



Pb掺杂尾煤基纳米TiO₂的制备及光催化降解PAM废水的研究

邢慧娟 樊玉萍 马晓敏 董宪珠 侯金瑛 郭嘉奇 裴伟伟

引用本文:

邢慧娟, 樊玉萍, 马晓敏, 等. Pb掺杂尾煤基纳米TiO₂的制备及光催化降解PAM废水的研究[J]. 煤炭科学技术, 2023, 51(6): 257–264.

XING Huijuan, FAN Yuping, MA Xiaomin. Preparation of Pb-doped tailings-based nano-TiO₂ and study on photocatalytic degradation of PAM wastewater[J]. Coal Science and Technology, 2023, 51(6): 257–264.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13199/j.cnki.est.2022-0136>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

水煤浆气化黑水处理絮凝剂的选择与优化

Selection and optimization of flocculant for black water treatment from coal water slurry gasification

煤炭科学技术. 2017(9) <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/978a7967-56d2-4b14-b647-f9a3bc5d72a7>

粉煤灰掺杂MnO₂催化处理高盐废水中的化学需氧量研究

Catalytic ozonation of chemical oxygen demand in high-salt coal chemical waste water by fly ash doped with MnO₂

煤炭科学技术. 2021, 49(7): 208–215 <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/3915a676-7f1d-432b-b2be-d31388909d10>

机械剪切对煤泥絮团结构特性及影响机理的研究

Study on structural characteristics and influence mechanism of coal slurry flocs by mechanical shearing

煤炭科学技术. 2020, 48(6) <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/97798d96-cea5-4dbb-a8ee-02e29ef414e7>

非均相催化臭氧氧化处理煤化工高含盐废水

Study on heterogeneous catalytic ozonation process for treatment of high-salt wastewater from coal chemical industry

煤炭科学技术. 2018(9) <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/2104e0fe-0d91-48ce-8642-19531a52be88>

高压水力压裂和二氧化碳相变致裂联合增透技术

Combined permeability improved technology with high pressure hydraulic fracturing and carbon dioxide phase change cracking

煤炭科学技术. 2017(7) <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/d3b6ad3a-beff-4199-bbac-42be45a543fe>

液态二氧化碳相变致裂掏槽破岩试验研究

Experimental study on cutting and rock breaking by liquid CO₂ phase transition fracturing technology

煤炭科学技术. 2021, 49(8): 81–87 <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/61e60568-56f1-46ae-83ce-f3f13dfe6e81>



关注微信公众号，获得更多资讯信息



移动扫码阅读

邢慧娟,樊玉萍,马晓敏,等. Pb掺杂尾煤基纳米TiO₂的制备及光催化降解PAM废水的研究[J]. 煤炭科学技术, 2023, 51(6): 257-264.

XING Huijuan, FAN Yuping, MA Xiaomin, et al. Preparation of Pb-doped tailings-based nano-TiO₂ and study on photocatalytic degradation of PAM wastewater[J]. Coal Science and Technology, 2023, 51(6): 257-264.

Pb掺杂尾煤基纳米TiO₂的制备及光催化降解PAM废水的研究

邢慧娟,樊玉萍,马晓敏,董宪姝,侯金瑛,郭嘉奇,裴伟伟
(太原理工大学 矿业工程学院,山西 太原 030024)

摘要:聚丙烯酰胺(PAM)作为一种高效絮凝剂被广泛应用于水处理过程,残留PAM解聚生成的丙烯酰胺单体(AM)已被列为ⅡA类致癌物,对其处理迫在眉睫。选用浮选尾煤(TC)为原料,通过碱激发制备出改性尾煤基体,采用水热法将纳米TiO₂负载到改性尾煤基体,制备了尾煤基纳米TiO₂复合材料(TiO₂/TC)和Pb掺杂尾煤基纳米TiO₂复合材料(Pb-TiO₂/TC)。以PAM为目标污染物分析了TC、改性尾煤基体、TiO₂/TC和Pb-TiO₂/TC的光催化降解性能,通过XRD、SEM、UV-vis和BET对样品进行表征,结合高效液相色谱-质谱联用技术对降解产物的分析与研究,探究了PAM的降解机理。研究结果表明:TC呈不规则状态,表面较为粗糙;TiO₂/TC的表面疏松,孔隙结构明显,细管状TiO₂均匀包覆在改性尾煤基体表面;Pb-TiO₂/TC的结构更加蓬松,改性尾煤基体负载着更多的细管状TiO₂。TiO₂/TC的禁带宽度为3.16 eV,Pb²⁺掺杂使Pb-TiO₂/TC的禁带宽度减小到3.08 eV。TiO₂的比表面积为286.66 m²/g,TiO₂/TC和Pb-TiO₂/TC的比表面积分别为360.33 m²/g和358.54 m²/g,较高的比表面积为反应提供更多活性位点,产生的吸附-催化协同效应显著提升光催化效率。TC和改性尾煤基体对PAM的降解效率分别为3.39%和4.68%,TiO₂负载后的TiO₂/TC和Pb-TiO₂/TC对聚丙烯酰胺的降解率提升至38.92%和63.87%,经过5次循环使用后TiO₂/TC和Pb-TiO₂/TC的光催化性能基本保持不变。PAM的降解过程中大分子PAM断链变成小分子量PAM分子,进一步氧化分解为NO₃⁻、丙烯酸、乙酰胺和乙酸等。

