

Eu/TiO₂ 光催化降解部分水解聚丙烯酰胺影响因素研究

李金环¹, 康万利^{2,3*}, 闫文华¹, 刘忠和¹, 郭伊苻⁴

(1. 大庆石油学院 教育部提高油气采收率重点实验室, 黑龙江 大庆 163318;

2. 中国石油大学 教育部石油工程重点实验室, 山东 青岛 266555;

3. 北京大学 化学与分子工程学院, 北京 1008714;

4. 东北师范大学 化学学院, 吉林 长春 130024)

摘 要: 考查了以四异氧丙基钛(TTIP)为钛源, 采用溶胶-凝胶的合成方法制备 Eu 掺杂 TiO₂ 纳米晶催化剂. 运用 X 射线粉体衍射光谱仪(XRD)检测到制备的复合物具有锐钛矿晶型、透射电镜(TEM)和 N₂ 吸附表征催化剂的形貌和吸附特性: Eu/TiO₂ 纳米晶粒子分散均匀, 平均粒径为 9 nm 左右. 比表面积 107 m²/g, 孔体积 0.5 cm³/g、孔径 14.0 nm. 此外, 研究了在紫外光作用下催化条件对光催化降解部分水解聚丙烯酰胺的影响, 如: 光催化时间、催化剂的浓度、HAPM 的初始浓度、反应的 pH 值及 Na₂CO₃, NaHCO₃ 和 NaCl 浓度对催化的影响. 结果表明, 除 NaCl 外, 其它条件对 HPAM 的催化降解均有显著的影响. 增加催化时间、最佳的催化剂浓度、pH ~ 6 和较低的初始浓度有利于催化反应的进行.

关 键 词: 光催化; 降解; 部分水解聚丙烯酰胺; 二氧化钛

中图分类号: O643.32

文献标识码: A

近年来, 因纳米 TiO₂ 光催化消除有机污染物速度快、无选择性、深度氧化完全和不污染环境等优点而备受关注, 将其应用于消除和降解污染物成为环境保护领域最为活跃的一个研究方向^[1~5]. 为了进一步提高 TiO₂ 光催化活性, 有很多工作者集中在 TiO₂ 的掺杂改性上, 金属离子掺杂是 TiO₂ 改性的一个重要手段, 其中稀土的掺杂越来越受到国内外专家的重视, 并广泛的应用到光学领域中^[6~20]. Xu 等人^[20] 报导了 La³⁺, Ce³⁺, Er³⁺, Pr³⁺, Gd³⁺, Nd³⁺, 和 Sm³⁺ 掺杂 TiO₂ 降解 NO₂⁻ 的研究; Mona 等人^[21] 研究了 Tb, Eu, Sm 掺杂 TiO₂ 纳米粒子光催化降解 RB-133, 研究表明稀土掺杂显著的提高了催化剂的活性.

目前, 人们利用各种物理化学的方法来提高石油采收率. 聚合物驱油技术 (polymer flooding) 是目前应用最广泛的三次采油技术, 但在聚合物采油提高采收率的同时, 对采油污水的处理提出了新的挑战. 聚丙烯酰胺的存在使污水除油能力减弱, 导致油水分离更困难, 目前降解聚丙烯酰胺的研究刚刚起步, 已有的研究结果表明, 采用化学方法氧化处

理效果较好. 高级氧化技术就是其中很有潜力的一个研究方向, 尤其是以臭氧、过氧化氢为羟基自由基引发的高级氧化体系. 其中纳米 TiO₂ 光催化剂处理油田回注地层的污水研究的相关报道还非常的少, 不过许多油田对此项研究已经开始给予关注.

