

太阳光/负载型铜掺杂二氧化钛去除藻蓝蛋白研究

刘可微, 郑育林, 刘 成, 曹 臻, 陈 卫

(河海大学 环境学院, 江苏 南京 210098)

摘 要: 制备并表征了负载型铜掺杂二氧化钛($\text{Cu}-\text{TiO}_2$)催化剂,研究了太阳光/ $\text{Cu}-\text{TiO}_2$ 体系对藻蓝蛋白的去除效能。结果表明,制备的催化剂为典型的负载型铜掺杂二氧化钛,铜元素进入 TiO_2 晶格内部,促使吸收光谱有一定程度的红移,且掺铜 1% 的样品红移量最大,即对可见光的利用率增加。太阳光/ $\text{Cu}-\text{TiO}_2$ 体系对藻蓝蛋白有一定的去除效果,反应 7 h 对溶解性有机氮(DON)的去除率高达 39.2%;蛋白质的含量和性质也发生明显变化,去除率达到 71.3%,其荧光基团在氧化过程中遭到破坏。在降解 DON 的过程中, NH_4^+-N 和 NO_3^--N 的浓度略微增加,而 TN 浓度由初始的 1.231 mg/L 降为 1.064 mg/L,表明掺铜催化剂能促进 N_2 的生成。

关键词: 藻蓝蛋白; 太阳光; 铜掺杂二氧化钛; 溶解性有机氮

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2019)17-0056-06

Performance of Solar/Immobilized Cu-doped TiO_2 in Phycocyanin Removal

LIU Ke-wei, ZHENG Yu-lin, LIU Cheng, CAO Zhen, CHEN Wei

(College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China)

Abstract: Bench-scale tests were carried out to prepare and characterize the new catalyst, immobilized Cu-doped TiO_2 , and the performance of solar/ $\text{Cu}-\text{TiO}_2$ in phycocyanin removal was studied. The results showed a typical catalyst-Cu was inserted into the crystal lattice of TiO_2 , which caused the adsorption spectrum to migrate to the infrared region. The catalyst with 1% mass ratio ($\text{Cu}:\text{TiO}_2$) produced the highest infrared migration which indicated increasing utilization of visible light. Solar/ $\text{Cu}-\text{TiO}_2$ moderately degraded the phycocyanin, and the removal rate of DON and phycocyanin reached 39.2% and 71.3%, respectively, after reaction of 7 hours. In the process of DON degradation, the concentrations of NH_4^+-N and NO_3^--N increased slightly, while TN concentration decreased from 1.231 mg/L to 1.064 mg/L, which indicated that the solar/ $\text{Cu}-\text{TiO}_2$ had converted the NO_3^--N to N_2 .

Key words: phycocyanin; solar; Cu-doped TiO_2 ; dissolved organic nitrogen

含氮类消毒副产物(N-DBPs)因其强致癌性而广受关注^[1-2]。饮用水处理过程中针对 N-DBPs 控制的基本途径主要分为优化消毒工艺和强化其前体物去除这两种方式,而改善其前体物的去除是强化

饮用水处理工艺的重要内容之一^[3-5]。藻类是湖库型水源水中溶解性有机氮(DON)的重要来源^[6-7],藻类蛋白和氨基酸是常见的 DON 组分^[8-9]。由于藻源 DON 具有亲水性强、分子质量小等特性,在常

规工艺中难以有效去除,需通过强化常规处理、增设预处理和深度处理等措施来强化去除^[10-12]。

太阳光催化氧化作为一种新型的水处理技术近年来广受关注,并被用于控制藻类的过度繁殖,其去除效果与太阳光光照强度具有直接关系。太阳光催化氧化主要通过自由基氧化破坏藻类细胞的结构使细胞生长受到抑制,然而此过程也可能会导致细胞内物质的释放,导致水中蛋白质、氨基酸类物质含量的增加。目前针对太阳光催化氧化去除藻类蛋白的研究相对较少,需要进行深入研究。太阳光催化氧化在实际应用中存在的限制主要包括两个方面:①由于普通二氧化钛的带隙能的限制,仅有不足4%的太阳光能被利用进行催化氧化反应;②催化剂的有效回收利用。通常通过金属的掺杂来强化催化剂对太阳光中可见光的利用,而将催化剂负载在玻璃纤维网上是常用的解决催化剂回收利用的途径。笔者通过将掺铜二氧化钛负载在玻璃纤维网上作为催化剂,研究太阳光催化氧化对典型藻类蛋白质(藻蓝蛋白)的去除效能,分析其影响因素,并对其降解机理进行初步探讨,旨在为该工艺的实际应用提供技术支撑和理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验装置与材料

