

# 太阳光照射浮石负载二氧化钛降解氨氮废水

彭炳先<sup>a\*</sup> 王小力<sup>a</sup> 刘锐涵<sup>b</sup> 周爱红<sup>c</sup>

(<sup>a</sup>江西师范大学化学化工学院 南昌 330022; <sup>b</sup>江西省永丰县沿陂中学 江西 吉安 331504;

<sup>c</sup>江西地源排水水质检测有限责任公司 南昌 330025)

**摘要** 采用溶胶-凝胶法制备了TiO<sub>2</sub>,并使TiO<sub>2</sub>负载在浮石上制备TiO<sub>2</sub>/浮石光催化剂。用X射线荧光光谱(XRF)、电镜扫描显微描(SEM)和傅里叶红外光谱(FT-IR)表征浮石、TiO<sub>2</sub>及TiO<sub>2</sub>/浮石。在太阳光照射下,用TiO<sub>2</sub>/浮石处理模拟氨氮废水,以废水中氨氮降解率为标准,考察影响氨氮降解因素。结果表明,TiO<sub>2</sub>成功固定在浮石表面,负载率为3.71%;废水中氨氮降解率随太阳光照射时间、废水pH值、催化剂TiO<sub>2</sub>/浮石含量增加而增大。当初始氨氮浓度为500 mg/L、太阳照射180 min、废水pH=11、催化剂TiO<sub>2</sub>/浮石剂量为20 g/L时,氨氮降解率达82.0%,氨氮除去率86.8%,降解产物中未发现污染成分NO<sub>2</sub><sup>-</sup>和NO<sub>3</sub><sup>-</sup>产生。催化剂再生/催化3次,每次再生后氨氮降解率约下降10.0%。该方法快速、简单、低消耗和产生二次污染少,能有效地降解废水中的氨氮。

**关键词** 太阳光;光催化;二氧化钛/浮石;降解;氨氮

中图分类号:O647.3

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2017)08-0946-09

DOI:10.11944/j.issn.1000-0518.2017.08.160474

废水排放是水体污染的一个重要因素,其中污染物包括N、P化合物和动植物食用油、纤维素等。氨氮(NH<sub>3</sub>或NH<sub>4</sub><sup>+</sup>,缩写为AN)是废水中的一种常见污染物,可加快水体的富营养化,导致藻类植物疯长,对环境和人体健康产生较大的影响。从水中除去氨氮的常见方法有生物合成硝化法、离子交换法、空气蒸汽气提法、氯化法和吸附法<sup>[1-3]</sup>。这些方法均存在不足之处,气提法会产生二次污染;吸附法不能彻底除去氨氮;离子交换法树脂用量较大,再生频繁,且需预处理悬浮物;生物合成硝化法较易受温度和某些组分干扰,且需较大体积反应器。因此,需要寻求高效率、低费用、省时、不产生二次污染、对环境和人类健康不产生危害的除去氨氮方法。近年来,光催化<sup>[4-7]</sup>和光电催化<sup>[8-10]</sup>消除水污染方法得到了充分关注,这些方法可有效地降解液体和气体中有毒有机和无机物。

TiO<sub>2</sub>是一种常用的光催化剂,其处理废水效率高、节能、低消耗、无毒、无污染等<sup>[11-12]</sup>,对氨氮的降解产物主要为无毒N<sub>2</sub><sup>[13]</sup>,产生的二次污染物少<sup>[14-15]</sup>。但TiO<sub>2</sub>降解水中污染物时存在一些问题,主要表现为由于TiO<sub>2</sub>颗粒小(2~10 nm),废水净化后悬浮的TiO<sub>2</sub>很难分离(因为纳米级TiO<sub>2</sub>可通过滤纸或滤膜);更为重要的是,在溶液中,TiO<sub>2</sub>颗粒间容易团聚,导致目标物的降解率大大降低<sup>[16]</sup>。要解决这些问题,需将TiO<sub>2</sub>固定在载体上使其分散。迄今为止,很多载体用于负载TiO<sub>2</sub>,例如木材<sup>[17]</sup>、玻璃<sup>[18]</sup>、活性炭<sup>[19]</sup>、沸石<sup>[20]</sup>和粘土<sup>[21]</sup>等。浮石是火山喷发后岩浆冷却形成的一种多孔矿物质,主要成分是二氧化硅,质地软,比重小能浮于水面。

目前,TiO<sub>2</sub>负载在载体上降解废水中的氨氮得到很多关注。Zendehzaban等<sup>[22]</sup>将纳米TiO<sub>2</sub>颗粒覆盖在LECA(轻陶粒)表面,研究在紫外光(80 W,λ=254 nm)照射下这种复合材料(TiO<sub>2</sub>/LECA)对氨氮废水催化降解效果,结果表明,在300 min内,pH=11时,剂量为30 g/L的TiO<sub>2</sub>/LECA使氨氮发生最大降解,降解率大于85%。Shavisi等<sup>[5]</sup>用TiO<sub>2</sub>/珍珠岩催化降解废水中的NH<sub>3</sub>,在pH=11、120 min、NH<sub>3</sub>浓度为170 mg/L、TiO<sub>2</sub>/珍珠岩剂量为11.7 g/L时,在125 W紫外光(λ=254 nm)照射下,氨氮降解率约为68.0%。但紫外光照射成本高,照射面积小,不能满足大量废水的处理要求。为此,Shavisi等<sup>[6]</sup>用太阳

2016-11-24 收稿,2017-01-03 修回,2017-02-12 接受

江西省科技计划项目(20141BBG70008)和江西省自然科学基金(20142BAB203020)资助

通讯联系人:彭炳先,副教授;Tel/Fax:0791-88120380;E-mail:pbingsxian@163.com;研究方向:环境科学

光作光源,调查 TiO<sub>2</sub>/LECA 对石化氨氮废水的降解,结果发现,在 pH = 11,太阳光照射 3 d 废水, TiO<sub>2</sub>/LECA 剂量为 25 g/L 时,氨氮降解率为 96.5%。但以上这些研究均未考虑催化剂对氨氮的吸附和溶液中 NH<sub>3</sub> 的逸出,而这两部分氨氮不能认为是降解的氨氮,而且它们还会对环境产生污染;另外,没有深入分析废水中的氨氮降解产物,即没有分析是否产生二次污染。