关于制备稀土掺杂 TiO₂, 国内外采用溶胶-凝胶法后, 大多采用煅烧手段制备锐钛结构 TiO₂, 该方法制备的催化剂粒径较大, 粒子聚集严重, 比表面积较小, 因此, 催化活性不高. 本实验采用溶胶-凝胶技术与溶剂热结合的方法制备 Eu 掺杂的 TiO₂ 纳米晶催化剂, 该方法简单易行, 在较低温度 (200℃) 下便生成锐钛结构 TiO₂, 同时粒子分布均匀, 尺寸较小 (9 nm), 另一方面, 采用稀土掺杂 TiO₂ 光催化降解 HPAM 还未见文献报导. 因此, 本文制备了 Eu/TiO₂ 催化剂, 考查了在紫外光条件下降解 HAPM 的催化活性, 与 P25 相比催化活性有了显著的提高, 矿化能力有了明显的增强, 同时根据三次采油污水的主要成分, 通过改变其主要成分的变化, 考查了各成分及反应条件对催化活性的影响.

收稿日期: 2007-11-19; 修回日期: 2008-01-05.

基金项目: 黑龙江省教育厅振兴老工业基地项目 (1151gzh01) 及“泰山学者”建设工程 (20070808) 资助.

作者简介: 李金环, 女, 生于 1976 年, 博士生. 0459-6503683, E-mail: jinhuan_li@126.com.

1) 通讯联系人, Tel: 13589332193, E-mail: kangwanli@126.com.

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器装置

主要试剂：以 TTIP (98%，北京百灵威)，Eu (NO₃)₃ · 6H₂O (分析纯，山东渔台精细化工厂) 和异丙醇 (分析纯，北京化工厂) 为原料自制锐钛型 Eu 掺杂 TiO₂ 纳米晶催化剂 (Eu/TiO₂)，部分水解聚丙烯酰胺 (HPAM，分子量 1200 万，水解度 28%，大庆炼化公司)；P25 购于德国；其它药品：盐酸、NaOH、NaCl、NaHCO₃ 和 Na₂CO₃ 为市售的分析纯。

主要仪器：日本 Rigaku 粉末 X 射线衍射仪；日本 JEOL JEM-2010 型透射电子显微镜 TEM；美国 Micromeritics ASAP 2010 型吸附测定仪；上海 722 型分光光度计；日本 Shimadzu TOC-500 总有机碳分析仪 (TOC)。

1.2 实验过程

1.2.1 催化剂的制备 将 2 mL TTIP 溶于 10 mL 的异丙醇中，常温搅拌半小时，将 0.04 g Eu (NO₃)₃ · 6H₂O 溶于 0.5 mL 水和 2 mL 异丙醇的混合溶液中，再将以上溶液逐滴滴加到 TTIP 的异丙醇溶液中，持续搅拌至形成凝胶，将该凝胶装入高压反应釜内，以 2 °C/min 的速度持续升温到 200 °C，恒温 2 h，自然冷却至室温。然后，将样品放入真空干燥箱，45 °C 干燥 24 h 即得纳米晶催化剂，标记为 Eu/TiO₂。

1.2.2 光催化反应 配制不同浓度的 HPAM 溶液，分别将各种盐溶于 100 mg/L 的 HPAM 溶液中配制不同盐浓度的聚丙烯酰胺溶液，用盐酸和 NaOH 调节 HPAM 溶液的 pH 值。分别将不同量的催化剂加入到 HPAM (100 mL) 溶液中，分散均匀后置于光催化反应装置中进行光催化降解，采用同样的方法分别考查不同盐类，pH 值及溶液浓度对催化的影响，采用淀粉碘化镉法测定 HPAM 含量 [Q/SY DQ0928-2003]。光源采用 125 W 的高压汞灯，主要发射波长为 313 nm，强度 7000 μW/cm²。反应器采用圆柱式反应器，紫外灯位于中心，冷却套管围绕灯芯，外部为催化剂与反应液的悬浮物，冷却套管内通入冷却水把反应液温度控制在室温。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

