

太阳光/硫掺杂 TiO₂ 体系对双酚 A 的氧化性能研究

刘成^{1,2}, 陈卫^{1*}, 陶辉¹, 林涛¹

(1. 河海大学浅水湖泊综合治理与资源开发教育部重点实验室, 南京 210098; 2. 河海大学环境科学与工程学院, 南京 210098)

摘要 利用小试试验研究了太阳光和硫(S)掺杂 TiO₂ 体系对水中双酚 A(BPA) 的降解效能及影响因素。结果表明, 太阳光/S 掺杂 TiO₂ 体系对纯水中 BPA 的去除效能较太阳光/TiO₂ 体系显著提高, 30 min 时的去除率分别为 79% 和 49%, 且 2 体系对 BPA 的降解过程均很好的符合拟一级反应动力学模型, H₂O₂ 的投加量对两体系氧化 BPA 的性能均有显著的影响, 但其最佳投加量不同(两体系的最佳 H₂O₂ 浓度分别为 20 mg/L 和 15 mg/L, 太阳光/S 掺杂 TiO₂ 比太阳光/TiO₂ 体系高 5 mg/L) 较低的 pH 值有利于两体系中 BPA 的降解, pH 为 5.5 时的反应速率常数比 pH 为 8.5 时高 50% 左右, 腐殖酸会不同程度的降低两体系对 BPA 的降解速率, 其影响均可以用二次方程来表示。此外, 腐殖酸对太阳光/S 掺杂 TiO₂ 体系的弱化作用要明显强于对太阳光/TiO₂ 体系的, 原因在于腐殖酸不仅会与 BPA 分子竞争·OH, 而且会吸收部分可激发 TiO₂ 产生·OH 的可见光。

关键词 太阳光催化氧化; 双酚 A; 硫掺杂 TiO₂

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)06- -

Performance of Solar/S-doped TiO₂ on the Decomposition of Bisphenol A

LIU Cheng^{1,2}, CHEN Wei¹, TAO Hui¹, LIN Tao¹

(1. Key Laboratory of Integrated Regulation and Resource Development Shallow Lakes, Ministry of Education, Hohai University, Nanjing 210098, China; 2. College of Environmental Science and Technology, Hohai University, Nanjing 210098, China)

Abstract Removal efficiency and influencing factors of bisphenol A by the combined process of solar irradiation and S-doped TiO₂ were studied in detail, in which S-doped TiO₂ photo-catalyst with high activity was prepared by acid catalyzed hydrolysis method using thiourea as sulfur source. Results showed that bisphenol A could be more effectively oxidized by the solar/S-doped TiO₂ process than by solar/TiO₂ process, whose removal effect were 79% and 49% after 30 min's irradiation, respectively. Pseudo-first-order model could be used to simulate the oxidation process in which the degradation rate coefficients were independent of the initial concentration of bisphenol A. Degradation rate could be greatly affected by the concentration of H₂O₂, and the optimum concentration for the system of solar/S-doped TiO₂ was found to be 20 mg/L, which was 5 mg/L higher than that of solar/TiO₂ system. Lower water pH favored the degradation of bisphenol A, whose degradation rate coefficients at pH 5.5 were about 50% higher than that at pH 8.5. Humic acids decreased both the degradation rate of the two processes, and the influence could be fitted by second-order equation. In addition, solar/S-doped TiO₂ process was more easily affected, for the humic acids could not only compete with molecular bisphenol-A for radicals but also adsorb part of visible sunlight which can excite radical with TiO₂.

Key words solar catalyzed oxidation; bisphenol A; S-doped titanium dioxide

双酚 A (bisphenol A, BPA) 作为一种目前广受关注的内分泌干扰物在国内外的原水及饮用水中频频被检出^[1-4], 而饮用水的规处理工艺对 BPA 的去除效果较差, 消毒过程中氯与 BPA 反应形成的副产物比 BPA 有更强的内分泌干扰作用^[5], 因此如何有效去除水中该类内分泌干扰物是十分重要的研究课题, 水处理工作者也针对此进行了大量的工作^[6-8]. 太阳光催化氧化工艺作为一种新型的处理工艺广受关注, 但因为氧化效率低等问题在实际应用中受到限制. 本实验以自制的具有较高催化活性的 S 掺杂 TiO₂ 为催化剂, 利用太阳光辐射降解水中的 BPA, 探讨其降解性能及主要影响因素.

