

氧化锌光催化/超滤膜组合工艺对水中富里酸的去除

张亚¹, 王旭东¹, 廖正伟², 贺酰淑², 王磊¹

(1. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院 陕西省膜分离重点实验室, 陕西 西安 710055;

2. 陕西省水务集团 水务科技有限公司, 陕西 西安 710055)

摘要: 以富里酸(FA)为模拟废水,探究了 ZnO 投量、溶液初始 pH 值、曝气量等因素对自制氧化锌光催化过程去除效能的影响,考察了光催化/超滤膜组合工艺对 FA 的去除效果以及过滤不同光催化氧化时间的 FA 溶液时膜通量的变化,并利用扫描电镜(SEM)分析了由 FA 引起的不可逆膜污染。结果表明,光催化氧化反应最佳条件如下:ZnO 投加量为 0.3 g/L、FA 溶液初始 pH 值为 7、曝气量为 1.2 L/min,在此条件下光催化反应 150 min 后,对 UV₂₅₄ 及 TOC 的去除率分别可达 92.6% 和 56.2%。超滤膜组合工艺不仅可以实现催化剂与处理水的有效分离,且随着光催化时间的增加,膜通量衰减速度下降,有效减缓了 FA 溶液造成的不可逆膜污染。

关键词: 光催化; 超滤; 不可逆膜污染; 氧化锌; 富里酸

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2018)15-0024-05

Removal of Fulvic Acid by Combination of ZnO Photocatalytic and Ultrafiltration Membrane

ZHANG Ya¹, WANG Xu-dong¹, LIAO Zheng-wei², HE Xian-shu², WANG Lei¹

(1. Key Laboratory of Membrane Separation of Shaanxi Province, School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China; 2. Water Technology Co. Ltd., Shaanxi Provincial Water Group, Xi'an 710055, China)

Abstract: With fulvic acid (FA) as simulated wastewater, the influence of different conditions on pollutant removal rate in the zinc oxide (ZnO) photocatalytic stage was studied. During the photocatalytic-ultrafiltration membrane combination process, the removal of FA and membrane flux change caused by FA solution with different photocatalytic oxidation time were investigated. Scanning electron microscope (SEM) was used to analyze irreversible membrane fouling caused by FA. The results showed that the optimal conditions of photocatalytic reaction were 0.3 g/L of ZnO dosage, the neutral initial pH and 1.2 L/min of aeration rate. Under the condition, the UV₂₅₄ and TOC removal rates reached 92.6% and 56.2% after 150 min photocatalysis respectively. The combination process with ultrafiltration membrane could not only effectively separate the catalyst from treated water, but also decreased the decay rate of membrane flux with the increase of photocatalytic time, which could effectively reduce the irreversible membrane fouling caused by FA solution.

Key words: photocatalytic; ultrafiltration; irreversible membrane fouling; zinc oxide; ful-

基金项目: 陕西省重点产业链(群)项目(2017ZDCXL-GY-07-02); 陕西省重点科技创新团队计划项目(2017KCT-19-01)

通信作者: 王旭东 E-mail: xudongw7904@163.com

vic acid

光催化氧化技术可以有效去除水中大部分有机污染物,其运行过程易控制,装置简单,在降解水中污染物方面已取得很大进展^[1~4]。然而,在前期实际应用中产生了催化剂和处理水的分离问题,研究人员通过将光催化与膜分离技术组合较好地解决了该问题,但也导致了较严重的膜污染。Zhang 等人^[5,6]重点分析了光催化/膜组合工艺中催化剂沉淀产生的膜污染状况,但鲜见由污染液引起的不可逆膜污染的报告。基于此,以浓度为 20 mg/L 的富里酸(FA)溶液为模拟废水,自制氧化锌(ZnO)作为光催化剂,在光催化阶段探究不同因素对 FA 去除性能的影响,进而考察 ZnO 光催化/超滤膜组合工艺对 FA 的去除效果以及不同光催化时间下膜通量的变化情况,并利用扫描电镜(SEM)分析由 FA 溶液引起的不可逆膜污染现象。

1 材料与方法

1.1 ZnO 催化剂的性能

通过水热法^[7]合成 ZnO 光催化剂,SEM 及 XRD 分析显示其为球状颗粒且纯度较高。在水溶液中的粒径分布如图 1 所示,平均粒径为 3.01 μm ,可以很容易地被超滤膜截留。

