 and Biochar/TiO_2

样品	比表面积/($m^2 \cdot g^{-1}$)	总孔容/($cm^3 \cdot g^{-1}$)	微孔	
			中孔孔容/($cm^3 \cdot g^{-1}$)	微孔孔容/($cm^3 \cdot g^{-1}$)
溶胶-凝胶法自制 TiO_2	11.88	0.005 8	/	0.005 8
Biochar/TiO_2 复合材料	119.47	0.260 9	0.253 1	0.007 8

图 6 为各材料的 X 射线衍射图谱。由图 6 可知,实验室自制的 TiO_2、Biochar/TiO_2 复合材料与锐钛矿型的商品 TiO_2 特征峰位置基本一致,在 25.3°、37.8°、48.0°、53.9°、62.7°位置出现了特征衍射峰,峰位分别对应 101、004、200、211、116、204 晶面[23],说明引入 C 元素后并没有改变 TiO_2 的晶型,复合材

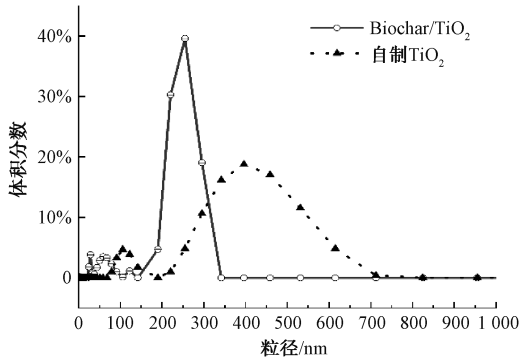


图 4 改性掺杂前后材料的粒径分布

Fig. 4 Particle Size Distribution of Materials before and after Modification

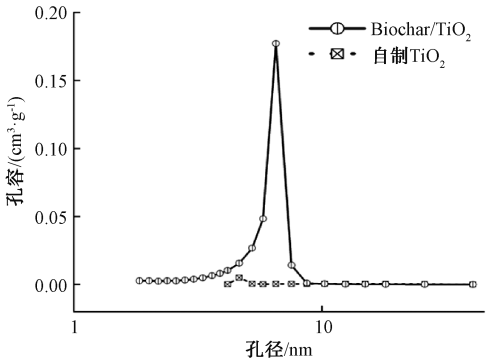


图 5 自制 TiO_2、Biochar/TiO_2 复合材料的孔径分布

Fig. 5 Pore Size Distribution of Materials of Self-Made TiO_2 and Biochar/TiO_2

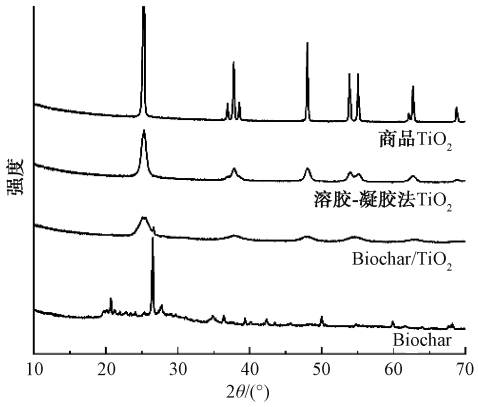


图 6 各材料的 XRD 图谱

Fig. 6 XRD Patterns of Each Material

料仍是典型的锐钛矿晶型，可有效发挥其光催化特性。经掺杂改性制备后，复合材料的特征峰的高度与原材料有一定差异，且在自制的 TiO_2 和 Biochar/TiO_2 复合材料 XRD 谱图中均存在一些小峰，应是在实验室合成过程中引入了部分杂质，导致其与商品 TiO_2 在质量和均匀性上存在一定差距[24]。

由材料的分析表征可知，污泥活性炭的掺杂使得 Biochar/TiO_2 复合材料比表面积增大，孔隙结构发达，对污染物质有一定的吸附能力，且 C 元素含量增加，并兼有少量 Si、Zn、S 等元素，实现对 TiO_2 的复合改性，有效提高了其光催化性能。同时，污泥活性炭的掺杂也促使 Biochar/TiO_2 复合材料的平均粒径减小，比表面积增大，有利于其吸附有机污染物并产生光催化活性物质。Biochar/TiO_2 复合材料仍具有典型的锐钛矿晶型特征峰，保持了高效的光催化活性。

