

聚合钛盐除藻污泥的资源化回收及其光催化性能

刘珊珊¹, 迟元彤², 张芬芬¹, 刘玉玉¹, 刘伟¹, 赵艳侠^{1*}

(1. 济南大学 水利与环境学院, 山东 济南 250022; 2. 中国海洋大学 近海环境污染控制研究所 海洋环境与生态教育部重点实验室, 山东 青岛 266100)

摘要: 采用一步煅烧法从钛基混凝剂混凝后的富藻污泥中回收制备 TiO₂ 纳米颗粒, 并经光沉积法制备了 Pt 负载的 TiO₂ 光催化剂 (Pt@TiO₂)。采用 XRD、SEM、TEM、EDS、BET 对 Pt@TiO₂ 进行了表征, 结合 PL 光谱、UV-Vis DRS 谱图探究了不同 Pt 负载量 (以 TiO₂ 纳米颗粒的质量为基准, 下同) Pt@TiO₂ 光催化降解 4-氯苯酚 (4-CP) 的活性, 考察了 Pt@TiO₂ 用量 (即在一定体积 4-CP 溶液中的加入质量, 下同)、4-CP 溶液质量浓度、溶液 pH、腐植酸质量浓度对 4-CP 降解率的影响, 并考察了最优催化剂的循环稳定性。结果表明, Pt 负载量为 0.3% 的 Pt@TiO₂ 具有最佳的光催化降解 4-CP 的活性, 其为纳米球形 (介孔) 结构, 平均孔径约为 10 nm, 晶格间距 0.350 nm。当 4-CP 初始质量浓度为 20 mg/L、0.3% Pt@TiO₂ 用量为 0.5 g/L、pH = 7 时, 催化剂可在 60 min 内完全降解 4-CP。Pt@TiO₂ 光催化降解 4-CP 的活性物种为羟基自由基和超氧自由基, 0.3% Pt@TiO₂ 循环使用 5 次后, 仍可降解 92.5% 的 4-CP。

关键词: 混凝; 富藻污泥; 资源化利用; 光催化; Pt@TiO₂; 水处理技术

中图分类号: X703.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2024) 08-1804-09

Resource utilization and photocatalytic performance of polytitanium salt dealgal sludge

LIU Shanshan¹, CHI Yuantong², ZHANG Fenfen¹, LIU Yuyu¹, LIU Wei¹, ZHAO Yanxia^{1*}

(1. School of Water Conservancy and Environment, University of Jinan, Jinan 250022, Shandong, China; 2. Institute of Coastal Environmental Pollution Control, Key Laboratory of Marine Environment and Ecology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100, Shandong, China)

Abstract: Pt-loaded TiO₂ photocatalytic catalyst (Pt@TiO₂) was obtained via photodeposition of Pt on TiO₂ nanoparticles, which were prepared from titanium-coagulated algae-rich sludge by one-step calcination method, and characterized by XRD, SEM, TEM, EDS and BET. The photocatalytic performance of Pt@TiO₂ with different Pt loading amounts (based on the mass of TiO₂ nanoparticles, the same below) on 4-chlorophenol (4-CP) degradation was analyzed through PL spectrum and UV-Vis DRS spectrum. The effects of Pt@TiO₂ dosage (that is, the added mass of 4-CP solution in a certain volume, the same below), 4-CP mass concentration, solution pH and humic acid mass concentration on the degradation rate of 4-CP were evaluated, followed by assessment on the cyclic stability of the optimal catalyst. The results indicated that 0.3% Pt@TiO₂ with 0.3% Pt loading amount exhibited the best photocatalytic activity for the degradation of 4-CP, which had a nanospheroidal (mesoporous) structure with an average pore size of about 10 nm and lattice spacing of 0.350 nm. Under the conditions of 4-CP initial mass concentration 20 mg/L, 0.3% Pt@TiO₂ dosage 0.5 g/L and pH 7, 4-CP could be completely degraded within 60 min. The active species of Pt@TiO₂ photocatalytic degradation on 4-CP were hydroxyl radical and superoxide radical, and 92.5% of 4-CP could still be degraded by 0.3% Pt@TiO₂ after 5 times of recycling.

Key words: coagulation; algae-rich sludge; resource utilization; photocatalysis; Pt@TiO₂; water treatment technology

收稿日期: 2023-11-28; 定用日期: 2024-01-15; DOI: 10.13550/j.jxhg.20231018

基金项目: 山东省泰山学者青年专家计划项目 (tsqn202103080); 山东省高等学校“青创科技支持计划”项目 (2021KJ043)

作者简介: 刘珊珊 (2000—), 女, 硕士生, E-mail: 15153923755@163.com。联系人: 赵艳侠 (1987—), 女, 教授, E-mail: Stu_zhaoyx@ujn.edu.cn。

在人类活动和气候变暖的双重影响下, 全球藻华频发且呈加剧态势, 对人类健康和经济社会发展造成了严重威胁^[1-2]。混凝是处理含藻水最经济有效的方法之一^[3-4], 但传统的铝盐、铁盐混凝剂会有残留金属含量高、出水色度高等弊端^[5-6], 混凝产生的大量富藻污泥还会造成二次污染^[7]。因此, 开发绿色、高效、无毒的水处理混凝剂至关重要。

钛基混凝剂具有水解速度快、混凝效果佳及污泥可回用等特性^[8], 在净水领域得到了广泛关注。研究表明, 钛基混凝剂可高效、无破损地去除藻细胞, 实现水中污染物的有效富集并浓缩至污泥^[9]。本课题组此前利用钛基混凝剂混凝所得富藻污泥, 成功制备了功能性 TiO₂ 纳米材料, 有效地实现了富藻污泥的资源化利用^[10], 但回收所得 TiO₂ 纳米材料存在带隙宽、光吸收能力弱等缺陷。针对上述问题, 可以通过引入金属 Pt 来改变 TiO₂ 的带隙宽度, 提高光生电子-空穴的分离效率^[9-11], 进而实现其光催化活性的提升。

本文拟经一步煅烧法从钛基混凝剂混凝所得富藻污泥中回收 TiO₂ 纳米颗粒, 并采用光沉积法引入微量金属 Pt, 制备负载 Pt 的 TiO₂ 纳米颗粒 (Pt@TiO₂)。经 PL 光谱、UV-Vis DRS 图谱分析不同 Pt 负载量下 Pt@TiO₂ 的光催化活性, 并回收反应后的 Pt@TiO₂ 进行循环实验, 以探究其光催化稳定性。以期在高效净化富藻水的同时, 有效实现富藻污泥的资源化利用, 为污泥减量化和资源化提供一种创新性解决方案。

1 实验部分

1.1 材料、试剂与仪器

铜绿微囊藻 (FACHB-905), 中国科学院淡水藻种库; 四氯化钛 (TiCl₄) (质量分数 ≥ 99%), 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 氢氧化钠 (质量分数 ≥ 96%)、无水甲醇 (质量分数 ≥ 99.7%)、氯铂酸六水合物 (分析纯)、无水乙醇 (质量分数 ≥ 99.7%)、4-氯苯酚 (4-CP, 质量分数 ≥ 99%)、商用二氧化钛 (P25, 质量分数 ≥ 98%)、5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物 (DMPO, 质量分数 ≥ 97%), 国药集团化学试剂有限公司。

D8 型 X 射线衍射仪 (XRD), 德国 Bruker 公司; ASAP2460 型氮气吸脱附测试仪 (BET), 美国 Merck 公司; FLUOROMAX-4 型荧光分光光度计 (PL), 美国 HORIBA 集团; Lambda 750S 型紫外-可见-漫反射光谱仪 (UV-Vis DRS), 美国 PE 公司; S2500 型扫描电子显微镜 (SEM), 日本 Hitachi 公司; JEM 2100f 型透射电子显微镜 (TEM), 日本电子株式会