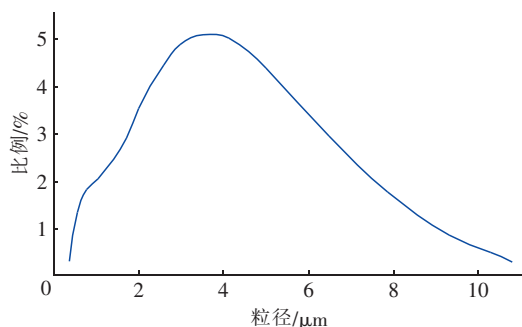


图 1 水溶液中 ZnO 颗粒的粒径分布

Fig. 1 Size distribution of ZnO particles in solution

1.2 试验装置及过程

试验装置如图 2 所示。自制光催化反应器的有效容积为 1 L,紫外灯光源功率为 20 W,平均紫外光强度为 3.41 mW/cm^2 ,反应器采用铝箔纸包裹以提高光源利用率。降解过程中,选择针式曝气器,以气体流量计控制曝气量,通过循环冷却水使反应温度始终保持在 20 $^{\circ}\text{C}$ 左右。在紫外灯照射前先暗反应 30 min,使光催化反应达到吸附-脱附平衡,在既定的时间点取样,分析 UV_{254} 及 TOC 的变化。

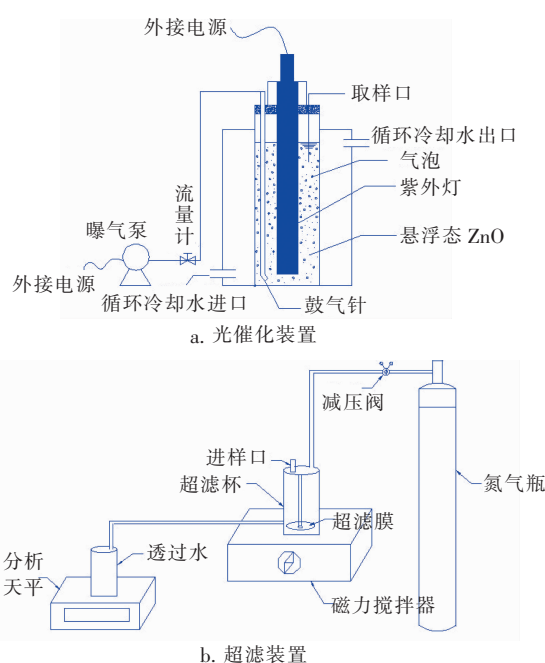


图 2 光催化/超滤膜组合工艺

Fig. 2 Schematic diagram of photocatalytic-ultrafiltration membrane

在光催化/超滤膜组合阶段,光催化预处理过程同上,过滤装置是 SCM-300 杯式超滤器,有效容积为 300 mL,选用截留分子质量为 50 ku 的聚醚砜超滤膜,有效膜面积为 $3.32 \times 10^{-2} \text{ m}^2$,跨膜压差为 0.1 MPa,由电脑记录通量变化情况。过滤后将污染膜浸泡于超纯水中并振荡处理以去除膜表面催化剂,用于后续不可逆膜污染研究。

1.3 分析方法

FA 溶液的吸光度通过紫外可见分光光度计测得;TOC 由 vario TOC 分析仪测定;催化剂在水溶液中的粒径分布采用 LS230/SVM 激光粒度分布测定仪分析;采用 PHS-3E 型 pH 计测定 FA 溶液 pH 值;膜表面污染状况通过 JSM-6510LV 型场发射扫描电子显微镜(SEM)观察。

2 结果与讨论

2.1 光催化去除效果的影响因素

2.1.1 ZnO 投加量对去除 FA 的影响

光催化降解过程中,ZnO 投加量分别为 0.1、0.2、0.3 及 0.4 g/L。当光催化时间为 180 min 时,对 UV_{254} 及 TOC 的去除效果如图 3 所示。当 ZnO 投加量为 0.1、0.2、0.3 g/L 时对 UV_{254} 的去除率分别

为91.4%、93.4%、98.2%,继续增加 ZnO 投量至 0.4 g/L,则去除率下降到 94%。相应地,在低催化剂投量下,矿化度呈增长趋势,当 ZnO 投加量为 0.3 g/L 时矿化度达到了 78%,但继续增加投量,TOC 去除率反而下降到 72.7%。这是因为当 ZnO 的含量较少时,所能提供的电子-空穴对成为光催化降解反应的限制因素,随着投加量的增大,反应体系中活性点位增加明显,体系中活性自由基增加,光降解效率也随之提高;但投加量继续增多,ZnO 颗粒会对光子造成散射,降低紫外光利用率,影响光催化效果^[8]。所以,确定 ZnO 的最佳投加量为 0.3 g/L。

