



全国中文核心期刊  
中国科技核心期刊

# 环境工程学报

Chinese Journal of Environmental Engineering



第9卷 第9期

Vol.9 No.9

中国科学院 主办  
生态环境研究中心  
科学出版社 出版

9  
2015

## 目 次

### 水 污 染 防 治

紫外线消毒对3种大肠杆菌的灭活效果和耐药性影响 .....	张崇森	庄凯	巨欣	王晓昌(4097)
强化除磷型 A/O-MBR 工艺运行稳定性 .....	任金柱	李军	王朝朝	刘彬 高金华 常江(4102)
超声波紫外线一体化推流式反应器中试装置用于污水消毒 .....				
.....	郭浩	周瑛	周晓琴	李子富 闫圆圆 靳昕(4107)
Ca <sup>2+</sup> 强化短程硝化颗粒污泥培养 .....	吕永涛	贾燕妮	鞠恺	赵洁 苗瑞 王磊(4112)
猪场废水厌氧自电解处理过程中关键参数优化 .....	王云	朱能武	沈伟航	李小虎 吴平霄(4117)
碳纳米管稳定纳米 Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 的制备及降解染料橙 II .....		邓景衡	李佳喜	余侃萍 谢建国(4125)
湿式过氧化氢氧化活性艳蓝 KN-R .....	贺玲	刘红玉	杨春平	彭艳蓉 曾光明 王鹏 刘芬(4131)
草皮缓冲带对洱海流域面源污染的削减效果 .....			胡威	王毅力 储昭升(4138)
共培养条件下黄菖蒲和狭叶香蒲对铜绿微囊藻光合系统的影响 .....	陈国元	李青松	谢莆尧	陈燕虹(4145)
Fenton 试剂协同 TiO <sub>2</sub> 光催化降解三氯乙酸及协同机理 .....	王芬	赵宝秀	李想	李伟江 杨龙(4153)
城市大型缓流景观水体流场模拟及人工循环水动力优化 .....		贾泽宇	郑剑锋	孙力平 于静洁(4159)
短程硝化反硝化工艺处理低 C/N 餐厨废水 .....	张周	赵明星	阮文权	缪恒锋 任洪艳 黄振兴(4165)
改性天然菱铁矿去除水中六价铬 .....			周晓倩	郭华明 赵凯(4171)
2种载体对厌氧同步消化、反硝化的影响 .....	冉春秋	邹学军	范立明	崔玉波 周集体(4178)
基于有效去除铅(II)的中孔炭乙二胺改性及影响因素分析 .....				
.....	杨美蓉	李坤权	徐恩兵	乔小朵 潘根兴 郑正(4185)
城市污水处理过程中不同形态氮类营养物的转化特性 .....			金鹏康	宋利 任武昂(4193)
曝气对潜流人工湿地中木本植物的影响 .....	陈永华	吴晓芙	纪智慧	马群 陈明利(4199)
变权组合模型在景观水体水质模拟中的应用 .....			赵加斌	赵新华 彭森(4206)
鱼菜共生系统氮素迁移转化的研究与优化 .....	邹艺娜	胡振	张建	谢慧君 梁爽(4211)
基于虚拟治理成本法的生态环境损害量化评估 .....	蔡锋	陈刚才	彭枫	杨清玲 赵士波 鲜思淑 吴飞(4217)
漂浮型可见光催化剂 Fe-N-TiO <sub>2</sub> /FP-CTS 的制备及其对溶解性柴油的降解 .....				
.....	黄嘉瑜	王学江	卜云洁	张晶 马荣荣 赵建夫(4223)
非晶态 Co <sub>0.5</sub> Ni <sub>0.5</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 的制备及对水中五氯苯酚的吸附 .....		孙梦圆	崔春月	吴娟 宋姿蓉(4228)
pH 对同步硝化反硝化生物膜内溶解氧分布的影响 .....			黄胜娟	荣宏伟 林孟霞(4233)
稻壳制备介孔状二氧化硅的光催化性 .....			穆浩荣	张玲玲 白淑琴(4239)
玉米秆碳源去除地下水硝酸盐 .....		李同燕	李文奇	胡伟武 冯传平(4245)
提高低 C/N 值农村生活污水中 TN 的去除效果 .....	匡武	王翔宇	周其胤	杨远盛(4252)
油田聚驱采出液乳化特性及其破乳-絮凝 .....	翁艺斌	阎光绪	李敏	翟星月 郭绍辉 张佩佩(4259)
西安某人工湖水水质时空分布特征及其荧光特性 .....		于佳真	王晓昌	薛涛 陈荣(4265)
改性钙基蒙脱土酸性条件下吸附油酸钠 .....	任瑞晨	张乾伟	石倩倩	李彩霞 王秀兰 孟媛媛(4273)
天然沸石对海水中氨氮的吸附特性 .....	王文华	赵瑾	张晓青	成玉 王静 张雨山 李陆杨(4281)
微孔曝气器脉冲式充氧效果 .....		徐鹏	单继宏	金晓航 于江忠 孙毅 张建中(4287)
厌氧、好氧、厌氧/好氧交替状态对活性污泥性质的影响 .....		杨波	单晓明	田晴 李方 马春燕(4293)
城市人工湖的生态治理 .....		徐后涛	赵凤斌	张玮 王丽卿 郑小燕(4300)
载钴催化剂的制备及对染料降解 .....	李洁冰	李玉龙	Asif Hussain	王瑾 李登新(4309)
低温季大型表流湿地对微污染水体脱氮效果及优化运行 .....				
.....	左倬	仓基俊	朱雪诞	成必新 胡伟 商志清 卿杰(4314)
沸石负载高锰酸钾去除低浓度氨氮 .....	郭华	王军林	张小燕	王娜 刘俊良(4321)
2-乙基蒽醌修饰石墨毡催化电极电化学降解土霉素废水二级出水 .....				
.....	李贵霞	岳琳	潘贵芳	刘艳芳 李伟 李再兴(4326)
抗菌剂三氯卡班在水溶液中的光降解 .....		冯振涛	刘海津	汪应灵 冯家豪(4333)
磁性水滑石快速吸附水体中 Cu(II) 离子 .....	张琪	罗琳	张嘉超	刘武嫦 胡伟斌(4339)
零价铁对水中六价铬还原性能及沉淀污泥中铬的固定化 .....	陈忠林	李金春子	沈吉敏	王斌远 樊磊涛(4345)
椰壳活性炭对水中 N-DBP 前体物的吸附 .....			张一凡	金腊华 周元(4353)