本研究首先用溶胶-凝胶法制备光催化剂 TiO<sub>2</sub>/浮石,用扫描电子显微镜(SEM)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)和 X 射线荧光光谱(XRF)对 TiO<sub>2</sub>/浮石、TiO<sub>2</sub> 和载体浮石进行表征;然后在太阳光照射下用 TiO<sub>2</sub>/浮石处理氨氮废水,结合光催化剂吸附氨氮及反应系统逸出氨氮,以废水中氨氮降解率和除去率为研究对象考察氨浓度、pH 值、催化剂量、反应时间、太阳光和催化剂再生次数对氨氮废水降解影响;以最佳实验条件分析 TiO<sub>2</sub>/浮石对废水中的氨氮降解效果,并探讨氨氮废水降解产物。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

浮石,购于河北灵寿县溢盛矿产品加工厂,粒径在 1 ~ 10 mm;钛酸丁酯,化学纯,江苏强盛化工有限公司;HN<sub>4</sub>Cl、HCl、NaOH、NaCl 和草酸等均为市售分析纯试剂。

Lambda 950 型紫外-可见分光光度计(美国 Perkin-Elmer 公司);S4PIONEER 型 X 射线荧光光谱仪(德国布鲁克 AXS 有限公司);富华 Hg-6 型多头磁力搅拌仪(金坛市富华仪器有限公司);S-3400N 型扫描电子显微镜(日本日立公司);Nicolet 6700 型傅里叶红外光谱仪(美国赛默飞世尔科技公司);T208 型太阳光测试仪(常州金坛泰纳仪器厂)。用 Milli Q 型制水机(Millipore,美国)制取 18.2 MΩ·cm 水配制所有的溶液。

### 1.2 实验过程

1.2.1 浮石预处理 用草酸处理原浮石溶解其中可能影响吸附容量的物质,将浮石加入 10.0% (m/m) 草酸溶液(浮石质量(g):草酸溶液体积(mL) = 1:20),在室温(25 °C)下搅拌 4 h,然后过滤,用去离子水冲至中性,在 70 °C 干燥 24 h。磨碎,选粒径 1 ~ 5 mm 备用。

1.2.2 光催化剂 TiO<sub>2</sub>/浮石的制备 按 n(水):n(钛酸四丁酯):n(硝酸):n(乙醇) = 5:1:0.3:20 和 160 g 酸处理后的浮石的比例,采用溶胶-凝胶负载法制备 TiO<sub>2</sub><sup>[23]</sup>,然后使 TiO<sub>2</sub> 负载在浮石上。步骤如下:在所需乙醇量的一半中,加入所需钛酸四丁酯,再加入浮石,30 °C 搅拌 10 min,然后将浓硝酸、蒸馏水和另一半的乙醇混合,缓慢倒入,继续搅拌 2 h,陈化 60 h,则钛酸四丁酯水解生成的 TiO<sub>2</sub> 负载在浮石上,再离心(3000 r/min)5 min,将沉积物 TiO<sub>2</sub>/浮石在 80 °C 下干燥 24 h,然后在 450 °C 焙烧 4 h。称量浮石负载 TiO<sub>2</sub> 前后质量,可知 TiO<sub>2</sub> 在浮石上的负载率为 3.71%。按上述方法不加入浮石即制得纯 TiO<sub>2</sub>。

1.2.3 各种形态氮的测定 氨氮量测定:利用氨氮(NH<sub>3</sub> 或 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)与纳氏试剂反应生成淡红棕色络合物,该络合物在波长 420 nm 处的吸光度与氨氮含量成正比。此方法用于测定废水中未反应的氨氮 m<sub>1</sub> (mg)、TiO<sub>2</sub>/浮石吸附氨氮 m<sub>2</sub> (mg)(用 0.01 mol/L NaOH 溶液超声洗下来测定)和反应系统逸出而用 0.01 mol/L HCl 溶液吸收的氨氮 m<sub>3</sub> (mg)。

用碱性过硫酸钾氧化-紫外分光光度法废水中的总氮量 m<sub>i</sub> (mg)<sup>[24]</sup>;根据文献[25]和[26]分别测出废水中的亚硝酸盐氮(NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) m<sub>4</sub> (mg)和硝酸盐氮(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) m<sub>5</sub> (mg)。

根据式(1)和(2)分别计算废水中氨氮降解率 p 和除去率 q。

$$p/\% = \frac{(m_0 - m_1 - m_2 - m_3)}{m_0} \times 100 \quad (1)$$

$$q/\% = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100 \quad (2)$$

式中, m<sub>0</sub> 为废水中氨氮初始量(mg)。

1.2.4 光催化反应 综合文献[5-6,22],通过改进得到本实验氨氮废水光催化反应装置(图1)。反应器容量为 4.0 L 的玻璃圆柱形盆,盆内插入曝气装置,曝气空气从反应装置底部进入废水中,为反应系统提供 O<sub>2</sub>,并搅动溶液和光催化剂 TiO<sub>2</sub>/浮石,使它们充分接触,同时使装置中产生的气体逸出。用

透明玻璃罩将反应系统与外界隔开,太阳光通过玻璃罩照射反应系统,循环水使溶液温度保持 25 °C;  $\text{TiO}_2$ /浮石颗粒(密度稍大于水)由于曝气而悬浮在 2.0 L 模拟氨氮废水(用  $\text{NH}_4\text{Cl}$  配制)中。反应器中排出的气体进入两个串联装有  $\text{HCl}$  溶液(0.01 mol/L)吸收瓶中,其中  $\text{NH}_3$  被吸收。为使反应装置中的  $\text{NH}_3$  及产生的气体充分逸出,遮蔽阳光使光催化反应停止后再鼓气一段时间,然后快速取废水样品和  $\text{TiO}_2$ /浮石样品(揭开玻璃盖取样),吸收液中氨氮量即为反应系统逸出氨氮量,所有样品测定前避光储存。

