

纳米 Ce/SnO₂ 在水产养殖废水处理中光催化性能研究

于晓彩, 尚晓琳, 季秋忆, 张健, 祁昕阳, 金晓杰

(大连海洋大学 海洋科技与环境学院, 辽宁 大连 116023)

摘要:采用化学共沉淀法制备了稀土 Ce/SnO₂ 光催化剂,以 XRD、SEM 等测试手段对其进行晶型、粒径、形貌等的表征。催化剂为四方晶系金红石结构,平均粒径在 40~50 nm 之间。在可见光条件下,用制备的光催化剂降解模拟水产养殖废水中的 NH₄-N,实验结果表明,对 NH₄-N 去除效果的影响顺序为:Ce 的掺杂比>煅烧温度>NH₄-N 初始浓度>催化反应时间>催化剂投加量。根据正交以及验证实验,光催化降解最优反应条件为:Ce/SnO₂ 投加量为 0.8 g/L,Ce 掺杂量为 1.0%,煅烧温度为 500℃,NH₄-N 初始浓度为 50 mg/L,催化反应时间为 2 h。NH₄-N 去除率可以达到 92.7%。

关键词:纳米 Ce/SnO₂;水产养殖废水;NH₄-N;光催化降解

中图分类号:X714

文献标识码:A

文章编号:1007-6336(2016)04-0501-06

Photocatalytic efficiency of nano-Ce/SnO₂ in the treatment of aquaculture wastewater

YU Xiao-cai, SHANG Xiao-lin, JI Qiu-yi, ZHANG Jian, QI Xin-yang, JIN Xiao-jie

(College of Ocean Technique and Environment department, Dalian Ocean University, Dalian 116023, China)

Abstract: Nano-Ce/SnO₂ photocatalyst was obtained by the chemical precipitation method, The particle crystal form, size of powders, morphology have been characterized using the X-ray diffraction and electron microscope. It was found that the prepared catalysts were quartet rutile structure and the average particle size were between 40 to 50 nm. Under visible light, the photocatalytic oxidation of ammonia nitrogen in seawater was researched by using prepared nano-SnO₂. The influence orders of degradation as follows: Ce-doping ratio>calcination temperature> initial concentration of ammonia-N>reaction time>photocatalyst dosage. According to the orthogonal experiment and the verified experiment, The optimum reaction conditions: photocatalyst dosage is 0.8 g/L, Ce-dopping ratio is 1.0%, calcination temperature is 500℃, initial concentration of ammonia-N is 50 mg/L, reaction time is 2 h. Under such condition, the removal rate of ammonia-N can reach 92.7%.

Key words: nano-Ce/SnO₂; aquaculture wastewater; NH₄-N; photocatalytic degradation

近年来,水产养殖业发展迅速,养殖废水的大量排放给周围环境造成了相当大的影响,水域恶化,赤潮频发,生态平衡破坏严重。水产养殖水质的下降,也使我国渔业经济损失巨大^[1]。水产养

殖动物是排 NH₄-N 生物, N 是其排出废物中的主要组成成分。在水产养殖废水中,主要目标污染物就是 NH₄-N^[2],也最不易去除。

目前专门用于处理水产养殖废水的技术不是

收稿日期:2015-08-25,修订日期:2015-12-21

基金项目:国家海洋局海洋公益性行业科研专项经费项目(20130500);辽宁省科技厅工业企业科技特派员项目(20130106);辽宁省海洋与渔业厅科研项目(2011024)

作者简介:于晓彩(1964-),女,辽宁丹东人,教授,主要从事污染控制化学的教学与研究,E-mail: xiaocyu@dlou.edu.cn

很多,光催化技术作为新兴的环境污染治理技术,有着其他污染治理技术所不具备的优点,比如能较好的利用日光能,而且可以使催化反应在常温差压下进行。由于这些光敏半导体材料来源比较广,因此成本较低,不仅可以较为彻底的治理污染,而且可以对其进行回收利用。这些优势使其成为应用前景广阔的水污染治理新方法^[3]。

半导体纳米金属氧化物 SnO_2 构造呈宽带隙 N 型,在催化性能,电学性能,光学性能,气敏性能等方面有着良好的表现^[4]。其大的比表面积、特殊的晶体结构、表面活性以及吸附特性使催化活性大大提高,其光催化氧化作用能够有效去除有机物,无二次污染,这一方法已被广泛运用于净化空气和水中有机污染物的领域。

