

UV/H₂O₂ 协同作用下 TiO₂/CNT 中空纤维膜水处理性能

于 然, 陈 硕*, 范新飞

(大连理工大学 工业生态与环境工程教育部重点实验室, 辽宁 大连 116024)

摘要:提出了一种 H₂O₂ 协同光催化膜分离技术,通过向光催化膜分离过程中投加 H₂O₂,在光催化、UV/H₂O₂ 过程和光芬顿过程的协同下拓宽活性物种产生路径,进而提高膜在水中的污染物降解能力.通过湿法纺丝-异相成核法制备了 TiO₂/碳纳米管(CNT)中空纤维膜,该过程避免了 TiO₂ 高温转晶的过程,且 TiO₂ 和 CNT 的复合可以形成异质结结构,在一定程度上抑制 TiO₂ 光生电子空穴对的再结合,有助于提高光催化效率.苯酚处理实验显示, H₂O₂ 协同 TiO₂/CNT 中空纤维膜过程可以在停留时间为 1.5 s 时实现对苯酚的高效降解,去除率达 59.2%.分离实验表明,运行 120 min 后, H₂O₂ 协同光催化膜过程膜通量基本维持不变,分别是单独膜分离过程、光催化膜分离过程、H₂O₂ 协同膜分离过程的 2.5、1.3、1.7 倍.

关键词:光催化分离膜; H₂O₂; UV; 苯酚; 水处理

中图分类号: X703.1

文献标识码: A

doi: 10.7511/dllgxb201901002

0 引言

水资源的短缺和严峻的水污染现状是亟待解决的重大问题^[1-6].膜分离技术因其操作简便、高效节能、可与其他技术联用等优势,在医疗、制药、化工、食品等污水处理领域应用广泛^[7-8].尽管膜分离技术在水处理领域已受到普遍关注,但是该过程中存在两个严重的问题,限制了其发展及推广应用:其一,功能单一^[9];其二,膜污染问题^[10].虽然常规的解决方案,如膜材料改进^[11]、反冲洗工艺^[12]等可以在一定程度上缓解膜污染,但是会加重工艺复杂度,不利于膜分离技术的长远发展.

将膜分离技术与光催化技术耦合成为了解决上述问题的重要措施.目前已有结果表明,将膜分离技术与光催化结合,在保留二者技术优势的同时,可以展现出一定的协同作用^[13-14].在该耦合工艺中,膜的分离功能会将污染物筛分截留,同时光催化过程发挥作用,产生的活性物种可以去除截留在膜表面的污染物,在一定程度上提高出水通量和出水水质.尽管膜分离技术与光催化技术的耦合赋予了膜分离过程新的功能,在一定程度上缓解了膜

污染,但是该耦合技术也存在弊端.光催化过程光生电子空穴对复合率较高,水质条件影响光催化剂对光的吸收等因素直接限制了该过程活性物种的产生效率,导致光催化膜的水处理效率不理想^[15-16].因此,构建新型功能膜,提高活性物种的产生效率是提高光催化膜水处理性能的关键因素.

本研究开发一种 H₂O₂ 协同的光催化膜分离技术,通过向光催化膜分离过程中投加 H₂O₂,光催化过程、UV/H₂O₂ 过程^[17]和光芬顿过程^[18]等多过程拓宽活性物种的产生路径,进而提高膜的水处理性能.为验证这一推论,本研究制备 TiO₂/CNT 中空纤维膜.利用 CNT 中空纤维膜较大的比表面积、一定的吸附能力和自支撑结构, CNT 较快的电子迁移速率,及 TiO₂-CNT 形成的异质结结构抑制 TiO₂ 光生电子空穴对的再结合,提高光催化效率.以污染物苯酚为目标物考察 H₂O₂ 协同 TiO₂/CNT 中空纤维膜对小分子有机污染物的去除能力;同时,考察其在天然有机物存在条件下,膜通量的变化情况,进而评估膜的抗污染性能.