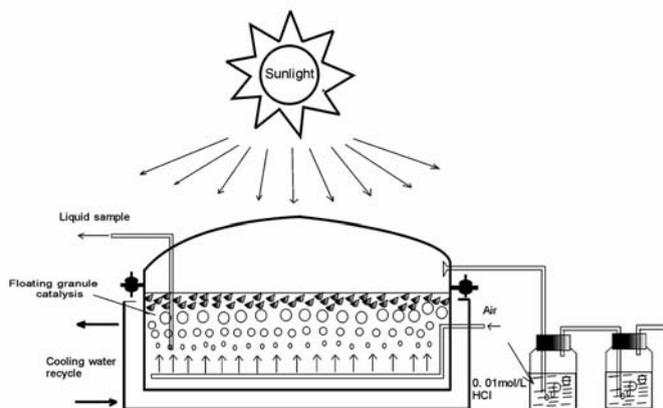


图 1 氨氮光降解实验装置

Fig. 1 Experimental set-up for the photocatalytic reduction of ammonia-nitrogen

所有实验在 2016 年 6 月晴朗天 11:00 ~ 14:00 实验室楼顶太阳光照射下进行,用太阳光测试仪测出实验期间太阳光中紫外和可见光强度(图 2)。每隔 30 min 测出废水中氨氮量  $m_1$  和总氮量  $m_1$ 、光催化剂吸附氨氮量  $m_2$ 、逸出氨氮量  $m_3$ 、亚硝酸盐氮量  $m_4$  和硝酸盐氮量  $m_5$ 。由于用高氨氮浓度(1000 mg/L)废水实验时,图 1 装置第 2 个吸收瓶溶液中没有测出氨氮量,因此后面实验时只检测第一个吸收瓶中溶液氨氮量。

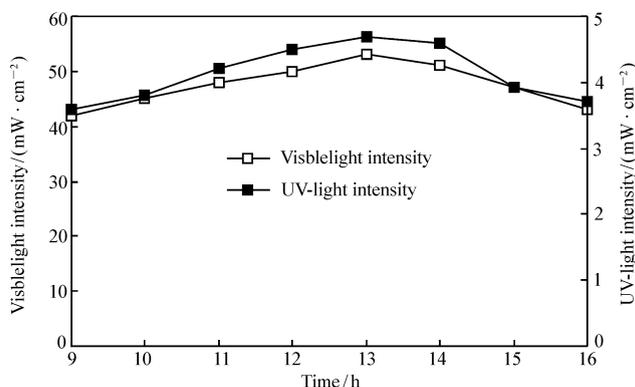


图 2 太阳光中平均可见光/紫外光强度

Fig. 2 Mean visible/UV light intensity in sunlight used for removal of ammonia-nitrogen

## 2 结果与讨论

### 2.1 浮石、 $\text{TiO}_2$ 和 $\text{TiO}_2$ /浮石表征

浮石和  $\text{TiO}_2$ /浮石的 SEM 表征见图 3。由图 3A 可知,浮石颗粒疏松多孔,是  $\text{TiO}_2$  的较好载体。图 3B 则表明,  $\text{TiO}_2$  成功地固定在浮石表面特别是孔隙中,这样使得  $\text{TiO}_2$  间团聚程度大大减小,大大增加了  $\text{TiO}_2$ /浮石的表面有效活性吸附点。

用 XRF 分析浮石及  $\text{TiO}_2$ /浮石的主要化学组分,结果见表 1。由此可知,浮石中  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  质量分数分别为 52.08% 和 7.468%,表明浮石的主要成分是铝硅酸盐。在  $\text{TiO}_2$ /浮石 3 次不同处取样测定中,

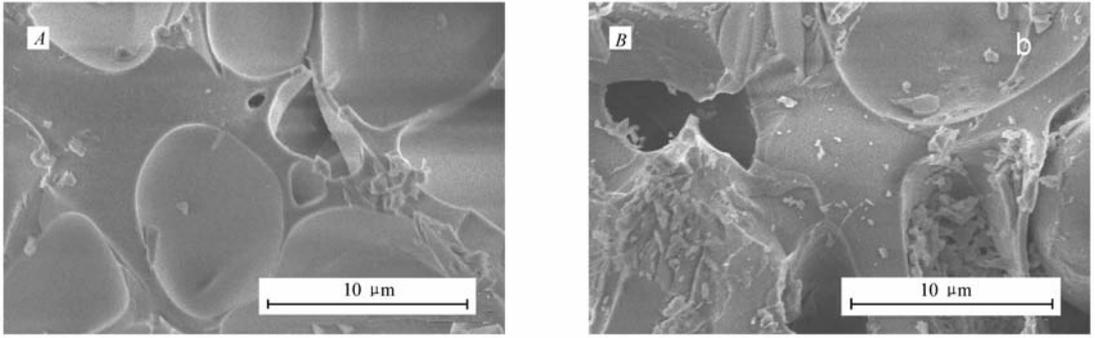


图 3 浮石(A)和 TiO<sub>2</sub>/浮石(B)的 SEM 照片

Fig.3 SEM images of pumice(A) and TiO<sub>2</sub>/pumice(B)

TiO<sub>2</sub>/浮石中 TiO<sub>2</sub> 偏差(RSD 为 8.49%)较小,说明 TiO<sub>2</sub> 均匀地负载在浮石上。

表 1 浮石和 TiO<sub>2</sub>/浮石各成分的含量/质量%(n 分数=3)

Table 1 Chemical compositions of pumice and TiO<sub>2</sub>/pumice/mass percent % (n = 3)

Compound	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Pumice	52.08 ± 3.24	7.468 ± 0.94	3.948 ± 0.44	3.589 ± 0.38	1.304 ± 0.26	3.577 ± 0.32	6.97
TiO <sub>2</sub> /Pumice	51.22 ± 3.18	7.274 ± 0.88	3.812 ± 0.39	3.467 ± 0.36	5.068 ± 0.32	3.482 ± 0.34	7.04