混凝和活性炭吸附深度处理制药废水中有机物去除特征 .....	崔凤国	杨 鹏	张伟军	王东升(4359)
Fenton 试剂氧化处理火炸药污染土壤淋洗液 .....	薛江鹏	王建中	赵泉林	王中友 叶正芳(4365)
微波法对吸附扑热息痛废水活性炭的再生 .....	吴 坚	夏洪应	彭金辉	张利波 郑照强 张声洲(4371)
ES 稳定重金属污染底泥效果 .....	蒋玉广	袁珊珊	杨 伟	梁静波 巢军委(4376)
<i>Halothiobacillus neapolitanus</i> 脱硫性能及限制性因素影响 .....			冯守帅	陈金才 杨海麟(4385)
曝气速率对附加微通道湍流促进器 SMBR 流体动力学性能的影响 .....			解 芳	王建敏 刘进荣(4391)
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>0</sup> 、H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> 、H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>3+</sup> 3种体系处理印染废水 .....			姚 兴	颜幼平 冯 霞(4398)
以游泳馆污水为处理对象的 SBR 中不同污泥负荷下氨氧化菌群落的演变 .....				
.....	薛士琼	孙宝盛	于凤庆	王明圆 李 恺 薛圆圆(4403)
环糊精改性蛭石对水中 Cr(VI) 的吸附 .....			张太亮	吴 凤 阳 萍 欧阳斌(4409)
滤材的表面改性对淤泥脱水过程中渗透性能的影响 .....			浩 婷	王 曦 周 颜 吴 燕(4415)
不同混凝剂处理低温低浊水 .....				洪 云 徐 慧(4421)
SMBBR 工艺不同填料处理生活污水 .....	李卫平	李 杰	朱浩君	杨文焕 敬双怡 殷震育 刘 燕(4427)

## 大气污染防治

煤矿井下高压喷雾雾化特性研究 .....	王鹏飞	刘荣华	汤 梦	张 文	桂 哲(4433)
露天堆场防风抑尘网遮蔽效果的数值模拟 .....			潘武轩	宋翀芳	何鸿展(4440)
TEPA/TETA 改性 SBA-15 对 CO <sub>2</sub> 吸附性能的影响 .....			魏建文	和凯凯	孟令硕 廖 雷(4447)
改性粉煤灰基吸附剂烟气脱汞 .....			郑慧敏	刘清才	王 铸 孟 飞 牛德良(4453)
改性 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 脱硫剂脱除 H <sub>2</sub> S 反应特性 .....	沈洪波	张 辉	刘应书	李皓琰	张 贺 郝智天(4458)
一株鱼粉加工硫化氢恶臭气体脱除菌株的分离与鉴定 .....			孙佩璇	娄永江	庄荣玉 严小军(4465)
北京市近 12 年空气污染变化特征及其与气象要素的相关性分析 .....	谢志英	刘 浩	唐新明	李腾腾	张文君(4471)
循环灰加湿量对密相塔半干法脱硫效率的影响 .....			韩剑宏	黄永海	卢熙宁 童震松(4479)
折流式反应器空气净化效果 .....			刘 鹏	郑 洁	宋雪瑞 王小艳(4483)

## 固体废物处置

市政污泥干化动力学研究 .....	范海宏	武亚磊	李斌斌	马 增(4488)	
响应曲面法优化 CO <sub>2</sub> 活化制备夏威夷坚果壳基活性炭 .....	程 松	张利波	夏洪应	彭金辉	张声洲 周朝金(4495)
胞外聚合物对生物浸出线路板金属粉末中铜的作用 .....			杨 崇	朱能武	崔佳莹 吴平霄(4503)
微波超声协同处理废弃印刷线路板中非金属 .....			蔡丽楠	殷 进	张 桐 孔晓露(4509)
水淬钢渣碳化固定 CO <sub>2</sub> .....	涂茂霞	雷 泽	吕晓芳	赵宏欣	王丽娜 张军玲 陈德胜 宋文婉 齐 涛(4514)
O <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> 气氛下市政污泥混煤燃烧及动力学特性 .....			邵志伟	黄亚继	严玉朋 刘长奇(4519)
提高硅钙渣胶凝活性的热活化实验 .....			杨志杰	孙俊民	张战军 苗瑞平(4526)
医疗废物处理中生物指示剂湿热灭菌动力学方程 .....			靳登超	李 阳	鲍振博 刘 娜(4531)
三七渣固态发酵生产康宁木霉生防菌 .....	谭显东	王君君	王 浪	羊依金	郭俊元 彭 兰 覃璐琳(4535)
3 种畜禽粪便产气特性差异分析 .....			陈 芬	李 伟	刘奋武 张吴平 李筱梅 卜玉山(4540)
黑曲霉固态发酵三七渣产纤维素酶 .....			黄 凡	谭显东	胡 伟 羊依金 林巧玉 任晓霞(4547)
常温下好氧颗粒污泥的形成过程及除污性能 .....			姚 力	信 欣	郭 毅 宋 幻 李 姣(4553)
垃圾填埋场 HDPE 膜漏洞密度及其影响因素的统计分析 .....			徐 亚	能昌信	刘玉强 刘景财 董 路(4558)
富集同型产乙酸菌污泥厌氧产酸 .....			王 晋	李习伟	符 波 杨 彦 刘 和(4565)