收稿日期: 2018-05-08; 修回日期: 2018-09-28.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51478075, 51708085).

作者简介: 于 然(1992-),女,硕士生, E-mail: yuran0201@mail.dlut.edu.cn; 陈 硕*(1974-),女,副教授, E-mail: shuochen@dlut.edu.cn.

1 实验方法

1.1 TiO₂/CNT 中空纤维膜的制备

为增强 CNT 的亲水性, 首先将 CNT 进行酸化. 称取 3.0 g 多壁 CNT 粉末放入 200 mL 体积比为 1:3 的浓硝酸、浓硫酸混合溶液中, 在 60 °C 条件下搅拌 2~4 h. 随后将上述溶液倒入 800 mL 高纯水中, 静置 12 h. 之后通过真空抽滤的方式回收 CNT, 并通过高纯水水洗至中性. 参照 Wei 等^[19] 的方法, 利用湿法纺丝法制备 CNT 中空纤维膜.

通过异相成核工艺将 TiO₂ 负载到 CNT 中空纤维膜上, 制备流程如图 1 所示. 向 800 mL 高纯水中加入一定量的稀盐酸和氨水至溶液 pH 为 3. 以四氟化钛(TiF₄)为钛源, 将其溶解到上述溶液中, 配制成为 0.04 mol/L 的 TiF₄ 溶液. 取上述制备所得的 CNT 中空纤维膜, 用硅橡胶将两端封住, 置于 TiF₄ 溶液中, 一定温度条件下通过蠕动泵循环抽取一定时间, 室温下干燥后即 为 TiO₂/CNT 中空纤维膜.

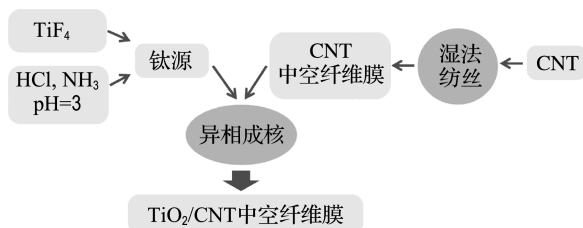


图 1 TiO₂/CNT 中空纤维膜制作流程

Fig. 1 Preparation route of the TiO₂/CNT hollow fiber membrane

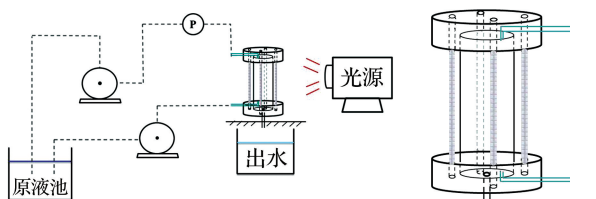
1.2 TiO₂/CNT 中空纤维膜的表征与分析

采用扫描电子显微镜 (FESEM, S4800, Hitachi) 观察样品的形貌特征; 通过 X 射线衍射仪 (XRD, Empyrean 型, PANalytical) 对所制备的膜进行物相分析; 采用 X 射线光电子能谱仪 (XPS, ESCALAB 250XI 型, Thermo Fisher) 对样品中的 C、Ti、O 元素进行分析; 采用传统的三电极体系对所制备的膜进行光电流测试, 来评估所制备光催化材料的光响应能力.

1.3 UV/H₂O₂ 协同 TiO₂/CNT 中空纤维膜水处理性能测试

以接近自然光的全波长氙灯作为光源, 采取实验室规模的错流过滤光催化膜反应体系对 TiO₂/CNT 中空纤维膜水处理性能进行测试. 如图 2(a) 所示, 该体系由氙灯光源、光催化膜反应

器、蠕动泵、流量计和压力表组成; 膜反应器如图 2(b) 所示. 通过调节泵的转速控制溶液过膜速率, 光源放置在膜右方 200 mm 处, 采用数字辐照计测定膜表面的光强度为 100 mW/cm². H₂O₂ 投加到原液中, 与目标物原液共同进入膜反应器内.