采用自制小型装置,其基本构造如图1所示。反应器采用高为20 cm、直径为15 cm、有效容积为2 000 mL的烧杯;烧杯内壁固定有负载TiO₂催化剂的玻璃纤维网。同时将反应器置于磁力搅拌器上,内部置有磁力转子,反应时保证水体处于搅拌均匀状态。

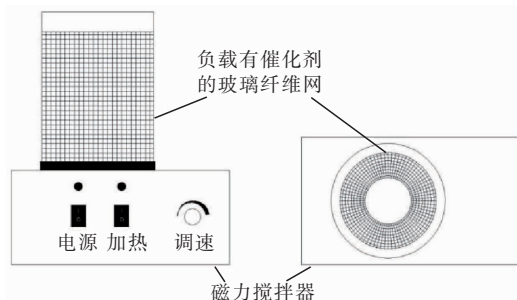


图1 试验装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of experimental device

藻蓝蛋白(>60%)购自某生物公司,玻璃纤维购自南京玻璃纤维研究院,其余药剂除特别说明外均为分析纯或化学纯级别。

1.2 试验方法

1.2.1 负载二氧化钛的制备

玻璃纤维网的预处理:将玻璃纤维网在马福炉中以500℃的高温煅烧1 h,去除表面蜡质和有机物。A液的制备:在1 000 mL烧杯中加入400 mL无水乙醇并不断搅拌,再缓慢加入80 mL钛酸丁酯,混合均匀。B液的制备:将320 mL无水乙醇、8 mL H₂O和2.5 mL硝酸(1:4)混合均匀,再将0.412 g的Cu(NO₃)₂·3H₂O固体溶解至上述混合液中,即得B液。将A液置于磁力搅拌机上剧烈搅拌,再将B液缓慢倒入A液并持续搅拌30 min,陈化24 h,即得Cu-TiO₂溶胶。采用浸渍提拉法,将经过预处理的玻璃纤维网浸入Cu-TiO₂溶胶,5 min后缓慢提起,取出自然晾干,然后在马福炉中高温煅烧(从室温以2℃/min的速度逐渐升温至500℃),恒温1 h,冷却后取出。重复以上过程3~4次后即可制得负载于玻璃纤维网上的Cu-TiO₂催化剂^[13]。

1.2.2 光催化降解试验

由于实际水体中蛋白质和氨基酸浓度较低,且DON采取差减法进行测定,为减少测定误差,精确试验结果,适当放大目标物质浓度。将藻蓝蛋白分别溶解于超纯水中,控制蛋白质浓度为15 mg/L。取2.0 L水样于反应装置中,负载有TiO₂催化剂的玻璃纤维网固定在烧杯内壁,同时设置未加催化剂的空白对照,置于太阳光照下处理。每天处理7 h(9:30—16:30),光照期间,每隔20 min测定太阳光照强度并充分搅拌所有试验样品。试验过程中定时取样,过完滤膜后测定各水质指标。以上试验分别做两次平行样,结果取平均值。

1.3 测定指标及方法

催化剂特性表征:采用日本理学公司D/max2500VL/PC阳极转靶X射线衍射仪(XRD)测定样品的晶体结构(石墨单色器,铜靶,最大电压为60 kV,管流为300 mA,扫描速率为6°/min);利用VG Scientific ESCA-Lab220i-XL型X射线光电子能谱仪测定催化剂的基本元素组成及形态(Al K α 为单色射线光源,功率为300 W,在近真空的条件下进行检测,压力控制在 3×10^{-9} Pa以下,采用KBr压片,扫描步长设为0.1 eV,能通设为30 eV);采用Lambda 950型紫外可见漫反射光谱仪测试TiO₂薄膜的光吸收性能(扫描范围为200~800 nm,扫描间隔为1 nm);采用HITA-CHIX-650扫描电子显微