2.2 复合材料光催化降解性能

2.2.1 典型水体污染物

图 7 为投加 0.1 g 光催化剂于 100 mL 质量浓度为 10 mg/L 的 HA 溶液中，使用紫外分光光度计在 300 nm 下进行检测时，Biochar/TiO_2 复合材料对 HA 的去除效果。

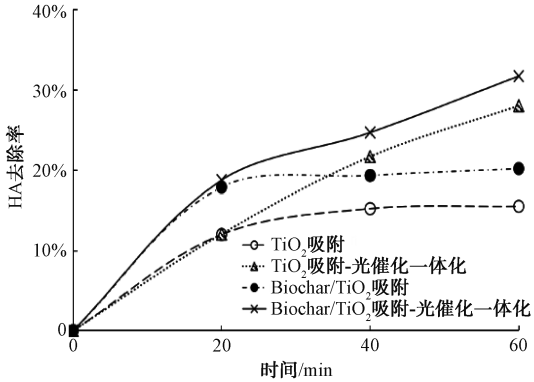


图 7 Biochar/TiO_2 对 HA 的吸附效果和吸附-光催化一体化处理效果

Fig. 7 Removal Effect on HA by Adsorption and Integrated Adsorption-Photocatalysis by Biochar/TiO_2

由图 7 可知，暗反应下，Biochar/TiO_2 对 HA 具有一定的吸附能力，去除率随反应时间的增加而增大，60 min 后吸附去除率达 20.2%，相较纯 TiO_2 的吸附去除率提高约 5.0%，由此可见污泥活性炭的掺杂提高了光催化剂的吸附性能。利用 Biochar/TiO_2 对水中的 HA 进行吸附-光催化一体化反应，HA 的去除率显著升高，60 min 后去除率达到 31.8%，较纯吸附的试验结果提升了约 12.0%，较纯 TiO_2 的吸附-光催化一体化去除率提升约 4.0%。有效提高水中 HA 的去除率一直是当下研究的重难点，兰隽如等[25]通过水热法制备硅胶负载 TiO_2，处

理初始质量浓度为 10 mg/L 的 HA 溶液,投加量为 1 g/L 时,60 min 后对 HA 的降解率约为 15%。王轶等[26]采用电化学法制备氮掺杂 TiO_2 纳米管/还原氧化石墨烯复合膜,当 HA 溶液质量浓度为 30 mg/L、光催化剂投加量为 1 g/L 时,去除率约为 11.7%。与现有的研究结果相比,本文所制备的 Biochar/TiO_2 对 HA 的降解去除具有明显的优势,去除效率较高,应用潜力大。

污泥活性炭是 HA 是良好的吸附材料,而 TiO_2 作为光催化氧化技术的核心材料,对 HA 有明显的光降解作用[27],将污泥活性炭与 TiO_2 结合后,能同步联用污泥活性炭的吸附能力和 TiO_2 的光催化效能,增强对水中 HA 的降解去除。此外,污泥活性炭对 HA 虽然有较高的吸附去除能力[28],但吸附反应是一次性的,材料吸附饱和后即失去吸附能力,难于被重复利用,而复合材料 Biochar/TiO_2 则可持续对 HA 进行高效的光催化降解,具有更大的实用性和应用潜力。

图 8 为投加 0.1 g 光催化剂于 100 mL 质量浓度为 50 mg/L 的氨氮溶液中,使用紫外分光光度计在 420 nm 下进行检测时,Biochar/TiO_2 复合材料在不同反应条件下对氨氮的去除效果。

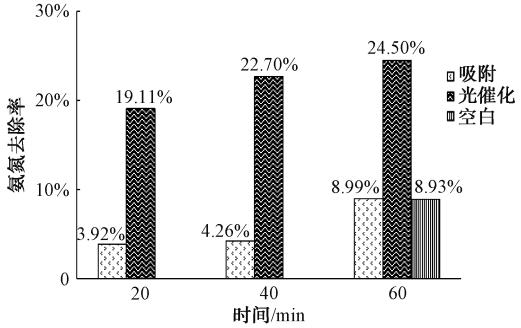


图 8　Biochar/TiO_2 对氨氮的吸附效果和光催化处理效果

Fig. 8　Effect of Adsorption and Photocatalysis by Biochar/TiO_2 on Ammonia Nitrogen Removal