关键词:尾煤;二氧化钛;高比表面积;聚丙烯酰胺;絮凝剂

中图分类号:X703 文献标志码:A 文章编号:0253-2336(2023)06-0257-08

Preparation of Pb-doped tailings-based nano-TiO₂ and study on photocatalytic degradation of PAM wastewater

XING Huijuan, FAN Yuping, MA Xiaomin, DONG Xianshu, HOU Jinying, GUO Jiaqi, PEI Weiwei
(School of Mining Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: As an efficient flocculant, polyacrylamide (PAM) is widely used in water treatment process. The acrylamide monomer (AM) produced by depolymerization of residual PAM has been listed as a class IIA carcinogen, and its treatment is imminent. Flotation tailing (TC) was used as raw material to prepare a modified tailing matrix by alkali excitation. Nano-TiO₂ was loaded onto the modified tailing matrix by hydrothermal method to prepare tailing-based nano-TiO₂ composite (TiO₂/TC) and Pb-doped tailing-based nano-TiO₂ composite (Pb-TiO₂/TC). The photocatalytic degradation properties of TC, modified coal matrix, TiO₂/TC and Pb-TiO₂/TC were analyzed with PAM as the target pollutant. The samples were characterized by XRD, SEM, UV-vis and BET, and the degradation products were analyzed and

收稿日期:2022-03-27 责任编辑:黄小雨 DOI:10.13199/j.cnki.cst.2022-0136

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51820105006, 52074189);山西省留学回国人员择优资助项目(2019)

作者简介:邢慧娟(1996—),女,山西忻州人,硕士研究生。E-mail: 1158662213@qq.com

通讯作者:樊玉萍(1988—),女,山西太原人,副教授,博士。E-mail: 544583690@qq.com

studied by high performance liquid chromatography-mass spectrometry. The degradation mechanism of PAM was explored. The results show that TC is irregular and the surface is rough; the surface of TiO_2/TC is loose, the pore structure is obvious, and the fine tubular TiO_2 is uniformly coated on the surface of modified tailings. The structure of $\text{Pb-TiO}_2/\text{TC}$ is more fluffy, and the modified coal matrix is loaded with more tubular TiO_2 . The band gap of TiO_2/TC was 3.16 eV, and Pb^{2+} doping reduced the band gap of $\text{Pb-TiO}_2/\text{TC}$ to 3.08 eV. The specific surface area of TiO_2 is $286.66 \text{ m}^2/\text{g}$, the specific surface area of TiO_2/TC and $\text{Pb-TiO}_2/\text{TC}$ are $360.33 \text{ m}^2/\text{g}$ and $358.54 \text{ m}^2/\text{g}$. The higher specific surface area provides more active sites for the reaction, and the adsorption-catalytic synergistic effect significantly improves the photocatalytic efficiency. The degradation rates of PAM by TC and modified tailing matrix were 3.39% and 4.68%. The degradation rates of polyacrylamide by TiO_2/TC and $\text{Pb-TiO}_2/\text{TC}$ loaded with TiO_2 increased to 38.92% and 63.87%. After five cycles, the photocatalytic properties of TiO_2/TC and $\text{Pb-TiO}_2/\text{TC}$ remained basically unchanged. In the degradation process of PAM, the macromolecular PAM breaks into small molecular weight PAM molecules, and further decomposes into NO_3^- , acrylic acid, acetamide and acetic acid.