(a) 错流过滤光催化膜反应体系 (b) 光催化膜反应器

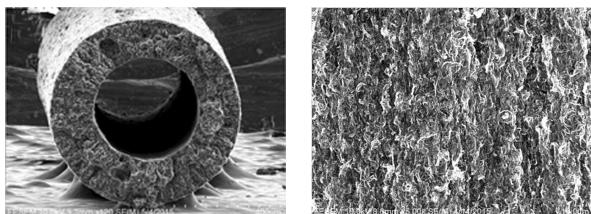
图 2 反应体系及反应器示意图

Fig. 2 Schematic diagram of reaction system and reactor

2 结果和讨论

2.1 扫描电子显微镜结果分析

采用湿法纺丝法制备的 CNT 膜具有典型的中空结构, 高倍 SEM 分析发现, 膜是由 CNT 互相缠绕形成网状膜孔道构成的, 表面均匀无开裂 (图 3(a)、(b)). 负载 TiO₂ 后 (图 4(a)、(b)), CNT 表面明显被生成的 TiO₂ 白色颗粒包裹覆盖, 但仍然保留着孔道结构, 没有出现团聚、堵孔等现象.



(a) 断面

(b) 表面

图 3 CNT 中空纤维膜电镜图

Fig. 3 SEM images of the CNT hollow fiber membrane

光催化剂的负载量直接影响光催化过程的效率, 进而影响膜的水处理性能. 为优化实验条件, 通过控制成核温度和时间制备了不同 TiO₂ 负载量的膜, 分别对所制备的膜进行扫描电镜测试, 结果如图 4 所示. 在 50、55、60 °C 条件下, 反应 1 h, CNT 周围明显负载上一层 TiO₂, 且随着反应温度的增加, TiO₂ 负载量明显增多. 当反应温度为 50 °C 时, 成核速率较慢, CNT 表面被 TiO₂ 包裹, 且所形成的 TiO₂ 颗粒较小; 温度提高到 55 °C 时, 膜表面被 TiO₂ 包裹, 且生成的颗粒较大但并

未全部覆盖 CNT; 进一步提高反应温度至 60 °C, CNT 表面全部被 TiO_2 颗粒覆盖, 该种复合结构不利于发挥 CNT 的吸附作用和亲水性作用. 选取反应温度为 55 °C, 增加反应时间至 2 h, CNT 表面生长的 TiO_2 颗粒明显增多, 同时 CNT 表面被全部覆盖. 综合上述过程, 选用 55 °C、1 h 条件下制备的 TiO_2/CNT 中空纤维膜用于后期水处理性能研究.