由图 8 可知,在暗反应的吸附试验中,未添加任何药品的空白对照组反应 60 min 后水中的氨氮由于搅拌等因素自然逸出,浓度降低了 8.93%,而 Biochar/TiO_2 复合材料对氨氮的吸附反应中,60 min 后其氨氮浓度降低 8.99%,二者基本一致,故 Biochar/TiO_2 对氨氮无有效吸附。在光催化降解反应中,Biochar/TiO_2 对氨氮的去除率较纯吸附反应明显提升,随着光照时间的增加,其去除率稳步提高,60 min 后氨氮去除率达到 24.50%。且随着反应时间的增加,光催化反应会持续进行,Biochar/TiO_2 对氨氮的去除率将持续提升。经测定,反应 6.0 h 后,水中氨氮主要转化为气态产物,以氮气为主,并伴随部分逸出的氨气,其中氮气量约为氨气的 2 倍,而水中的硝酸盐、亚硝酸盐含量极低,可忽略。由此可知,该复合材料对水中的氨氮具有良好的处理效果,光催化反应能持续有效地促进氨氮的分解去除。

2.2.2　抗病毒药物

图 9 为 ABD 和 CHQ 质量浓度为 50 mg/L、光催化剂投加量为 0.05 g/L 时,吸附平衡后,保持体系其他反应条件不变,增加光照,反应不同时间下各材料对 ABD 和 CHQ 的光降解去除效果。

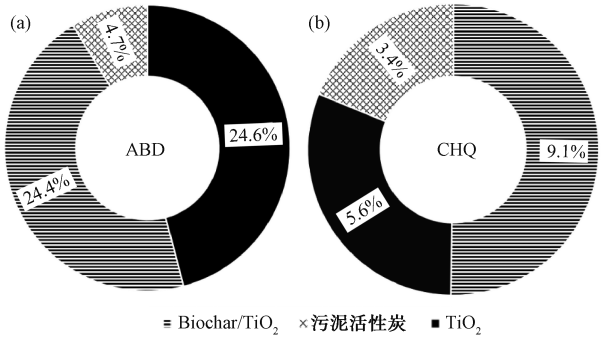


图 9　Biochar/TiO_2 对 ABD 和 CHQ 的光催化处理效果

Fig. 9　Effect of Photocatalysis by Biochar/TiO_2 on ABD and CHQ Removal

由图 9 可知,污泥活性炭对 ABD 和 CHQ 基本无吸附去除能力。以 CHQ 为目标降解物时,Biochar/TiO_2 对其去除率为 9.1%,较污泥活性炭和纯 TiO_2 分别高 5.7%和 3.5%。CHQ 属喹诺酮类药物,尽管总体的光催化降解效果较弱,但本试验表明,在吸附平衡后增加光照处理,能有效发生光降解反应,进一步提高其去除率,优化处理结果。ABD 是一种非核苷类抗病毒药物,以 ABD 为降解对象时,复合材料的光催化降解效果明显,60 min 后,其去除率达 24.4%,与纯 TiO_2 的光催化去除率近似,而较污泥活性炭的吸附去除效率增加约 5 倍。由此可知,Biochar/TiO_2 在模拟太阳光的照射条件下,可以激发材料的光化学反应从而提升对水体中的抗病毒类药物的降解能力。目前,鲜有针对水中 ABD 和 CHQ 的相关研究和报道,Biochar/TiO_2 的光催化作用为抗病毒药物在水体中的有效降解提供了相应的

理论依据和技术支持。

2.2.3 染料废水

分别投加 0.1 g Biochar/TiO_2 和 0.01 g 污泥活性炭于 100 mL 活性红和亚甲基蓝溶液(20 mg/L)中,使用紫外分光光度计分别在 538 nm 和 665 nm 下进行检测,考察不同反应条件下各材料对两种染料废水的去除效果,结果如图 10 所示。