稀土元素是高新技术材料的源泉,有良好的催化和助催化性能,我国稀土催化材料在环境领域方面的研究还不是很多。研究显示稀土的掺杂对催化剂表面电极性能会有一定影响,稀土氧化物的能带结构也直接和催化活性相关^[5]。崔玉虹^[5]的研究发现 Ti/TiO_2 表面电极性能会受到稀土掺杂的影响,稀土氧化物的催化活性与其能带结构直接相关。稀土元素具有独特的 4f 电子结构,与纯 SnO_2 相比,掺铈以后其导带的能带变得密集,带间起伏平缓,整个价带和导带均移动至低能端方向^[6]。单麟婷^[6]将铈掺杂到纯 SnO_2 中,发现 SnO_2 导带的能带发生了变化,变得更加密集,带间起伏平缓,整个价带和导带均向低能端方向移动。

本论文采用化学共沉淀法制备了稀土 Ce/SnO_2 光催化剂,并对其进行了晶型、粒径、形貌等的表征,研究了在光催化试验中,纳米 Ce/SnO_2 光催化剂在水产养殖废水处理中的光催化性能以及各因素 Ce/SnO_2 投加量、Ce 掺杂比、煅烧温度、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 初始浓度、催化反应时间对养殖废水中 $\text{NH}_4\text{-N}$ 去除效果的影响。

1 材料与方法

1.1 试剂和仪器

试剂: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (分析纯,上海国药集团), $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯,上海国药集团), AgNO_3 , $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, HCl , H_2O_2 , NaOH 。

仪器:分析天平,恒温水浴箱,马弗炉,上海雷磁 pH 计, D/MAX-2500X 射线衍射仪紫外灯,磁

力搅拌器, 752 型紫外分光光度计, Quanta 200 FEG 场发射环境扫描电子显微镜。

1.2 光催化剂的制备

称取一定量的 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 并根据掺杂不同质量分数的铈按摩尔百分比 ($\text{Ce}/\text{Ce}+\text{Sn}$) 称取 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 将它们一起溶于一定量的去离子水中搅拌至完全溶解, 量取适量的氨水 1:1 加入一定量的去离子水。将两溶液混合, 用磁力搅拌器搅拌得到白色沉淀, 滴加完继续搅拌 0.5 h 至反应完全。将沉淀过滤且用蒸馏水洗涤 4~5 次(直至滤液中检测不到 Cl^- 为止), 放入烘箱 100℃ 干燥 12 h, 研磨后, 放入马弗炉中在不同条件下煅烧冷却。进一步研磨得到纳米 Ce/SnO_2 粉末。

以 XRD、SEM 等测试手段对制得纳米 Ce/SnO_2 进行表征。

1.3 模拟海水水产养殖废水的制备

海水: 取样于大连海洋大学附近的海域。

模拟废水: 将 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 放入抽滤过的海水中 ($\text{NH}_4\text{-N}$ 为 0.972 5 mg/L, pH 为 7.98) 根据实验要求的 $\text{NH}_4\text{-N}$ 浓度配制成废水溶液。

测定 $\text{NH}_4\text{-N}$ 的方法: 采用靛酚蓝比色法^[7] 测定其含量。

2 结果与讨论

2.1 纳米光催化剂 Ce/SnO_2 的表征

2.1.1 X 射线衍射分析(XRD)

制备了不同 Ce 掺杂量 0.5%、1.0%、2.0%, 不同煅烧温度 400℃、500℃、600℃, 不同煅烧时间 1 h、2 h、3 h 的复合纳米 Ce/SnO_2 光催化剂。

图 1 为用共沉淀法制备了不同 Ce 掺杂量, 煅烧温度、煅烧时间的 Ce/SnO_2 的 XRD 图, 7 个 XRD 图均符合 JCPDS 卡片 01-076-7838 的特征, 相似度可达 90% 以上, 在 2θ 分别为 26.576°、33.886°、51.769° 等处(依次对应 110、101、211 晶面)呈现出明显的衍射峰。与纯 SnO_2 的 XRD 标准图谱比较, 制备的少量掺 Ce 的 SnO_2 复合纳米粒子主要晶像仍具有四方系金红石型结构, 其晶格常数 a、b、c 值依次为 4.7396、4.7396、3.1845 nm。图 c、d、e 显示, 随 Ce 掺杂量增加, 衍射峰略趋宽化, 经计算得晶粒大小也略减小, 增大掺杂量会阻碍晶粒的长大^[8]。当 Ce 的掺杂比为 2.0% 时, 可以看出各衍射峰较其他稍稍减弱, 说明其晶格结构有所破坏, 这是因为 Ce^{4+} 半径(92 pm) 比