社; IE250X-Max50 型能量色散光谱仪 (EDS), 英国 Oxford Instruments 公司; Thermo EscaLab 250 Xi 射线光电子能谱仪 (XPS), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; A300 型电子顺磁共振波谱仪 (ESR), 德国 Bruker 公司。

1.2 方法

1.2.1 实验水样和钛基混凝剂的制备

铜绿微囊藻使用 BG11 培养基在发光二极管、(25±1) °C、12 h/12 h 明暗循环条件下培养, 收集生长至对数期 (12~15 d) 的藻细胞^[11]。实验水样为黄河水-铜绿微囊藻模拟含藻水 (简称模拟含藻水样), 具体配制方法为: 取黄河下游济南河段黄河水, 用 0.45 μm 混合纤维素酯膜 (MCE) 过滤掉其中的大颗粒物质和可能存在的藻类, 将生长至对数期的藻液加入滤后黄河水中, 控制藻细胞密度为 1×10⁶ 个/mL^[11]。

钛基混凝剂为自制的碱化度为 1.5 的聚合氯化钛 (PTC), 具体制备过程如下: 在搅拌和冰水浴条件下, 将 TiCl₄ 逐滴滴入预冷的蒸馏水 (4 °C) 中, 稀释得到体积分数为 20% 的 TiCl₄ 溶液。在磁力搅拌下, 将 NaOH 溶液 (质量浓度为 200 g/L) 逐滴滴入体积分数为 20% 的 TiCl₄ 溶液中, 获得碱化度 $[n(\text{OH})/n(\text{Ti}^{4+})]$ 为 1.5 的 PTC^[10]。

1.2.2 污泥回收和 Pt@TiO₂ 的制备

采用一步煅烧法从钛基混凝剂混凝后的富藻污泥中回收制备 TiO₂ 纳米颗粒, 具体步骤为: 向模拟含藻水样中投加一定量 PTC, 控制 Ti 投加量为 30 mg/L, 搅拌后沉降, 过滤, 得到 Ti 盐除藻污泥, 将其置于 105 °C 烘箱中干燥 12 h, 收集干污泥并研磨成粉末 (粒径 < 500 μm), 然后将其放置于 600 °C (升温速率为 5 °C/min) 的马弗炉中煅烧 12 h, 得到 TiO₂ 纳米颗粒^[12]。

采用光沉积法制备 Pt@TiO₂: 首先将 100 mg 的 TiO₂ 纳米颗粒超声分散在装有 10 mL 无水甲醇和 40 mL 去离子水的烧杯中, 磁力搅拌下滴入一定量 (以 TiO₂ 纳米颗粒质量为基准, 控制 Pt 负载量 (即质量分数) 分别为 0.1%、0.3%、0.5% 和 1.0%) 的氯铂酸溶液 (质量浓度为 10 g/L) 并持续搅拌 30 min, 将此烧杯在高压汞灯 (400 W, 一次发射 365 nm) 下照射 3 h; 然后将混合溶液离心后取沉淀物, 用无水乙醇和去离子水清洗 6 次以上; 最后将回收的沉淀物于 80 °C 烘箱中干燥 12 h, 制得负载 Pt 的 TiO₂ 纳米颗粒 (Pt@TiO₂)。将 Pt 质量分数分别为 0.1%、0.3%、0.5% 和 1.0% 制备的 Pt@TiO₂, 标记为 0.1% Pt@TiO₂、0.3% Pt@TiO₂、0.5% Pt@TiO₂、1.0% Pt@TiO₂。

1.3 表征和测试

通过 XRD 表征 Pt@TiO₂ 的晶型结构: 电压 40 kV,

扫描范围 $2\theta=10^\circ\sim 80^\circ$, 扫描速率 $5^\circ/\text{min}$ 。通过 SEM 观察 Pt@TiO₂ 的表面形貌: 导电胶制样, 加速电压 5 kV, 发射电流 10 μA 。通过 TEM 测试 Pt@TiO₂ 的晶格特点: 铜网 (超薄碳膜) 制样, 无水乙醇作分散剂, 超声 5 min。通过 EDS 分析 Pt@TiO₂ 的元素组成及分布。通过 XPS 分析 Pt@TiO₂ 的元素价键结合。通过 BET 法测试 Pt@TiO₂ 的比表面积、孔容和孔径分布: N₂ 吸附, 脱气温度 120 $^\circ\text{C}$, 脱气 8 h。通过荧光分光光度计和紫外-可见-漫反射光谱仪测试样品的光致发光发射 (PL) 光谱和紫外-可见-漫反射 (UV-Vis DRS) 光谱, 分析样品的光生电子-空穴复合效率及有效光吸收区域: PL 激发波长 375 nm, 扫描范围 350~800 nm。通过电子顺磁共振波谱仪对 Pt@TiO₂ 在光催化过程中产生的 $\cdot\text{O}_2$ 和 $\cdot\text{OH}$ 进行分析和检测, 以 DMPO 为自由基捕获剂。

1.4 Pt@TiO₂ 的光催化反应实验

通过测定 Pt@TiO₂ 在紫外光作用下光催化降解 4-CP 来评估 Pt@TiO₂ 的光催化性能。光催化反应在 100 mL 石英烧杯中进行。首先, 将 25 mg 的 Pt@TiO₂ 分散到装有 50 mL 不同质量浓度的 4-CP 溶液的石英烧杯中并测定溶液的吸光度 (A_0); 然后, 将石英烧杯置于黑暗环境中持续磁力搅拌 30 min, 以达到光催化剂和 4-CP 的吸附-解吸平衡, 反应过程中悬浮液的初始 pH 约为 6.7; 最后, 用高压汞灯 (400 W, 一次发射 365 nm) 在距离石英烧杯 17 cm 处照射, 按预定时间 (第 15、30、45、60、90 min) 取等量上清液过 0.45 μm 滤膜后测定其吸光度 (A_t)。并按公式 (1) 计算 4-CP 的光催化降解率 (R , %) [13]。

$$R/\%=(1-A_t/A_0)\times 100=(1-\rho_t/\rho_0)\times 100 \quad (1)$$

式中: A_t 和 A_0 分别为 4-CP 溶液反应 t 时的吸光度和初始吸光度; ρ_t 、 ρ_0 分别为 4-CP 反应 t (min) 时的质量浓度和初始质量浓度, mg/L。

对 4-CP 降解进行动力学拟合 [14], 采用公式 (2) 计算表观速率常数 (k_{obs} , min^{-1})。

$$\ln(\rho_t/\rho_0)=-k_{\text{obs}}t \quad (2)$$

以 0.3% Pt@TiO₂ 为代表光催化剂, 研究催化剂用量 (分别为 0.2、0.5、1.0、2.0 g/L, 以 4-CP 溶液的体积计, 下同)、4-CP 初始质量浓度 (5、10、20、30、50 mg/L)、溶液初始 pH (5、7、9) 和腐植酸 (HA) 质量浓度 (0、5、10、20 mg/L) 对 Pt@TiO₂ 光催化性能的影响。每个单因素实验只改变一个影响参数 (其他实验条件不变: 催化剂用量 0.5 g/L, 4-CP 初始质量浓度 20 mg/L, 溶液初始 pH=7, 腐植酸质量浓度为 0 mg/L), 通过加入适量的浓度为 0.1 mol/L 盐酸或 NaOH 溶液调节溶液 pH, 所有实验均重复进行 3 次, 数据取算数平均值。