## 土壤污染防治

海泡石及其复配原位修复镉污染稻田 .....	梁学峰	韩 君	徐应明	谭适娟	雷 勇 罗文军(4571)
水泥固封镉污染土离子释放规律与微观结构 .....				董祯琴	陆海军 李继祥(4578)

## 环境生物技术

嗜酸氧化亚铁硫杆菌脱煤矸石中硫影响因素的筛选及条件优化 .....					
.....	赵尚明	何 环	于忠琦	黄冠华	冷云伟 陶秀祥(4585)
高岭土固定 GY2B 优化其降解性能 .....			李跃武	吴平霄	李丽萍 党 志(4591)

## 环境 监 测

成都市道路细颗粒物污染特征 .....	袁小燕	叶芝祥	杨怀金	张 菊(4598)
基于远程图像色度的点源水质监测方法 .....			李 文	杨守波 罗学科(4603)
海洋石油工程新型溢油监测系统研究 .....	隋迎光	彭吉友	刘志明	任 华(4609)

# 漂浮型可见光催化剂 Fe-N-TiO<sub>2</sub>/FP-CTS 的制备及其对溶解性柴油的降解

黄嘉瑜 王学江\* 卜云洁 张晶 马荣荣 赵建夫

(同济大学环境科学与工程学院, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

**摘要** 以漂珠为载体, 用壳聚糖对漂珠进行改性, 并采用溶胶凝胶法, 制备了 Fe-N 共掺杂改性 TiO<sub>2</sub> 的漂浮型可见光催化剂 (Fe-N-TiO<sub>2</sub>/FP-CTS), 使用 X 射线衍射 (XRD)、紫外可见分光光谱 (UV-Vis)、N<sub>2</sub> 吸附-脱附 (BET) 和扫描电子显微镜 (SEM) 等分析进行表征。研究表明, 用壳聚糖改性漂珠可以增加复合光催化剂的比表面积和孔容; 相较于 N-掺杂 TiO<sub>2</sub>/FP 复合光催化剂, Fe-N 共掺杂更能促进对复合光催化剂可见光的吸收; 光催化 4 h 后, Fe-N-TiO<sub>2</sub>/FP-CTS 对溶解性柴油的降解率达到 61.7%, 明显优于 Fe-N-TiO<sub>2</sub>/FP 和 N-TiO<sub>2</sub>/FP。当初始 pH = 5, 柴油乳化剂浓度 = 120 mg/L 时, 复合光催化剂对溶解性柴油的光催化降解效果最佳。

**关键词** 漂浮 可见光催化 共掺杂 溶解性柴油

中图分类号 X55 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2015)09-4223-05

## Preparation of floating visible-light photocatalyst Fe-N-TiO<sub>2</sub>/FP-CTS and its application in degradation of dissolved diesel oil

Huang Jiayu Wang Xuejiang Bu Yunjie Zhang Jing Ma Rongrong Zhao Jianfu

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, College of Environmental Science & Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

**Abstract** Floating photocatalysts of iron-nitrogen codoped TiO<sub>2</sub> grafted on floating pearls (Fe-N-TiO<sub>2</sub>/FP-CTS) were prepared by sol-gel method. Floating pearls were modified by chitosan. The photocatalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), UV-vis diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis), N<sub>2</sub> adsorption-desorption (BET) and scanning electron microscope (SEM). The results showed that by modifying chitosan in floating pearls, Fe-N-TiO<sub>2</sub>/FP-CTS had higher BET surface area and porosity. Compared with N-TiO<sub>2</sub>/FP, Fe-N-TiO<sub>2</sub>/FP and Fe-N-TiO<sub>2</sub>/FP-CTS exhibited that the absorption intensity of visible region increased obviously. The enhanced dissolved diesel oil photodegradation rate of Fe-N-TiO<sub>2</sub>/FP-CTS can reach 61.7% after 4 hours under the visible light irradiation, which was much better than Fe-N-TiO<sub>2</sub>/FP and N-TiO<sub>2</sub>/FP. The photocatalysts exhibited the best photocatalytic activity for dissolved diesel oil at initial pH of 5 and the emulsifier concentration of 120 mg/L.