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

岛津 HPLC-2010 高效液相色谱仪, 自动进样器, 紫外检测器(UV), 色谱柱: VP-ODS 150 mm × 4.6 mm I.D (日本岛津公司产); SPE 小柱为商品化的聚丙烯固相萃取小柱 (SUPELCO ENVI-18, 炭含量为

收稿日期: 2008-07-04; 修订日期: 2008-10-20

基金项目: 国家科技支撑项目(2006BAJ08B06, 2007BAC26B03)

作者简介: 刘成(1977~), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为饮用水安全保障技术, E-mail: liucheng8791@sina.com

* 通讯联系人, E-mail: cw5826@hhu.edu.cn

17% ,3 mL/0.5 g),紫外光度计(365 nm,北京师范大学仪器厂)。

BPA(购自 Aldrich 公司,纯度 99%),乙腈(购自 Sigma 试剂公司,色谱纯);实验用水为 Milli-Q 超纯水(18.2 MΩ)。

1.2 掺杂 TiO₂ 催化剂的制备

S 掺杂 TiO₂ 的制备方法参考文献⁹,基本步骤为在 5℃ 的条件下,将 TiCl₄、(NH₄)₂SO₄、HCl、H₂O 按摩尔比 1:2:10:10 的比例混合均匀,混合液被以 5℃/min 的速度升温至 98℃ 并保持 1 h;之后用氨水调节 pH 至 8.0 并在 98℃ 继续保持 1 h,此时可获得 TiO₂ 前体物,将清洗后的前体物与硫脲按 1:1 的摩尔比混合搅拌 1 h,静置 12 h,接着在真空状态下,85℃ 干燥;干燥后的粉末以 20℃/min 的速度加热至 600℃ 并保持 2 h。

1.3 HPLC 分析条件

BPA 分析条件:流动相为乙腈、去离子水,流速 0.800 mL/min,不需要设置柱温,进样体积 10 μL,外标法定量,检测波长为 278 nm。

1.4 试验方法

太阳光催化氧化试验于 4~5 月在上海进行,为取得相对比较稳定的太阳光强(以 365 nm 处的光强值来表示),试验时间选择每天的 11:10~11:40,在此时间段内太阳光强为每天中最强的时段,而且光强比较稳定。具体试验方法为:利用直径为 15 cm 的培养皿为反应器,内置 50 mL 浓度为 50 μg/L 的 BPA 溶液,投加一定量的 TiO₂,使其浓度为 300 mg/L。定时取样,离心分离后利用液相色谱测定 BPA 的浓度。同时做相应的空白试验,修正由于蒸发等原因所导致的误差。

2 结果与分析

2.1 试验时间段内太阳光强的变化情况

为更好的研究太阳光催化氧化对 BPA 的降解性能及规律,需要太阳光的光强相对稳定。在大量的试验过程中,发现基本上每天在 11:00~12:00 期间为太阳光强最强而且基本稳定,为此试验选择了每天太阳光光强最强的时间段来进行试验。图 1 列出了试验期间某天 11:20~11:50 时段太阳光强的变化情况。

由图 1 可以看出,在试验选定的时间段,光强虽然有一定的变化,但总体上变化不是很明显,基本在 $(16.0 \pm 0.5) \mu\text{W}/\text{cm}^2$,可以近似地认为光强为一相