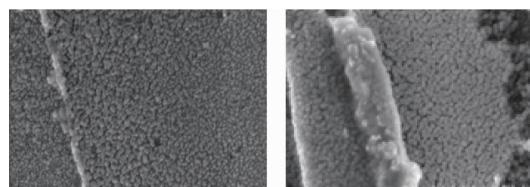
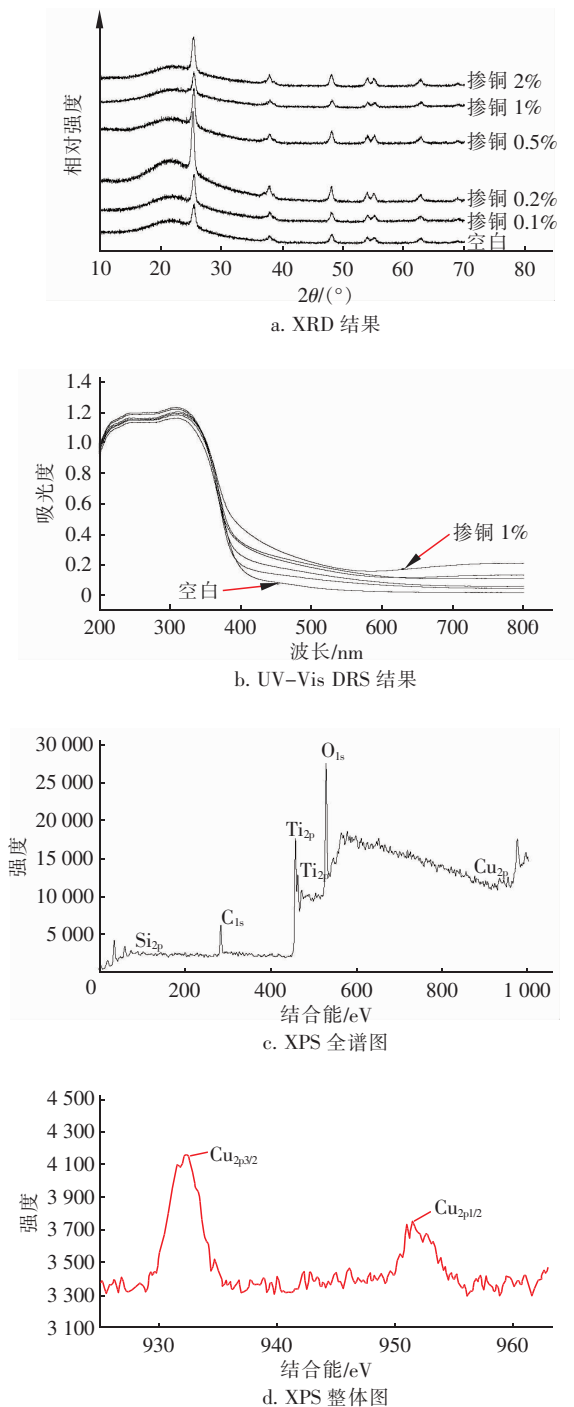
镜观察负载 TiO_2 和负载铜掺杂 TiO_2 催化剂的玻璃纤维网表面形貌特征(加速电压为 10.0 kV)。

DON 采用差减法进行测定^[14],即总氮(TN)与无机氮($\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$)的差值;蛋白质采用考马斯亮蓝法进行测定^[14]。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的基本性状

$\text{Cu} - \text{TiO}_2$ 催化剂的基本性状表征结果见图 2。



e. $\text{Cu} - \text{TiO}_2$ 的 SEM

f. TiO_2 的 SEM

图 2 $\text{Cu} - \text{TiO}_2$ 催化剂的基本性状表征

Fig. 2 Characterization of basic properties of $\text{Cu} - \text{TiO}_2$ catalyst