**Key words** floating; visible-light photocatalysis; co-doping; dissolved diesel oil

随着工业化的发展, 石油作为现代最重要的能源, 其消费需求日益增加。然而, 石油的应用, 伴随而来的是石油污染问题。石油污染水体的来源主要为油气田开采、机械加工、石化行业、钢铁行业和海上漏油事故等。如何处理由石油污染所带来的水体污染已经成为环境领域的研究热点。传统的理化处理方法, 可以有效控制石油在水面的扩散并达到对大部分浮油的去除。然而, 石油污染成分复杂, 形态多样, 以溶解态存在的石油污染物往往被人忽视且无法用传统方法去除。这部分溶解油在水体发生复杂的物化作用, 使得石油

污染物的归趋变得更加复杂, 成为水环境的潜在威胁。而目前对于溶解油的研究较少, 其控制技术与理论相对匮乏。

TiO<sub>2</sub> 光催化是一种高效、简单、无毒的高级氧

**基金项目:** 国家自然科学基金面上项目 (21277097); 国家自然科学基金项目 (51179127); 中央高校基本科研业务费专项资金项目 (0400219270)

**收稿日期:** 2015-04-26; **修订日期:** 2015-05-31

**作者简介:** 黄嘉瑜 (1991—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向: 二氧化钛光催化。E-mail: ziyuan2007@126.com

\* 通讯联系人, E-mail: wangxj@tongji.edu.cn

化技术,在降解水中的污染物方面具有明显的优势。然而,其应用主要受两个方面限制:第一,二氧化钛禁带宽度大(约为 3.2 eV),对太阳能利用率低,光生电子与空穴复合率高。第二, $\text{TiO}_2$  粉末密度小、易团聚,难回收。针对上述问题,近年来专家学者的研究主要集中在  $\text{TiO}_2$  掺杂改性以拓宽其可见光响应和催化剂负载 2 个方面。

考虑到实际应用中催化剂漂浮性和吸附性的重要性,本研究以漂珠(floating pearl, FP)作为漂浮型基底材料,以壳聚糖(chitosan, CTS)作为改性剂增强催化剂材料的吸附性、成膜性和吸湿性<sup>[1]</sup>,结合溶胶凝胶法,制备 Fe-N 共掺杂改性  $\text{TiO}_2$  的漂浮型可见光催化剂(Fe-N- $\text{TiO}_2$ /FP-CTS),并以溶解性柴油为目标降解物,研究制备的样品在降解溶解性柴油的效果,以及初始 pH、柴油乳化剂等因素对其降解的影响。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

试剂与材料:钛酸四正丁酯,九水硝酸铁,尿素,浓盐酸,浓硝酸,无水乙醇,聚乙二醇均为分析纯;聚氧乙烯山梨醇单月桂酸酯为化学纯;壳聚糖为生化试剂;市售 0# 柴油;漂珠(从电厂煤燃烧所产生的煤灰提取物),粒径为 80 ~ 125  $\mu\text{m}$ 。

仪器:磁力搅拌器,管式电阻炉,光催化反应仪,紫外可见分光光度计,X 射线衍射仪(XRD),双光束紫外可见分光光度计,BET 自动吸附仪,扫描电子显微镜仪。

### 1.2 催化剂的制备

用壳聚糖改性的漂珠(FP-CTS)的制备:将 1.0 g CTS 溶于 30 mL 0.5% 的冰乙酸溶液,加入 5.0 g FP,得混合液 A;将 2 mL 4% NaOH 溶液加入 30 mL 乙醇中,得到混合液 B;将 A 逐滴加入 B 中。将上述混合液在 105  $^\circ\text{C}$  下烘干,于  $\text{N}_2$  管式电阻炉 550  $^\circ\text{C}$  加热 1 h,清洗、烘干。

Fe-N- $\text{TiO}_2$ /FP-CTS 可见光催化材料的制备:将  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  加入 50 mL 无水乙醇和 18 mL 钛酸丁酯中(Fe/Ti 摩尔比为 0.71%),逐滴加入 1.5 mL HCl 10 mL 1% PEG-400(溶剂为无水乙醇),得混合液 C,再加入 3.0 g FP-CTS;再将 2.4 g 脲溶解于 4.5 mL 蒸馏水中,得混合液 D;将 D 逐滴加入 C 中;将所制得凝胶陈化 24 h 后,在 105  $^\circ\text{C}$  下烘干,于  $\text{N}_2$  管式电阻炉 550  $^\circ\text{C}$  加热 2 h,清洗、烘干。以 FP 代替 FP-CTS 制备 N- $\text{TiO}_2$ /FP(不添加  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot$

$9\text{H}_2\text{O}$ )和 Fe-N- $\text{TiO}_2$ /FP 作为参照。

### 1.3 光降解饱和和溶解性柴油实验

在烧杯中加入蒸馏水与 0# 柴油,密封后调节磁力搅拌器,使漩涡深度不超过 2 cm,用以防止小液滴的形成<sup>[2]</sup>。48 h 后达到溶解平衡,得到饱和和溶解性柴油。

催化剂投加剂量为 4 g/L,溶解性柴油初始浓度为 250 mg/L,光源为 500 W 氙灯,用滤光片滤去紫外光部分,总光催化时间为 4 h,每 30 min 取样一次。将适量反应液移至萃取瓶中,加入石油醚进行等体积萃取分离。柴油浓度测定采用紫外-可见分光光度计<sup>[3]</sup>,以石油醚作为空白,计算溶解性柴油的去除率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的表征

#### 2.1.1 XRD 分析

N- $\text{TiO}_2$ /FP、Fe-N- $\text{TiO}_2$ /FP 和 Fe-N- $\text{TiO}_2$ /FP-CTS 的 XRD 谱图如图 1 所示。