Pt@TiO₂ 的光催化循环稳定性实验: 将 200 mg

的 0.3% Pt@TiO₂ 分散到 400 mL 质量浓度为 20 mg/L 的 4-CP 溶液 (pH=7) 中, 进行光催化实验。实验结束后, 将剩余悬浮液离心分离, 将沉淀物用无水乙醇和去离子水洗涤 6 次以上, 彻底去除残留污染物。将回收沉淀在 80 $^\circ\text{C}$ 烘箱中干燥 12 h, 收集并再次用于降解实验。催化剂进行 5 次循环使用实验。

2 结果与讨论

2.1 PTC 絮凝效能及絮凝污泥回收结果

PTC 处理模拟含藻水样, 在投加量为 30 mg(Ti)/L (模拟含藻水) [10] 条件下, 藻细胞和有机物去除率分别可达 95.0% 和 60.0% 以上, 即 PTC 絮凝能够实现水中藻细胞和有机物的高效捕集和浓缩。PTC 絮凝污泥经收集、干燥后, 研磨至颗粒粒径范围在 200~500 μm , 干泥产量约为 142.8 mg/L (模拟含藻水)。采用一步煅烧法得到 TiO₂ 纳米颗粒, 其产量约为 102.1 mg(TiO₂)/L (模拟含藻水)。TiCl₄ 和纳米 TiO₂ 市售价格分别为 1.0 和 1.5 万元/t, 该过程所得 TiO₂ 的经济价值高于絮凝剂的投入成本。

2.2 Pt@TiO₂ 晶体和形貌分析

图 1a 为 TiO₂ 和 Pt@TiO₂ 的 XRD 谱图。由图 1a 可以看出, 在 $2\theta=25.3^\circ$ 、 37.8° 、 48.0° 、 53.9° 、 55.1° 和 62.7° 处的尖峰分别对应锐钛矿型 TiO₂(101)、(004)、(200)、(105)、(211) 和 (204) 晶面 [15], 表明不同 Pt 负载量并未改变回收所得样品中 TiO₂ 的晶型。金属 Pt 的特征衍射峰未被检测到, 可能是因为 Pt@TiO₂ 中 Pt 质量分数 (0.1%~1.0%) 较低、Pt 纳米颗粒较小, 且 Pt 在 TiO₂ 中的分散程度较高 [16]。Pt 质量分数从 0.1% 增加到 0.3% 时衍射峰 (101) 晶面强度降低, 可能是因为 TiO₂ 表面负载的铂与负载界面周围形成补偿缺陷 [17], 改变了 X 射线散射对比通道和表面孔隙壁 [18-19]。

图 1b、c 为 Pt@TiO₂ 的比表面积和孔结构测试结果。从图 1b 可以看出, 不同 Pt 质量分数的 Pt@TiO₂ 的氮气吸脱附等温曲线都属于 H₂ 型迟滞环的 IV 型等温线, 表明 Pt@TiO₂ 产品都是介孔材料; 吸附和解吸曲线之间存在明显的滞后现象, 说明 Pt@TiO₂ 产品的孔隙度和孔径分布不均匀。从图 1c 可以看出, Pt@TiO₂ 的孔径约为 10 nm, 不同 Pt 质量分数的 Pt@TiO₂ 孔径大小极其相似。

光生电子-空穴的复合效率是影响光催化性能的关键参数 [20], 可通过 PL 光谱来评估 [11], PL 光谱信号越强, 光生载流子的复合率越高, 光催化活性越低 [21]。图 1d 为 TiO₂ 和 Pt@TiO₂ 的 PL 谱图。由图 1d 可以看出, 与 TiO₂、0.1% Pt@TiO₂、0.5% Pt@TiO₂ 和 1.0% Pt@TiO₂ 相比, 0.3% Pt@TiO₂ 的 PL 光谱信号强度最弱, 说明 0.3% Pt@TiO₂ 光生电

子-空穴更不易重组, 光生载流子分离能力更强, 意味着其光催化能力将最强。

图 1e 为 TiO₂ 和 Pt@TiO₂ 的 UV-Vis DRS 谱图。由图 1e 可以看出, 0.3% Pt@TiO₂ 在紫外区具有最高的吸收度, 这有助于催化剂在催化反应过程中对光子的吸收。根据谱图计算 TiO₂ 和 Pt@TiO₂ 禁带宽度 (E_g)^[11], TiO₂、0.1% Pt@TiO₂、0.3% Pt@TiO₂、0.5% Pt@TiO₂、1.0% Pt@TiO₂ 的 E_g 分别为 3.19、3.09、3.15、2.97、2.79 eV (图 1f), 表明负载 Pt 可有效地降低样品的禁带宽度, 且 Pt@TiO₂ 的禁带宽度均小于纯锐钛矿型 TiO₂ 的禁带宽度 (3.2 eV)^[22]。

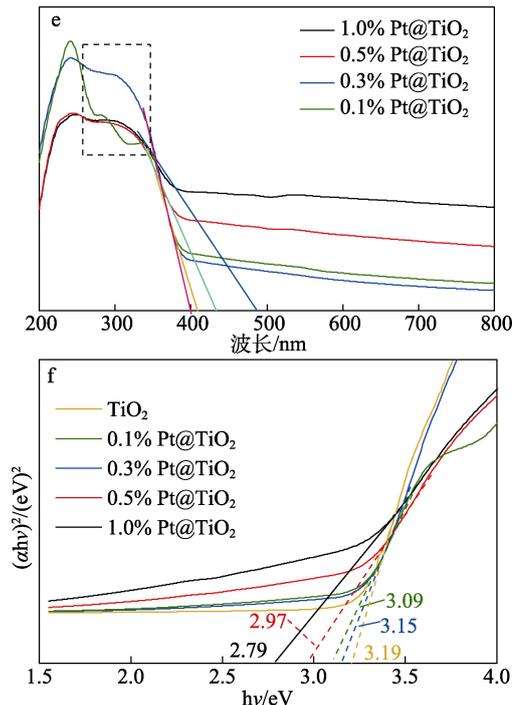
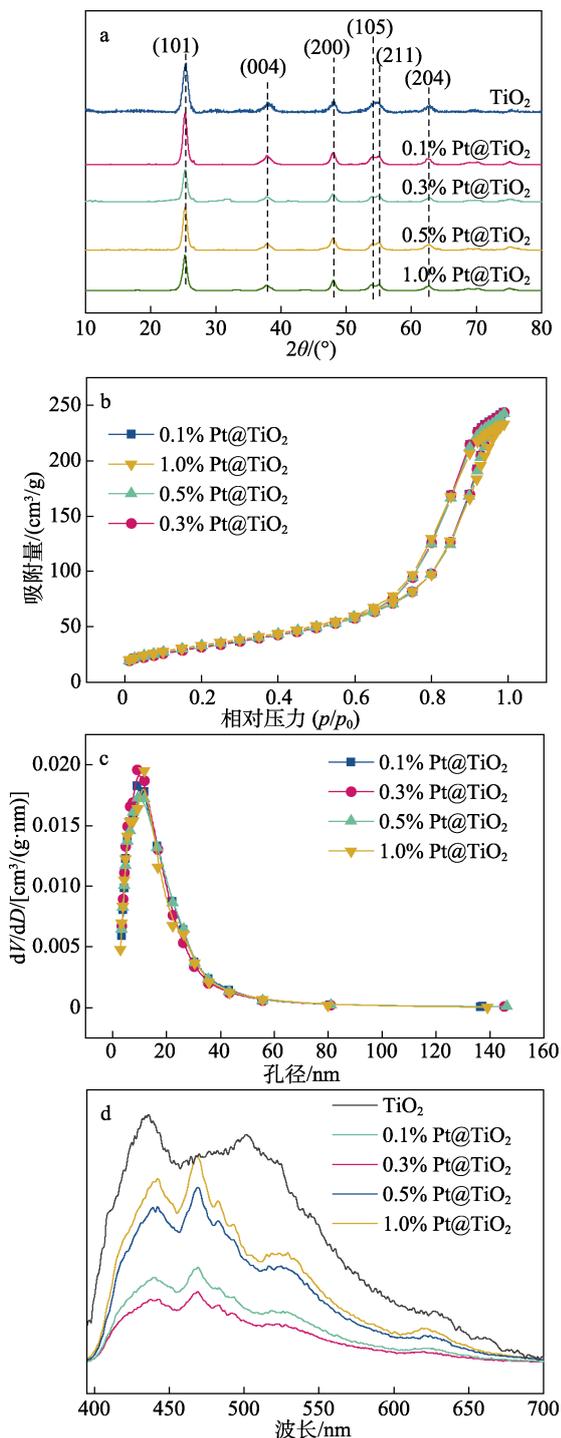