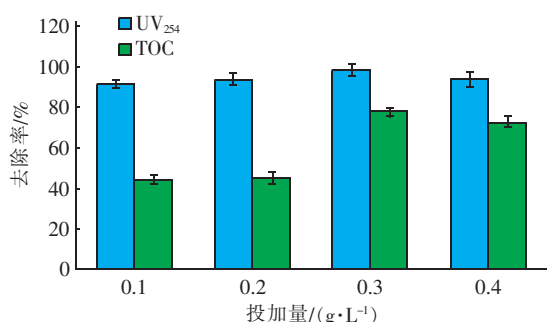


图3 ZnO 投加量对光催化去除效果的影响

Fig. 3 Effect of different ZnO dosages on photocatalytic removal efficiency

2.1.2 溶液初始 pH 值对去除 FA 的影响

调节 FA 溶液初始 pH 值分别为 4、6、7、9、10,对 UV₂₅₄ 的去除率随时间的变化如图 4 所示。

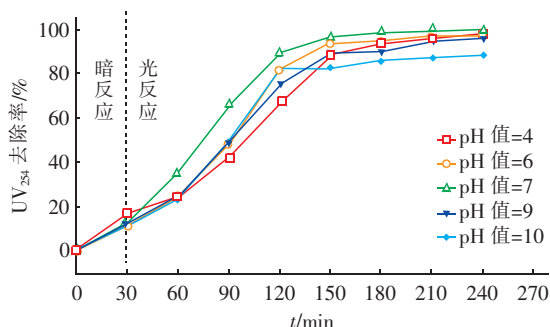


图4 不同 pH 值下 UV₂₅₄ 去除率随光催化时间的变化

Fig. 4 Effect of pH on UV₂₅₄ removal

由图 4 可知,随着 pH 值的增大,UV₂₅₄ 去除率先增加后减小,这是因为在紫外灯照射下,ZnO 在偏酸性环境中会发生光腐蚀现象^[9,10],破坏了其晶体结构,造成光生空穴减少。随着 pH 值的增加,形成的羟基自由基增多,在一定程度上促进了光降解作用。但是 FA 分子结构中含有羧基基团^[11],在碱性溶液中带负电,无法被有效吸附至催化剂表面,降低了对

FA 的去除效果。综上所述,确定控制溶液初始 pH 值为 7。

2.1.3 曝气量对去除 FA 的影响

前期研究表明^[12],选择适当的曝气量对于光催化反应十分重要。因此,考察了曝气量为 0.8、1.2、1.6 L/min 时对 FA 的光催化去除情况。当曝气量在 0.8~1.6 L/min 范围内增加时,对 TOC 的去除率分别为 50.1%、74.8% 及 46%,呈现先增大后减小趋势(见图 5)。这是因为在光催化过程中,曝气不仅可以使 ZnO 颗粒处于悬浮态,均匀分布于 FA 溶液中,增大颗粒与 FA 分子的接触面积,也为反应提供了足够的溶解氧。但曝气过量时,大量气泡会对光子产生折射作用,影响反应体系对光的吸收^[13],且空气中的大量氮气会占据活性点位,降低去除率。综上所述,曝气量为 1.2 L/min 时去除效果最佳。

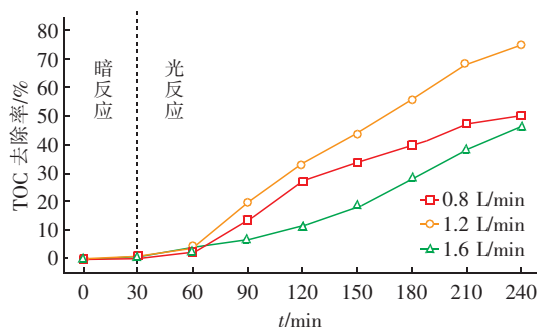


图5 曝气量对 TOC 去除效果的影响

Fig. 5 Effect of aeration rate on TOC removal in FA solution

2.2 光催化/超滤组合工艺的效能

2.2.1 不同工艺的去除效果

光催化、超滤及光催化/超滤膜组合工艺对 UV₂₅₄、TOC 去除效果的比较见图 6。

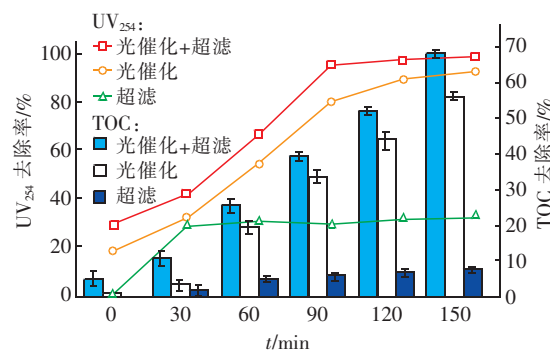


图6 不同工艺的去除效果比较

Fig. 6 Comparison of removal effect under different conditions

由图 6 可知,当 FA 溶液直接进行超滤膜过滤时,对 UV₂₅₄ 及 TOC 的去除效果随时间变化不大,截

留效果十分有限;在光催化降解过程中,反应 150 min 后对 UV_{254} 及 TOC 的去除率分别达到 92.6%、56.2%。这充分表明光催化是组合工艺中最为重要的一部分,且之后经过超滤膜过滤就可使催化剂得以分离。