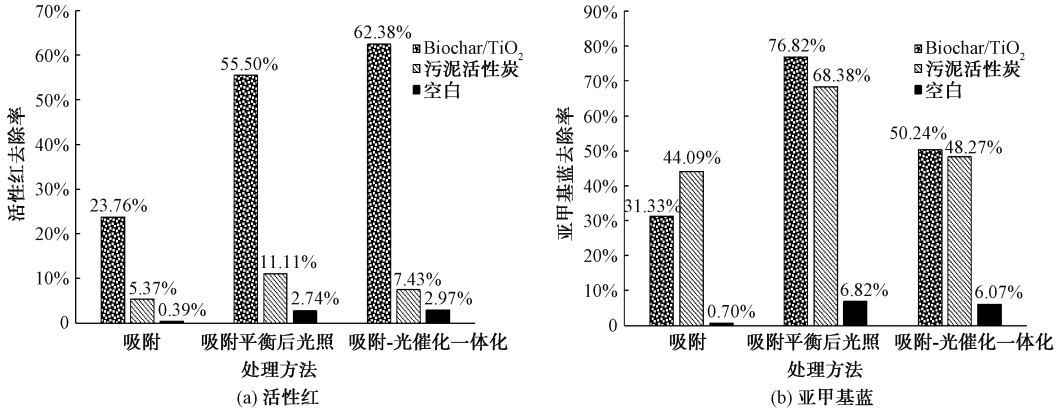


图 10 Biochar/TiO_2 对染料废水的吸附和光催化处理效果

Fig. 10 Removal Effect on Printing and Dyeing Wastewater under Adsorption and Photocatalysis by Biochar/TiO_2

由图 10 可知,在暗反应的吸附试验中,60 min 后,参照空白对照试验的数据,污泥活性炭对偶氮染料活性红的吸附去除极为有限,而 Biochar/TiO_2 复合材料对活性红的吸附去除率可达 23.76%,较污泥活性炭提高了 18.39%,有明显改善。这是因为污泥活性炭的掺杂引起了 TiO_2 晶格结构改变,从而对活性红吸附效果更好,这表明了炭掺杂可有效促进材料的性能。而污泥活性炭和 Biochar/TiO_2 对亚甲基蓝溶液则具有一定的吸附效果,这可能是由于污泥活性炭比表面积较大,孔隙结构丰富,对亚甲基蓝有较好的吸附性能。且亚甲基蓝溶液呈碱性,在水溶液中以阳离子形式存在,H^+会与亚甲基蓝离子产生竞争关系,占据吸附位点。因此,当 pH 较高时,负电荷作用下有更多的吸附结合位点暴露在溶液中,对亚甲基蓝有更好的吸附效果[29]。

Biochar/TiO_2 当吸附达到平衡后,对所有反应体系增加光照反应,在此基础上比较,Biochar/TiO_2、污泥活性炭、空白对照组的活性红及亚甲基蓝的去除率都有所提升。污泥活性炭及空白对照组的染料去除率有轻微提升,推测是污染物在光照条件下发生直接光降解所导致[30]。而 Biochar/TiO_2 对两种染料废水的去除率提升显著,相比暗吸附反应,其对活性红的去除提高了 31.74%,对亚甲基蓝的去除提高了 45.49%。由此证实,在吸附平衡后增加氙灯光照处理能够进一步提高溶液中活性红及亚甲基蓝的分解去除,有效改善了去除效率。

在吸附-光催化的一体化反应体系中,Biochar/TiO_2 因具有较大的比表面积和更好的吸附能力,提供了丰富的光催化活性点位,具备良好的同步吸附-光催化降解能力。60 min 后,Biochar/TiO_2 对活性红和亚甲基蓝的去除率较纯吸附体系分别提高了 38.62%和 18.91%,而污泥活性炭以及空白对照组对二者的去除率提升不明显,由此进一步验证了复合材料的优越性。相比纯污泥活性炭,Biochar/TiO_2 作为光催化剂可重复利用,持续进行光化学反应。孔令苹等[31]制备 TiO_2/壳聚糖/明胶复合棉织物作为光催化剂处理活性红染料,60 min 后对其降解率约为 58%。解清杰等[32]采用玻璃片进行 TiO_2 固定化负载,以亚甲基蓝为目标污染物,60 min 后降解率约为 34%。与已有研究相比,Biochar/TiO_2 对染料废水的高效处理更有优势和潜力。