浮石、TiO<sub>2</sub>和 TiO<sub>2</sub>/浮石的红外光谱分别见图 4 谱线 a、谱线 b 和谱线 c。其中浮石的吸收峰(图 4 谱线 a)归属如下:3457 cm<sup>-1</sup>为水分子中 OH 的伸缩振动,1638 cm<sup>-1</sup>为 OH 的弯曲振动,1047 cm<sup>-1</sup>为 Si—O—Si 的伸缩振动,784 和 463 cm<sup>-1</sup>为 Si—O—Si 的弯曲振动。TiO<sub>2</sub>主要吸收峰(图 4 谱线 b)如下:3383 和 1622 cm<sup>-1</sup>吸收峰分别对应来自吸附水中 OH 的伸缩振动和弯曲振动,610 cm<sup>-1</sup>为 Ti—O 的伸缩振动。TiO<sub>2</sub>/浮石(图 4 谱线 c)和浮石的红外光谱图大致相似,但在 TiO<sub>2</sub>/浮石光谱图中存在 610 cm<sup>-1</sup>处较小吸收峰,这说明有少量的 TiO<sub>2</sub> 负载在浮石上。

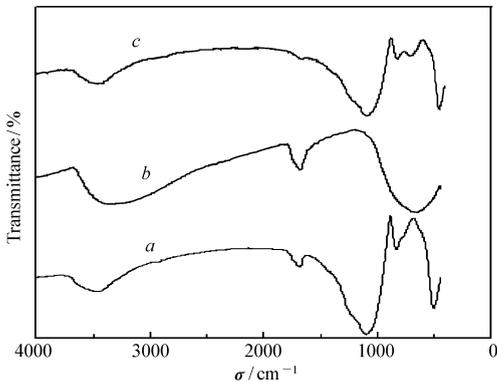


图 4 浮石(a)、TiO<sub>2</sub>(b)和 TiO<sub>2</sub>/浮石(c)红外光谱图  
Fig.4 FT-IR spectra of pumice (a), TiO<sub>2</sub> (b) and TiO<sub>2</sub>/pumice(c)

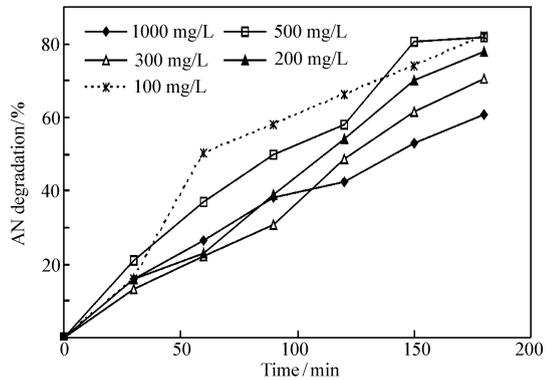


图 5 初始氨氮浓度对降解影响  
Fig.5 Effect of the initial concentration on the degradation of ammonia-nitrogen (AN) using TiO<sub>2</sub>/pumice

### 2.2 初始氨氮浓度和反应时间对 TiO<sub>2</sub>/浮石降解氨氮影响及降解产物的探讨

初始氨氮浓度和反应时间对 TiO<sub>2</sub>/浮石降解氨氮废水的影响见图 5。实验中用 NH<sub>4</sub>Cl 配制初始氨氮浓度 100 ~ 1000 mg/L,反应时间 0 ~ 180 min,废水 pH = 11, TiO<sub>2</sub>/浮石的用量为 40 g (剂量为 20 g/L)。由图 5 可知,初始氨氮浓度和反应时间对氨氮降解有明显的影响。当太阳光照射时间为 180 min 时(从 11:00 开始到 14:00 结束),氨氮降解率为 60.8% ~ 82.0%;当初始氨氮浓度为 500 mg/L 时,180 min (p 为 82.0%)比 150 min (p 为 80.5%)降解率增大很小,说明此时以后氨氮降解很小。

多个研究<sup>[13,27-28]</sup>表明, TiO<sub>2</sub>光催化降解氨氮主要生成无毒的 N<sub>2</sub>, Pretzer<sup>[15]</sup>认为 TiO<sub>2</sub>光催化降解氨氮除 N<sub>2</sub>外还可能产生 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>。本研究在 pH = 11、氨氮浓度 500 mg/L、太阳光照射 180 min 和 TiO<sub>2</sub>/浮石剂量 20 g/L 条件下降解氨氮废水,结果如表 2 所示。由此可知,降解后 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>未检出,而废水中的总氮量(m<sub>t</sub>)与未降解的氨氮量(m<sub>1</sub>)近似相等,说明氨氮的降解产物可能全部是 N<sub>2</sub>,不产生二次污染。

表 2 太阳光照射 TiO<sub>2</sub>/浮石降解氨氮废水结果(n = 3)

Table 2 The results of degradation of ammonia-nitrogen in waste water by TiO<sub>2</sub>/pumice under solar light irradiation (n = 3)

m <sub>0</sub> /mg	m <sub>t</sub> /mg	m <sub>1</sub> /mg	m <sub>2</sub> /mg	m <sub>3</sub> /mg	m <sub>4</sub> /mg	m <sub>5</sub> /mg	p/%	q/%
1 000	134 ± 8.2	132 ± 7.9	7.40 ± 1.2	40.6 ± 3.7	- *	-	82.0 ± 5.4	86.8 ± 5.7

\* Not detected.