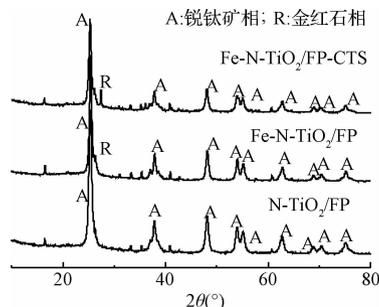


图 1 N- $\text{TiO}_2$ /FP、Fe-N- $\text{TiO}_2$ /FP 和 Fe-N- $\text{TiO}_2$ /FP-CTS 的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD photograph of N- $\text{TiO}_2$ /FP and Fe-N- $\text{TiO}_2$ /FP and Fe-N- $\text{TiO}_2$ /FP-CTS

图 1 中, N- $\text{TiO}_2$ /FP 的曲线在  $2\theta = 25.31^\circ$ 、 $37.84^\circ$ 、 $48.05^\circ$ 、 $53.89^\circ$  有较强锐钛矿相的衍射峰,与 Fe-N- $\text{TiO}_2$ /FP 和 Fe-N- $\text{TiO}_2$ /FP-CTS 曲线衍射峰位置基本一致。Fe-N- $\text{TiO}_2$ /FP 和 Fe-N- $\text{TiO}_2$ /FP-CTS 的曲线分别在衍射角  $2\theta$  为  $26.44^\circ$  和  $27.40^\circ$  有较强的金红石矿相的晶面衍射峰,有研究表明<sup>[4,5]</sup>,混晶  $\text{TiO}_2$  比单一形态的  $\text{TiO}_2$  光催化活性高。Yuangpho 等<sup>[6]</sup>研究了  $\text{TiO}_2$  的不同锐钛矿/金红石比率对亚甲基蓝溶液的光催化降解的影响,结果显示,在处理亚甲基蓝溶液时,含有锐钛矿相和金红石相的混晶  $\text{TiO}_2$  比单一形态(锐钛矿)  $\text{TiO}_2$  的效果更好。可以看出,3 种催化剂的  $\text{TiO}_2$  以锐钛矿晶型为主,而与 N- $\text{TiO}_2$ /FP 曲线对比,Fe-N- $\text{TiO}_2$ /FP 和 Fe-

N-TiO<sub>2</sub>/FP-CTS 曲线能观察到金红石晶体,表明 Fe 元素的加入能促进锐钛矿相转变为金红石相,TiO<sub>2</sub> 的衍射峰峰宽变大、峰值减少,说明掺杂的 Fe 进入 TiO<sub>2</sub> 晶格,抑制 TiO<sub>2</sub> 晶粒尺寸的增加<sup>[7]</sup>。

### 2.1.2 紫外-可见漫反射吸收光谱分析

FP、N-TiO<sub>2</sub>/FP、Fe-N-TiO<sub>2</sub>/FP 和 Fe-N-TiO<sub>2</sub>/FP-CTS 的 UV-Vis 漫反射吸收光谱如图 2 所示。可以发现,FP 对可见光基本无吸收;N 掺杂和 Fe-N 共掺杂均能使 TiO<sub>2</sub>/FP 复合催化剂的吸收边界均出现了红移,在可见光区域产生吸收带边,其中 Fe-N 共掺杂表现得更为明显;与其他 3 种材料相比,Fe-N-TiO<sub>2</sub>/FP-CTS 材料对可见光吸收波长范围更宽,响应强度更大,光催化活性更强。

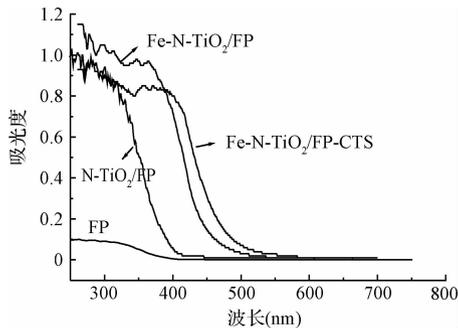


图 2 几种 TiO<sub>2</sub>/FP 复合可见光催化材料的 UV-Vis 吸收光谱

Fig. 2 UV-Vis spectra of TiO<sub>2</sub>/FP composite photocatalysts

### 2.1.3 比表面积及孔结构分析

FP、N-TiO<sub>2</sub>/FP、Fe-N-TiO<sub>2</sub>/FP 和 Fe-N-TiO<sub>2</sub>/FP-CTS 的比表面积及孔参数见表 1。从比表面积、孔径和总孔体积等参数可以看出,不同载体的孔结构有明显的差异。几种催化剂的比表面积的范围从 1.969 ~ 77.443 m<sup>2</sup>/g。比表面积与总孔体积按着 FP、N-TiO<sub>2</sub>/FP、Fe-N-TiO<sub>2</sub>/FP、Fe-N-TiO<sub>2</sub>/FP-CTS 的顺序增大,而孔径则相反。未负载 FP 比表积极小,吸附性能差。负载后材料的比表面积和总孔体积均有所增大,说明吸附性能有所提高。Fe-N-TiO<sub>2</sub>/FP-CTS 的比表面积和总孔体积最大,这可能是由于在烧结过程中壳聚糖分解,使催化剂产生了空隙<sup>[8]</sup>。

表 1 几种 TiO<sub>2</sub>/FP 复合光催化材料的比表面积及孔参数

Table 1 Specific areas and pore parameters of TiO<sub>2</sub>/FP composite photocatalysts