3 结论

本试验采用溶胶-凝胶法制备了一种污泥活性炭掺杂的 Biochar/TiO_2 新型复合材料,经 SEM-EDS 分析可知,Biochar/TiO_2 具有发达的多级孔结构,污泥活性炭有效掺杂于 TiO_2 上,C、Si、Zn、S 等元素的增加促进了材料的光催化性能;BET 及粒径分析的结果表明,Biochar/TiO_2 复合材料的平均粒径减小,孔径增大,孔容增大,并具有更大的比表面积,更丰富的孔隙结构,能够有效吸附有机污染物至光催化

剂附近,从而有利于污染物的降解去除和光催化性能的提升;通过 XRD 图谱分析可知,改性后的 Biochar/TiO_2 复合材料仍具有典型的锐钛矿晶型。

以水体中多种典型污染物为目标处理对象,利用 Biochar/TiO_2 复合材料进行吸附-光催化降解去除试验。结果表明,Biochar/TiO_2 复合材料对不同类型的水中污染物均有较好的降解能力,由于污泥活性炭的掺杂拓宽了光响应范围,增强了光催化能力,并将污泥活性炭的吸附性能与 TiO_2 的光催化性能有效联用,增强了对各类污染物的处理能力。Biochar/TiO_2 在经济和环保方面更具优势,具有良好的工程价值和运用潜能。

参考文献

[1] 喻岚, 徐冰峰, 庹婧艺, 等. 改性沸石处理氨氮废水的研究进展[J]. 工业安全与环保, 2021, 47(9): 88-92.
YU L, XU B F, TUO J Y, et al. Research progress on treatment of ammonia nitrogen wastewater by modified zeolite [J]. Industrial Safety and Environmental Protection, 2021, 47(9): 88-92.

[2] 李民, 陈炜鸣, 蒋国斌, 等. Fe-Ce/GAC 催化臭氧降解高浓度腐殖酸废水[J]. 环境科学学报, 2017, 37(9): 3409-3418.
LI M, CHEN W M, JIANG G B, et al. Ozonation treatment of high humic acid wastewater catalized by Fe-Ce/GAC[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2017, 37(9): 3409-3418.

[3] 石双欣, 卫静. 光催化技术处理染料废水研究进展[J]. 绿色科技, 2021, 23(2): 63-65.
SHI S X, WEI J. Research progress of photocatalytic treatment of dye wastewater[J]. Journal of Green Science and Technology, 2021, 23(2): 63-65.

[4] 李振, 文清, 李清泉, 等. 光催化技术处理印染废水的研究进展[J]. 绿色科技, 2020, 22(24): 54-59, 67.
LI Z, WEN Q, LI Q Q, et al. Research progress in treatment of printing and dyeing wastewater by photocatalytic technology[J]. Journal of Green Science and Technology, 2020, 22(24): 54-59, 67.

[5] 王晓虹, 何桂琳, 田立平, 等. 抗病毒药物在水体中的污染现状与去除技术进展[J]. 工业水处理, 2022, 42(3): 47-54.
WANG X H, HE G L, TIAN L P, et al. Pollution status and removal technology progress of antiviral drugs in water [J]. Industrial Water Treatment, 2022, 42(3): 47-54.

[6] 朱佳新, 熊裕华, 郭锐. 二氧化钛光催化剂改性研究进展[J]. 无机盐工业, 2020, 52(3): 23-27, 54.
ZHU J X, XIONG Y H, GUO R. Research progress in modification of TiO_2 photocatalyst [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2020, 52(3): 23-27, 54.

[7] JIA Y, LIU P B, WANG Q Y, et al. Construction of Bi_2S_3-BiOBr nanosheets on TiO_2 NTA as the effective photocatalysts: Pollutant removal, photoelectric conversion and hydrogen generation[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2021: 585459-585469. DOI: 10.1016/j.jcis.2020.10.027.

[8] FUJISHIMA A, KENICHI H. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. Nature, 1972, 238: 37-38. DOI: 10.1038/238037a0.

[9] TANG B, CHEN H Q. Graphene modified TiO_2 composite photocatalysts: Mechanism, progress and perspective [J]. Nanomaterials, 2018, 8(2): 105. DOI: 10.3390/nano8020105.