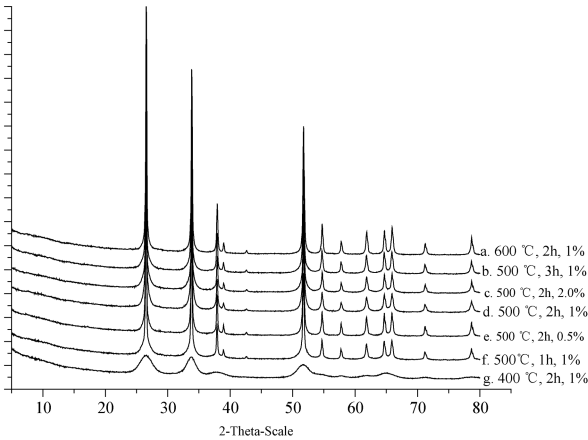


图 1 不同制备条件下的 Ce/SnO₂光催化剂的 XRD 谱图
Fig. 1 XRD patterns of prepared Ce/SnO₂ under different conditions

Sn⁴⁺半径(71 pm)要大^[8],Ce⁴⁺占据 Sn⁴⁺的位置使 SnO₂晶格畸变,所以 Ce 的掺杂量不宜过大。图 b、d、f,相差不是很明显,随着煅烧时间的增加,峰值略微增加,但整体影响不是很大。由图 a、d、g 可看到,提高煅烧温度,晶面衍射峰略显尖锐,强度也有所增加,在(200)和(220)晶面处开始出

现衍射峰,因此升高温度有利于晶粒结晶度的提高。晶粒的粒径有所增大,可能是煅烧过程温度升高导致所形成的晶体发生团聚。样品的平均粒径 d 运用 Scherrer 公式^[9]由最强衍射峰面的半峰宽求得为 47.52 nm,只有煅烧温度为 400℃ 时,粒径为 25.59 nm,说明温度较低时,催化剂分散性较好。

2. 1. 2 扫描电镜分析(SEM)

图 2 为 Ce/SnO₂粉末样品的扫描电镜图,从图中可以看出,掺 Ce 的纳米 SnO₂ 粒子依然呈现金红石型,较为规则的球状,尺寸大小较为均匀,但煅烧温度过高,煅烧时间过长会导致晶粒的凝聚,从图 a 可以看到煅烧温度在 400℃ 时粒子的分散性很好,其他图中虽存在一些小团聚体,但团聚程度较轻,颗粒之间有明显的界限,属于软团聚体,图 e 为 Ce 掺杂量为 2.0% 的纳米 SnO₂ 粒子,可以很明显看出与其他六个图的差异,团聚现象严重,说明过量 Ce 的掺杂会引起 SnO₂ 晶格的畸变和破坏。Ce/SnO₂ 的平均粒径为 40 ~ 50 nm 左右,这与 scherrer 公式计算所得粒径尺寸的结果基本一致。

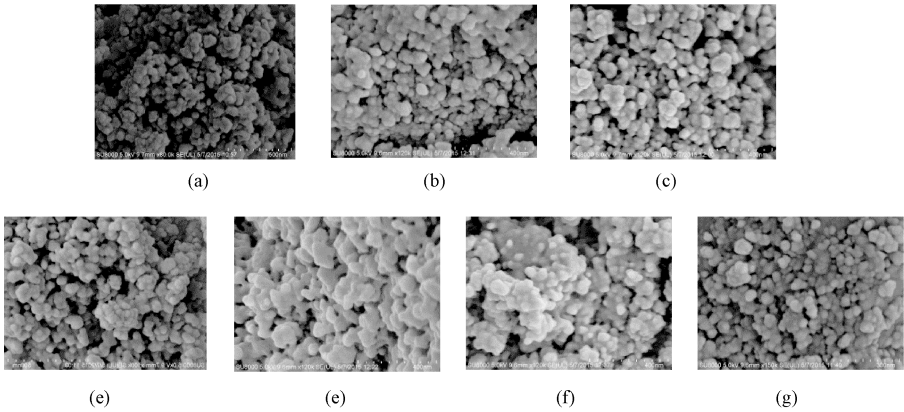


图 2 不同制备条件下的的 Ce/SnO₂光催化剂的 SEM 图
Fig. 2 SEM image of prepared Ce/SnO₂ under different conditions