Key words: tailing coal; titanium dioxide; high specific surface area; polyacrylamide; flocculant

0 引言

聚丙烯酰胺(PAM)作为一种高效絮凝剂被广泛应用于矿山废水处理中^[1],而含有PAM的污水不仅会改变水的理化性质,还会解聚出一种对神经系统有毒的ⅡA类致癌物——丙烯酰胺(AM)^[2]。目前,废水处理中对PAM的研究大多集中在投加量、投加方式和优化条件等方面,但是对于水中PAM减量化的研究较少。含PAM污水处理的方法主要有3种:物理法^[3]、生物法^[4]和化学法^[5]。物理法通常存在二次污染问题,生物法对降解菌种选取和工艺条件控制有较高要求^[6],而化学处理法中的光催化降解技术不仅可以在常温、常压下进行,还可以氧化各种难以转化的有机污染物,且不产生二次污染^[7]。因此,光催化降解技术被广泛应用于污水处理。

光催化剂种类繁多, TiO_2 因价格低廉、性质稳定,成为目前普遍使用的光催化剂。然而 TiO_2 大多呈粉末状,存在回收困难、难以反复利用、效率低等问题。研究发现将其负载到不同的固相载体可有效解决上述问题。金秀颖^[8]通过溶胶-凝胶法制备出 TiO_2 /伊利石复合光催化剂,催化效率显著高于纯 TiO_2 ;HUO等^[9]采用溶胶-凝胶法制备出悬浮粉煤灰微球负载的 AgCl/TiO_2 薄膜光催化剂,提高了对可见光的吸收范围;RAVICHANDRAN等^[10]采用简单的浸渍法制备活性炭/ P_{25} 催化剂复合材料,二者的协同作用提高了催化效率。

随着煤炭清洁加工利用的发展,浮选尾煤(TC)产量越来越多,TC大量堆积不仅造成环境污染,而且资源浪费严重。TC中含有石英、高岭石、蒙脱石、伊利石等硅铝酸盐矿物质和少量含碳有机质,并且具有一定的比表面积和不规则孔隙结构^[11]。将TC作为 TiO_2 固相载体,可以利用TC中的C、N元素掺杂替代 TiO_2 中的O原子,使带隙变窄,光谱吸收阈

值发生红移,促进 TiO_2 的光响应范围^[12];其次,将TC进行活化改性,提高其比表面积和孔隙结构,可以使污染物分子在催化剂表面富集,增大 TiO_2 接受光子的机率,提供更多的光催化活性点;另外,不规则的孔隙结构可以促进光催化反应生成的光生电子和空穴对(e^-h^+)的迁移和分离,减少(e^-h^+)的复合几率,进而提高 TiO_2 的光催化反应效率^[13]。活化改性的TC可作为一种吸附剂,吸附废水中的重金属离子后作为 TiO_2 固相载体,通过金属离子掺杂在禁带中形成受主或施主能级,使其带隙变窄,提高其对可见光的利用率,同时还能抑制(e^-h^+)的复合^[14]。因此,TC负载粉末 TiO_2 可用于重金属离子和有机废水的污染物处理。

笔者以TC为载体,采用焙烧和碱激发得到改性尾煤基体,以钛酸丁酯(TBT)为钛源,乙二醇(EG)为溶剂,氢氧化钠(NaOH)为形貌控制剂,采用水热法制备了尾煤基纳米 TiO_2 复合材料(TiO_2/TC),通过改性尾煤基体作为吸附剂吸附 Pb^{2+} 制备出 Pb 掺杂尾煤基纳米 TiO_2 复合材料($\text{Pb-TiO}_2/\text{TC}$)。利用XRD、SEM、UV-vis和BET对复合材料的微观结构进行表征,并研究了复合材料对PAM的光催化降解效果及其降解机理。实现了重金属离子和有机废水的综合处理,达到了尾煤“以废治废”的目的。

1 试验

1.1 试验材料与试验药剂

本试验所用的煤样原料为TC,试验所用化学试剂:无水碳酸钠(AR分析纯);钛酸丁酯(AR分析纯);乙二醇(AR分析纯);氢氧化钠(AR分析纯);无水乙醇(AR分析纯);盐酸(AR分析纯);硝酸铅(AR分析纯)。试验用水均为超纯水(电阻率为 $18.25 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$),PAM为600万分子量的非离子型PAM。

将TC研磨至0.125 mm以下,进行工业分析,结

果见表1。TC的水分为1.12%，灰分为70.00%，挥发分为17.13%，固定碳为11.75%。

表1 尾煤样品工业分析
Table 1 Industrial analysis of tail coal samples

项目	<i>M_{ad}</i> /%	<i>A_{ad}</i> /%	<i>V_{ad}</i> /%	<i>FC_{ad}</i> /%
质量分数	1.12	70.00	17.13	11.75

1.2 复合材料制备

1) 改性尾煤基体的制备。将一定量小于0.125 mm的TC置于管式炉中,在N₂氛围保护下以5 °C/min的速率升高至800 °C,并在此温度下保持1 h,冷却后的样品与1 mol/L的Na₂CO₃溶液以固液比为1:10浸泡2 h,洗涤、烘干后得到改性尾煤基体。