[10] NASR M, EID C, HABCHI R, et al. Recent progress on titanium dioxide nanomaterials for photocatalytic applications[J]. ChemSusChem, 2018, 11(18): 3023-3047. DOI: 10.1002/cssc.201800874.

[11] PLAKAS K V, ATHINA T, KARABELAS A J. Enhanced photocatalytic performance of activated carbon fibers for water treatment [J]. Water, 2019, 11: 1794. DOI: 10.3390/w11091794.

[12] 刘亮, 王凯伦, 卿梦霞, 等. 竹屑-污泥活性炭的制备工艺及结构表征[J]. 长沙理工大学学报(自然科学版), 2021, 18(2): 90-98.
LIU L, WANG K L, QING M X, et al. Preparation technology and structural characterization of activated carbon from bamboo scraps and sludge[J]. Journal of Changsha University of Science & Technology (Natural Science), 2021,18(2): 90-98.

[13] SONG Q, ZHAO H Y, JIA J W, et al. Characterization of the products obtained by pyrolysis of oil sludge with steel slag in a continuous pyrolysis-magnetic separation reactor [J]. Fuel, 2019, 255: 115711. DOI: 10.1016/j.fuel.2019.115711.

[14] HE L Z, WANG G Q, ZHANG X X, et al. Lanthanum-doped activated carbon derived from municipal sludge for enhanced defluoridation: Characteristics and mechanism [J]. Water Science & Technology, 2020, 82(8): 1643-1652.

[15] 胡晓洋, 严明汉, 战剑锋. 水热法制备 TiO_2/AC 复合光催化材料及其性能研究[J]. 功能材料, 2020, 51(6): 78-83.
HU X Y, YAN M H, ZHAN J F. Study on TiO_2/AC composite photocatalytic materials prepared by hydrothermal method and their properties[J]. Journal of Functional Materials, 2020, 51(6): 78-83.

[16] 罗金华, 张树立. 二氧化钛/石墨烯复合材料制备工艺研究[J]. 钢铁钒钛, 2018, 39(6): 69-75.
LUO J H, ZHANG S L. Study on preparation of titanium dioxide/graphene composites [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2018, 39(6): 69-75.

[17] 王竹梅, 张天峰, 李月明, 等. 溶胶-凝胶法制备 S 掺杂 TiO_2 纳米粉体的光催化性能[J]. 人工晶体学报, 2018, 47(4): 765-769, 776.

WANG Z M, ZHANG T F, LI Y M, et al. Photocatalytic properties of S-doped TiO_2 nano-powders prepared by sol-gel method[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2018, 47(4): 765-769, 776.

[18] 王建枫, 王林军, 石中亮. 硅、锌共掺杂介孔二氧化钛光催化剂的制备及应用性能研究[J]. 化学研究与应用, 2016, 28(9): 1214-1219.
WANG J F, WANG L J, SHI Z L. Preparation of Si and Zn co-doped mesoporous TiO_2 and study on its photocatalytic activity [J]. Chemical Research and Application, 2016, 28(9): 1214-1219.

[19] 刘江涛, 勾昱君, 钟晓晖, 等. 二氧化钛光催化材料的掺杂改性[J]. 矿产综合利用, 2020(3): 63-68.
LIU J T, GOU Y J, ZHONG X H, et al. Doping modification of TiO_2 photocatalytic materials [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(3): 63-68.

[20] 何荔枝, 王美城, 姚思聪, 等. 改性核桃壳炭基吸附材料对Cu^{2+}的吸附性能研究[J]. 化工新型材料, 2020, 48(2): 173-178.
HE L Z, WANG M C, YAO S C, et al. Removal of Cu^{2+} from aqueous solution using walnut shell-based activated carbon with pyrolusite modification[J]. New Chemical Materials, 2020, 48(2): 173-178.

[21] 宋昭峥, 秦擎, 岳骆, 等. 芦苇杆炭负载 N 掺杂 TiO_2 的制备及光催化活性研究[J]. 人工晶体学报, 2019, 48(9): 1655-1659.
SONG Z Z, QIN Q, YUE L, et al. Preparation and photocatalytic activity of N-doped titanium dioxide supported on reed rod [J]. Journal of Synthetic Crystals, 2019, 48(9): 1655-1659.