Eu/TiO₂ 的 XRD 谱图如图 1 所示，2θ 值分别为 25.17°、37.77°、48.03°、55.08° 和 62.56°，对应的

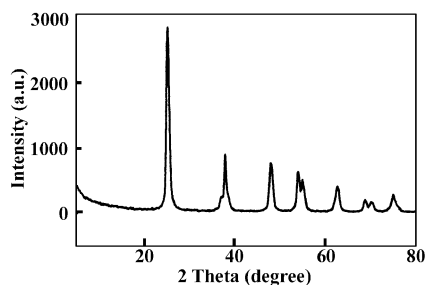


图 1 Eu/TiO₂ 的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD pattern of Eu/TiO₂

衍射面分别为 (101)、(112)、(200)、(105) 和 (204)，证明所有样品均为锐钛矿型 (JCPDS 21-1272)。根据晶体学 Scherrer 方程 $D = K \cdot \lambda \beta \cdot \cos \theta$ ，Eu/TiO₂ 纳米晶的平均粒子尺寸 D 可以由 XRD 图谱中最强衍射峰 (101) 面的半高宽 β 及 θ 值求得，为 9.1 ~ 9.9 nm。从 TEM 图中 (图 2) 也可以看出

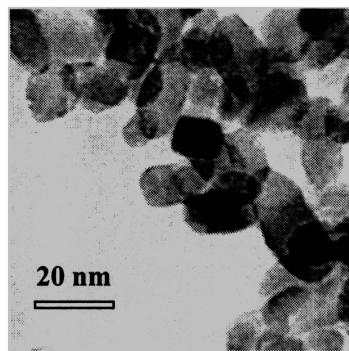


图 2 Eu/TiO₂ 的 TEM 照片

Fig. 2 TEM image of Eu/TiO₂

Eu/TiO₂ 的平均粒径为 9 nm 左右，粒子分散均匀。由 N₂ 吸附测试可知 BET 表面积 107 m²/g，孔体积为 0.5 cm³/g、孔径为 14.0 nm。

2.2 光照时间对降解效果的影响

一般情况下，延长光照时间，废水中污染物的降解率也增加，但到一定程度后，降解率趋于平缓。对比纯 TiO₂、P25 和 Eu/TiO₂ 存在下，100 mg/L 的 HPAM 溶液降解率随时间的变化情况 (图 3) 和 TOC 分析 (图 4)，从图 3 可以看出，在光照 0 ~ 120 min 范围内，随着光照时间的增加，HPAM 迅速降解，当达到一定程度后，降解率缓慢上升，最终达到最大。TOC 的分析结果与其类似，和降解率相比变化缓慢，这是因为光催化氧化过程中，反应速率取决于电子-空穴的利用率。由于空穴可以很快被水分子或水中有有机物俘获，而电子被水中氧分子俘获，整个反应是电子与催化剂表面氧气之间的传

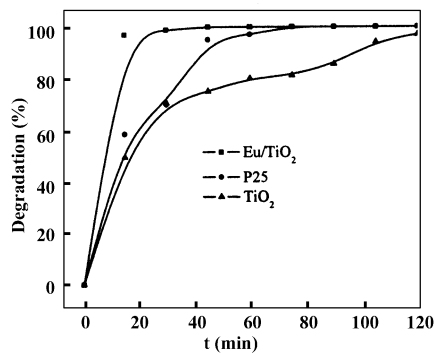


图 3 不同催化剂的催化活性比较
Fig. 3 Comparison of difference catalysts as a function of irradiation times

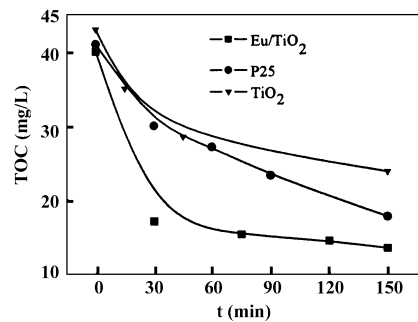


图 4 不同催化剂的 TOC 分析比较
Fig. 4 TOC analysis of different catalysts

递, 所以随着光催化时间延长, 最终生成的具有高活性的超氧负离子(O_2^-)和羟基自由基的量增多^[22], 因此降解率升高.