2) TiO₂/TC的制备。移取3 mL钛酸丁酯和10 mL乙二醇与0.701 5 g的改性尾煤基体混合均匀(改性尾煤基体与TiO₂的质量比为1:1),逐滴加入30 mL浓度为10 mol/L的NaOH溶液,80 °C水浴加热1 h后,转入反应釜中恒温120 °C,水热反应20 h。冷却至室温后经洗涤、冷冻干燥、在450 °C的N₂氛围中焙烧2 h后得到尾煤基纳米TiO₂复合材料(TiO₂/TC)。

3) Pb-TiO₂/TC的制备。先将0.40 g改性尾煤基体置于100 mL浓度为200 mg/L的硝酸铅溶液中振荡2 h,模拟吸附含Pb²⁺废水,经离心、干燥回收后,按照上述步骤2)的制备方式制备Pb掺杂尾煤基纳米TiO₂复合材料(Pb-TiO₂/TC)。制备流程如图1所示。

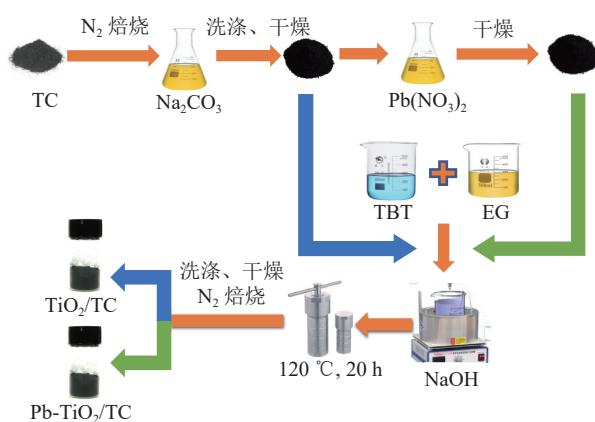


图1 TiO₂/TC、Pb-TiO₂/TC制备流程

Fig.1 Preparation diagram of TiO₂/TC and Pb-TiO₂/TC

1.3 复合材料表征方法

采用MiniFlex600型X射线粉末衍射仪对TC、改性尾煤基体、TiO₂、TiO₂/TC和Pb-TiO₂/TC进行物相组成分析,采用Zeiss Sigma 300型扫描电镜观察

TC、TiO₂/TC和Pb-TiO₂/TC的表面形貌,岛津UV-3600i Plus型紫外/可见/近红外漫反射仪测试出TC、TiO₂/TC和Pb-TiO₂/TC的光吸收性能。采用麦克 ASAP2460型全自动比表面及孔隙度分析仪对TC、改性尾煤基体、TiO₂、TiO₂/TC和Pb-TiO₂/TC进行测试,在液氮饱和温度77.3 K下,吸附质压力p与吸附质饱和蒸气压力p₀的比值在0.01~1.09范围内,测定样品的氮吸附-脱附等温线,采用BET多分子层吸附理论计算样品的总比表面积,通过BJH模型计算样品的孔容和孔径分布,进而分析改性导致孔结构和比表面积的变化而引起降解率的改变。

1.4 光催化试验

以1 000 mg/L的PAM溶液模拟工业污水,紫外光源下,使用TC、改性尾煤基体、TiO₂/TC和Pb-TiO₂/TC 4种材料在PL-GHX-V型光化学反应仪中对PAM进行光催化降解试验。利用PAM在酸性条件下与次氯酸钠发生霍夫曼重排反应,生成不溶性的氯酰胺使溶液浑浊,吸光度与PAM浓度成正比^[15]的性质,使用上海仪电722G型可见分光光度计测其吸光度,从而测定材料的降解性能。降解产物用高效液相色谱HPLC-质谱MS联用技术(LCMS)进行分析检测,探索其降解机理。

称取0.10 g复合材料放入200 mL的PAM溶液中,以500 W汞灯作为光源,在磁力搅拌下进行降解,前30 min避光进行暗反应吸附阶段,后90 min打开光源进行光反应催化降解阶段。每隔10 min取一次样,经H1850型高速离心机离心、0.22 μm滤膜过滤后,移取5 mL滤液至50 mL的容量瓶中,加入5 mol/L的冰醋酸溶液10 mL,充分摇匀后静置2 min,再加入13.1 g/L的次氯酸钠溶液15 mL,充分摇匀后静置30 min,在470 nm波长下测其吸光度。根据式(1)计算PAM的降解率:

$$\eta = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

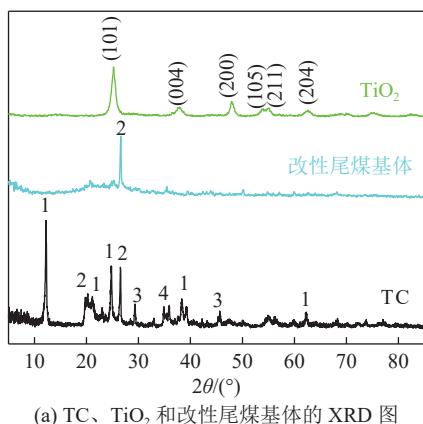
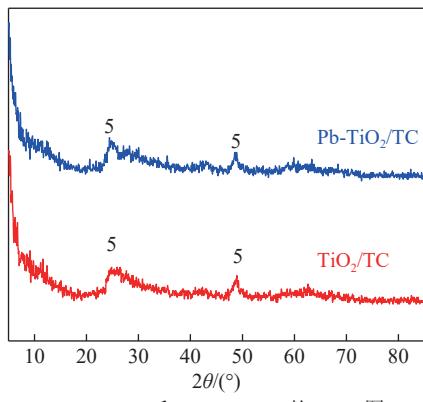
式中: η 为材料的降解率,%; C_0 为PAM溶液的初始浓度,mg/L; C_t 为PAM溶液反应t min后的浓度,mg/L。

2 试验结果与讨论

2.1 材料的XRD分析

根据TC、改性尾煤基体和TiO₂的XRD图2a可知:TC中的矿物质主要有高岭石、石英、方解石以及蒙脱石,图中有一定的散射峰,表明含有一定的无定形碳;改性尾煤基体中主要为石英的衍射峰,高岭石等物质的衍射峰消失且并未生成新的物质。高岭

石等由于改性处理,内部层与层之间的氢键被破坏^[16],其先转变为活性更好的无定形偏高岭石^[17],进而而在Na₂CO₃的作用下偏高岭石解聚生成无定形SiO₂^[18]。TiO₂图谱对应(101)、(004)、(200)、(105)、(211)、(204)晶面与锐钛矿型TiO₂相一致,表明所制备TiO₂为锐钛矿型。根据图2b可以看出,TiO₂/TC和Pb-TiO₂/TC出现锐钛矿型TiO₂的衍射峰,而且晶体主要取向于锐钛矿的(101)平面,表明TiO₂成功与改性尾煤基体相结合。

(a) TC、TiO₂和改性尾煤基体的XRD图(b) TiO₂/TC 和 Pb-TiO₂/TC 的 XRD 图

1—高岭石; 2—石英; 3—方解石; 4—蒙脱石; 5—二氧化钛

图2 TC、TiO₂、改性尾煤基体、TiO₂/TC 和 Pb-TiO₂/TC 的 XRD 图Fig.2 XRD patterns of TC, modified tailings, TiO₂, TiO₂/TC and Pb-TiO₂/TC

2.2 材料的SEM分析

图3a—图3c分别为TC、TiO₂/TC和Pb-TiO₂/TC的SEM图。由3a可知TC呈现大小不一的不规则状态,颗粒与颗粒之间较为紧凑,表面较为粗糙。图3b和图3c可知,细管状TiO₂比较均匀地包覆在改性尾煤基体表面,表明TiO₂成功负载到改性尾煤基体,材料表面较为疏松,具有一定的孔隙结构,且Pb-TiO₂/TC的结构比TiO₂/TC更加蓬松,说明Pb²⁺的掺杂更加有利于TiO₂和改性尾煤基体的结合。