从 XRD 分析结果可以看出:未掺杂和掺杂各种比例铜的催化剂的 X 射线衍射峰的形状和强度没有明显区别,而且也都没有看到铜的衍射峰。理论上讲,在 500 $^{\circ}\text{C}$ 的高温焙烧下, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 中的铜应该是转化成了 CuO ,然而有研究表明,即使掺铜量高达 10% 时 XRD 也反映不出铜的存在,这是因为 Cu^{2+} 的离子半径为 0.72 \AA (1 $\text{\AA} = 10^{-10} \text{ m}$),接近 Ti^{4+} (0.68 \AA),因此 Cu^{2+} 在 500 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧时以扩散的方式进入 TiO_2 晶格内部,替代 Ti^{4+} 形成缺陷型的锐钛型 TiO_2 ^[15];也可能是因为铜的氧化物是随机分散的或是以无定型存在于 TiO_2 表面^[16]。而由催化剂的 XPS 全谱图可以看出,催化剂薄膜表面主要存在 Ti、O、C、Si、Cu 元素, Cu_{2p} 的高分辨谱图结果则表明,催化剂薄膜中的铜离子主要以 Cu_2O 和 CuO 的形式存在。

从 UV-Vis DRS 的分析结果可以看出,经铜掺杂的 TiO_2 催化剂薄膜的吸收光谱较未掺杂铜的均有不同程度的红移,但其最大红移量并不是随着铜掺杂量的增加而增加,本研究中掺铜 1% 的样品红移量最大,即经铜掺杂的 TiO_2 的光谱响应范围能向可见光区域拓展,从而增加了对太阳光的利用率,有利于空穴/电子对的产生,从而提高光催化效率。原因可能是, Cu^{2+} 进入 TiO_2 晶格中,在 TiO_2 带隙中形成了分离的杂质中间能级,合并成杂质能带,使光激发的阈值降低^[17],拓展了 $\text{Cu} - \text{TiO}_2$ 催化剂的吸收光谱范围。另外,由于 Cu^{2+} 的进入引起了 TiO_2 晶格结构畸变,在半导体表面引入了缺陷位置,从而减少了空穴/电子对复合的机会,使激发波长延长到可见光区^[18]。

从 SEM 照片可以清楚地看出,掺铜之后的 TiO_2 催化剂的晶粒明显变小,且分布较均匀。掺铜 TiO_2 的这一特性有利于催化剂负载的稳定性,同时增加了目标物与催化剂碰撞的几率。有研究指出,在高

分辨率下掺铜 TiO_2 有明显的晶格形态,表明在 TiO_2 催化剂中掺杂铜离子有利于其晶格的形成,促进物质的重组,并且形成的晶格较好^[15]。

综上所述可以看出,研究所合成的催化剂为典型的负载 $\text{Cu}-\text{TiO}_2$,铜离子已经嵌入 TiO_2 晶格中,促进晶格结构重组,从而有效拓宽了其吸收光谱范围,强化了对可见光部分的有效利用。

2.2 对藻蓝蛋白的降解效能

太阳光和紫外光是目前光催化氧化研究中常用的两类光源,而其效率也存在较大的差异^[19-20]。本研究分别以紫外灯(主体波长为 254 nm)和自然太阳光作为光源,考察光催化氧化体系对藻类蛋白的去除效率,结果如图 3 所示。可以看出,光催化氧化体系对藻蓝蛋白具有较好的去除效果,但太阳光催化氧化体系的去除效率明显低于紫外光催化氧化体系。紫外光照射 1 h,蛋白质降解率高达 90% 以上, DON 去除率为 67%;太阳光催化体系要达到相同的去除效果则需要 6 h 的光照时间。

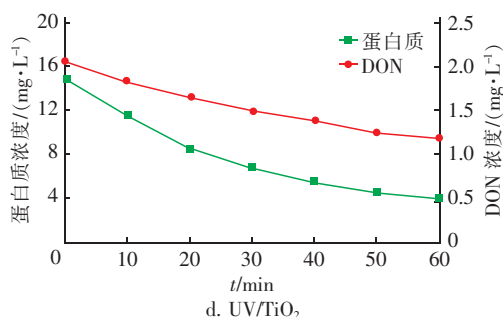
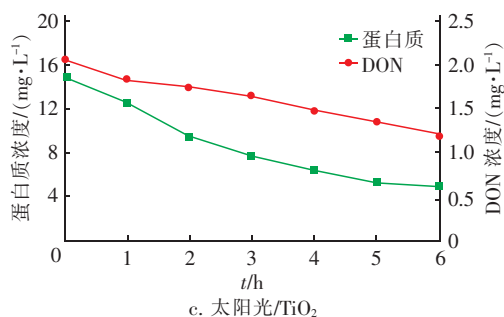
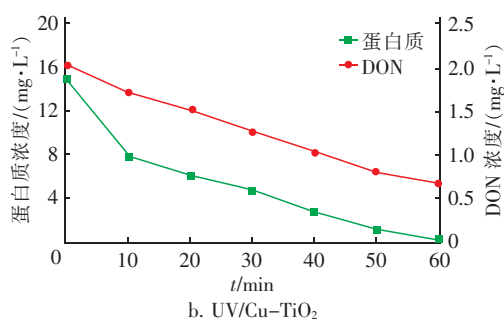
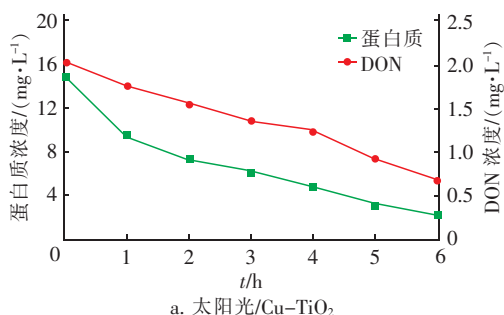