2. 2 纳米 Ce/SnO₂光催化剂在水产养殖废水中光催化性能研究

2. 2. 1 Ce/SnO₂投加量对降解海水养殖废水 NH₄-N 去除效果的影响

在模拟养殖废水 NH₄-N 初始浓度为 50 mg/L, pH = 8.0 时,分别加入 0.2、0.4、0.8、1.0、1.2 g/L 纳米 Ce/SnO₂ 催化剂,研究光催化剂不同投加量对光催化反应效果的影响。在磁力搅拌器搅拌下,用可见光光照 2 h 之后测定其吸光度,计算 NH₄-N 的去除率,数据如图 3 所示。

随着 Ce/SnO₂ 投加量的增加, NH₄⁺-N 去除率也随之增大,在投加量 0.8 g/L 处,去除率达到最大值,之后开始下降。可能是因为当加入少量催化剂,产生的电子-空穴比较少,催化氧化效果不明显,随着投加量增加,可产生更多相应的电子-空穴对,进而提高光催化活性;但催化剂增加到一定量时,增强了溶液中 Ce/SnO₂ 粒子对光的散射作用,减少了光生电子和空穴的数量,因而导致光的利用率下降,也会影响到光催化效果。

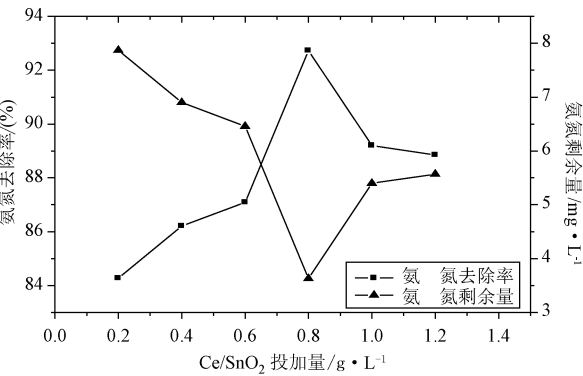


图 3 Ce/SnO₂ 投加量对光催化降解的影响

Fig. 3 Effects on the properties in the amount of Ce/SnO₂ to the photocatalytic degradation

2. 2. 2 Ce 掺杂量对降解海水养殖废水 NH₄-N 去除效果的影响

NH₄-N 浓度为 50 mg/L, 废水 pH 为 8, Ce/SnO₂ 催化剂投加量为 0.8 g/L, 催化剂 Ce 掺杂比分别为 0%、0.5%、1.0%、1.5%、2.0%、2.5%, 反应 2 h 后测定 NH₄-N 浓度, 计算 NH₄-N 去除率。实验结果如图 4 所示。

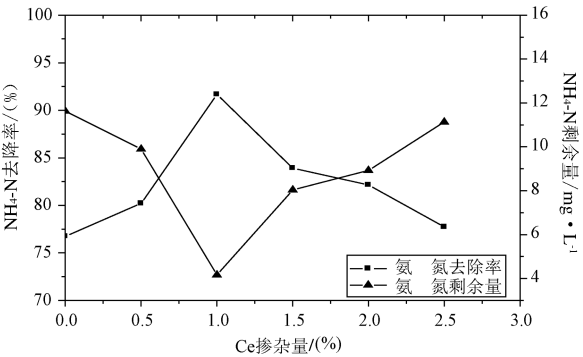


图 4 Ce 掺杂量对光催化降解的影响

Fig. 4 Ce-doping ratio on efficiency of photo-catalytic degradation

在本实验当中, Ce 掺杂比在 1.0% 时, 催化剂的光催化活性较高。这可能是由于掺杂一定量 Ce, 在催化剂结构中造成额外的缺陷, 一方面增加了 SnO₂ 光催化剂光活性中心数目, 另一方面, 延缓阻碍了电子与空穴的复合, 即增强了光催化活性中心的活性。具体来讲, 当 SnO₂ 催化剂中有 Ce 的掺入时, 更易引起 SnO₂ 微粒的晶型畸变, Ce 以一定形态存在于其中。金属晶核-SnO₂ 体系构成一个类似闭路超微光电化学电池, 电子会在 Ce 金属上富集, 减少 SnO₂ 表面电子的浓度, 从而降低了光生电子与空穴的复合几率, 提高了光催化