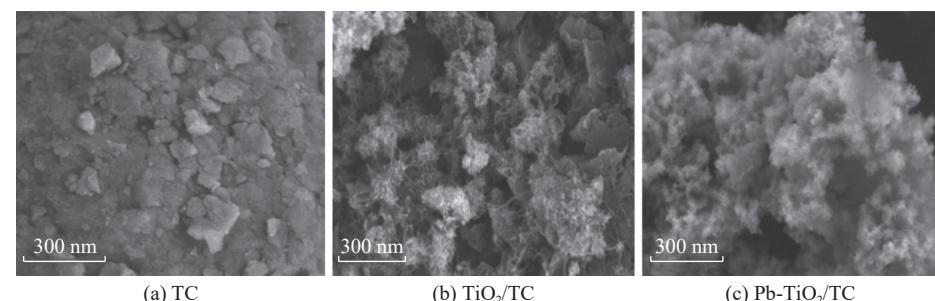
2.3 材料的UV-vis DRS分析

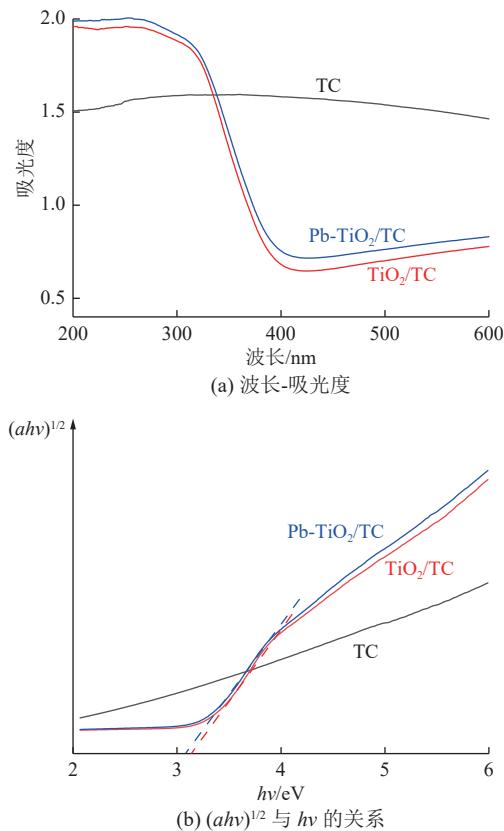
图4为TC、TiO₂/TC和Pb-TiO₂/TC的UV-visDRS漫反射光谱图。由4a可知,TC全光谱范围具有强吸收,TiO₂/TC吸收边界的波长在392 nm左右,Pb-TiO₂/TC吸收边界的波长在402 nm左右,吸收边界发生明显的红移。

根据Tauc plot法做出TC、TiO₂/TC和Pb-TiO₂/TC的 $(ahv)^{1/2}$ 与 hv 的关系图如4b所示, $(ahv)^{1/2}=B(hv-E_g)$, a 为吸收系数, B 为常数, hv 为光子能量, h 为普朗克常数, ν 为入射光子频率, E_g 为半导体禁带宽度。由图可知,TiO₂/TC的禁带宽度为3.16 eV,Pb-TiO₂/TC的禁带宽度为3.08 eV。

2.4 材料的BET分析

图5a—图5e分别对应TC、改性尾煤基体、TiO₂、TiO₂/TC和Pb-TiO₂/TC的N₂吸脱附等温线及孔径分布图,根据N₂吸附测试数据和BET公式分别得到5种样品的比表面积、总孔容积和平均孔径,其结果见表2。由图5可知,TC、改性尾煤基体、TiO₂、TiO₂/TC和Pb-TiO₂/TC这几种材料均符合Langmuir IV型等温线。在相对压力较低时,曲线斜率较平缓,气体的吸附量小,表明TC、改性尾煤基体、TiO₂、TiO₂/TC和Pb-TiO₂/TC表面存在单层吸附^[19]。在相对压力 $0.6 < p/p_0 < 1.0$ (TC和改性尾煤基体为 $0.4 < p/p_0 < 1.0$)的范围内,TC、改性尾煤基体、TiO₂、TiO₂/TC

图3 TC、TiO₂/TC 和 Pb-TiO₂/TC 的 SEM 图Fig.3 SEM images of TC、TiO₂/TC and Pb-TiO₂/TC

图 4 TC、TiO₂/TC、Pb-TiO₂/TC 的 UV-vis DRS 图Fig.4 UV-vis DRS diagram of TC, TiO₂/TC and Pb-TiO₂/TC

和 Pb-TiO₂/TC 表面上发生了多层吸附, 由于毛细管产生了凝聚作用, 导致出现脱附和吸附滞后现象, 表明样品具有明显的介孔结构。

表 2 为 TC、改性尾煤基体、TiO₂、TiO₂/TC 和 Pb-TiO₂/TC 的孔结构分析结果。通过表面积和总孔容积的相互比较可知, TiO₂ 负载到改性尾煤基体, 一定程度使得 TiO₂/TC 和 Pb-TiO₂/TC 的比表面积大于 TiO₂ 的比表面积, 而 TiO₂/TC 和 Pb-TiO₂/TC 的总孔容积小于 TiO₂ 的总孔容积。高温焙烧使 TC 中挥发物析出、高岭石等转变为无定形物质, 致密的晶体结构转变为玻璃网络结构, 比表面积增大, 孔道增多; 碱激发一定程度对形成的玻璃网络结构造成破坏, 使比表面积和总孔容积进一步增大, 因此改性尾煤基体的比表面积和总孔容积均大于 TC, 负载 TiO₂ 的过程中改性尾煤基体的比表面积和孔隙结构使得 TiO₂/TC 和 Pb-TiO₂/TC 的比表面积增大, 同时, TiO₂ 包覆在改性尾煤上会占据一定的孔隙, 堵塞部分小孔, 使得 TiO₂/TC 和 Pb-TiO₂/TC 的平均孔径大于 TiO₂ 的平均孔径, 而总孔容积却小于 TiO₂。TiO₂/TC 和 Pb-TiO₂/TC 的比表面积相对较大, 有利于吸附较多