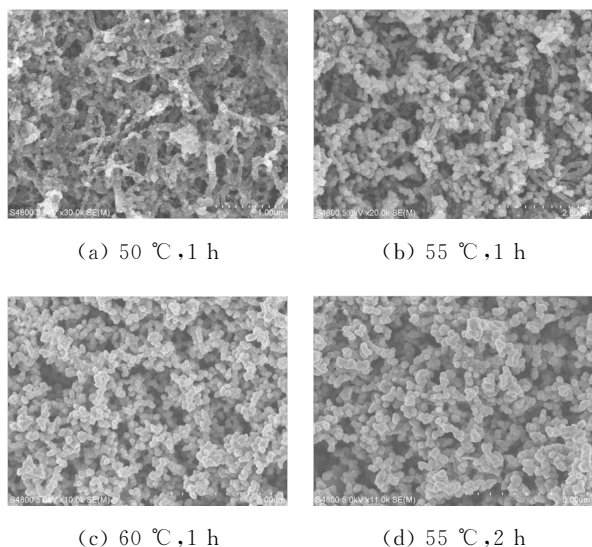


图 4 TiO_2/CNT 中空纤维膜电镜图

Fig. 4 SEM images of the TiO_2/CNT hollow fiber membranes

2.2 X 射线衍射谱图分析

通过 XRD 对 TiO_2 、CNT、 TiO_2/CNT 粉末进行物相分析, 测试结果如图 5 所示. 从图中可以看出, 异相成核生成的 TiO_2 在 25.3° 处存在 (101) 特征峰, 说明该方法形成的是光催化活性较好的锐钛矿相 TiO_2 , 特征峰较弱是因为用于测试的 TiO_2 量较少. 对 CNT 粉末进行表征, 在 26.3° 处较强的峰对应的是 CNT 的 (002) 晶面. 将 TiO_2/CNT 中空纤维膜制成粉末进行表征, 通过 XRD 卡片 (JCPDS card No. 21-1272) 对照, 该方法制备得到的 TiO_2/CNT 粉末具有锐钛矿相 TiO_2 特征峰. XRD 结果进一步说明了该种异相成核法可以形成具有光催化活性的 TiO_2 . 相较于传统的 TiO_2 合成方法, 该过程避免了高温转晶的步骤.

2.3 X 射线光电子能谱分析

为分析所制备的膜中 TiO_2 和 CNT 的结合形式, 采用 XPS 对其中的元素组成和价态进行测试,

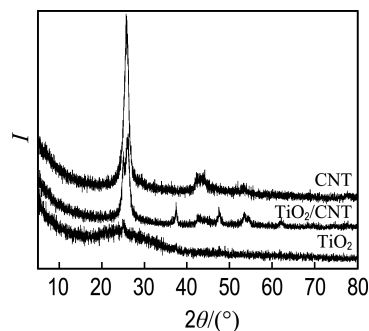


图 5 TiO_2 、CNT、 TiO_2/CNT 粉末 XRD 谱图

Fig. 5 XRD patterns of the TiO_2 , CNT and TiO_2/CNT powder

试, 结果如图 6 所示. 复合膜中存在 C_{1s} 、 O_{1s} 和 Ti_{2p} . 从 C 元素谱图中可以看出, 在结合能为 285.3 eV 处出现了 C—O—Ti 键特征峰, 283.9 eV 处出现了 C—Ti 键特征峰. Ti_{2p} 谱图显示, Ti 元素的主要存在价态是四价钛, 在 464.8 和 459.4 eV 处分别是 $\text{Ti}_{2p}^{1/2}$ 和 $\text{Ti}_{2p}^{3/2}$. 上述结果说明 TiO_2 确实生长在了 CNT 上, 此类结合形式与简单的物理结合相比, 光催化剂可以更为稳定地负载在膜基底表面, 有助于提高复合膜在水处理过程中的稳定性.

2.4 光响应能力分析

通过传统的三电极体系测定光电流-时间曲线来分析异相成核法制备的 TiO_2 的光响应能力. 以导电玻璃 (ITO) 代替 CNT 中空纤维膜, 通过相同的实验步骤在其上负载 TiO_2 , 在全波长光照条件下, 以 40 s 为单位时间测定光电流-时间曲线, 结果如图 7 所示. 在不施加偏压的条件下, 从暗态切换至光照条件时, TiO_2 光电流密度明显提高. 说明异相成核法制备的 TiO_2 具有光响应能力, 即具备一定的光生电子空穴对分离能力.

2.5 TiO_2/CNT 中空纤维膜对小分子污染物的去除

以苯酚为目标物, 考察了 H_2O_2 存在时 TiO_2/CNT 中空纤维膜对小分子污染物的去除情况, 结果如图 8 所示. 从图中可以看出, 在停留时间为 1.5 s 的条件下, H_2O_2 协同光催化膜过程 ($\text{M}+\text{UV}+\text{H}_2\text{O}_2$) 运行 120 min 后, 苯酚去除率可达 59.2%, 而单独膜分离过程 (M)、光催化膜分离过程 ($\text{M}+\text{UV}$)、 H_2O_2 存在时的膜分离过程 (无光照) ($\text{M}+\text{H}_2\text{O}_2$) 在运行 120 min 后对苯酚无去除效率. 该结果说明向反应体系中投加 H_2O_2 后, 光催化过程、 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 过程、光芬顿过程具有协同效应, 明显提高了膜对污染物的去除效率, 可能的反应机理如图 9 所示.