催化剂	比表面积 (m <sup>2</sup> /g)	孔径 (nm)	总孔容 (cm <sup>3</sup> /g)
FP	1.969	11.249	0.003
N-TiO <sub>2</sub> /FP	14.040	12.951	0.051
Fe-N-TiO <sub>2</sub> /FP	20.449	16.429	0.084
Fe-N-TiO <sub>2</sub> /FP-CTS	77.443	27.213	0.295

### 2.1.4 扫描电子显微镜分析

N-TiO<sub>2</sub>/FP、Fe-N-TiO<sub>2</sub>/FP 和 Fe-N-TiO<sub>2</sub>/FP-CTS 的电子扫描电镜照片如图 3 所示。可以看出,N-TiO<sub>2</sub>/FP 和 Fe-N-TiO<sub>2</sub>/FP 材料,漂珠表面均匀负载 TiO<sub>2</sub>,其在载体表面较为分散,将有利于污染物质与催化剂充分接触。而对于 Fe-N-TiO<sub>2</sub>/FP-CTS 材料,漂珠表面出现了小颗粒,形成了凹凸不平的结构,以此增加材料的比表面积,不仅有利于污染物的吸附,还有利于反应组分更多地与纳米 TiO<sub>2</sub> 颗粒接触,进而提高可见光催化速率。

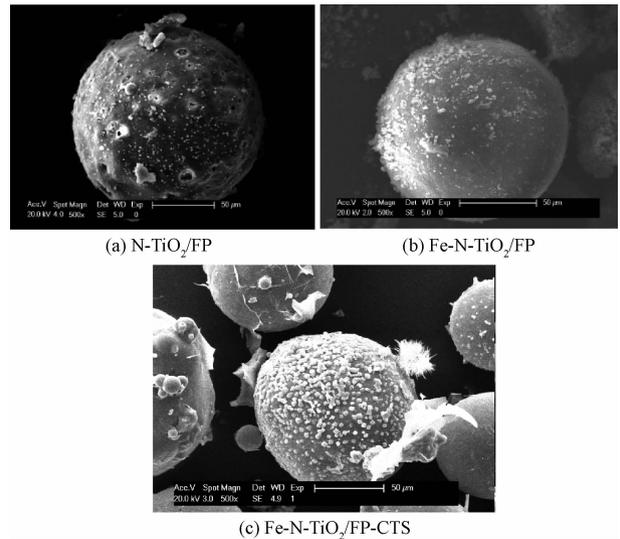


图 3 几种 TiO<sub>2</sub>/FP 复合光催化材料的扫描电镜图

Fig. 3 SEM images of TiO<sub>2</sub>/FP composite photocatalysts

## 2.2 光催化剂对溶解性柴油的光催化降解实验

### 2.2.1 光催化剂对溶解性柴油的吸附与光催化降解实验

实验对比了 N-TiO<sub>2</sub>/FP、Fe-N-TiO<sub>2</sub>/FP 和 Fe-N-TiO<sub>2</sub>/FP-CTS 3 种可见光催化材料暗吸附和光催化实验,催化剂投加剂量为 4 g/L,溶解性柴油初始浓度为 250 mg/L,以催化剂对溶解性柴油的去除率作为评价指标,结果如图 4 所示。可以看出,在加入光催化剂无光照条件下,3 种材料对溶解性柴油均有吸附作用;Fe-N-TiO<sub>2</sub>/FP-CTS 吸附性能最佳,去除率约为 10%。而光催化反应刚开始时,3 种材料对柴油的去除速率较大,150 min 后去除速率慢慢降低。光催化反应 4 h 后,N-TiO<sub>2</sub>/FP、Fe-N-TiO<sub>2</sub>/FP 和 Fe-N-TiO<sub>2</sub>/FP-CTS 对饱和溶解性柴油的去除率分别为 40.1%、48.6% 和 61.7%。在降解污染物时,复合光催化剂中的载体有一定的吸附性能,污染物被吸附于载体表面后通过扩散作用而为 TiO<sub>2</sub> 光催化剂提供污染物富集的环境,提高光催化降解效率,

吸附与光催化有协同作用<sup>[9,10]</sup>。污染物质在复合光催化剂表面的吸附量影响光催化降解效果。同时,晶粒粒径越小,对光催化反应越有利。材料经壳聚糖改性后,其比表面积有了明显增大,Fe-N共掺杂使得晶粒粒径减小,因此,相同实验条件下,Fe-N-TiO<sub>2</sub>/FP-CTS光催化活性更强,对柴油的去除效率更高。

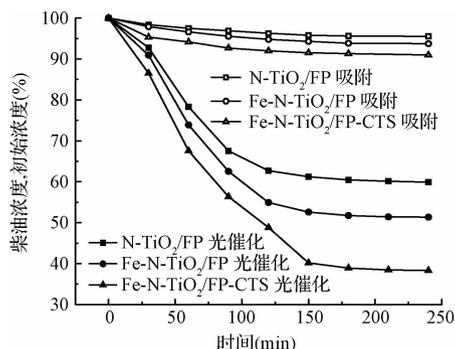


图4 几种TiO<sub>2</sub>/FP复合光催化材料对溶解性柴油的去除率  
Fig. 4 Removal efficiency of dissolved diesel oil by TiO<sub>2</sub>/FP composite photocatalysts