性能。从图中可知, 催化剂中 Ce 掺入量过多(本实验中高于 1.0%) 时, 会破坏 SnO₂ 晶格组织^[6,10], 催化活性没有继续提高反而降低了; 还可能因为, 过多掺杂的 Ce⁴⁺, 无法有效地进入到 SnO₂ 晶格中, 从而导致了 Ce⁴⁺ 堆积在催化剂表面; 此外, 过多的 Ce⁴⁺ 会加速形成电子-空穴复合中心, 光生电子和空穴的量子效率就会下降, 降低光催化活性。

2. 2. 3 煅烧温度对降解海水养殖废水 NH₄-N 去除效果的影响

在 NH₄-N 浓度为 50 mg/L, pH 为 8, 催化剂投加量为 0.8 g/L 的条件下考察煅烧温度对催化剂催化效果的影响, 催化剂煅烧温度依次为 300℃、400℃、500℃、600℃、700℃, 光照 2 h 后测定吸光度, 并计算 NH₄-N 氧化去除率。实验结果如图 5 所示:

在 500℃ 下煅烧的样品光催化活性较高, 这与目前多数掺杂的 SnO₂ 的催化情况一致^[8]。这可能是因为在 500℃ 煅烧相对于 400℃ 时存在的粒子再分散作用减小了, 比表面积相近, 却有了更加完善的结晶度, 表面吸附的羟基、有机物等有很大程度的降低, 光生载流子复合的几率减少, 从而提高了光催化效率。如果继续升温至 600℃ 和 700℃, 催化剂粒子团聚进一步增大, 延长了电子扩散到表面的时间, 减小了比表面积, 增加了电子-空穴复合的几率, 阻碍了光催化反应的进行, 导致光催化活性下降。

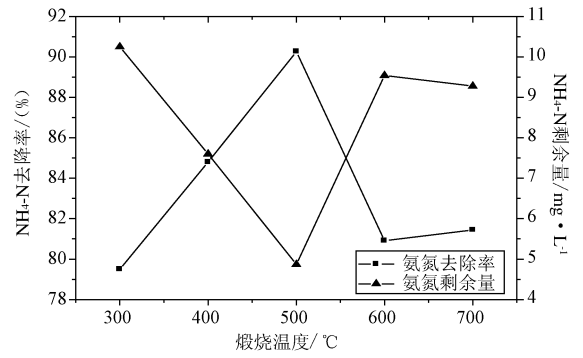


图 5 不同 Ce/SnO₂ 煅烧温度对光催化降解的影响

Fig. 5 calcination temperature of catalyst on efficiency of photo-catalytic degradation

2. 2. 4 NH₄-N 初始质量浓度对光催化反应效果的影响

催化剂投加量为 0.8 g/L, 溶液 pH = 8.0, 配置 NH₄-N 浓度分别为 20、30、40、50、60 和 70 mg/L

的模拟废水,可见光照射 2 h 后,计算 NH₄-N 去除率,结果如图 6。

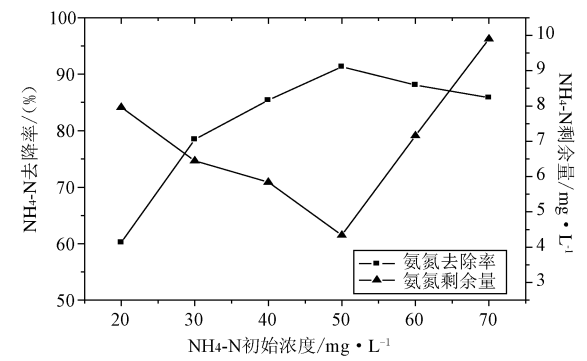


图 6 不同 NH₄-N 初始浓度对光催化作用的影响

Fig. 6 Effects on the properties in different initial concentration of ammonia nitrogen to the photocatalytic oxidation