2.2.2 膜通量变化

试验分别考察了超滤膜过滤 ZnO 纯水混合液、经不同时间光催化氧化的 FA 溶液后,膜通量的衰减情况,结果如图 7 所示。当过滤 ZnO 纯水混合液时,膜通量变化很小,这是因为 ZnO 颗粒粒径远远超过超滤膜孔径,在搅拌作用下催化剂不会堵塞膜孔,仅少部分沉积在膜表面,对膜通量影响很小,因而本试验仅研究 FA 污染液对膜通量的影响。不同条件的 FA 溶液过滤 60 min 后,未经处理的 FA 溶液对膜通量的影响最严重,衰减量达到 34%,增加光催化预处理时间,则膜通量的衰减逐渐减缓。这是因为未经光解的 FA 污染液直接经超滤膜过滤时,大量 FA 分子会沉积在膜表面形成滤饼层,产生较大的膜阻力,导致膜通量衰减严重;而当 FA 溶液经过光催化氧化预处理后,短时间的催化氧化只能使部分 FA 分子得到降解,且光催化降解过程中,当 FA 分子质量与超滤膜的截留分子质量相差较小时,易造成膜孔堵塞,膜通量下降,继续增加光催化时间则 FA 分子质量减小,很容易通过膜;当光催化氧化时间达到 150 min 时,FA 基本得以降解,对膜表面和膜内部的污染越来越小,FA 溶液更易通过膜孔,膜通量的衰减量也随之减少。

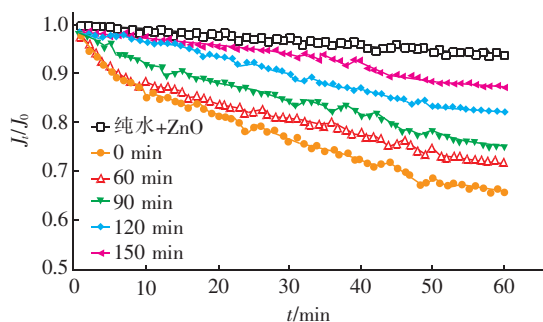


图 7 不同光催化氧化时间的 FA 溶液对超滤膜通量的影响

Fig. 7 Effect of FA solution with different photocatalytic oxidation times on flux of ultrafiltration membrane

2.2.3 超滤膜膜污染分析

将污染膜浸泡在超纯水中,并振荡以去除膜表面沉淀的催化剂,采用电子扫描显微镜扫描新膜及过滤不同条件 FA 溶液的超滤膜,分析由 FA 溶液引

起的不可逆膜污染,结果如图 8 所示。

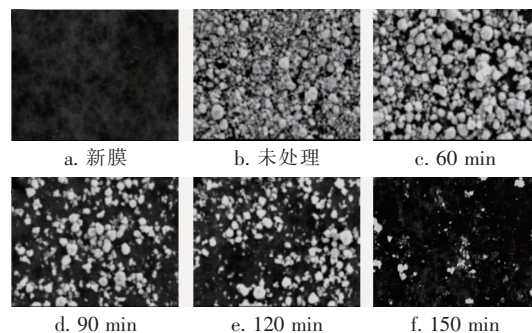


图 8 过滤不同条件 FA 溶液后超滤膜的 SEM 照片

Fig. 8 SEM images of UF membrane treating different FA solution

从图 8(a)可以看出,新膜表面未有任何污染,光滑致密,而过滤不同条件的 FA 溶液后超滤膜污染明显加重。未经过预处理的 FA 溶液直接经超滤膜过滤时,膜表面形成复杂而致密的污染物聚集层;当 FA 溶液经光催化降解后,随光催化时间的增加,膜表面污染层越来越疏松,膜污染状况得到缓解。其原因是 FA 溶液未经过光催化降解时,较多污染物分子被吸附在膜表面,形成致密污染层;随着光催化降解时间的增加,FA 污染液中大分子有机物越来越少,膜表面聚集的污染物也随之减少,膜污染得到缓解。当光催化时间达到 150 min 时,膜表面只出现少量的污染物,证明由 FA 溶液引起的不可逆膜污染得到明显缓解。