2.3 催化剂浓度的影响

分别考查 Eu/TiO₂ 投加量为 0.05、0.1、0.15、0.2 和 0.3% 时, 100 mg/L 的 HPAM 的光催化降解的过程如图 5 所示, 改变催化剂的投加量对光降解

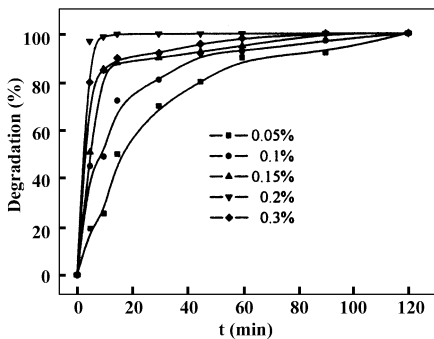


图 5 催化剂浓度对 HPAM 降解的影响
Fig. 5 Influence of catalyst concentration on the degradation of HPAM

反应的影响在于: 催化剂投加量过小, 不能在有效时间内完全降解 HPAM; 投加量过大不但会使催化

剂得不到完全利用, 造成催化剂的浪费, 而且在反应过程中过量的催化剂还可能造成对光的散射作用, 影响光降解反应效率. 试验的最佳催化剂投加量为 0.2%, 此时催化剂的利用率最高, 光照 10 min 的降解率达 100%.

2.4 HPAM 浓度的影响

分别配制浓度为 100、200、300 和 400 mg/L 的 HPAM 溶液, 在 0.2% 的 Eu/TiO₂ 的存在下, HPAM 浓度对光催化降解的影响如图 6 所示. 随着 HPAM

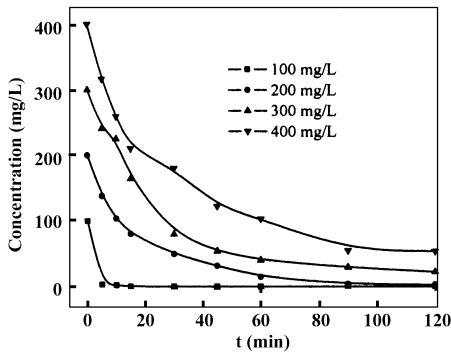


图 6 HPAM 的初始浓度对降解的影响
Fig. 6 Influence of HPAM concentration on the degradation

浓度的增加, 降解速率减慢, 最终的降解率也减小, 当浓度为 400 mg/L 时, 降解速度最慢, 120 min 时的 HPAM 浓度为 80 mg/L, 而浓度为 100 mg/L 时, 在 10 min 左右 HPAM 几乎完全降解, 其它两浓度降解效果介于前两者之间.

随着浓度的增加降解率降低, 原因有两方面: 一方面, HAPM 是高分子聚合物, 随着浓度的增加, 溶液黏度迅速增大, 催化剂在溶液中难于分散, 阻碍催化反应的进行, 光催化的速度将减慢; 另一方面, 光催化反应是自由基反应, 自由基数量的多少是决定反应的重要因素, 当光强、光照时间和催化剂浓度一定的条件下, 自由基生成数量一定, 因此, 光催化效果将随着 HPAM 浓度增加而减弱.

2.5 pH 值的影响

调节 100 mg/L 的 HPAM 溶液的 pH 值, 在强酸条件, 用淀粉碘化镉法测定 HPAM 含量准备性差, 因此分别选取 pH 值为 3、6、9 时考查 pH 对 Eu/TiO₂ (0.15%) 光催化活性的影响(如图 7). 从图中可以看出 pH 值为 3 时降解速度较快, 但最终的降解率比 pH 为 6 时低, 在碱性条件下, 降解速度较慢, 完全降解时间增加, 因此, HPAM 在近中性 pH 值为 6 时降解效果最佳, 酸性及碱性都不利于其

降解.