图3 光催化体系对藻蓝蛋白的降解效能

Fig. 3 Degradation of phycocyanin by photocatalytic oxidation system

就不同的催化剂而言, $\text{Cu}-\text{TiO}_2$ 对蛋白质的降解效能明显高于 TiO_2 。当太阳光光照时间为 6 h 时,未掺铜体系对蛋白质的去除率为 68%、对 DON 的去除率为 46%,明显低于相同反应条件下掺铜体系的降解效能(蛋白质去除率为 90%、DON 去除率为 67%)。原因主要有 3 个:一是,掺铜后的催化剂颗粒尺寸减小,增加了接触面积,同时使得相同体积的原水中参与反应的催化剂增多;二是,掺铜在 TiO_2 带隙中形成了分离的杂质中间能级,合并成杂质能带,使光激发的阈值降低,拓展了 $\text{Cu}-\text{TiO}_2$ 光催化剂的光谱吸收范围;三是,铜离子的掺入在半导体表面引入了缺陷位置,从而阻碍了电子/空穴对的复合,延长了电子/空穴寿命^[21]。

应该注意的是,该研究中所用的反应体系对 DON 的去除率均明显低于对藻蓝蛋白的去除率,说明在光催化体系中并没有把藻蓝蛋白全部转化为无机氮,而是部分转化成了其他含氮有机物。

2.3 藻蓝蛋白的变化

为进一步考察太阳光催化氧化过程中藻蓝蛋白的变化,考察了氧化过程中与氮有关的几个指标的变化情况,结果见图 4。原水 TN 为 1.231 mg/L、DON 为 1 mg/L、 NH_4^+-N 为 0.127 mg/L、 NO_3^--N 为 0.103 mg/L。由图 4 可以看出,水样在太阳光/ $\text{Cu}-\text{TiO}_2$ 体系中经 7 h 降解反应后, DON 由初始的 1 mg/L 降为 0.608 mg/L,去除率达到 39.2%;而 NH_4^+-N 和 NO_3^--N 分别由初始的 0.127 mg/L 和 0.103 mg/L 增加至 0.255 mg/L 和 0.198 mg/L。说明以藻蓝蛋白为主体的含氮有机物在太阳光催化氧化体系中被氧化成了无机氮,且存在 NH_4^+-N 向 NO_3^--N 的氧化转化。应特别注意的是, TN 由最初的 1.231 mg/L 下降至 1.064 mg/L,去除率为

13.6%;对比太阳光/ TiO_2 体系,掺杂体系中TN有明显的降解,且DON去除率升高的同时伴随着 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 生成量的减少。这说明掺铜催化剂可使水中的DON及DON降解过程中产生的其他无机氮发生氧化、还原耦合反应,促进了 N_2 的生成。Schwarz等^[22]认为中间产物—NH或— NH_2 的形成是分子氮产生的关键,而在没有掺杂的 TiO_2 表面中间产物—NH或— NH_2 不占优势。由此可知,在光照时间充分、处理环境合适的条件下,太阳光/ $\text{Cu} - \text{TiO}_2$ 体系可从根本上解决DON给水体带来的污染,具有更广阔的应用前景。