图 1 Pt@TiO₂ 的 XRD 谱图 (a)、N₂ 吸脱附等温曲线 (b)、孔径分布 (c); TiO₂ 和 Pt@TiO₂ 的 PL 光谱 (d)、UV-Vis DRS 谱图 (e) 和带隙能图 (f)

Fig. 1 XRD patterns (a), N₂ adsorption-desorption isotherms (b), pore-size distribution (c) of Pt@TiO₂; PL (d), UV-Vis DRS (e) spectra and band gap energy diagram (f) of TiO₂ and Pt@TiO₂

图 2 为 0.3% Pt@TiO₂ 形貌表征结果和 EDS 谱图。从图 2 可以看出, 0.3% Pt@TiO₂ 为纳米球形 (图 2a), 金属 Pt 成功负载在 TiO₂ 上 (图 2b)。0.3% Pt@TiO₂ 具有明显的晶格条纹, 晶格间距为 $d = 0.350$ nm (图 2c), 与锐钛矿型 TiO₂ 的 (101) 晶面相对应^[23]。0.3% Pt@TiO₂ 表面上均匀地分布着 C、O、Pt、Ti 元素, 进一步证实金属 Pt 负载在 TiO₂ 纳米颗粒上。

2.3 Pt@TiO₂ 化学成分和化学键分析

图 3 为 0.3% Pt@TiO₂ 的 XPS 和 ESR 谱图。

从图 3a 的 XPS 全谱可以看出, 0.3% Pt@TiO₂ 中含有 C、O、Ti、Pt 元素, 这在 TEM 和 EDS (图 2) 的基础上进一步说明成功制备了 Pt 负载的 TiO₂。从图 3b 的 C 1s 高分辨率谱图可以看出, C 1s 有 3 个主峰, 分别对应 C—C/C=C 键 (284.9 eV)、C—O (286.4 eV)、C—O—Ti (288.8 eV)^[24]; 从图 3c 的 O 1s 高分辨率谱图可以看出, 在结合能 529.8、531.2 和 532.3 eV 处峰分别归属于 Ti—O、O—H 和氧空位, 氧空位的存在有助于提高 Pt@TiO₂ 的光催化活性^[25]; 从图 3d 的 Ti 2p 高分辨率谱图可以看出, 在结合能 458.6 和 464.4 eV 处分别为 Ti 2p_{3/2} 和 Ti 2p_{1/2} 的两个特征峰, 与锐钛矿相 TiO₂ 结合能位置相对应^[26-27], 两峰之间的分裂能为 5.8 eV, 说明 Ti⁴⁺ 处于常规状态; 从图 3e 的 Pt 4f 高分辨率谱图可以看出, 结合能 74.5、70.8 eV 处特征峰分别代表 Pt⁴⁺ 和 Pt 单质^[28], 说明成功将部分 Pt⁴⁺ 还原为单质 Pt 纳米颗粒。

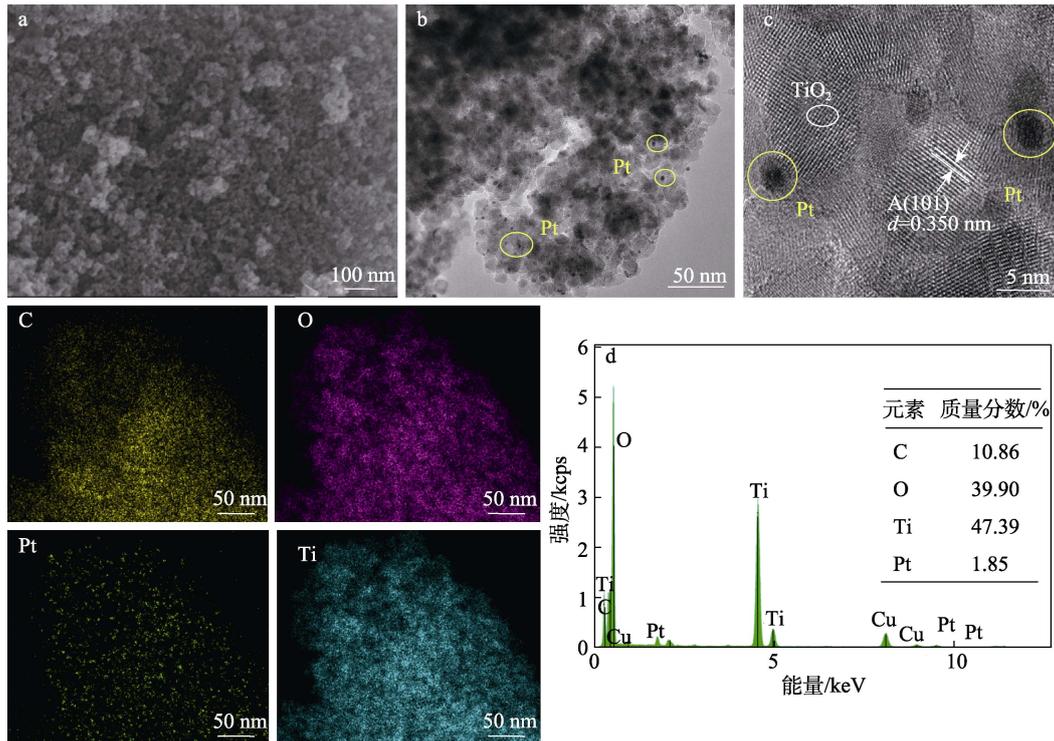
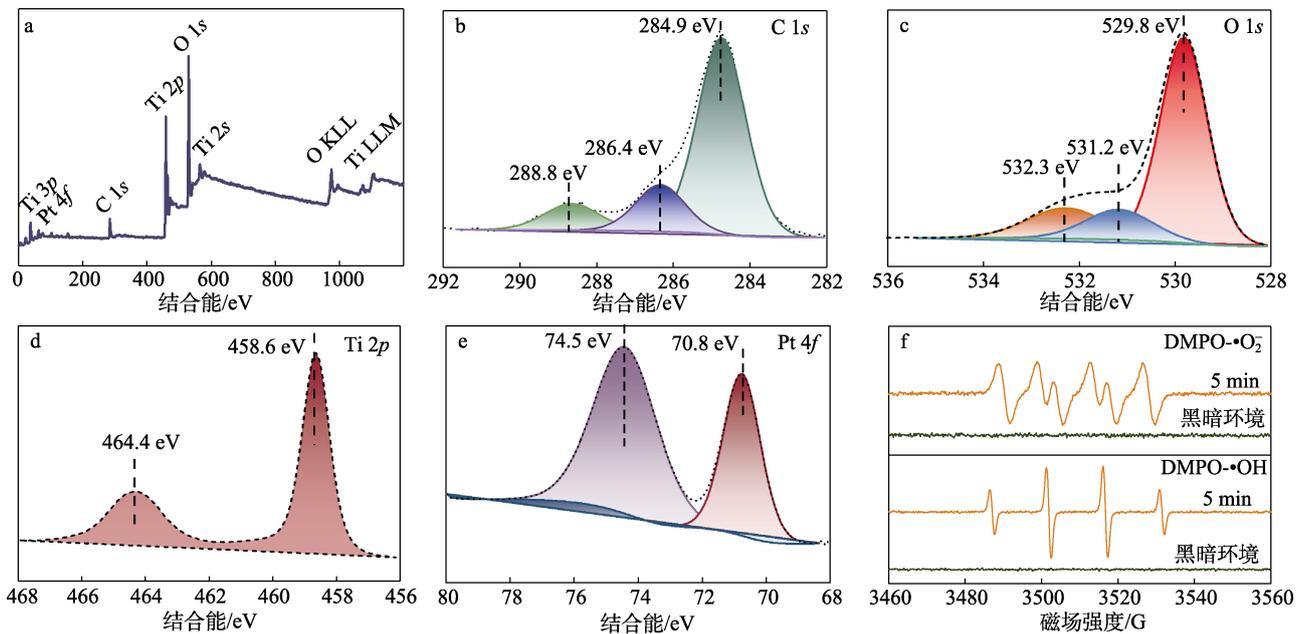