3 结论

① 采用光催化降解 20 mg/L 的 FA 溶液时,最佳条件如下:ZnO 投加量为 0.3 g/L,溶液初始 pH 值为 7,曝气量为 1.2 L/min。

② 在最优 ZnO 光催化降解条件下光照 150 min 后,对 UV_{254} 的去除率达到 92.6%,矿化度达到 56.2%,表明组合工艺不仅可以有效分离催化剂与处理水,且光催化氧化过程是其最为重要的一部分。

③ 在组合工艺中,随光催化氧化时间的增加,膜通量衰减速率减小,FA 溶液光催化 150 min 后进行超滤膜过滤,膜通量衰减率仅为 12.7%。SEM 照片表明膜表面污染层明显疏松,证明光催化反应可有效缓解由 FA 溶液引起的不可逆膜污染。

参考文献:

- [1] 李俊生,姜黎明,穆德颖,等. Cu_2O /石墨烯复合光催化处理甲基橙废水的效能分析[J]. 中国给水排水,

- 2016,32(3):75-78.
- Li Junsheng, Jiang Liming, Mu Deying, *et al.* Efficiency analysis of Cu_2O /graphene for photocatalytic degradation of methyl orange wastewater [J]. *China Water & Wastewater*, 2016, 32(3):75-78 (in Chinese).
- [2] Gao L, Du J, Ma T. Cysteine-assisted synthesis of $\text{CuS}-\text{TiO}_2$ composites with enhanced photocatalytic activity [J]. *Geramics International*, 2017, 43(12):9559-9563.
- [3] Kumar S, Kumar A. Enhanced photocatalytic activity of $\text{rGO}-\text{CeO}_2$ nanocomposites driven by sunlight [J]. *Mater Sci Eng B*, 2017, 223:98-108.
- [4] Wang Z, Zhang H, Cao H, *et al.* Facile preparation of ZnS/CdS core/shell nanotubes and their enhanced photocatalytic performance [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(27):17394-17402.
- [5] Zhang W, Ding L, Luo J, *et al.* Membrane fouling in photocatalytic membrane reactors (PMRs) for water and wastewater treatment: A critical review [J]. *Chem Eng J*, 2016, 302:446-458.
- [6] Damodar R A, You S J, Chiou G W. Investigation on the conditions mitigating membrane fouling caused by TiO_2 deposition in a membrane photocatalytic reactor (MPR) used for dye wastewater treatment [J]. *J Hazard Mater*, 2012, 203/204(4):348-356.
- [7] Shi R X, Yang P, Song X L, *et al.* ZnO flower: Self-assembly growth from nanosheets with exposed facet, white emission, and enhanced photocatalysis [J]. *Appl Sur Sci*, 2016, 366:506-513.
- [8] Gu Q, Gao Z, Zhao H, *et al.* Temperature-controlled morphology evolution of graphitic carbon nitride nanostructures and their photocatalytic activities under visible light [J]. *RSC Adv*, 2015, 5(61):49317-49325.
- [9] Daneshvar N, Salari D, Khataee A R. Photocatalytic of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO_2 [J]. *Photochemistry and Photobiology A:Chemical*, 2004, 162(2/3):317-322.
- [10] Khodja A A, Sehili T, Pilichowski J F, *et al.* Photocatalytic degradation of 2-phenylphenol on TiO_2 and ZnO in aqueous suspensions [J]. *Photochemistry and Photobiology A:Chemistry*, 2001, 141(2/3):231-239.
- [11] Off M K, Steindal A E. Ultraviolet photodegradation of folic acid [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 2005, 80(1):47-55.
- [12] 李力争. 光催化-膜组合工艺去除腐殖酸试验研究 [D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2011.
- Li Lizheng. Experimental Study on Removal of Humic Acid by Photocatalytic-film Combination Process [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2011 (in Chinese).
- [13] 王旭东, 唐婧, 王磊, 等. 纳米 TiO_2 光催化-超滤法处理模拟二级出水 [J]. *环境工程学报*, 2016, 10(4):1615-1620.
- Wang Xudong, Tang Jing, Wang Lei, *et al.* Treatment of simulated secondary effluent with a method of nano- TiO_2 photocatalysis and ultrafiltration membrane [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2016, 10(4):1615-1620 (in Chinese).



作者简介:张亚(1992-),女,山西朔州人,硕士研究生,研究方向为水处理理论与技术。
E-mail:18202963117@163.com
收稿日期:2018-03-16