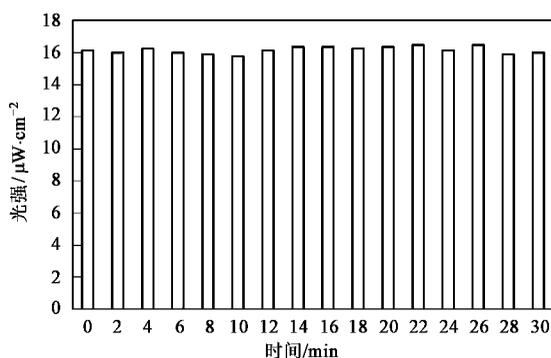


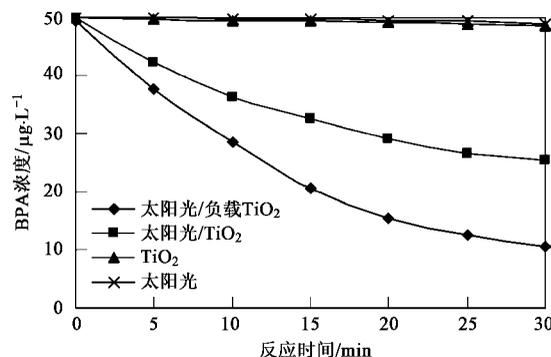
图 1 试验期间光强的变化情况

Fig.1 Intensity of solar during the phase of experiment

对恒定的值,从而可以为后续试验研究提供较好的光强条件。

2.2 不同反应体系中 BPA 的降解

不同反应体系中,BPA 的降解效果如图 2 所示。



太阳光强为 $16.5 \pm 0.5 \mu\text{W}/\text{cm}^2$

图 2 不同反应体系中 BPA 的降解

Fig.2 Degradation of bisphenol A at different reaction system

由图 2 可以看出,不同反应体系中 BPA 的降解效果差异十分明显,只有 TiO₂ 和只有太阳光照射的系统中,BPA 浓度基本没有发生变化;而太阳光/TiO₂ 和太阳光/掺杂 TiO₂ 两体系则对 BPA 具有显著的去除效果,30 min 的反应时间可使初始浓度为 50 μg/L 的 BPA 分别降为 25.5 μg/L 和 10.6 μg/L,这与 Liu 等^{9]}针对酚的研究结果相类似。原因可以从 TiO₂ 掺杂 S 之后的结构和晶型上的改变来说明,X 射线能谱、X 射线衍射及其它相关检测手段对催化剂的表面特征的检测表明,阳离子 S⁶⁺ 均匀的嵌入 TiO₂ 固相中,并且取代了部分 Ti⁴⁺ 的晶格位置,S 的掺入在价带之上形成了一个新的能带并且可以有效降低带隙能,从而在可见光部分形成一个新的吸收峰,进而有效提高了电子-空穴对的产率,强化了催化反应体系对目标化合物的降解能力^[9]。

2.3 太阳光催化反应体系中 BPA 的降解动力学分析

对太阳光/TiO₂、太阳光/S 掺杂 TiO₂ 体系中, BPA 的降解过程利用拟一级反应动力学进行拟合, 结果如图 3 所示。

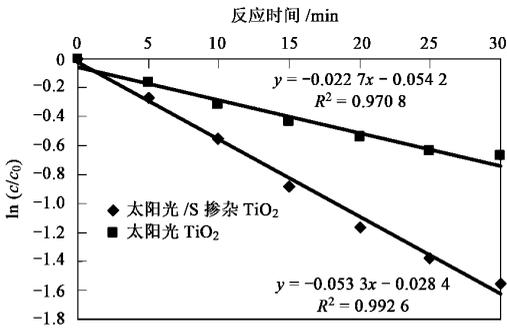


图 3 BPA 降解过程的一级动力学模拟

Fig.3 Degradation fitting curve of bisphenol A in system of solar/S-doped TiO₂

由图 3 可以看出, 在两太阳光催化降解体系中 BPA 的降解过程均很好的符合拟一级反应动力学模型, 相关系数均在 0.97 以上; 而两反应体系的拟一级反应动力学参数的差异也可以很好地说明两反应体系中 BPA 降解效果的差异。

2.4 太阳光催化反应体系中 BPA 降解的影响因素

2.4.1 腐殖酸

由以上结果可以看出, 太阳光催化氧化体系尤其是太阳光/S 掺杂 TiO₂ 体系对纯水中的 BPA 具有较好的去除效果。然而, 实际水体中 BPA 不可能以纯物质的形态存在, 而是与种类繁多的有机物尤其是天然有机物 (NOM) 以混合态的形式存在。天然有机物的存在会影响目标化合物的氧化效果, 所以本研究讨论了针对两太阳光催化氧化体系, 腐殖酸的含量对