图 2 0.3% Pt@TiO₂ 的 SEM 图 (a)、TEM 图 (b)、HRTEM 图 (c)、EDS 元素分布 (d)
Fig. 2 SEM (a), TEM (b) and HRTEM (c) images, as well as EDS element distribution (d) of 0.3% Pt@TiO₂



KLL 和 LLM 为俄歇峰

图 3 0.3% Pt@TiO₂ 的 XPS 全谱 (a)、C 1s (b)、O 1s (c)、Ti 2p (d) 和 Pt 4f (e) 的 XPS 高分辨率谱图和 ESR 谱图 (f)
Fig. 3 XPS survey spectrum (a) and high resolution spectra of C 1s (b), O 1s (c), Ti 2p (d), Pt 4f (e) of 0.3% Pt@TiO₂ and ESR spectra (f)

从图 3f 可以看出, 通过 ESR, 以 DMPO 为捕获剂, 检测到 0.3% Pt@TiO₂ 在光催化过程中产生了超氧自由基 ($\cdot\text{O}_2^-$) 和羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$)。黑暗环境下, 没有产生任何峰值; 紫外光照射 5 min 后, 出现 DMPO- $\cdot\text{O}_2^-$ 加成物的六重峰和 DMPO- $\cdot\text{OH}$ 加成物的 1 : 2 : 2 : 1 四重峰。 $\cdot\text{O}_2^-$ 是光催化降解污染物

的重要活性组分, 可有效提高产品的光催化活性, $\cdot\text{OH}$ 的存在说明 0.3% Pt@TiO₂ 光生空穴的氧化性较强。

2.4 Pt@TiO₂ 光催化活性分析

4-CP 是一种应用广泛但难以降解的持久性有机污染物, 其存在会对水体生态环境和人体健康造成危害^[29]。研究表明^[30], 光催化氧化可以有效地去

除 4-CP。图 4 为不同催化剂降解 4-CP 的对比结果, 以及 4-CP 溶液降解过程中紫外-可见吸收光谱随时间的变化情况。

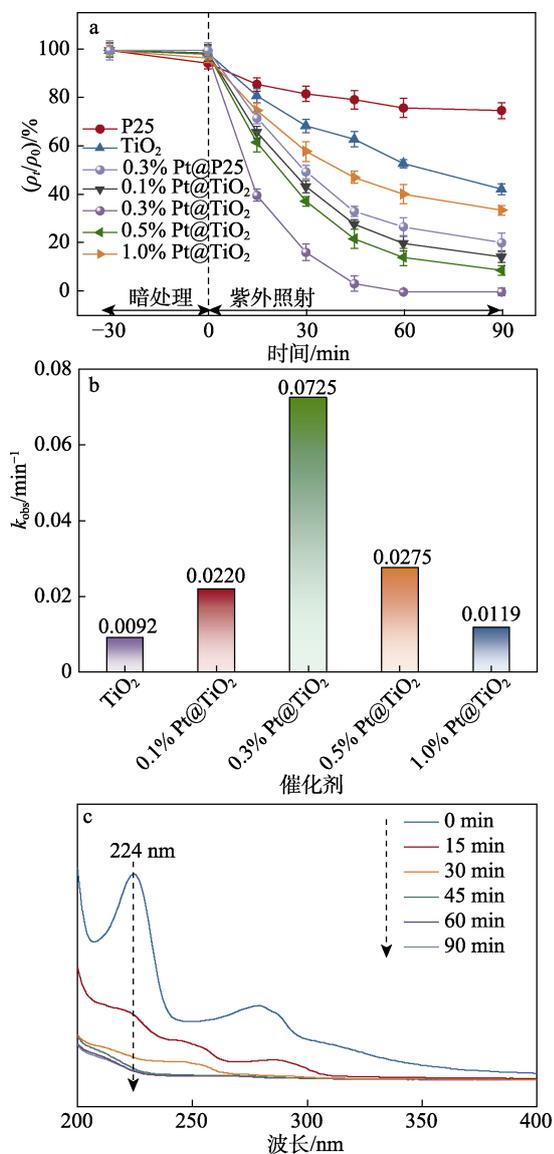


图 4 Pt@TiO₂ 对 4-CP 的光催化性能 (a) 和光降解速率常数 (b) 及 4-CP 的 UV-Vis 吸收光谱 (c)

Fig. 4 Photocatalytic properties of Pt@TiO₂ for 4-CP (a) and photodegradation rate constant (b) and UV-Vis absorption spectra of 4-CP (c)

从图 4 可以看出, Pt@TiO₂ 在 30 min 暗处理下对 4-CP 的吸附量不超过 10%, 0.3% Pt@TiO₂ 降解 4-CP 的效果最好, 与此前的 PL、UV-Vis DRS 谱图结果一致。0.3% Pt@TiO₂ 在 60 min 对 4-CP 的降解率为 100%, 显著优于商用 TiO₂ 催化剂及负载 0.3% Pt 的商用 TiO₂ 催化剂 (P25 和 0.3% Pt@P25) 的降解效果(图 4a)。0.3% Pt@TiO₂ 光催化降解 4-CP 的 $k_{obs}=0.0725 \text{ min}^{-1}$ (图 4b), 高于其他 3 种 Pt@TiO₂, 是 TiO₂ ($k_{obs}=0.0092 \text{ min}^{-1}$) 的 7.88 倍。从 4-CP 溶液降解过程中吸收光谱随时间的变化(图 4c)可以

看出, 在 0.3% Pt@TiO₂ 降解作用下, 4-CP 最大吸收峰 (224 nm) 强度随光照时间的延长而逐渐减小, 表明 4-CP 在逐渐降解。60 min 后, 4-CP 溶液吸收峰消失, 表明 4-CP 被完全降解。