由图 6 可见,NH₄-N 初始质量浓度对废水的光催化降解影响较大,在 NH₄-N 初始浓度为 50 mg/L 时,有最大去除率。这可能因为在光催化反应过程中产生的 ·OH 存在时间非常短,而只有在 ·OH 产生的地方或附近光反应才能发生。理论认为初始浓度较高使 ·OH 和有机污染物的碰撞几率增加,NH₄-N 的去除率从而被提高^[11-12]。但浓度过高,由于大量污染物在催化剂表面的附着,污染物与 ·OH 或者是带正电的空穴之间的反应就会被抑制^[13],降低催化降解率。实验表明光催化氧化反应更适合在 NH₄-N 浓度不太高的废水中进行。

2.2.5 光照时间对光催化反应效果的影响

调节废水 pH = 8.0, NH₄-N 初始浓度为 50 mg/L, Ce/SnO₂ 投加量为 0.8 g/L,测定在反应时间分别为 1、2、3、4、5 和 6 h 时溶液的吸光度,计算结果如图 6。

从数据来看,去除效果随反应时间变化不是很大,去除率总体趋势先增大后趋于平稳或减小,2 h 处值最大。这是由于水中存在氧分子,能不断俘获光生电子,增加了羟基自由基(·OH)与高活性超氧离子自由基(·O₂⁻)^[14],从而提高了光催化氧化效果。时间过长去除效果不显著。

2.3 正交实验对 Ce/SnO₂ 光催化反应条件的优化

为确定催化剂对水产养殖废水中 NH₄-N 光催化降解的优化条件,通过正交实验研究了反应中各实验因素之间交互影响的情况,实验数据如表 1。

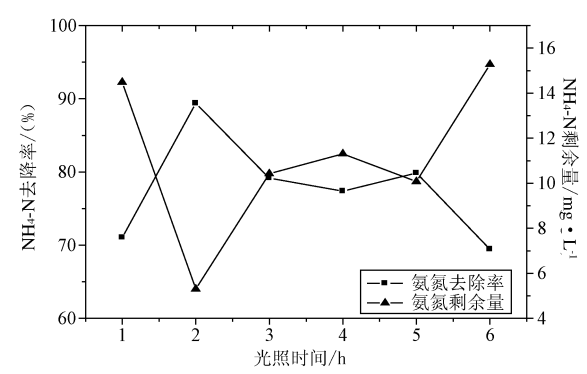


图 7 光照反应时间对光催化效果的影响

Fig. 7 Effects on the properties in the photo reaction time to the photocatalytic degradation

表 1 正交实验

Table 1 The results of orthogonal test

实验	Ce/SnO ₂ 投加量 /g · L ⁻¹	Ce 掺杂量 /(%)	煅烧 温度 /℃	NH ₄ -N 初始浓度 /mg · L ⁻¹	催化反 应时间 /h	氧化去 除率 /(%)
1	0.4	0.5	300	30	1	63.78
2	0.4	1.0	400	40	2	77.76
3	0.4	1.5	500	50	3	72.63
4	0.4	2.0	600	60	4	70.36
5	0.6	0.5	400	50	4	75.32
6	0.6	1.0	300	60	3	71.60
7	0.6	1.5	600	30	2	68.78
8	0.6	2.0	500	40	1	70.78
9	0.8	0.5	500	60	2	83.51
10	0.8	1.0	600	50	1	86.97
11	0.8	1.5	300	40	4	53.94
12	0.8	2.0	400	30	3	73.48
13	1.0	0.5	600	40	3	74.38
14	1.0	1.0	500	30	4	77.35
15	1.0	1.5	400	60	1	72.80
16	1.0	2.0	300	50	2	70.89
K1	284.49	296.99	260.21	283.39	294.33	
K2	286.48	313.68	299.36	271.86	300.94	
K3	297.90	268.15	304.27	305.81	292.09	
K4	295.42	285.51	300.49	298.27	276.97	
R	13.41	45.53	44.06	33.95	23.97	

通过五因素四水平的正交试验,极差分析可得,对 NH₄-N 去除效果的影响顺序为:Ce 的掺杂比>煅烧温度>NH₄-N 初始浓度> 催化反应时间> 催化剂投加量。根据正交数据,光催化降解优化反应条件为:Ce/SnO₂ 投加量为 0.8 g/L, Ce 掺杂量为 1.0%,煅烧温度为 500℃, NH₄-N 初始浓度为 50 mg/L,催化反应时间为 2 h。通过进一步的验证实验,设定三组平行实验,去除率分别为:92.7%、91.7% 和 92.6%,证明上述条件为最优实验条件, NH₄-N 去除率最高可达到 92.7%。