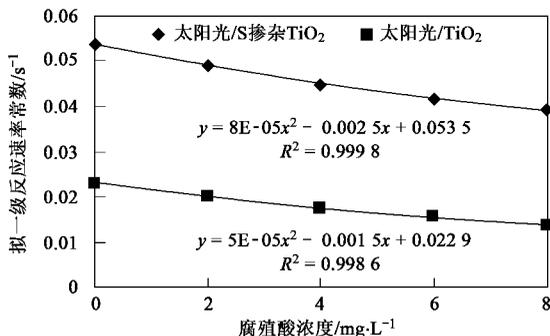


图 4 腐殖酸浓度对 BPA 降解反应常数的影响

Fig.4 Influence of humic acids on the kinetics constants of degradation of bisphenol A

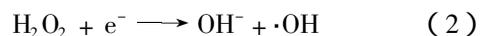
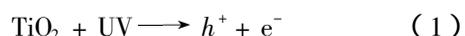
BPA 催化氧化效果的影响, 结果如图 4 所示。

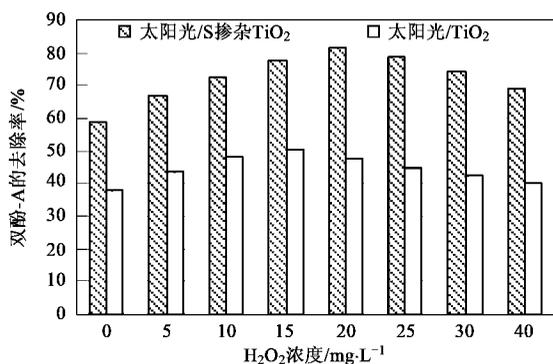
由图 4 可以看出, 腐殖酸的浓度对两太阳光催化氧化反应的拟一级反应速率常数具有一定的影响。在实际水体中常见的腐殖酸浓度范围 (≤ 8 mg/L) 内, 腐殖酸浓度与降解反应的拟一级反应速率常数的关系可以用二次方程来拟合, 而且相关性很好, 相关系数在 0.99 以上。原因在于, 腐殖酸作为一种有机物, 会与目标化合物竞争 $\cdot\text{OH}$, 同时由于腐殖酸分子本身含有较多的发色基团, 会吸附部分可激发 TiO₂ 产生 $\cdot\text{OH}$ 的太阳光, 造成羟基自由基的产生量降低, 进而降低了对目标化合物的去除效果。由图 4 还可以看出, 与太阳光/TiO₂ 体系相比, 太阳光/S 掺杂 TiO₂ 体系更易受到腐殖酸的影响, 相同浓度的腐殖酸对太阳光/S 掺杂 TiO₂ 体系中 BPA 的降解速率参数的影响要明显强于对太阳光/TiO₂ 体系的影响, 这可以从腐殖酸对两体系反应速率的影响曲线的下倾程度看出。原因在于太阳光/S 掺杂 TiO₂ 体系对 BPA 降解效果的强化主要是通过吸收太阳光中的可见光部分来激发、产生 $\cdot\text{OH}$ 达到的, 而腐殖酸的加入会导致对此部分可见太阳光的部分吸收, 从而会降低 $\cdot\text{OH}$ 的产率, 进而降低 BPA 的降解效果, 而太阳光/TiO₂ 体系中对 BPA 的降解主要是利用波长 < 380 nm 的 UVA 和 UVB 部分, 而对可见光部分没有利用, 从而在腐殖酸加入后对该体系的影响要小于太阳光/S 掺杂 TiO₂ 体系。