图 5 为 0.3% Pt@TiO₂ 光催化降解 4-CP 的单因素实验结果。

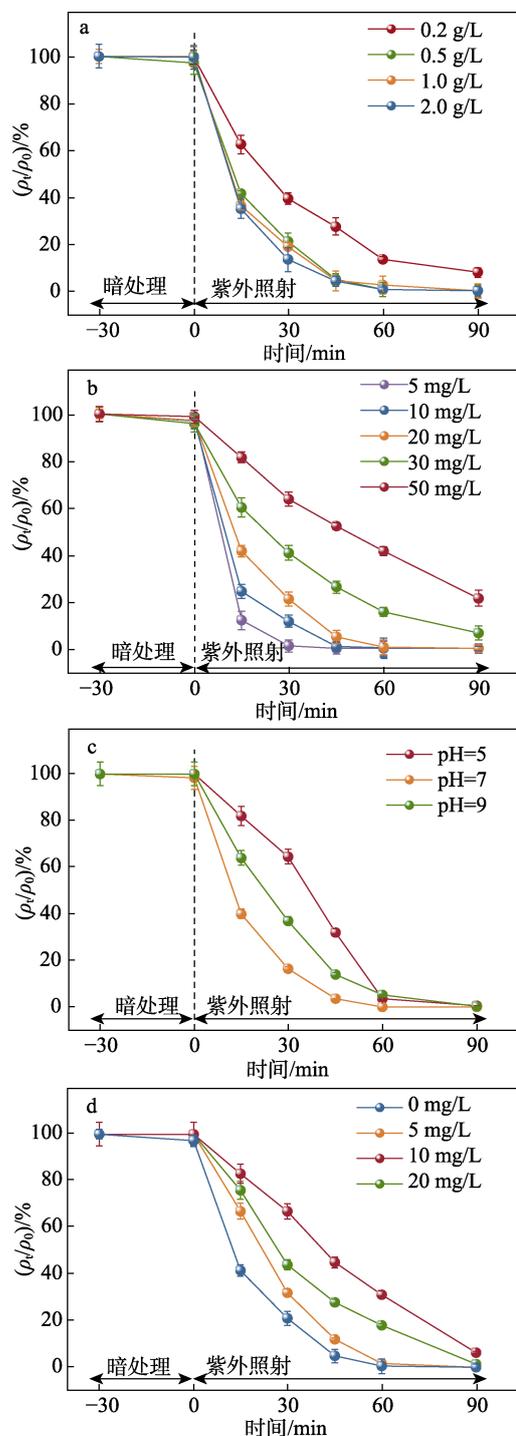


图 5 0.3% Pt@TiO₂ 用量 (a)、4-CP 质量浓度 (b)、溶液 pH (c) 和 HA 质量浓度 (d) 对 4-CP 降解率的影响

Fig. 5 Effects of 0.3%Pt@TiO₂ dosage (a), 4-CP mass concentrations (b), solution pH (c), and HA mass concentration (d) on degradation rate of 4-CP

实际水处理应用中,光催化剂用量不容忽视^[31]。图 5a 为催化剂用量对初始质量浓度为 20 mg/L 的 4-CP 降解结果的影响。可以看出,0.3% Pt@TiO₂ 用量从 0.2 g/L 增加到 0.5 g/L,90 min 内 4-CP 的降解率从 92% 提高到 100%,且能够在更短的时间(60 min)内完全去除 4-CP,这可能是由于适量的 0.3% Pt@TiO₂ 可以提供充足的活性位点,改善电子间的转移。但是当 0.3% Pt@TiO₂ 用量从 0.5 g/L 提高到 2.0 g/L 时,4-CP 并没有在更短的时间内得到完全去除,这可能是由于过量的催化剂相互之间产生空间阻碍^[32],部分遮蔽了对紫外光的吸收,使其不能发挥出良好的性能。

图 5b 为 0.3% Pt@TiO₂ 用量为 0.5 g/L 的条件下,4-CP 初始质量浓度对 4-CP 降解结果的影响。可以看出,随着 4-CP 质量浓度的增加,0.3% Pt@TiO₂ 对其降解效果逐渐降低,初始质量浓度为 5 mg/L 的 4-CP 溶液在 30 min 内可被完全降解,初始质量浓度为 10、20 mg/L 的 4-CP 溶液在 90 min 内降解率均可达 100%。继续增大 4-CP 初始质量浓度至 30、50 mg/L 时,0.3% Pt@TiO₂ 对其降解效果明显下降,表明 0.3% Pt@TiO₂ 提供的活性位点不足以处理高质量浓度的 4-CP^[33]。

图 5c 为 0.3% Pt@TiO₂ 用量为 0.5 g/L、4-CP 溶液初始质量浓度为 20 mg/L 条件下,pH 对 4-CP 降解结果的影响。可以看出,pH=7 时,0.3% Pt@TiO₂ 对 4-CP 的光催化降解速率最快,60 min 时便可完全降解 4-CP。pH=5 或 9 时,0.3% Pt@TiO₂ 对 4-CP 的光催化降解效果都降低。主要原因可能与活性物质(超氧自由基、光生空穴)量的降低有关,溶液初始 pH 会影响催化剂表面电荷分布和活性位点分布,导致催化剂之间的活性不同^[34],在酸性条件下,·O₂ 更容易与光生空穴(h⁺)反应形成过氧化氢。在碱性条件下,h⁺含量低,导致 4-CP 降解率降低。

图 5d 为 0.3% Pt@TiO₂ 用量为 0.5 g/L、4-CP 溶液初始质量浓度 20 mg/L,pH=7 的条件下,腐植酸质量浓度对 4-CP 降解结果的影响。可以看出,腐植酸会抑制 0.3% Pt@TiO₂ 对 4-CP 的光降解。这是因为,腐植酸具有多种官能团,这些官能团可能与 4-CP 发生吸附作用,影响 4-CP 在水体中的分布和含量,从而影响 0.3% Pt@TiO₂ 对 4-CP 的光降解。此外,腐植酸会和活性氧化物种(·OH)进行反应,这也会降低催化剂对 4-CP 的降解能力^[35]。另外,质量浓度为 10 mg/L 的腐植酸较 20 mg/L 腐植酸对 4-CP 降解的抑制作用更强,这可能是由于较高质量浓度(20 mg/L)的腐植酸会吸收更多的光,并将电子传输到 0.3% Pt@TiO₂ 表面,增加电子-空穴对的生成,从而部分促进了对 4-CP 的降解。结果表明,

不同质量浓度的腐植酸会对体系产生不同的影响^[35],在一定范围内,腐植酸质量浓度的增加可能导致降解率的降低,但当质量浓度更高时,又会出现较低的抑制能力,因此,在实际应用中需要考虑适当的腐植酸质量浓度以实现最佳降解效果。

图 6 为本文制备的 0.3% Pt@TiO₂ 与文献相似催化剂(Pd/Fe^[36]、过氧单硫酸盐/γ-MnOOH^[37]、过氧单硫酸盐/MnOOH^[37]、CuCo@ZnO^[38]、g-C₃N₄/Ag₃PO₄^[38]、介孔 g-C₃N₄^[39]和氮化碳量子点/多孔 TiO₂空心球^[40])对比结果。可以看出,0.3% Pt@TiO₂ 对 4-CP 的降解性能优异,且用量较少即可实现对 4-CP 的快速高效降解。

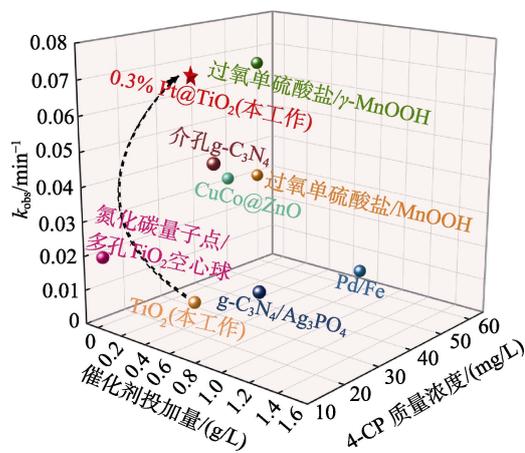


图 6 不同催化剂降解 4-CP 的对比
Fig. 6 Comparison of degradation of 4-CP by different catalysts