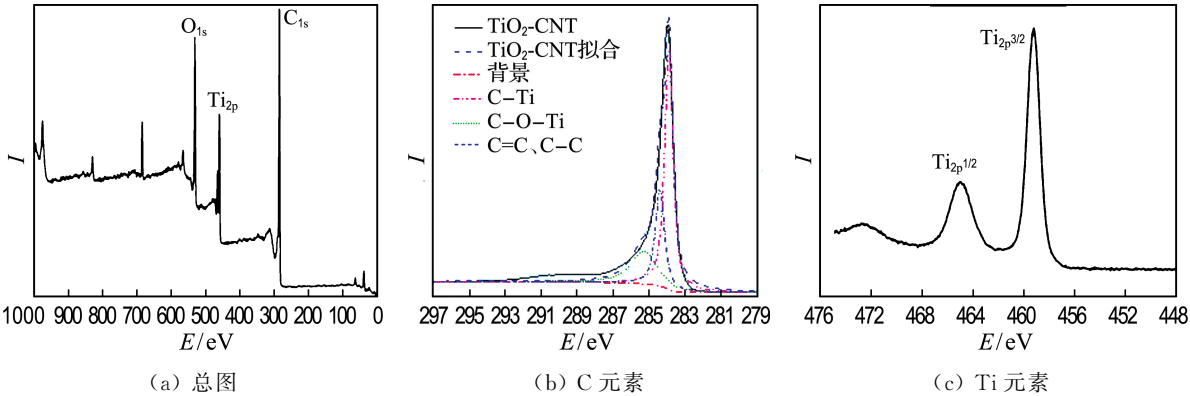


图 6 TiO₂/CNT 的 XPS 谱图

Fig. 6 XPS spectra of the TiO₂/CNT

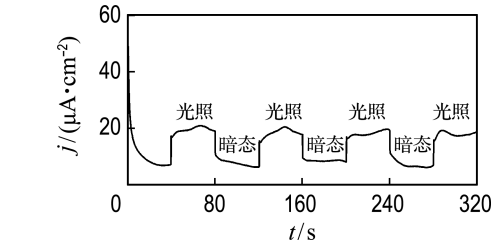


图 7 所制备 TiO₂ 的光电流密度

Fig. 7 Photocurrent density of the prepared TiO₂

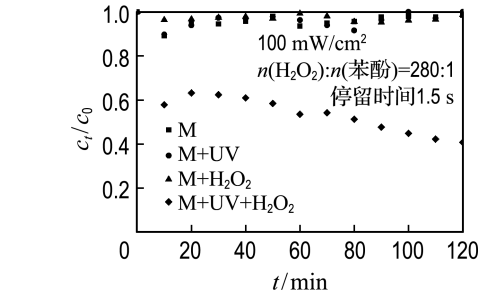


图 8 不同运行条件下 TiO₂/CNT 中空纤维膜对苯酚的去除效率

Fig. 8 The phenol removal efficiency of TiO₂/CNT hollow fiber membrane under different processes

2.6 TiO₂/CNT 中空纤维膜抗有机污染能力研究

天然有机物(NOM)普遍存在于水体中,不仅是消毒副产物的驱体,也是细菌的营养源.同时,NOM是造成膜污染的主要贡献者.选用天然有机物腐殖酸(HA),考察 TiO₂/CNT 中空纤维膜在其存在情况下的抗污染能力.以 10.0 mg/L 的 HA 溶液为原液,分别考察了单独膜分离、光催化膜分离、仅 H₂O₂ 存在而无光照时的膜分离、H₂O₂ 协同光催化膜运行条件下膜通量(*F*)变化情况,结果如图 10 所示.单独膜分离过程,由于 HA 在膜表面或者膜孔道内的堵塞堆积,膜污染