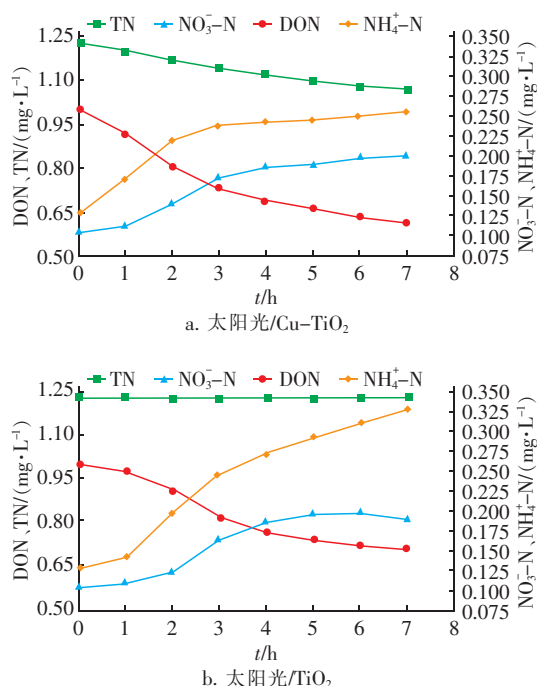


图4 光催化氧化体系降解DON的过程

Fig. 4 Degradation of DON by photocatalytic oxidation system

3 结论

① 制备的催化剂为典型的负载型铜掺杂二氧化钛,铜元素进入 TiO_2 晶格内部,促使催化剂表面更均匀且吸收光谱有一定程度的红移,强化了对可见光的利用率。

② 太阳光/ $\text{Cu} - \text{TiO}_2$ 体系对DON的去除效果更显著,反应7 h可使DON的去除率高达39.2%。蛋白质的含量和性质也发生明显变化,去除率达到71.3%。

③ 在DON降解过程中, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度略微增加,而TN浓度由初始的1.231 mg/L降

为1.064 mg/L,表明掺铜催化剂能促进 N_2 的生成。

参考文献:

- [1] Gerecke A C, Sedlak D L. Precursors of N-nitrosodimethylamine in natural waters[J]. Environ Sci Technol, 2003, 37(7):1331-1336.
- [2] Chen W H, Young T M. Influence of nitrogen source on NDMA formation during chlorination of diuron[J]. Water Res, 2009, 43(12):3047-3056.
- [3] 陈超, 张晓健, 朱玲侠, 等. 高藻期控制消毒副产物及其前体物的优化工艺组合[J]. 环境科学, 2007, 28(12):2722-2726.
- [4] Choi J, Valentine R L. Formation of N-nitrosodimethylamine (NDMA) from reaction of monochloramine: a new disinfection by-product[J]. Water Res, 2002, 36(4):817-824.
- [5] Tanush W, Halis S, Murthy K, et al. Dissolved organic nitrogen and its biodegradable portion in a water treatment plant with ozone oxidation[J]. Water Res, 2014, 54:318-326.
- [6] Ye L L, Shi X, Wu X D, et al. Dynamics of dissolved organic carbon after a cyanobacterial bloom in hypereutrophic Lake Taihu (China)[J]. Limnologia, 2011, 41(4):382-388.
- [7] 王杰, 刘成, 朱浩强, 等. 太阳光催化氧化工艺对藻源含氮有机物的降解研究[J]. 中国环境科学, 2015, 35(3):792-796.
- [8] Wang Jie, Liu Cheng, Zhu Haoqiang, et al. Performance of solarphoto-catalytic oxidation process to degrade the nitrogen-containing organics derived from algae cells[J]. China Environmental Science, 2015, 35(3):792-796 (in Chinese).
- [9] Leenheer J A, Croue J P. Characterizing aquatic dissolved organic matter[J]. Environ Sci Technol, 2003, 37(1):18A-26A.
- [10] Pivokonsky M, Kloucek O, Pivokonska L. Evaluation of the production, composition and aluminum and iron complexation of algogenic organic matter[J]. Water Res, 2006, 40(16):3045-3052.
- [11] 许金丽, 古励, 刘冰, 等. 活性炭对溶解性有机氮类化合物(DON)的吸附特性研究[J]. 给水排水, 2011, 37