2.4.2 过氧化氢浓度

H₂O₂ 作为一种比氧还要好的电子受体, 可以通过捕获光生电子或者自身的光解来产生更多的自由基从而强化光降解反应的进行, 此外, H₂O₂ 可以有效降低电子-空穴的复合机率^[10,11]。然而系统中过量的 H₂O₂ 会作为自由基的捕获剂降低太阳光催化降解的效果, 所以针对不同的催化氧化系统, 最优的 H₂O₂ 量会存在一定的差异。本研究考察了 2 种催化体系中不同浓度 H₂O₂ 对降解效果的影响, 结果如图 5 所示。

由图 5 可以看出, 针对 2 反应体系最优的 H₂O₂ 浓度分别为 20 mg/L 和 15 mg/L, 太阳光/S 掺杂 TiO₂ 体系的最优 H₂O₂ 浓度要略高于太阳光/TiO₂ 体系, 原因可以从 H₂O₂ 催化太阳光降解反应的机制[反应式 (1)~(3)]来说明。





反应时间 15 min, 太阳光强为 $(15.6 \pm 0.3) \mu\text{W}/\text{cm}^2$

图5 H₂O₂ 浓度对 BPA 降解效果的影响

Fig.5 Effect of H₂O₂ on the degradation effect of bisphenol A in system of solar/S-doped TiO₂



其中式(3)主要在波长 $< 300 \text{ nm}$ 时发生, 由于太阳光中 $< 300 \text{ nm}$ 的部分比例较小, 可以近似忽略, 所以 H₂O₂ 强化太阳光催化氧化的机制主要通过式(1)和式(2)的途径实现. 由式(1)和式(2)可以看出, 太阳光辐射 TiO₂ 表面产生的空穴-电子对的数目直接影响 H₂O₂ 的最佳浓度. 由于太阳光/S 掺杂体系可以更充分的利用太阳光来产生更多数目的空穴-电子对, 从而其对应的最佳 H₂O₂ 含量也较太阳光/TiO₂ 有一定程度的增加.

由图5还可以看出, 投加 H₂O₂ 对太阳光/S 掺杂 TiO₂ 体系的强化程度要明显强于对太阳光/TiO₂ 体系的强化程度, 在各自最佳的投加量, 反应时间为 15 min 时, 投加 H₂O₂ 对两体系中 BPA 的降解效果的提高程度分别为 25% 和 15%, 原因如前所述.

2.4.3 pH

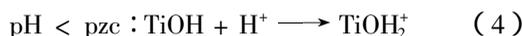
反应体系 pH 值的改变不仅会改变 TiO₂ 颗粒的表面带电状态, 而且也会影响目标化合物的离子化程度, 从而 pH 对太阳光催化氧化体系具有较大的影响. 表1列出了在不同 pH 条件下, 太阳光催化氧化体系对 BPA 的降解反应动力学方程及相关参数.

由表1可以看出, pH 值对 2 体系具有相同的影响趋势, 即低 pH 有利于 2 体系中 BPA 的降解, 而 pH 值的升高会导致光催化降解效果的降低. 原因在于: 本研究中用到的 TiO₂ 的零电荷点在 6.5 左右, 掺杂 S 后零电荷点略有降低, 在 6.2 左右. 当溶液 pH 值高于催化剂的零电荷点时, 催化剂显带负电荷; pH 值低于零电荷点时催化剂显带正电荷; pH 值等于零电荷点时, 显带中性.

表1 不同 pH 值时 BPA 降解的拟合方程及动力学参数

Table 1 First-order kinetics parameters of biophenol-A under different solution pH

反应体系	pH 值	拟合方程	k/min^{-1}	R^2
太阳光/S 掺杂 TiO ₂ 体系	5.5	$\ln(c/c_0) = -0.0652t$	0.0652	0.9961
	6.5	$\ln(c/c_0) = -0.0575t$	0.0575	0.9817
	7.5	$\ln(c/c_0) = -0.0527t$	0.0527	0.9879
	8.5	$\ln(c/c_0) = -0.0466t$	0.0466	0.9981
太阳光/TiO ₂ 体系	5.5	$\ln(c/c_0) = -0.0312t$	0.0312	0.9961
	6.5	$\ln(c/c_0) = -0.0265t$	0.0265	0.9817
	7.5	$\ln(c/c_0) = -0.0218t$	0.0218	0.9879
	8.5	$\ln(c/c_0) = -0.0176t$	0.0176	0.9981



其中 TiOH₂⁺、TiOH 和 TiO⁻ 分别是催化剂表面带正电的、中性的、带负电的表面官能团. 催化剂表面的带电状态直接影响到目标化合物分子在催化剂表面的吸附和脱附性能, 从而影响目标化合物分子与催化剂表面的碰撞几率, 进而影响其对目标化合物的催化降解性能.