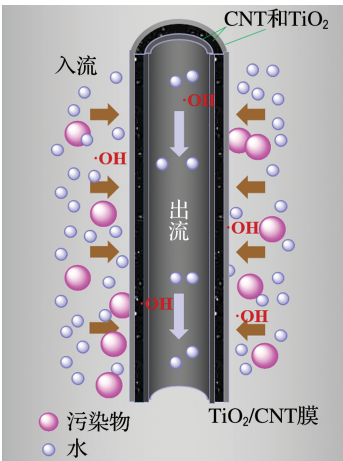


图 9 H₂O₂ 协同光催化 TiO₂/CNT 中空纤维膜水处理机理图

Fig. 9 The schematic diagram of H₂O₂-assisted photocatalytic TiO₂/CNT hollow fiber membrane for water treatment

严重,膜通量损失了 60.0%. 当向单独膜分离体系中投加 H₂O₂ 后,膜污染情况有所减缓,膜通量损失 40.0%. 根据之前的报道^[20],碳材料可以活化 H₂O₂,产生羟基自由基等活性物种,进而在一定程度上去除污染物.因此该实验中,较单独膜分离过程,H₂O₂ 的引入使得膜污染有所缓解的原因可能是带有氧化性基团的 CNT 活化 H₂O₂ 产生活性物种,减少了膜面及膜孔道的污染,进而使膜通量的下降得到减缓.为验证光催化的作用,向膜分离体系中引入光照,结果发现膜通量损失仅为 21.6%. 膜污染的进一步缓解说明光催化氧化过程和 TiO₂ 的光致亲水性发挥了作用,一定程度上降解了部分污染物同时加快了水分子的传输.当向膜分离体系中同时引入光照和 H₂O₂ 时,膜通量几乎没有损失,运行 120 min 内,膜通量可

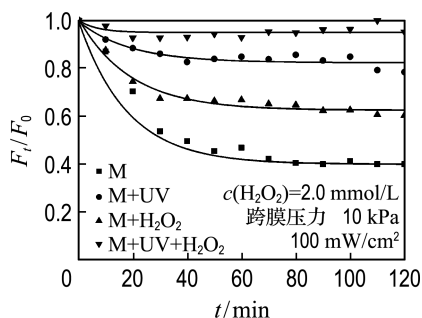


图 10 HA 存在条件下 TiO_2/CNT 中空纤维膜抗污染性能

Fig. 10 The antifouling capacity of the TiO_2/CNT hollow fiber membrane in the presence of HA

以维持在 $360 \text{ L}/\text{m}^2\text{h}$ 左右,这一结果证明了本文提出的 H_2O_2 协同光催化膜过程确实可以拓宽活性物种产生路径,降解去除污染物,减缓膜污染,维持膜的渗透性能.该结果($360 \text{ L}/\text{m}^2\text{h}$)与商用 PVDF 中空纤维膜($255 \text{ L}/\text{m}^2\text{h}$)相比,具有更高的通量^[21].污染物存在时的运行过程中,相比于 PVDF 中空纤维膜, H_2O_2 协同光催化膜过程并未出现明显的通量损失,表现出了一定的抗污染优势.

3 结 论

(1)采用湿法纺丝-异相成核法制备了 TiO_2/CNT 中空纤维膜,制备得到的 TiO_2 是光催化性能较好的锐钛矿相,避免了高温转晶的步骤.