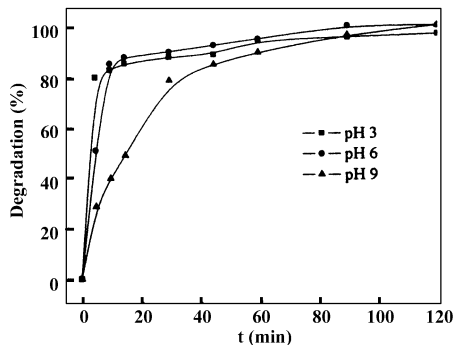
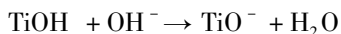
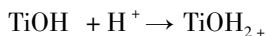


图7 pH 值对 HPAM 降解的影响

Fig. 7 Influence of pH on degradation of HPAM

反应体系的 pH 值对 TiO_2 表面态、界面电位和表面电荷及聚集性均有较明显的影响. 催化剂表面的离子化状态在酸、碱性条件下可建立如下的平衡^[23].



TiO_2 (P25) 的零点电荷被广泛认为在 pH ~ 6.25 ^[24], Eu/TiO_2 也与其相似, pH 值较低时, TiO_2 表面质子化, 使其表面带有正电荷, 因而对光生电子向 TiO_2 表面转移有利; 溶液呈中性时, 水分子与光生空穴反应, 形成 $\cdot\text{OH}$ 和质子; 而当 pH 较高时, OH^- 将使 TiO_2 表面带有负电荷, 有利于空穴从颗粒内部转移到颗粒的表面. 由上述机理分析可知, Eu/TiO_2 光催化降解 HPAM 的控制反应为水分子与光生空穴的反应.

2.6 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 浓度对催化的影响

分别在 100 mL 100 mg/L 的 HPAM 溶液中加入 0 ~ 50 mg 的 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 , 在 0.15% 的 Eu/TiO_2 的存在下, 考查浓度对催化活性的影响, 如图 8、9 所示. 随着两种碱浓度的增加, HPAM 的降解

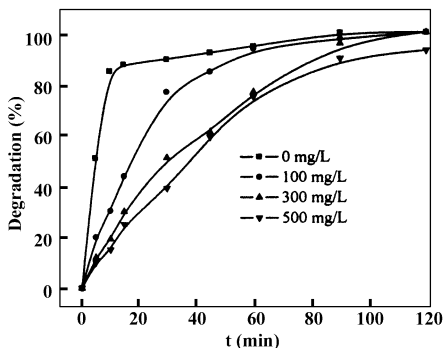


图8 Na_2CO_3 浓度对 HPAM 降解的影响

Fig. 8 Influence of Na_2CO_3 concentration on the degradation of HPAM

速率降低, 完全降解的时间增长. 当 NaHCO_3 浓度

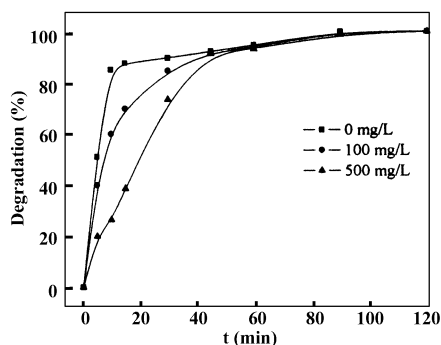


图9 NaHCO_3 浓度对 HPAM 降解的影响

Fig. 9 Influence of NaHCO_3 concentration on the degradation of HPAM

达到 500 mg/L 时, 120 min 的降解率仅达到 90% 左右, Na_2CO_3 达到了 100%; 而无两种碱存在时, 10 min 左右达到 90%, 90 min 达到 100%, 说明碱的存在不利于催化的进行, 这与上述 pH 值的影响一致, NaHCO_3 比 Na_2CO_3 的碱性弱, 所以, 在相同浓度下, NaHCO_3 存在下的催化效果强于 Na_2CO_3 .