### 2.3 pH 值对 TiO<sub>2</sub>/浮石氨氮降解影响

影响催化剂 TiO<sub>2</sub>/浮石颗粒光催化反应的一个重要因素是溶液的 pH 值,它决定催化剂表面电荷特性。Gaya 等<sup>[28]</sup>认为 TiO<sub>2</sub>在酸性介质中带正电荷,碱性介质中带负电荷,在较低的 pH 值下氧化性较高,但过多的 H<sup>+</sup>会降低反应速率。

在本实验中, TiO<sub>2</sub>/浮石降解水溶液中氨氮在以下条件进行:溶液 pH 值 3 ~ 12 (用 0.1 mol/L HCl 和 0.1 mol/L NaOH 溶液调节), 180 min (11:00 ~ 14:00) 太阳光照射反应系统,实验初始氨氮浓度为 500 mg/L,催化剂剂量为 20 g/L,实验结果如图 6 所示。由图 6 可知,从 pH = 3 到 pH = 11,氨氮降解率逐渐增大, pH = 11 时降解率最大, pH = 12 时降解率下降。这种行为可解释为:当溶液 pH 值低于 11 时,随 pH 值下降, NH<sub>3</sub>向 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>转化,导致溶液中 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>浓度增大,但 H<sup>+</sup>浓度增大程度比 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>浓度更大,从而加强催化剂吸附点的竞争, H<sup>+</sup>占据的吸附点更多,导致催化剂吸附的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>量减少,从而使氨氮降解率也下降;而溶液 pH 值大于 11 时,碱性增强使部分浮石溶解和部分 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>转化为 NH<sub>3</sub><sup>[14-15]</sup>,导致吸附 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>量减小,逸出 NH<sub>3</sub>增多,从而使氨氮降解率也下降。

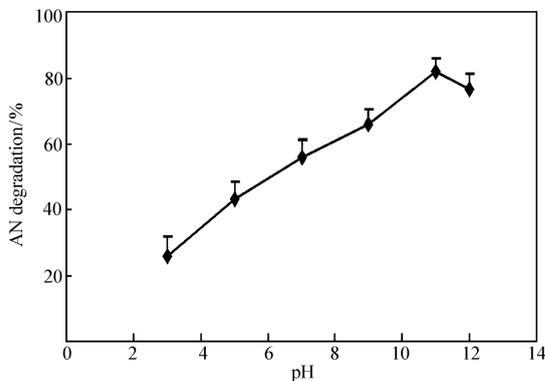


图 6 pH 值对氨氮降解影响

Fig. 6 Effect of pH on the degradation of ammonia-nitrogen using TiO<sub>2</sub>/pumice

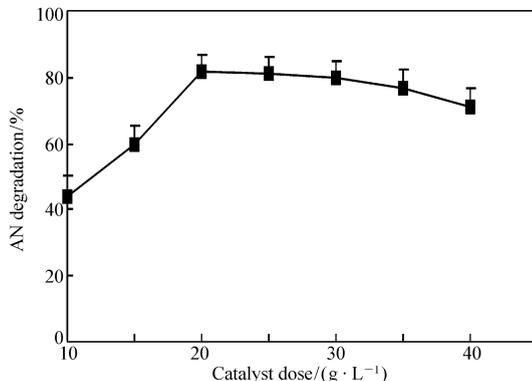


图 7 催化剂剂量对氨氮降解影响

Fig. 7 Effect of catalyst loading on the degradation of ammonia-nitrogen using TiO<sub>2</sub>/pumice

### 2.4 TiO<sub>2</sub>/浮石剂量对氨氮降解影响

催化剂剂量也是影响光催化剂降解的一个重要参数。为避免使用过量催化剂,需优化出最佳催化剂剂量以有效降解废水中氨氮。本实验中, TiO<sub>2</sub>/浮石剂量分别为 10、15、20、25、30、35 和 40 g/L,太阳光照射 180 min, pH = 11.0, 初始氨氮浓度 500 mg/L,氨氮废水降解结果见图 7。由图 7 可知,催化剂剂量对氨氮降解有正面和负面影响。当催化剂量从 10.0 g/L 增加到 20.0 g/L 时,氨氮降解率随催化剂量增加而增大,这是由于催化剂活性点数和表面积增大,提高了催化剂对光子吸收量,增加了光降解速度,从而增大了光催化剂和氨氮之间的反应。催化剂量大于 20 g/L 时,催化剂颗粒可能开始团聚而降低其有效

表面积,从而降低浮石对反应物的吸附;另外,还有可能固体催化剂量的增加导致太阳光的入射深度降低,从而减小了氨氮降解率。结果表明,光催化剂从 10 g/L 上升至 20 g/L,氨氮降解率从 44.2% 增加到 82.0%;而光催化剂增加到 40 g/L 时,氨氮降解率却下降到 71.2%。由此可知,本方法使用催化剂  $\text{TiO}_2$ /浮石的最佳剂量时 20 g/L。

## 2.5 太阳光照射对 $\text{TiO}_2$ /浮石降解氨氮影响

为探讨太阳光照射下  $\text{TiO}_2$ /浮石降解氨氮影响,在以下条件下进行 6 个实验:pH = 11, 2 L 废水(初始氨氮浓度 500 mg/L),光照时间 180 min。由于  $\text{TiO}_2$  在浮石上的负载率为 3.71%,所以这些实验分别调查黑暗中和太阳光照射下 38.52 g 浮石、1.484 g  $\text{TiO}_2$ 、40 g  $\text{TiO}_2$ /浮石(含 38.52 g 浮石和 1.484 g  $\text{TiO}_2$ )对氨氮除去的影响,结果如图 8 所示。由图 8 可知:1)黑暗中,浮石与  $\text{TiO}_2$ /浮石对氨氮去除率相差不大,而  $\text{TiO}_2$  对氨氮去除率很小。而黑暗中氨氮的除去是吸附造成的。可见, $\text{TiO}_2$ /浮石中起吸附作用的主要是浮石,38.52 g 浮石对氨氮的吸附率为 28.8%;2)在太阳光照射下,浮石对废水中氨氮除去率与黑暗中相差不大,而  $\text{TiO}_2$  对氨氮除去率比黑暗中大很多,可见  $\text{TiO}_2$ /浮石中起催化作用的主要是  $\text{TiO}_2$ ;3)在太阳光照射下, $\text{TiO}_2$ /浮石对氨氮除去率(去除率为 86.8%)比  $\text{TiO}_2$  高很多,说明负载在浮石上的  $\text{TiO}_2$  更有利于氨氮的降解。