3 讨论

太阳光催化氧化作为一种新型的水处理工艺在日前能源危机日益严重的情况下广受关注. 然而由于目前广泛使用的 TiO₂ 的带隙能较高(一般在 3.2 eV 左右), TiO₂ 只能吸收太阳光谱中很小一部分(只有波长 $< 380 \text{ nm}$ 的紫外光部分才能激发 TiO₂ 产生具有强氧化作用的 $\cdot\text{OH}$, 这部分比例 $< 4\%$), 而对可见光部分几乎没有任何利用. 为了使 TiO₂ 更有效地吸收、利用太阳光, 人们采用了许多方法来对 TiO₂ 表面进行修饰以强化其对太阳光中可见光部分的利用^[12, 13], 其中利用非金属元素离子掺杂是目前研究的热点之一. 本研究所采用的掺杂方法与其它非金属掺杂方法在有机物去除效能方面的比较见表2.

表2 非金属掺杂 TiO₂ 对其催化能力的影响比较

Table 2 Effect of non-metal anion doping on its catalyzed ability

掺杂元素	目标有机物	反应时间为 30 min 时的强化效果 / %	文献
S	酚	10% ~ 70%	[9]
S	二硝基苯胺	20%	[14]
N	酚	40% ~ 70%	[15]
C	酚	20%	[16]
S	亚甲蓝, 丙酮	掺杂 TiO ₂ 在可见光照射下有降解, 普通 TiO ₂ 没有降解发生	[17]
S	BPA	约 30%	本研究

由表 2 可以看出,本研究得出的针对 BPA 的降解效果与其它研究中针对其它有机污染物的去除效果基本相似.这也从另一方面说明,掺杂非金属元素的效果是相对稳定的,也就说明该类方法具有较好的推广潜力.但由于掺杂元素的引入,对水体的安全性方面的影响尚需进一步的研究确定.

本研究中针对腐殖酸、 H_2O_2 以及 pH 对 S 掺杂 TiO_2 与普通 TiO_2 催化性能的影响的对比试验结果表明, S 掺杂 TiO_2 虽然可以强化对太阳光中的可见光部分的有效利用,但在实际水体中由于存在着部分对可见光有较强吸收的物质会对其实际应用效果产生较大的负影响,从而其在实际工程中的应用还应根据待处理水的水质状况予以选定或者与其它工艺组合使用, H_2O_2 和 pH 值对其降解性能的影响则说明针对不同的催化体系其最佳运行条件存在一定的差别,实际应用中需根据实际状况确定其运行参数.

总之,针对太阳光催化氧化的研究应该从 2 个方面着手:首先是具有较高催化活性的催化剂的开发研究,另一方面是针对特定催化剂的反应器的设计及运行条件的优化.相对于前者而言,后者相对更容易实现.从而根据实际情况将两者的研究有机结合起来,这对于促进光催化氧化技术的发展具有积极的意义.

4 结论

(1)太阳光/S 掺杂 TiO_2 体系对水中的 BPA 的氧化作用要明显强于太阳光/ TiO_2 体系,反应时间为 30 min 时, BPA 的去除率相差 30%,两体系对 BPA 的降解过程均很好的符合拟一级反应动力学模型.

(2) H_2O_2 的投加浓度对两体系氧化 BPA 的性能具有重要的影响,针对太阳光/S 掺杂 TiO_2 体系最佳 H_2O_2 浓度为 20 mg/L,比太阳光/ TiO_2 体系的高 5 mg/L.