的污染物分子, 可以为污染物的吸附和光催化的发生提供更多的活性位点, 从而可以提高 TiO₂/TC 和 Pb-TiO₂/TC 的光催化性能。

2.5 光催化降解效果

2.5.1 光催化降解 PAM

图 6 为 TC、改性尾煤基体、TiO₂/TC 和 Pb-TiO₂/TC 对 PAM 的降解效果图。由图 6 可以看出, 在紫外光照射下, TC 和改性尾煤基体对 PAM 溶液没有明显的催化降解效果, 降解率分别为 3.39% 和 4.68%; 而 TiO₂/TC 和 Pb-TiO₂/TC 对 PAM 降解效果非常明显, 降解率分别达到了 38.92% 和 63.87%。

在 0~30 min 暗反应阶段内, TC、改性尾煤基体、TiO₂/TC 和 Pb-TiO₂/TC 对 PAM 主要为吸附作用。TC 和改性尾煤基体的作用效果非常微弱, TiO₂/TC 和 Pb-TiO₂/TC 对 PAM 均有一定的吸附作用, 根据 BET 的结果分析可知, TC 和改性尾煤基体的比表面积和总孔容积均非常小, 因此对 PAM 的吸附作用效果微弱。Pb-TiO₂/TC 的比表面积虽然小于 TiO₂/TC 的比表面积, 但是 Pb-TiO₂/TC 吸附效果强于 TiO₂/TC, 主要归因于 Pb-TiO₂/TC 的总孔容积和平均孔径均大于 TiO₂/TC 的总孔容积和平均孔径。

在 30~120 min 光反应阶段内, TC、改性尾煤基体、TiO₂/TC 和 Pb-TiO₂/TC 对 PAM 为光催化作用。TC 和改性尾煤基体中不含有 TiO₂, 因此在此阶段对 PAM 无降解作用。Pb-TiO₂/TC 的作用效果略微优于 TiO₂/TC。

光催化反应结束后, 通过离心使 TiO₂/TC 和 Pb-TiO₂/TC 粉体与溶液分离, 随后对粉体进行洗涤, 洗涤时先加入去离子水, 磁力搅拌 10 min 后离心, 重复此过程 3 次后, 加入适量水并超声 10 min, 过滤、干燥^[20,21]。图 7 为 TiO₂/TC 和 Pb-TiO₂/TC 材料 5 次重复利用的降解效果图。5 次循环利用后仍具有降解效率, 并且降解率均未发生较大的改变, 说明 TiO₂/TC 和 Pb-TiO₂/TC 的性质稳定, 回收率高。

2.5.2 催化机理

采用 LCMS 联用技术对 Pb-TiO₂/TC 降解 PAM 的产物进行分析, 结果如图 8 所示。由图 8 正谱图可以看出, 峰位在 80.7 对应 NO₃⁻ (62+18(NH₄⁺)), 111.0 处对应丙烯酸 (72+39(K⁺)), 峰位 117.0 处对应乙酰胺 (58+23(Na⁺), 2×58+1)。正、负谱中 160.9 峰位均存在, 且强度较大, 可视为干扰峰; 由负谱可以看出, 峰位在 95 对应乙酸 (60+35(Cl⁻))。由此可得, 紫外光照射到复合材料表面时(能量>禁带宽度), 价带上