### 2.2.2 初始pH对溶解性柴油去除效果的影响

为了考察不同pH值对TiO<sub>2</sub>/FP光催化材料对溶解性柴油去除效果的影响,设定初始pH分别为2、3、4、5、6、8、10,进行光催化实验,实验结果见图5。水中TiO<sub>2</sub>的等电位约为pH=6.8<sup>[11]</sup>,当pH<6.8时,TiO<sub>2</sub>表面带正电荷,当pH>6.8时,TiO<sub>2</sub>表面带负电荷,当pH条件为酸性时,因电势相反相互吸引,有利于催化剂对溶解性柴油的吸附<sup>[12]</sup>。早有文献<sup>[13]</sup>报道,吸附与光催化降解有协同作用,吸附一定程度上能促进光催化降解。因此,本实验中,当pH值为5时,TiO<sub>2</sub>/FP光催化材料对柴油的去除效率最大。

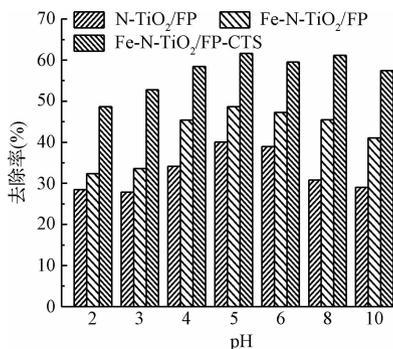


图5 pH对TiO<sub>2</sub>/FP复合光催化剂降解溶解性柴油的影响  
Fig. 5 Influence of pH on degradation of dissolved diesel oil by TiO<sub>2</sub>/FP composite photocatalysts

2.2.3 柴油乳化剂浓度对溶解性柴油去除效果的影响  
实验选用的柴油乳化剂是聚氧乙烯山梨醇单月桂酸酯,属非离子表面活性剂,为无色或者淡黄色透

明液体,主要成分为山梨醇和油酸。设定不同的柴油乳化剂浓度为0、20、40、80、120、160和200 mg/L,结果如图6所示。

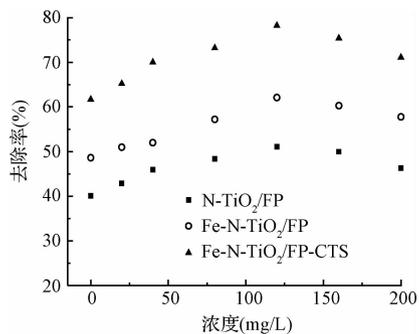


图6 不同柴油乳化剂浓度对溶解性柴油去除效果的影响  
Fig. 6 Influence of concentration of diesel-oil emulsifier on degradation of dissolved diesel oil by TiO<sub>2</sub>/FP composite photocatalysts

从图6可以看出,当乳化剂浓度小于120 mg/L时,TiO<sub>2</sub>/FP复合催化剂对柴油的降解率随乳化剂浓度的增加而增加;当浓度大于160 mg/L时,降解率呈下降趋势,但与不加乳化剂时降解率有所提高。这可能是由于适量的乳化剂可以通过降低界面张力,促进乳化作用与增溶作用<sup>[14]</sup>,有利于吸附作用;而且亲水基团可与催化剂中的金属原子络合,从而提高光催化活性<sup>[15]</sup>。当柴油乳化剂浓度过高时,可能会形成胶束,胶束的憎水中心会包裹柴油分子,柴油减少了与TiO<sub>2</sub>/FP复合催化剂的接触,从而降低了降解率。因此,本实验中,低浓度的乳化剂对溶解性柴油的降解起促进作用;加入高浓度的乳化剂促进作用有所下降,但降解效果仍优于未添加乳化剂。

### 2.2.4 Fe-N-TiO<sub>2</sub>/FP-CTS的重复利用

Fe-N-TiO<sub>2</sub>/FP-CTS对溶解性柴油的3次重复利用情况如图7所示。在第一轮光降解中,Fe-N-

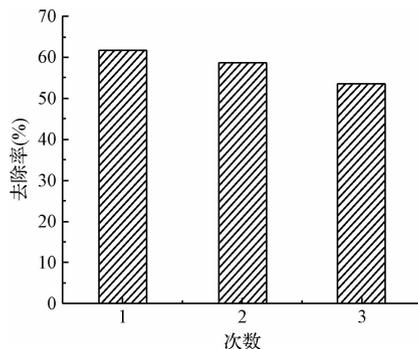


图7 Fe-N-TiO<sub>2</sub>/FP-CTS的使用次数与对溶解性柴油的去除  
Fig. 7 Removal efficiency of dissolved diesel oil associated with times of Fe-N-TiO<sub>2</sub>/FP-CTS use

TiO<sub>2</sub>/FP-CTS 对溶解性柴油的降解率为 61.7%。随着光催化剂重复利用次数增加, Fe-N-TiO<sub>2</sub>/FP-CTS 对溶解性柴油的降解率呈缓慢下降趋势。重复利用 3 次后, Fe-N-TiO<sub>2</sub>/FP-CTS 对溶解性柴油的降解率降至 53.6%, 表现出较高的稳定性和重复利用性。

### 3 结 论

(1) 采用溶胶凝胶法, 以漂珠作为漂浮型基底材料, 用壳聚糖对漂珠进行改性, 制备了 Fe-N 共掺杂改性 TiO<sub>2</sub> 的漂浮型可见光催化剂 (Fe-N-TiO<sub>2</sub>/FP-CTS), 用 XRD、UV-Vis、BET 和 SEM 对材料进行微观结构的表征。研究结果表明, 用壳聚糖改性, 使漂珠表面出现了小颗粒, 形成了凹凸不平的结构, 增加了材料的比表面积; TiO<sub>2</sub> 均匀负载于漂珠表面, 主要以锐钛矿的形态存在; Fe-N 共掺杂使复合催化剂的吸收边界出现了明显的红移, 进入可见光区域, 促进对可见光的吸收, 从而提高催化剂的光催化活性。