(3)腐殖酸浓度对两体系中 BPA 的降解速率的影响可以用二次方程来拟合,但腐殖酸对太阳光/S 掺杂 TiO_2 体系的影响要明显强于对太阳光/ TiO_2 体系的.

(4)pH 值对 2 体系氧化性能的影响一致,较低的 pH 值有利于 BPA 的降解.

参考文献:

[1] Neamtu M, Frimmel F H. Degradation of endocrine disrupting

bisphenol A by 254 nm irradiation in different water matrices and effect on yeast cell[J]. *Wat Res*, 2006, **40**(20) :3745-3750.

- [2] Loos R, Hanke G, Umlauf G, *et al.* LC-MS-MS analysis and occurrence of octyl-and nonylphenol, their ethoxylates and their carboxylates in Belgian and Italian textile industry, waste water treatment plant effluents and surface waters[J]. *Chemosphere*, 2007, **66**(4) :690-699.
- [3] Rodriguez M S, Alda M L, Barcelo D. Analysis of bisphenol A in natural water by means of an optical immunosensor[J]. *Wat Res*, 2005, **39**(20) :5071-5079.
- [4] 张海峰, 胡建英, 常红, 等. SPE-LC-MS 法检测杭州地区饮用水水源及自来水中的双酚 A [J]. *环境化学*, 2004, **23**(5) :584-586.
- [5] 王梓松, 谢更新, 曾光明. 聚合氯化铝对水体中双酚 A 的混凝特征 [J]. *中国环境科学* 2008, **28**(6) :531-535.
- [6] 刘桂芳, 马军, 关春雨, 等. 改性活性炭对水溶液中双酚-A 的吸附研究 [J]. *环境科学* 2008, **29**(2) :349-355.
- [7] 赵俊明, 李咏梅, 周琪, 等. 双酚 A 在厌氧污泥上吸附行为的研究 [J]. *环境科学* 2008, **29**(6) :1681-1686.
- [8] 刘延湘, 张旭, 吴峰, 等. 环糊精对 $Fe(III)$ 引发双酚 A 光降解的影响 [J]. *环境科学* 2008, **29**(3) :638-642.
- [9] Liu S X, Chen X Y. A visible light response TiO_2 photocatalyst realized by cationic S-doping and its application for phenol degradation[J]. *J Hazard Mater*, 2008, **152**(1) :48-55.
- [10] Coleman H M, Vimonses V, Lelie G. Degradation of 1,4-dioxane in water using TiO_2 based photocatalytic and H_2O_2/UV processes[J]. *J Hazard Mater*, 2007, **146**(3) :496-501.
- [11] Saritha P, Aparna C, Himabindu V. Comparison of various advanced oxidation processes for the degradation of 4-chloro-2 nitrophenol[J]. *J Hazard Mater*, 2007, **149**(3) :609-614.
- [12] Haick H, Paz Y. Long-range effects of noble metals on the photocatalytic properties of titanium dioxide[J]. *J Phys Chem*, 2003, **107**(8) :2319-2326.
- [13] Anpo M, Takeuchi M. The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation [J]. *J Catal*, 2003, **216**(1) :505-516.
- [14] Gomez R, Lopez T, Ortiz E, *et al.* Effect of sulfation on the photoactivity of TiO_2 sol-gel derived catalysts[J]. *J Mol Catal A : Chem*, 2003, **193**(1) :217-226.
- [15] Liu S X, Chen X Y, Chen X. Preparation of N-Doped Visible-Light Response Nanosize TiO_2 Photocatalyst Using the Acid-Catalyzed Hydrolysis Method[J]. *Chin J Catal*, 2006, **27**(8) :697-702.
- [16] Ohnoa T, Miyako A, Tsutomu U, *et al.* Preparation of S-doped TiO_2 photocatalysts and their photocatalytic activities under visible light [J]. *Appl Catal A : Gen*, 2004, **265**(1) :115-121.
- [17] Irie H, Watanabe Y, Hashimoto K. Carbon-doped anatase TiO_2 powders as a visible-light sensitive photocatalyst[J]. *Chem Lett*, 2003, **32**(2) :772-773.