2.5 0.3% Pt@TiO₂ 使用稳定性分析

图 7 为 0.3% Pt@TiO₂ 循环 5 次光催化实验结果。可以看出,循环使用 5 次后,0.3% Pt@TiO₂ 对 4-CP 的光催化降解率仍可达 92.5%,表明其具有良好的可循环使用稳定性。

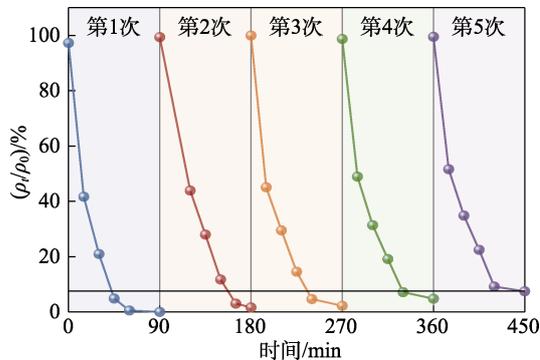
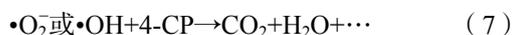
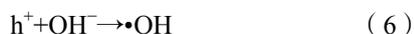
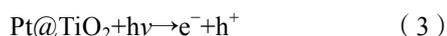


图 7 0.3% Pt@TiO₂ 的循环使用稳定性
Fig. 7 0.3% Pt@TiO₂ recycling stability

2.6 Pt@TiO₂ 光催化降解 4-CP 的机理分析

基于上述实验结果,对 Pt@TiO₂ 光催化降解 4-CP 的机理分析如下:

在光催化反应过程中, h^+ 、 $\cdot OH$ 、 $\cdot O_2^-$ 是参与反应的活性物质^[42]。当光能($h\nu$) \geq 光催化剂的带隙能时, 价带中的 e^- 被激发跃迁到导带, 形成电子-空穴对(e^-h^+)^[43]。 TiO_2 表面的 e^- 和 h^+ 容易快速复合, 阻碍 $\cdot OH$ 、 $\cdot O_2^-$ 的生成, 降低光催化反应效率; 少量 Pt 负载使 TiO_2 带隙宽度变窄, 提高了 TiO_2 的光响应范围, 光生 e^- 会从导带转移到 Pt 表面, 而 h^+ 保留在 TiO_2 的价带, 即 Pt 负载可抑制 TiO_2 表面光生 e^- 和 h^+ 的复合^[32], 从而提高其光催化效率。Pt@ TiO_2 在紫外光照射下对 4-CP 的降解过程如式(3)~(7)所示。



3 结论

采用一步煅烧法从钛基混凝剂混凝后的富藻污泥中回收制备了 TiO_2 纳米颗粒, 并经光沉积法制备了 Pt 负载的 TiO_2 光催化剂 (Pt@ TiO_2)。

(1) 0.3% Pt@ TiO_2 具有最佳的光催化降解 4-CP 性能, 其用量为 0.5 g/L, 在 pH=7 的条件下, 光催化降解初始质量浓度为 20 mg/L 的 4-CP 溶液, 60 min 可实现 4-CP 的完全降解。循环使用 5 次后, 同样条件下 4-CP 的降解率仍可达 92.5%。

(2) 用 PTC 处理模拟含藻水, 每升模拟含藻水可产生约 142.8 mg 富钛干污泥, 煅烧后可得 102.1 mg 的 TiO_2 纳米颗粒。 $TiCl_4$ 和纳米 TiO_2 市售价格分别为 1.0 和 1.5 万元/t, 该过程所得 TiO_2 的经济价值高于絮凝剂的投入成本。

(3) 从钛基混凝剂混凝后的富藻污泥中回收制备 TiO_2 纳米颗粒, 仅负载 0.3% 的 Pt 便可实现其催化性能的显著提升, 在污泥处理、保护环境以及生产高效经济的副产品方面都具有良好的应用价值。

本法资源利用率高、成本适度, 实现了优异性能与价值的平衡。回收制备的 Pt@ TiO_2 有效地实现了富藻污泥资源化回收, 且产品在水处理中具有良好的实用价值和前景, 为实现污泥减量化、资源化提供了一种可行性方案, 具有一定的应用前景。

参考文献:

[1] QI J, LAN H C, LIU R P, *et al.* Fe(II)-regulated moderate pre-oxidation of *Microcystis aeruginosa* and formation of size-controlled algae flocs for efficient flotation of algae cell and organic matter[J]. *Water Research*, 2018, 137: 57-63.

[2] SETAREH P, KHEZRI S M, HOSSAINI H, *et al.* Coupling effect of ozone/ultrasound with coagulation for improving NOM and turbidity

removal from surface water[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2020, 37: 101340.

[3] HENDERSON R K, PARSONS S A, JEFFERSON B. The impact of differing cell and algal organic matter (AOM) characteristics on the coagulation and flotation of algae[J]. *Water Research*, 2010, 44(12): 3617-3624.

[4] WU C D, XU X J, LIANG J L, *et al.* Enhanced coagulation for treating slightly polluted algae-containing surface water combining polyaluminum chloride (PAC) with diatomite[J]. *Desalination*, 2011, 279(1/2/3): 140-145.

[5] LOGANATHAN K, SATHTHASIVAM J, SARP S. Removal of microalgae from seawater using chitosan-alum/ferric chloride dual coagulations[J]. *Desalination*, 2018, 433: 25-32.

[6] HUFNAGEL B, GUIMARAES C T, CRAFT E J, *et al.* Exploiting sorghum genetic diversity for enhanced aluminum tolerance: Allele mining based on the *Al_{5B}* locus[J]. *Scientific Reports*, 2018, 8(1): 10094.

[7] DU F Z, FREGUIA S, YUAN Z G, *et al.* Enhancing toxic metal removal from acidified sludge with nitrite addition[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(10): 6257-6263.

[8] ZHAO Y X, PHUNTSO S, GAO B Y, *et al.* Preparation and characterization of novel polytitanium tetrachloride coagulant for water purification[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(22): 12966-12975.

[9] TIAN C, ZHAO Y X. Dosage and pH dependence of coagulation with polytitanium salts for the treatment of *Microcystis aeruginosa*-laden and *Microcystis wesenbergii*-laden surface water: The influence of basicity[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2021, 39: 101726.

[10] CHI Y T, TIAN C, LI H B, *et al.* Polymerized titanium salts for algae-laden surface water treatment and the algae-rich sludge recycle toward chromium and phenol degradation from aqueous solution[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(15): 12964-12972.

[11] ZHAO Y X, CHI Y T, TIAN C, *et al.* Recycling of titanium-coagulated algae-rich sludge for enhanced photocatalytic oxidation of phenolic contaminants through oxygen vacancy[J]. *Water Research*, 2020, 177: 115789.

[12] ZHAO Y X, GAO B Y, ZHANG G Z, *et al.* Coagulation and sludge recovery using titanium tetrachloride as coagulant for real water treatment: A comparison against traditional aluminum and iron salts[J]. *Separation and Purification Technology*, 2014, 130: 19-27.

[13] WANG Y Q, WANG H W, WANG L, *et al.* Removal of high-concentration 4-chlorophenol (4-CP) in wastewater using carbon-based heterogeneous catalytic oxidation: Performance and mechanism[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 346: 131176.