2.7 盐浓度对催化的影响

在 100 mg/L 的 HPAM 溶液中加入不同量的 NaCl 配成浓度分别为 0、500 和 1500 mg/L 的 NaCl HPAM 溶液, 在 0.15% 的 Eu/TiO_2 的存在下, 考查 NaCl 浓度对催化活性的影响, 如图 10 所示. 由图

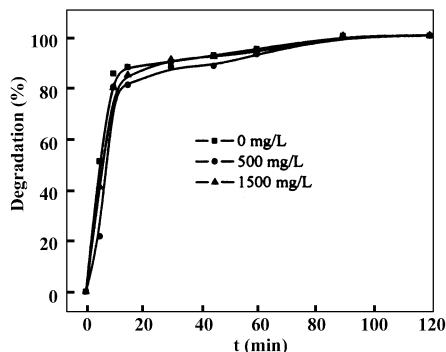


图10 NaCl 浓度对 HPAM 降解的影响

Fig. 10 Influence of NaCl concentration on the degradation of HPAM

可以看出, NaCl 的存在几乎对催化活性没有影响. 这与由 pH 值对催化的影响推测的一致, 由于光催化反应属自由基反应, 形成 $\cdot\text{OH}$ 和质子的量在反应中起主导作用, 因此, 离子的加入不会影响自由基数量, 从而不会改变光催化降解效果.

综合以上的影响因素, 可以归纳为催化活性主要受 pH 值、催化剂浓度、反应液浓度和反应时间

的影响,其中pH值为中性时催化效果最好,最佳催化剂用量及反应液浓度为主要影响因素.将所有最佳反应条件组合在一起仍然是最优化的催化条件,即中性条件下催化剂用量(0.2%)、反应液浓度(100 mg/L)及任一NaCl浓度.

3 结 论

采用溶胶-凝胶法制备了Eu/TiO₂纳米晶催化剂,研究了该催化剂对油田废水中难降解成分(HPAM)的光催化活性,结果表明,Eu/TiO₂纳米晶催化剂具有较强的催化活性和矿化能力.光照时间增长有利于HPAM的降解;催化剂的投加量存在最佳值;HPAM浓度的增加抑制催化反应的进行;光催化降解HPAM的控制反应为水分子与光生空穴的反应;碱抑制反应的进行;盐对催化活性无影响.

致 谢: 本研究得到了东北师范大学化学学院郭伊荥教授及课题组的指导和帮助,在此表示诚挚的谢意!

参考文献:

- [1] Muruganandham M, Swaminathan M. *Sol. Energy Mater. Sol. Cell.* [J], 2004, **81**: 439 ~ 457
- [2] Tariq M A, Faisal M, Saquib M, *et al. Dyes Pigm.* [J], 2008, **76**: 358 ~ 365
- [3] Jiaguo Yu, Huogen Yu, Bei Cheng, *et al. J. Mol. Catal. A: Chem.* [J], 2006, **253**: 112 ~ 118
- [4] Mohd Saquib, Mohd Muneer. *Desalination* [J], 2003, **155**: 255 ~ 263
- [5] Ling Wu, Jimmy C Yu, Xincheng Wang, *et al. J. Sol. State Chem.* [J], 2005, **178**: 321 ~ 328
- [6] Bonamali Pal, Maheshwar Sharon. *Thin Solid Films* [J], 2000, **379**: 83 ~ 88
- [7] Jianlin Li, Li Liu, Ying Yu, *et al. Electrochem. Comm.* [J], 2004, **6**: 940 ~ 943
- [8] Vamatheva V, Amal R, Beydoun D, *et al. Chem. Eng. J.* [J], 2004, **98**: 127 ~ 139
- [9] Seery M K, Reenamole George, Patrick Floris, *et al. J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* [J], 2007, **189**(2 ~ 3): 258 ~ 263
- [10] Arabatzis I M, Stergiopoulos T, Bernard M C, *et al. Appl. Catal. B: Envir.* [J], 2003, **42**: 187 ~ 201
- [11] Zhang Jian-hong (张建宏), Guo Nan (郭楠), Xi Hai-ling (习海玲). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2007, **21**(6): 585 ~ 589
- [12] Wu Ying (吴纓), Chen Hong (陈红), Fan Chong-zheng (范崇政). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2007, **21**(2): 144 ~ 148
- [13] Zhang Hui (张慧), Chen Jian-hua (陈建华), Chen Hong-bo (陈鸿博), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2006, **20**(3): 249 ~ 254
- [14] Li Xin-ping (李新平), Liu Jian-jun (刘建军), Xu Dong-sheng (徐东升), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2006, **20**(4): 355 ~ 359
- [15] Miaoliang Huang, Chunfang Xu, Zibao Wu, *et al. Dyes Pigm.* [J], 2008, **77**(2): 327 ~ 334
- [16] Zeng Yi, Wu Wei, Soowohn Lee, *et al. Catal. Communications* [J], 2007, **8**: 906 ~ 912
- [17] Anwu Xu, Yuan Gao, Hanqin Liu. *J. Catal.* [J], 2002, **207**: 151 ~ 157
- [18] Yu J ia-guo (余家国), Zhao Xiu-jian (赵修建). *Rare Metal Mater. Engineer.* (稀有金属材料与工程) [J], 2000, **29**(12): 390 ~ 393
- [19] Yin Jing-hua (尹京花), Zhao Lian-hua (赵莲花), Wu Lun-peng (武伦鹏), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2006, **20**(6): 569 ~ 573
- [20] Li Hui-quan (李慧泉), Li Yue-xiang (李越湘), Zhou Xin-mu (周新木), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2004, **18**(4): 304 ~ 309
- [21] Mona Saif, Abdel-Mottaleb M S A. *Inorg. Chim. Acta* [J], 2007, **360**: 2 863 ~ 2 874
- [22] Wu Zheng-huang (武正簧). *J. Proc. Eng. (China)* (过程工程学报) [J], 2002, **2**(2): 183 ~ 185
- [23] Tariq M A, Faisal M, Saquib M, *et al. Dyes Pigm.* [J], 2008, **76**(2): 358 ~ 365
- [24] Augustynski J. In: *Structure and bonding*. Berlin, New York: Springer; 1988. 69

Research of Photocatalytic Degradation Partially Hydrolyzed Polyacrylamide Influence Factors in the Presence of Eu/TiO₂

LI Jin-huan¹, KANG Wan-li^{2,3}, YAN Wen-hua¹, LIU Zhong-he¹, GUO Yi-hang⁴

- (1. *Key Laboratory of Education Ministry for Enhanced Oil Recovery, Daqing Petroleum Institute, Daqing 163318, China;*
2. *Key Laboratory of Education Ministry for Petroleum Engineering, China University of Petroleum, Qingdao 266555, China;*
3. *College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871 China;*
4. *School of Chemistry, Northeast Normal University, Changchun 130024, China)*

Abstract: Eu doping TiO₂ Nanocrystal was prepared by sol-gel and solvothermal synthetic method using titanium tetraisopropoxide (TTIP) as titanium source. Wide-angle X-ray powder diffraction (XRD) revealed the existence of anatase phase structure. Transmission Electron Microscopy (TEM) and N₂ adsorption desorption isotherms were utilized for further morphology and textural properties of catalysts. In addition, the photocatalytic degradation of partially hydrolyzed polyacrylamide (HPAM) has been studied in the presence of UV light under different conditions such as pH, catalyst concentration, substrate concentration, Na₂CO₃, NaHCO₃ and NaCl. The degradation of HPAM was found to be strongly influenced by all the above parameters except for NaCl concentration. Increasing reaction time, optimal concentration of catalyst, pH ~6 and lower substrate concentration are in favor of photocatalytic reaction.

Key words: Photocatalysis; Degradation; Partially hydrolyzed polyacrylamide; Titanium dioxide