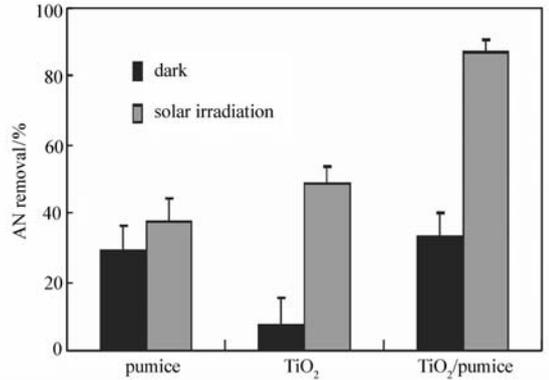


图 8 太阳光照射对氨氮除去影响

Fig. 8 Effect of irradiation by sunlight on the removal of ammonia-nitrogen

## 2.6 光催化剂 $\text{TiO}_2$ /浮石再生

用  $\text{TiO}_2$ /浮石催化剂降解氨氮废水,当它停在废水中一段时间后,废水中多种物质会吸附到催化剂表面, $\text{TiO}_2$  产生的部分电子( $e^-$ )会和空穴( $h^+$ )会复合,从而导致催化剂活性降低。为使催化剂保持一定的催化效率,催化剂使用后需要再生。参照文献[6],按如下步骤进行催化剂再生:1)用水冲洗被污染物饱和的  $\text{TiO}_2$ /浮石,使吸附催化剂表面大部分污染物脱离。2)曝气,用空气鼓泡使吸附在浮石孔隙中的污染物脱离。3)再生,催化剂表面剩余的  $\text{NH}_4^+$  用 3 g/L NaCl 溶液处理 3 h,则附着在催化剂表面的  $\text{NH}_4^+$  与  $\text{Na}^+$  发生交换吸附,使  $\text{NH}_4^+$  脱附进入溶液中。4)将溶液中  $\text{TiO}_2$ /浮石催化剂滤出,250 °C 加热 30 min,当温度降至和周围温度相同时,检验再生催化剂对氨氮的降解能力。再生催化剂在以下条件下降解氨氮废水:溶液 pH = 11, 180 min(11:00 ~ 14:00)太阳光照射,初始氨氮浓度为 500 mg/L,催化剂剂量为 20 g/L。实验结果表明,每再生 1 次,氨氮降解率约减少 10.0%,这主要是因为再生催化剂比上一次催化剂的吸附容量和反应活性点数减少。根据降解率的减少值, $\text{TiO}_2$ /浮石可再生使用降解氨氮废水至少 3 次。这大大减少光催化剂的消耗,从而减少了费用。

## 2.7 不同方法对废水氨氮降解比较

$\text{TiO}_2$ /浮石对废水中氨氮降解与报道方法比较见表 3。由表 3 可知,光电催化法对废水氨氮降解或除去率较高,但操作复杂,需使用电极和高压汞灯或紫外灯,费用较高,且很难大量处理氨氮废水,实用性不高;超声也不能大量处理氨氮废水,对氨氮降解率或除去率不高。另外,这些方法未区分氨氮降解率和除去率。与其它光催化降解氨氮方法相比,本研究中  $\text{TiO}_2$ /浮石在太阳光照射下降解氨氮方法简单、耗费低、降解率较高,所需时间短,能有效地应用于降解废水中的氨氮。

表 3 不同方法对氨氮降解的比较

Table 3 Comparison of degradation rate of ammonia-nitrogen by different methods

Method	Catalyst	pH	$m(\text{AN})/\text{mg}$	Time/min	Irradiation	Electrode	$p/\%$ or $q/\%$	Reference
PEC*	$\text{TiO}_2$	11	100	120	UV light	Graphite	74.17	[8]
PEC	Ag/ $\text{TiO}_2$	11	100	120	UV light	Graphite	84.9	[9]

continued from previous page

Method	Catalyst	pH	m(AN)/mg	Time/min	Irradiation	Electrode	p/% or q/%	Reference
PEC	TiO <sub>2</sub> /Ni	4~5	23	90	UV light	Ru/Ir/Ti	95	[10]
PC**	TiO <sub>2</sub> /brick	8.7	1460	240	UV light	-	80	[4]
PC	2.5 g/L TiO <sub>2</sub>	8.5	100	180	UV light	-	88.1	[7]
PC	25 g/L TiO <sub>2</sub> /clay	11	975	4 320	Solar light	-	96.5	[6]
PC	11.7 g/L TiO <sub>2</sub> /perlite	11	170	180	UV light	-	68	[5]
PC	25 g/L TiO <sub>2</sub> /clay	11	170	300	UV light	-	85	[22]
US***	-	10	30	10	-	-	64	[29]
PC	20 g/L TiO <sub>2</sub> /pumice	11	500	180	Solar light	-	82.0	This work

\* photoelectrocatalysis; \*\* photocatalysis; \*\*\* ultrasound.

### 3 结 论

用溶胶-凝胶法制备 TiO<sub>2</sub>, 并将其负载在浮石上, 各种表征表明 TiO<sub>2</sub> 成功固定在浮石表面, 负载率为 3.71%。太阳光照射下, 用 TiO<sub>2</sub>/浮石降解废水中氨氮, 最佳酸度为 pH = 11, 最佳 TiO<sub>2</sub>/浮石投料量为 20 g/L。在最佳降解条件下, 废水初始氨氮浓度 500 mg/L, 太阳光照射 180 min, 氨氮降解率 82.0%, 氨氮除去率 86.8%; 氨氮降解后没有发现污染成分 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 产生。催化剂 TiO<sub>2</sub>/浮石可再生使用 3 次, 每再生一次对废水中氨氮降解率约下降 10.0%。本方法快速、简单和低消耗, 可有效地应用于降解氨氮废水。