3 结论

(1)通过化学共沉淀法制备了 Ce/SnO₂ 光催化剂,利用 XRD、SEM 等手段对制备的光催化剂进行表征。结果表明:催化剂为四方晶系金红石结构,Ce 元素以某些形式存在于复合纳米催化剂中,Ce 掺杂量不能过大,1% 最佳。随着煅烧温度的增加,结晶度越来越高,平均粒径在 40 ~ 50 nm 之间,符合纳米级。根据扫描电镜观察,与 scherrer 公式计算结果基本一致。

(2)纳米 Ce/SnO₂ 能有效去除水产养殖废水中的 NH₄-N,催化剂投加量、Ce 的掺杂比、煅烧温度、NH₄-N 初始浓度以及催化反应时间等因素对光催化氧化过程都有一定影响。

(3)根据极差分析,得出对水产养殖废水中 NH₄-N 的降解率影响因素大小排序为:Ce 的掺杂比>煅烧温度>NH₄-N 初始浓度> 催化反应时间> 催化剂投加量。根据正交实验数据,通过验证试验,最优实验条件为:Ce/SnO₂ 投加量为 0.8 g/L, Ce 掺杂量为 1.0%,煅烧温度为 500℃,NH₄-N 初始浓度为 50 mg/L,催化反应时间为 2 h。NH₄-N 去除率最高可以达到 92.7%。

(4)催化剂中掺杂 Ce 增强了各原子之间的相互作用,禁带宽度也因此变窄,这就减小了电子从价带激发到导带所需要的能量,致使吸收带红移,在可见光条件下,Ce/SnO₂ 也能有很好的催化降解效果。

参考文献:

[1] 崔毅,陈碧鹃,陈聚法. 黄渤海海水养殖自身污染的评估

[J],应用生态学报,2005,16(1):180-185.
[2] ABEYSINGHE D H,SHANABLEH A,RIGEN. Biofilters for water reuse in aquaculture water [J]. Science and Technology, 1996,3(11):253-260.
[3] 靳立民,王凤英,王连寿,等. 光催化氧化处理难降解污水的应用前景[J]. 油气田环境保护,2004,14(2):19-22.
[4] MARTINEZ A I,ASOSTA D R,CEDILLO G. Effect of SnO₂ on the photocatalytic properties of TiO₂ films [J]. Thin Solid Films,2005,490:118-123.
[5] 崔玉虹,刘铮乾,刘志刚,等. Ce 掺杂钛基二氧化锡电极的制备及电催化性能研究 [J]. 功能材料,2004,35(z1):2035-2039.
[6] 单麟婷,巴德纯,林义涵,等. Ce 掺杂 SnO₂ 材料结构和光学性质的研究[J]. 真空,2014,51(1):25-28.
[7] 蒋岳文. 靛酚蓝分光光度法测定海水中的氨氮[J]. 海洋环境科学,1990,9(1):75-80.
[8] 郭锐. 稀土 Ce、Sb 掺杂透明导电膜的制备及性能研究[D]. 广州:暨南大学,2007.
[9] 唐玉朝,黄显怀,俞汉清,等. N 掺杂 TiO₂ 光催化剂的制备及其可见光活性研究[J]. 无机化学学报,2005,21(11):1747-1751.
[10] 宋力,朱建君,刘茜,等. Sb、Ce 共掺杂 SnO₂/C/Ti 电极对含酚废水的电催化性能研究[J]. 环境污染与防治,2012,34(8):15-20.
[11] SAUER T,CESEONETO NETO G,JOSE H J,et al. Kinetics of photoeatalytic degradation of reactive dyes in a TiO₂ slurry reactor[J]. J Photochem Photobio A,2002,149(1/3):147-154.
[12] 于晓彩,杜倩,朱鹏飞,等. 纳米 TiO₂ 光催化降解海洋石油污染[J]. 海洋环境科学,2011,30(2):264-267.
[13] WEI T Y,WAN C C. Heterogeneous photocatalytic oxidation of phenol with titanium dioxide powders [J]. Ind Eng Chem Res, 1991,30(6):1293-1300.
[14] 刘云庆,于晓彩,吴云英,等. 紫外可见上转换剂/TiO₂ 复合光催化剂在海洋石油污染处理中的应用[J]. 大连海洋大学学报,2014,29(4):420-424.