[14] WU C, DAI J N, MA J, *et al.* Mechanistic study of B-TiO₂/BiVO₄ S-scheme heterojunction photocatalyst for tetracycline hydrochloride removal and H₂ production[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 312: 123398.

[15] TORRALVO M, SANZ J, SOBRADOS I, *et al.* Anatase photocatalyst with supported low crystalline TiO₂: The influence of amorphous phase on the activity[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 221: 140-151.

[16] SHI D, LIU J F, JI S F. Preparation of Au/TiO₂ catalyst and the performance of liquid methanol catalytic oxidation to formic acid[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, 56(39): 11028-11033.

[17] ALVARO M, COJOCARU B, ISMAIL A A, *et al.* Visible-light photocatalytic activity of gold nanoparticles supported on template-synthesized mesoporous titania for the decontamination of the chemical warfare agent Soman[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, 99(1/2): 191-197.

[18] MROWETZ M, VILLAA A, PRATI L, *et al.* Effects of Au nanoparticles on

- TiO₂ in the photocatalytic degradation of an azo dye[J]. Gold Bulletin, 2007, 40: 154-160.
- [19] SHU Y J, JI J, ZHOU M, *et al.* Selective photocatalytic oxidation of gaseous ammonia at ppb level over Pt and F modified TiO₂[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2022, 300: 120688.
- [20] GUO Q, ZHOU C Y, MA Z B, *et al.* Fundamentals of TiO₂ photocatalysis: Concepts, mechanisms, and challenges[J]. Advanced Materials, 2019, 31(50): 1901997.
- [21] GOSCINIAK J, ATAR F B, CORBETT B, *et al.* Plasmonic Schottky photodetector with metal stripe embedded into semiconductor and with a CMOS-compatible titanium nitride[J]. Scientific Reports, 2019, 9(1): 6048.
- [22] ZHU Z, WU R J. The degradation of formaldehyde using a Pt@TiO₂ nanoparticles in presence of visible light irradiation at room temperature[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2015, 50: 276-281.
- [23] LI Y, WU X P, JIANG N, *et al.* Distinguishing faceted oxide nanocrystals with ¹⁷O solid-state NMR spectroscopy[J]. Nature Communications, 2017, 8(1): 581.
- [24] YANG Y Q, YIN L C, GONG Y, *et al.* An unusual strong visible-light absorption band in red anatase TiO₂ photocatalyst induced by atomic hydrogen-occupied oxygen vacancies[J]. Advanced Materials, 2018, 30(6): 1704479.
- [25] ZHOU Y S, CAI T M, LIU S, *et al.* N-doped magnetic three-dimensional carbon microspheres@TiO₂ with a porous architecture for enhanced degradation of tetracycline and Methyl Orange via adsorption/photocatalysis synergy[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 411: 128615.
- [26] DUAN L J, JIANG N, LU N, *et al.* Synergetic effect of TiO₂ and Fe³⁺ as co-catalysts for enhanced phenol degradation in pulsed discharge system[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 221: 521-529.
- [27] LI J L, ZHANG M, GUAN Z J, *et al.* Synergistic effect of surface and bulk single-electron-trapped oxygen vacancy of TiO₂ in the photocatalytic reduction of CO₂[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 206: 300-307.
- [28] ZHANG Y S, JIA A P, LI Z R, *et al.* Titania-morphology-dependent Pt-TiO₂ interfacial catalysis in water-gas shift reaction[J]. ACS Catalysis, 2023, 13(1): 392-399.
- [29] TAHERI E, FATEHIZADEH A, HADI S, *et al.* Mesoporous bimetallic S-doped nanoparticles prepared via hydrothermal method for enhanced photodegradation of 4-chlorophenol[J]. Journal of Environmental Management, 2024, 349: 119460.
- [30] LIU J J, SUN S N, LIU J, *et al.* Achieving high-efficient photoelectrocatalytic degradation of 4-chlorophenol via functional reformation of titanium-oxo clusters[J]. Journal of the American Chemical Society, 2023, 145(11): 6112-6122.
- [31] GONZÁLEZ-SUÁREZ A, GUERRA-BLANCO P, POZNYAK T, *et al.* Experimental criteria of sequential continuous ozonation and semi-continuous biodegradation for the decomposition of 4-chlorophenol[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, 11(5): 110571.
- [32] ÁLVAREZ M A, RUIDÍAZ-MARTÍNEZ M, RIVERA-UTRILLA J, *et al.* Effect of operational parameters on photocatalytic degradation of ethylparaben using rGO/TiO₂ composite under UV radiation[J]. Environmental Research, 2021, 200: 111750.
- [33] SIN J C, LAM S M, ZENG H, *et al.* Enhanced synchronous photocatalytic 4-chlorophenol degradation and Cr(VI) reduction by novel magnetic separable visible-light-driven Z-scheme CoFe₂O₄/P-doped BiOBr heterojunction nanocomposites[J]. Environmental Research, 2022, 212: 113394.
- [34] RAZAVI F S, GHANBARI D, DAWI E A, *et al.* Electrospun bimetallic Au-Pt/TiO₂/BaFe₁₂O₁₉ nanofibers as promising photocatalysts driven by visible light: Synthesis and characterization[J]. Journal of Science: Advanced Materials and Devices, 2023, 8(2): 100559.
- [35] ZHAO G, DING J, ZHOU F, *et al.* Construction of a visible-light-driven magnetic dual Z-scheme BiVO₄/g-C₃N₄/NiFe₂O₄ photocatalyst for effective removal of ofloxacin: Mechanisms and degradation pathway[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 405: 126704.
- [36] LEI C, ZHOU Z, CHEN W, *et al.* Polypyrrole supported Pd/Fe bimetallic nanoparticles with enhanced catalytic activity for simultaneous removal of 4-chlorophenol and Cr(VI)[J]. Science of the Total Environment, 2022, 831: 154754.
- [37] SOBHAN G, ALI F, ENSIYEH T, *et al.* Degradation of 4-chlorophenol using MnOOH and γ -MnOOH nanomaterials as porous catalyst: Performance, synergistic mechanism, and effect of co-existing anions[J]. Environmental Research, 2022, 215(2): 114316.
- [38] ZHOU X Q, LUO C G, LUO M Y, *et al.* Understanding the synergetic effect from foreign metals in bimetallic oxides for PMS activation: A common strategy to increase the stoichiometric efficiency of oxidants[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 381: 122587.
- [39] YAN L, REN Q D, ZHAO X Y, *et al.* 2D Porous graphitic C₃N₄ nanosheets/Ag₃PO₄ nanocomposites for enhanced visible-light photocatalytic degradation of 4-chlorophenol[J]. Journal of Nanoparticle Research, 2014, 16: 2532.
- [40] CUI Y, HUANG J, FU X, *et al.* Metal-free photocatalytic degradation of 4-chlorophenol in water by mesoporous carbon nitride semiconductors[J]. Catalysis Science & Technology, 2012, 2: 1396.
- [41] XUE Z K (薛震坤), WANG F (王飞), GAO M J (高敏杰), *et al.* Preparation and photocatalytic performance of CNQDs/TiO₂ hollow spheres[J]. New Chemical Materials (化工新型材料), 2023, 51(6): 137-143.
- [42] CHEN G Y (陈冠益), YU Y (余洋), LI N (李宁), *et al.* Application of sludge biochar-based catalysts in advanced oxidation processes for water treatment[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2022, 39(1): 47-55.
- [43] ZHANG X Z, YU H, SONG Y H, *et al.* Oxygen vacancies modulation: Visible light elimination of tetracycline and Rhodamine B by surface defect-rich 3D rambutan-like hollow TiO₂[J]. Applied Surface Science, 2023, 640: 158403.