- (增刊):5-11.
- Xu Jinli, Gu Li, Liu Bing, *et al.* Adsorption characteristics of dissolved organic nitrogen on granular activated carbons [J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2011, 37(s):5-11 (in Chinese).
- [11] Liu B, Gu L, Yu X, *et al.* Dissolved organic nitrogen (DON) in a full-scale drinking water treatment plant [J]. *AQUA*, 2012, 61(1):41-49.
- [12] 王伟琴, 金永堂, 吴斌, 等. 水源水中微囊藻毒素的遗传毒性与健康风险评价[J]. *中国环境科学*, 2010, 30(4):468-476.
- Wang Weiqin, Jin Yongtang, Wu Bin, *et al.* Assessment on genotoxicity and health risks of microcystin in drinking water sources [J]. *China Environmental Science*, 2010, 30(4):468-476 (in Chinese).
- [13] 仇雁翎, 李田, 赵建夫. TiO_2 膜制备的胶液配比选择与重复利用[J]. *工业水处理*, 2008, 28(6):29-32.
- Qiu Yanling, Li Tian, Zhao Jianfu. Composition ratio selection and reuse of sol solution prepared with TiO_2 film [J]. *Industrial Water Treatment*, 2008, 28(6):29-32 (in Chinese).
- [14] 刘成, 王杰, 陈彬, 等. MIEX[®] 预处理对水源水中藻源 DON 的去除效能及机理[J]. *中国环境科学*, 2015, 35(4):1123-1128.
- Liu Cheng, Wang Jie, Chen Bin, *et al.* Performance and mechanism for DON in algae cells removed by MIEX[®] pretreatment from source water [J]. *China Environmental Science*, 2015, 35(4):1123-1128 (in Chinese).
- [15] 石必刚. 掺铁二氧化钛光催化剂制备及其光催化性质的研究[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2006.
- Shi Bigang. Study on Preparation and Properties of Iron Doped- TiO_2 Photocatalyst [D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2006 (in Chinese).
- [16] 翦立新, 殷小秋, 向建南, 等. Fe^{3+} -N 改性二氧化钛光催化剂的研制[J]. *湖南大学学报: 自然科学版*, 2006, 33(1):79-82.
- Jian Lixin, Yin Xiaoqiu, Xiang Jiannan, *et al.* Study on the preparation of Fe^{3+} -N doped TiO_2 photocatalyst [J]. *Journal of Hunan University: Natural Sciences*, 2006, 33(1):79-82 (in Chinese).
- [17] 汪恂, 龚文琪, 邵林广, 等. 掺 Fe^{3+} 的 TiO_2 光催化膜制备及降解偶氮染料废水的试验研究[J]. *武汉科技大学学报: 自然科学版*, 2008, 31(2):198-202.
- Wang Xun, Gong Wenqi, Shao Linguang, *et al.* Preparation of $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ photocatalyst film and degradation of azo dye wastewater [J]. *Journal of Wuhan University of Science and Technology: Natural Science Edition*, 2008, 31(2):198-202 (in Chinese).
- [18] 张浩, 钱付平. Ce 掺杂 TiO_2 催化剂的光催化性能[J]. *过程工程学报*, 2011, 11(3):514-518.
- Zhang Hao, Qian Fuping. Photocatalytic property of TiO_2 catalyst doped with cerium [J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2011, 11(3):514-518 (in Chinese).
- [19] 秦好丽, 古国榜, 柳松, 等. 溶胶凝胶法制备氮掺杂二氧化钛及其可见光活性的研究[J]. *太阳能学报*, 2007, 28(4):363-367.
- Qin Haoli, Gu Guobang, Liu Song, *et al.* Study on preparation of nitrogen-doped titania by sol-gel technique and its visible light activity [J]. *Acta Energetica Sinica*, 2007, 28(4):363-367 (in Chinese).
- [20] Chatterjee D, Dasgupta S. Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2005, 6(2/3):186-205.
- [21] Liu C, Wang J, Chen W, *et al.* The removal of DON derived from algae cells by Cu-doped TiO_2 under sunlight irradiation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 280:588-596.
- [22] Schwarz J A, Contescu C I, Contescu A. Methods for preparation of catalytic materials [J]. *Chemical Reviews*, 1995, 95(3):477-510.



作者简介: 刘可微 (1998 -), 女, 四川成都人, 本科, 主要研究方向为水处理技术及应用。

E-mail: lk6574@163.com

收稿日期: 2019-02-12