(2)苯酚的处理实验中,单独膜分离过程、光催化膜分离过程、仅 H_2O_2 存在而无光照时的膜分离过程在运行 120 min 后对苯酚无去除效率,而 H_2O_2 存在条件下的光催化膜过程可在 1.5 s 的停留时间内去除 59.2% 的苯酚,展现出良好的小分子有机污染物去除效率.

(3)天然有机物存在条件下, H_2O_2 协同 TiO_2/CNT 中空纤维膜过程在运行 120 min 后,可以维持膜通量在 $360 \text{ L}/\text{m}^2\text{h}$ 左右,分别是单独膜分离过程、仅 H_2O_2 存在而无光照时的膜分离过程、光催化膜分离过程的 2.5、1.7、1.3 倍,展现了优异的抗污染能力.

参考文献:

[1] SHANNON M A, BOHN P W, ELIMELECH M, *et al.* Science and technology for water purification in the coming decades [J]. **Nature**, 2008, **452**(7185):301-310.
[2] LI Xingui, LIU Rui, HUANG Meirong. Facile

synthesis and highly reactive silver ion adsorption of novel microparticles of sulfodiphenylamine and diamionaphthalene copolymers [J]. **Chemistry of Materials**, 2005, **17**(22):5411-5419.

[3] LI Xingui, FENG Hao, HUANG Meirong. Strong adsorbability of mercury ions on aniline/sulfoanisidine copolymer nanosorbents [J]. **Chemistry: A European Journal**, 2009, **15**(18):4573-4581.
[4] HUANG Meirong, PENG Qianyun, LI Xingui. Rapid and effective adsorption of lead ions on fine poly (phenylenediamine) microparticles [J]. **Chemistry: A European Journal**, 2006, **12**(16):4341-4350.
[5] LÜ Qiufeng, HUANG Meirong, LI Xingui. Synthesis and heavy-metal-ion sorption of pure sulfophenylenediamine copolymer nanoparticles with intrinsic conductivity and stability [J]. **Chemistry: A European Journal**, 2007, **13**(21):6009-6018.
[6] LI Xingui, MA Xiaoli, SUN Jin, *et al.* Powerful reactive sorption of silver (I) and mercury (II) onto poly(o-phenylenediamine) microparticles [J]. **Langmuir**, 2009, **25**(3):1675-1684.
[7] MADAENI S S. The application of membrane technology for water disinfection [J]. **Water Research**, 1999, **33**(2):301-308.
[8] DASGUPTA J, SIKDER J, CHAKRABORTY S, *et al.* Remediation of textile effluents by membrane based treatment techniques: a state of the art review [J]. **Journal of Environmental Management**, 2015, **147**:55-72.
[9] ZHANG Xiwang, WANG D K, DINIZ DA COSTA J C. Recent progresses on fabrication of photocatalytic membranes for water treatment [J]. **Catalysis Today**, 2014, **230**:47-54.
[10] TEOW Y H, OOI B S, AHMAD A L. Fouling behaviours of PVDF- TiO_2 mixed-matrix membrane applied to humic acid treatment [J]. **Journal of Water Process Engineering**, 2017, **15**(SI):89-98.
[11] HESTER J F, MAYES A M. Design and performance of foul-resistant poly (vinylidene fluoride) membranes prepared in a single-step by surface segregation [J]. **Journal of Membrane Science**, 2002, **202**(1/2):119-135.
[12] KATSOUFIDOU K, YIANTSIOS S G, KARABELAS A J. A study of ultrafiltration membrane fouling by humic acids and flux recovery by backwashing: Experiments and modeling [J]. **Journal of Membrane Science**, 2005, **266**(1):40-50.
[13] WANG Wenyu, IRAWAN A, KU Y. Photocatalytic degradation of Acid Red 4 using a