[22] 田修营, 刘斯. 二氧化钛微晶物相及粒度分析[J]. 山东陶瓷, 2013, 36(3): 39-42.
TIAN X Y, LIU S. Phase and particle size analysis of titanium dioxide microcrystals[J]. Shandong Ceramics, 2013, 36(3): 39-42.

[23] 罗佳妮, 李丽君, 张晓思, 等. 氧化石墨烯掺杂 TiO_2 改性活性炭纤维[J]. 纺织学报, 2020, 41(1): 8-14.
LUO J N, LI L J, ZHANG X S, et al. Modification of activated carbon fiber using graphene oxide doped titanium dioxide[J]. Journal of Textile Research, 2020, 41(1): 8-14.

[24] PENG X M, WANG M, DAI H L, et al. In situ growth of carbon nitride on titanium dioxide/hemp stem biochar toward 2D heterostructured photocatalysts for highly photocatalytic activity [J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2020, 27(31): 39198-39210.

[25] 兰隽如, 周晓琴, 李子富, 等. 硅胶负载 TiO_2 催化剂的制备与光催化效果[J]. 环境工程, 2017, 35(2): 43-48.
LAN J R, ZHOU X Q, LI Z F, et al. Preparation and photocatalytic activity of silica gel supported TiO_2 [J]. Environmental Engineering, 2017, 35(2): 43-48.

[26] 王轶, 陈卫, 耿楠楠. 基于 TiO_2/石墨烯的光催化材料降解腐殖酸[J]. 中国给水排水, 2020, 36(9): 83-88.
WANG Y, CHEN W, GENG N N. Degradation of humic acid by TiO_2/graphene photocatalytic materials [J]. China Water & Wastewater, 2020, 36(9): 83-88.

[27] 李雨霏, 刘舒. 纳米 GO/TiO_2 对饮用水中腐殖酸的光催化研究[J]. 科技创新导报, 2019, 16(7): 116-119.
LI Y F, LIU S. Study on photocatalysis of nano GO/TiO_2 to humic acid in drinking water [J]. Science and Technology Innovation Herald, 2019, 16(7): 116-119.

[28] 万超然, 解强, 刘德钱, 等. 饮用水深度处理用煤基活性炭吸附性能表征[J]. 矿业科学学报, 2021, 6(4): 487-496.
WAN C R, XIE Q, LIU D Q, et al. Adsorption capacity of coal-based activated carbon in advanced treatment of drinking water [J]. Journal of Mining Science and Technology, 2021, 6(4): 487-496.

[29] 李莎, 刘根起, 李钊, 等. 黄原胶接枝聚丙烯酸水凝胶的合成及对亚甲基蓝阳离子染料的吸附性能[J]. 合成橡胶工业, 2014, 37(2): 101-105.
LI S, LIU G Q, LI Z, et al. Synthesis of xanthan gum grafted polyacrylic acid hydrogel and its adsorption properties for methylene blue cationic dye [J]. China Synthetic Rubber Industry, 2014, 37(2): 101-105.

[30] 季跃飞. 光化学及光催化降解水溶液中药物及个人护理品阿替洛尔和 2-苯基苯并咪唑-5-磺酸[D]. 南京: 南京大学, 2014.
JI Y F. Photochemical and photocatalytic degradation of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in aqueous solution: A case study of atenolol and 2-phenylbenzimidazole-5-sulfonic acid[D]. Nanjing: Nanjing University, 2014.

[31] 孔令苹, 崔永珠. TiO_2/壳聚糖/明胶复合棉织物处理活性红染料废液的研究[J]. 印染助剂, 2017, 34(4): 16-19.
KONG L P, CUI Y Z. Treatment of reactive red dye wastewater with TiO_2/chitosan/gelatin composite on cotton fabri[J]. Textile Auxiliaries, 2017, 34(4): 16-19.

[32] 解清杰, 陈再东, 滕辰亮, 等. 不同负载形态 TiO_2 薄膜光催化亚甲基蓝效能分析[J]. 江苏大学学报(自然科学版), 2018, 39(6): 704-707.
XIE Q J, CHEN Z D, TENG C L, et al. Methylene blue photocatalytic efficiency analysis under different forms of load titanium dioxide thin film [J]. Journal of Jiangsu University (Natural Science Edition), 2018, 39(6): 704-707.