(2) 光催化 4 h 后, Fe-N-TiO<sub>2</sub>/FP-CTS 对溶解性柴油的降解率达到 61.7%, 明显优于 F-N-TiO<sub>2</sub>/EP 和 N-TiO<sub>2</sub>/EP。初始 pH、柴油乳化剂等因素对溶解性柴油的去除存在显著影响, 最优条件分别为初始 pH = 5、柴油乳化剂浓度为 120 mg/L。

### 参 考 文 献

[1] 张伟, 林红, 陈宇岳. 甲壳素和壳聚糖的应用及发展前景. 南通大学学报(自然科学版), **2006**, 5(1): 29-33  
Zhang Wei, Lin Hong, Chen Yuyue. The application and the development foreground of chitin and chitosan. Journal of Nantong University (Natural Science), **2006**, 5(1): 29-33(in Chinese)

[2] 陈虹, 陈硕, 全雯, 等. 土壤-水体系中固/液比对溶解性石油烃吸附的影响. 环境科学, **2007**, 28(6): 1295-1299  
Chen Hong, Chen Shuo, Quan Xie, et al. Effects of solid-to-solution ratio on sorption of dissolved petroleum hydrocarbons to soils. Environmental Science, **2007**, 28(6): 1295-1299(in Chinese)

[3] 周林红, 吴燕. 紫外分光光度法测定炼油废水中的石油类含量. 石化技术与应用, **2004**, 22(6): 456-458  
Zhou Linhong, Wu Yan. Determination of oil content in refinery waste water by ultraviolet spectrophotometry. Petrochemical Technology & Application, **2004**, 22(6): 456-458(in Chinese)

[4] Bickley R. I., Gonzalez-Carreno T., Lees J. S. A structural investigation of titanium dioxide photocatalysts. Journal of Solid State Chemistry, **1991**, 92(1): 178-190

[5] Luo Zhu, Poyraz A. S., Kuo C. H., et al. Crystalline mixed phase (anatase/rutile) mesoporous titanium dioxides

for visible light photocatalytic activity. Chemistry of Materials, **2015**, 27(1): 6-17

- [6] Yuangpho N., Le S. T. T., Treerujiraphapong T., et al. Enhanced photocatalytic performance of TiO<sub>2</sub> particles via effect of anatase-rutile ratio. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, **2015**, 67: 18-22
- [7] Wang X. H., Li J. G., Kamiyama H., et al. Pyrogenic iron(III)-doped TiO<sub>2</sub> nanopowders synthesized in RF thermal plasma: Phase formation, defect structure, band gap, and magnetic properties. Journal of the American Chemical Society, **2005**, 127(31): 10982-10990
- [8] 伊洪坤, 卢平. 壳聚糖改性 TiO<sub>2</sub> 光催化剂的制备及其光催化性能研究. 华南师范大学学报(自然科学版), **2009**, (2): 70-74  
Yi Hongkun, Lu Ping. The preparation of CTS modified TiO<sub>2</sub> and its photocatalytic activity. Journal of South China Normal University (Natural Science Edition), **2009**, (2): 70-74(in Chinese)
- [9] 姜勇. 纳米 TiO<sub>2</sub>/磁性活性炭光催化剂制备与性能研究. 北京: 中国矿业大学博士学位论文, **2011**  
Jiang Yong. Preparation and characterization of photocatalyst nano-titania supported on magnetic activated carbon. Beijing: Doctor Dissertation of China University of Mining and Technology, **2011**(in Chinese)
- [10] Ding Zhe, Hu Xijun, Yue P. L., et al. Synthesis of anatase TiO<sub>2</sub> supported on porous solids by chemical vapor deposition. Catalysis Today, **2001**, 68(1-3): 173-182
- [11] Zhao Hong, Xu Suohong, Zhong Junbo, et al. Kinetic study on the photocatalytic degradation of pyridine in TiO<sub>2</sub> suspension systems. Catalysis Today, **2004**, 93-95: 857-861
- [12] 吴志杰, 张国庆, 傅李鹏, 等. 镍网负载纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化反应器对酸性品红脱色效果实验研究. 环境工程学报, **2010**, 4(2): 342-346  
Wu Zhongjie, Zhang Guoqing, Fu Lipeng, et al. Experimental investigation on the decoloration effect of acid fuchsin using photocatalytic reactor of nickel-net coated with nanometer TiO<sub>2</sub>. Chinese Journal of Environmental Engineering, **2010**, 4(2): 342-346(in Chinese)
- [13] Matos J., Laine J., Herrmann J. M. Effect of the Type of activated carbons on the photocatalytic degradation of aqueous organic pollutants by UV-Irradiated Titania. Journal of Catalysis, **2001**, 200(1): 10-20
- [14] Wilson S. C., Jones K. C.. Bioremediation of soils contaminated with polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs): A review. Environmental Pollution, **1993**, 81(3): 229-249
- [15] 马俊, 张庆怀, 郑学根. 柴油乳化剂的研究与应用. 安徽化工, **2002**, (6): 11-12  
Ma Jun, Zhang Qinghuai, Zheng Xuegen. Study and application on the diesel-oil emulsifier. Anhui Chemical Industry, **2002**, (6): 11-12(in Chinese)