### 参 考 文 献

- [1] Almutairi A, Weatherley L R. Intensification of Ammonia Removal from Waste Water in Biologically Active Zeolitic Ion Exchange Columns[J]. *J Environ Manage*, 2015, **160**:128-138.
- [2] Harrison C C, Malati M A, Smetham N B. The UV-enhanced Decomposition of Aqueous Ammonium Nitrite[J]. *J Photochem Photobiol*, 1995, **89**(3):215-219.
- [3] Nosratinia F, Ghadiri M, Ghahremani H. Mathematical Modeling and Numerical Simulation of Ammonia Removal from Wastewaters Using Membrane Contactors[J]. *J Ind Eng Chem*, 2014, **20**(5):2958-2963.
- [4] QIAO Shijun, ZHAO Aiping, XU Xiaolian, et al. Study on Ammonia Nitrogen in Waste Water Degradation by TiO<sub>2</sub> Photocatalysis[J]. *Environ Sci Res*, 2005, **18**(3):43-45 (in Chinese).  
乔世俊, 赵爱平, 徐小莲, 等. 二氧化钛光催化降解处理氨氮废水[J]. *环境科学研究*, 2005, **18**(3):43-45.
- [5] Shavisi Y, Sharifnia S, Hosseini S N, et al. Application of TiO<sub>2</sub>/Perlite Photocatalysis for Degradation of Ammonia in Wastewater[J]. *J Ind Eng Chem*, 2014, **20**(1):278-283.
- [6] Shavisi Y, Sharifnia S, Zendezhaban M, et al. Application of Solar Light for Degradation of Ammonia in Petrochemical Wastewater by A Floating TiO<sub>2</sub>/LECA Photocatalyst[J]. *J Ind Eng Chem*, 2014, **20**(5):2806-2813.
- [7] LI Yuanhao, DING Zhonghao, TAO Xiaoming, et al. Nanometer TiO<sub>2</sub> Based Photocatalytic Degradation of Oilfield Ammonia Wastewater[J]. *Hubei Agric Sci*, 2013, **52**(21):5186-5188 (in Chinese).  
李元昊, 丁忠浩, 陶小明, 等. 油田氨氮废水的纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化处理[J]. *湖北农业科学*, 2013, **52**(21):5186-5188.
- [8] LI Dandan, LIU Zhongqing, YAN Xin, et al. Photo-electro Catalytic Oxidation of Ammonia Nitrogen Wastewater on TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays[J]. *Chinese J Inorg Chem*, 2011, **27**(7):1358-1368 (in Chinese).  
李丹丹, 刘中清, 颜欣, 等. TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列光电催化氧化处理氨氮废水[J]. *无机化学学报*, 2011, **27**(7):1358-1368.
- [9] LI Dandan, LIU Zhongqing, LIU Xu, et al. Silver Doped TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays: Preparation and Photoelectric Catalysis Degradation of Ammonia Nitrogen Wastewater[J]. *Chinese J Inorg Chem*, 2012, **28**(7):1343-1347 (in Chinese).  
李丹丹, 刘中清, 刘旭, 等. Ag 掺杂 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列的制备及光电催化降解氨氮废水[J]. *无机化学学报*, 2012, **28**(7):1343-1347.
- [10] QIU Yongping, ZHANG Guoqing, YANG Xiaoqing, et al. Study on Synergistic Effect of Photo-electrical Method for Degradation of Ammonia Nitrogen[J]. *Chinese J Environ Eng*, 2015, **9**(1):150-156 (in Chinese).  
邱勇萍, 张国庆, 杨晓青, 等. 光/电法氨氮降解过程中协同作用的研究[J]. *环境工程学报*, 2015, **9**(1):150-156.