- titanium dioxide membrane supported on a porous ceramic tube [J]. **Water Research**, 2008, **42**(19): 4725-4732.
- [14] MARTÍNEZ F, LÓPEZ-MUÑOZ M J, AGUADO J, *et al.* Coupling membrane separation and photocatalytic oxidation processes for the degradation of pharmaceutical pollutants [J]. **Water Research**, 2013, **47**(15):5647-5658.
- [15] WANG Xiaoting, WANG Guanlong, CHEN Shuo, *et al.* Integration of membrane filtration and photoelectrocatalysis on g-C₃N₄/CNTs/Al₂O₃ membrane with visible-light response for enhanced water treatment [J]. **Journal of Membrane Science**, 2017, **541**:153-161.
- [16] KHAKSAR A M, NAZIF S, TAEBI A, *et al.* Treatment of phenol in petrochemical wastewater considering turbidity factor by backlight cascade photocatalytic reactor [J]. **Journal of Photochemistry and Photobiology A - Chemistry**, 2017, **348**:161-167.
- [17] ROSENFELDT E J, LINDEN K G, CANONICA S, *et al.* Comparison of the efficiency of *OH radical formation during ozonation and the advanced oxidation processes O₃/H₂O₂ and UV/H₂O₂ [J]. **Water Research**, 2006, **40**(20):3695-3704.
- [18] RIGA A, SOUTSAS K, NTAMPEGLIOTIS K, *et al.* Effect of system parameters and of inorganic salts on the decolorization and degradation of Procion H-exl dyes. Comparison of H₂O₂/UV, Fenton, UV/Fenton, TiO₂/UV and TiO₂/UV/H₂O₂ processes [J]. **Desalination**, 2007, **211**(1/2/3):72-86.
- [19] WEI Gaoliang, CHEN Shuo, FAN Xinfei, *et al.* Carbon nanotube hollow fiber membranes; High-throughput fabrication, structural control and electrochemically improved selectivity [J]. **Journal of Membrane Science**, 2015, **493**:97-105.
- [20] DOMÍNGUEZ C M, QUINTANILLA A, OCÓN P, *et al.* The use of cyclic voltammetry to assess the activity of carbon materials for hydrogen peroxide decomposition [J]. **Carbon**, 2013, **60**:76-83.
- [21] WEI Gaoliang, YU Hongtao, QUAN Xie, *et al.* Constructing all carbon nanotube hollow fiber membranes with improved performance in separation and antifouling for water treatment [J]. **Environmental Science & Technology**, 2014, **48**(14):8062-8068.

Performance of TiO₂/CNT hollow fiber membrane for water treatment under assistance of UV and H₂O₂

YU Ran, CHEN Shuo*, FAN Xinfei

(Key Laboratory of Industrial Ecology and Environmental Engineering, MOE, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: H₂O₂-assisted photocatalytic membrane technology is proposed. By introducing H₂O₂ into photocatalytic membrane process, three possible paths are involved: photocatalysis, the UV/H₂O₂ process, the photo-Fenton reaction. All of these processes are able to produce the active species, which have strong oxidizing ability and are favor for the degradation of pollutants in water. To verify this, TiO₂/ carbon nanotube (CNT) hollow fiber membrane (HFM) is prepared through wet spinning and heterogeneous nucleation methods. This kind of method avoids the crystal transformation of TiO₂ in high temperature. Meanwhile, the composite of CNT and TiO₂ can construct the heterojunction structure to inhibit the recombination of photo-induced electron-hole pairs, and then improve the photocatalysis efficiency. Phenol is selected as the target pollutant. Result shows the phenol removal efficiency of UV/H₂O₂ assisted TiO₂/CNT HFM is up to 59.2% with 1.5 s retention time. Separation test process shows the flux of TiO₂/CNT HFM is kept almost stable with UV/H₂O₂, which is 2.5-fold, 1.3-fold and 1.7-fold higher than that of the membrane, photocatalytic membrane and membrane with H₂O₂ (without UV) processes, respectively (after running for 120 min).

Key words: photocatalytic membrane; H₂O₂; UV; phenol; water treatment