- [11] Zhang L W, Fu H B, Zhu Y F. Efficient  $\text{TiO}_2$  Photocatalysts from Surface Hybridization of  $\text{TiO}_2$  Particles with Graphite-like Carbon[J]. *Adv Funct Mater*, 2008, **18**:2180-2189.
- [12] ZHANG Hongman, CHEN Guosong, DAUN Hejun, *et al.* Direct Determination and Photocatalytic Degradation of Methyl Orange by Three-wavelengths Spectrophotometry in the Titanium Dioxide Suspension System[J]. *Chinese J Anal Chem*, 2005, (10):1417-1420 (in Chinese).  
张红漫, 陈国松, 段鹤君, 等. 分光光度法测定二氧化钛悬浮体系中甲基橙及光催化降解效果的表征[J]. *分析化学*, 2005, (10):1417-1420.
- [13] Kolinko P A, Kozlov D V. Products Distribution During the Gas Phase Photocatalytic Oxidation of Ammonia Over the Various Titania Based Photocatalysts[J]. *Appl Catal B*, 2009, **90**(1/2):126-131.
- [14] Altomare M, Chiarello G L, Costa A, *et al.* Photocatalytic Abatement of Ammonia in Nitrogen-containing Effluents[J]. *Chem Eng J*, 2012, **191**:394-401.
- [15] Pretzer L A, Carlson P J, Boyd J E. The Effect of Pt Oxidation State and Concentration on the Photocatalytic Removal of Aqueous Ammonia with Pt-modified Titania[J]. *J Photochem Photobiol A*, 2008, **200**(2/3):246-253.
- [16] Dijkstra M F J, Michorius A, Buwalda H, *et al.* Comparison of the Efficiency of Immobilized and Suspended Systems in Photocatalytic Degradation[J]. *Catal Today*, 2001, **66**(2/3/4):487-494.
- [17] GAO He, LIANG Daxin, LI Jian, *et al.* Preparation and Properties of Nano  $\text{TiO}_2$ -ZnO Binary Collaborative Wood[J]. *Chem J Chinese Univ*, 2016, **37**(6):1075-1081 (in Chinese).  
高鹤, 梁大鑫, 李坚, 等. 纳米  $\text{TiO}_2$ -ZnO 二元负载木材的制备及性质[J]. *高等学校化学学报*, 2016, **37**(6):1075-1081.
- [18] Lv Y, Yu L, Zhang X, *et al.* P-doped  $\text{TiO}_2$  Nanoparticles Film Coated on Ground Glass Substrate and the Repeated Photodegradation of Dye under Solar Light Irradiation[J]. *Appl Surf Sci*, 2011, **257**(13):5715-5719.
- [19] Yao S, Li J, Shi Z. Immobilization of  $\text{TiO}_2$  Nanoparticles on Activated Carbon Fiber and Its Photodegradation Performance for Organic Pollutants[J]. *Particuology*, 2010, **8**(3):272-278.
- [20] Wang C, Shi H, Li Y. Synthesis and Characteristics of Natural Zeolite Supported  $\text{Fe}^{3+}$ - $\text{TiO}_2$  Photocatalysts[J]. *Appl Surf Sci*, 2011, **257**(15):6873-6977.
- [21] Koci K, Matejka V, Kovar P, *et al.* Comparison of the Pure  $\text{TiO}_2$  and Kaolinite/ $\text{TiO}_2$  Composite as Catalyst for  $\text{CO}_2$  Photocatalytic Reduction[J]. *Catal Today*, 2011, **161**(1):105-109.
- [22] Zendezhaban M, Sharifnia S, Hosseini S N. Photocatalytic Degradation of Ammonia by Light Expanded Clay Aggregate (LECA)-coating of  $\text{TiO}_2$  Nanoparticles[J]. *Korean J Chem Eng*, 2013, **30**(3):574-579.
- [23] YU Jianguo, ZHAO Xiujian.  $\text{TiO}_2$  Nanometer Thin Film Prepared by Sol-gel Processing and Its Surface Structure[J]. *Chinese J Nonferrous Met*, 1999, **9**(4):815-820 (in Chinese).  
余家国, 赵修建. 溶胶凝胶工艺制备的  $\text{TiO}_2$  纳米薄膜及其表面结构[J]. *中国有色金属学报*, 1999, **9**(4):815-820.
- [24] DING Zhibin, YU Zhanhuan, CHENG Tingting, *et al.* Research on Experimental Condition of Analyzing Total Nitrogen of Water by Ultraviolet Spectrophotometric Method[J]. *Water Purif Technol*, 2008, **27**(1):61-64 (in Chinese).  
丁志斌, 余占环, 程婷婷, 等. 紫外分光光度法测定水中总氮的实验条件研究[J]. *净水技术*, 2008, **27**(1):61-64.
- [25] SUN Guoming. Research on Rapid and Accurate Determination Method of Ammonia Nitrogen and Nitrite Nitrogen[J]. *J Aquacul*, 2004, **25**(1):37-40 (in Chinese).  
孙国铭. 氨氮和亚硝酸氮快速准确测定方法研究[J]. *水产养殖*, 2004, **25**(1):37-40.
- [26] LIU Jing, JI Xiaona, REN Qingkai, *et al.* The Research on Nitrite Nitrogen Detection in Waste Water by HPLC[J]. *J Changchun Inst*, 2014, **15**(1):104-105 (in Chinese).  
刘晶, 纪晓娜, 任庆凯, 等. 高效液相色谱法测定水中硝酸氮含量的不确定度评定[J]. *长春工程学院学报*, 2014, **15**(1):104-105.
- [27] Altomare M, Chiarello G L, Costa A, *et al.* Photocatalytic Abatement of Ammonia in Nitrogen-containing Effluents[J]. *Chem Eng J*, 2012, **191**(19):394-401.
- [28] Gaya U I, Abdullah A H. Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Organic Contaminants over Titanium Dioxide: A Review of Fundamentals, Progress and Problems[J]. *J Photochem Photobiol C*, 2008, **9**(1):1-12.
- [29] Ozturk E, Bal N. Evaluation of Ammonia-nitrogen Removal Efficiency from Aqueous Solutions by Ultrasonic Irradiation in Short Sonication Periods[J]. *Ultrason Sonochem*, 2015, **26**:422-427.

# Degradation of Ammonia-Nitrogen in Wastewater by TiO<sub>2</sub>/Pumice Photocatalyst under Solar Light

PENG Bingxian<sup>a\*</sup>, WANG Xiaoli<sup>a</sup>, LIU Ruihan<sup>b</sup>, ZHOU Aihong<sup>c</sup>

<sup>a</sup>College of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangxi Normal University, Nanchang 330022, China;

<sup>b</sup>Yanbei Middle School of Yongfeng County, Ji'an, Jiangxi 331504, China;

<sup>c</sup>Jiangxi Diyuan Drainage and Water Quality Detection Company Limited, Nanchang 330025, China)

**Abstract** Photocatalytic degradation of ammonia-nitrogen in simulated wastewater was investigated by the TiO<sub>2</sub>/pumice photocatalyst under solar light. TiO<sub>2</sub> prepared by the sol-gel method was used as the photocatalyst and immobilized on porous pumice granules. To optimize the photocatalytic reaction, the effect of the initial concentration of ammonia-nitrogen, pH, reaction time and catalyst loading on the ammonia-nitrogen degradation rate were investigated in an aerated reactor. Also, the morphology and chemical structure properties of the prepared catalysts were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray fluorescence spectrometer (XRF) and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) analyses. The experimental results indicate that the coating ratio of TiO<sub>2</sub> on pumice is 3.71%; the ammonia-nitrogen degradation rate is increased by increasing the pH value, time of solar light irradiation and dose of TiO<sub>2</sub>/pumice. After solar light irradiation for 180 min, a high degradation rate of 82.0% and a removal rate of 86.8% are achieved under 500 mg/L ammonia-nitrogen, pH 11 and 30 g/L TiO<sub>2</sub>/pumice. Moreover, the NO<sub>2</sub><sup>-</sup> and NO<sub>3</sub><sup>-</sup> pollutants are not found in degradation products. The photocatalyst can be reused at least three consecutive times with about 10.0% decrease on the ammonia-nitrogen degradation rate. The results suggest that the photocatalytic purification by photocatalysis is a rapid, low consumed and effective method for the degradation of ammonia-nitrogen in wastewater.

**Keywords** solar light; photocatalyst; TiO<sub>2</sub>/pumice; degradation; ammonia-nitrogen

Received 2016-11-24; Revised 2017-01-03; Accepted 2017-02-12

Supported by Scientific and Technological Plan Project of Jiangxi Province (No. 20141BBG70008), Natural Science Foundation of Jiangxi Province (No. 20142BAB203020)

Corresponding author: PENG Bingxian, associate professor; Tel/Fax: 0791-88120380; E-mail: pbingxian@163.com; Research interests: environmental science