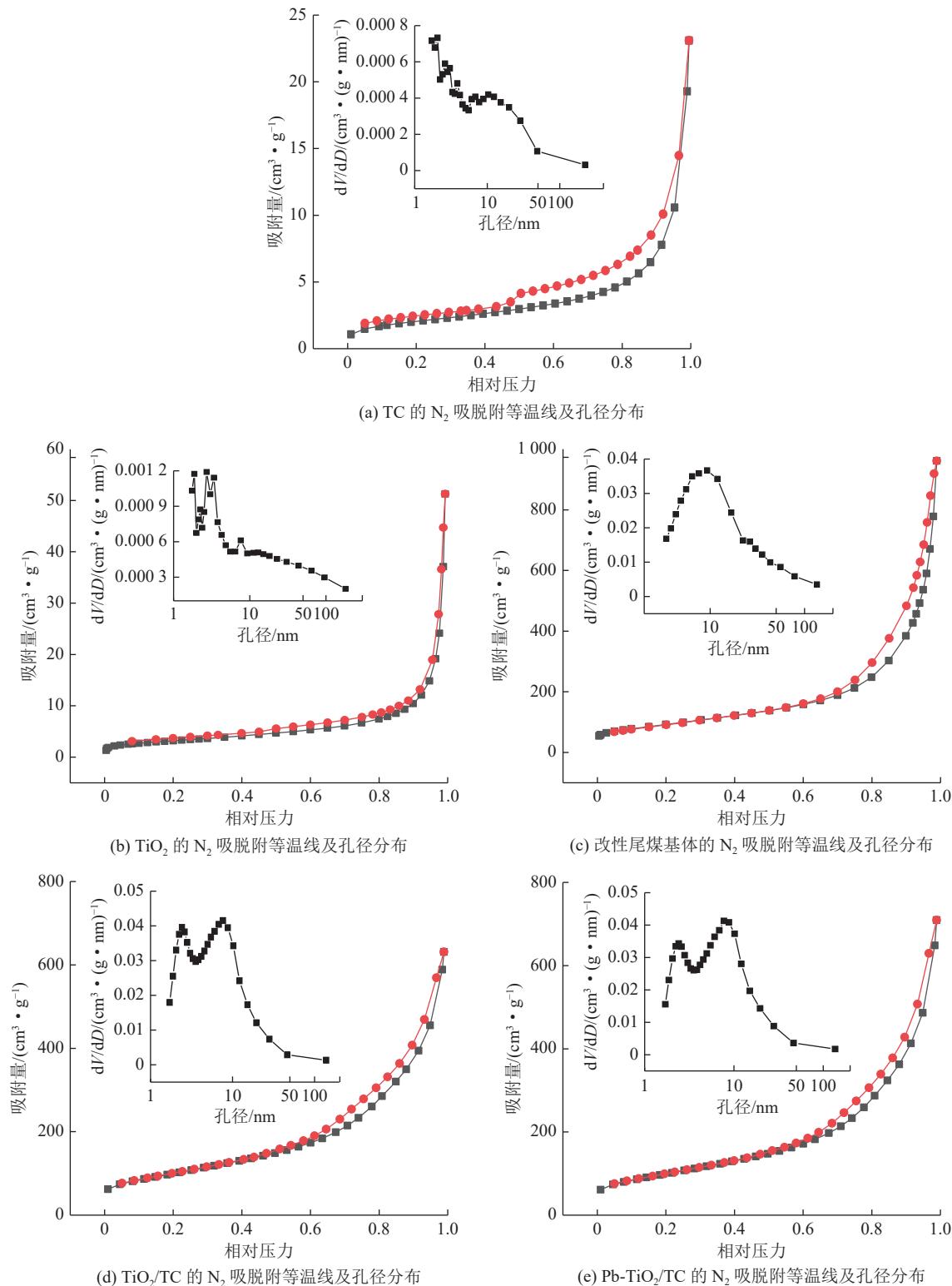
图 5 TC、改性尾煤基体、 TiO_2 、 TiO_2/TC 和 $Pb-TiO_2/TC$ 的 N_2 吸脱附等温线及孔径分布

Fig.5 N_2 adsorption and desorption isotherms and pore size distribution diagrams of TC, modified tailings, TiO_2 , TiO_2/TC and $Pb-TiO_2/TC$

的电子被激发到导带，在价带和导带上产生高活性的光生空穴(h^+)和光生电子(e^-)。光生电子具有强还原性，在氧气存在情况下，光生电子与氧气作用生成过氧自由基，过氧自由基使 $Pb-TiO_2/TC$ 表面上吸

附的电子受体还原^[22-23]；光生空穴有较强的得电子能力，可以将 OH^- 和 H_2O 氧化成·OH, ·OH 使 PAM 氧化、断链变成小分子量 PAM, 进而氧化分解成 NO_3^- 、丙烯酸、乙酰胺和乙酸等。

表2 TC、改性尾煤基体、TiO₂、TiO₂/TC和Pb-TiO₂/TC的孔结构分析结果
Table 2 Pore structure analysis results of TC, modified tailings, TiO₂, TiO₂/TC and Pb-TiO₂/TC

样品	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	总孔容积/(cm ³ ·g ⁻¹)	平均孔径/nm
TC	7.32	0.04	20.47
改性尾煤基体	15.61	0.08	29.75
TiO ₂	286.66	1.49	9.28
TiO ₂ /TC	360.33	0.97	10.82
Pb-TiO ₂ /TC	358.54	1.09	12.23

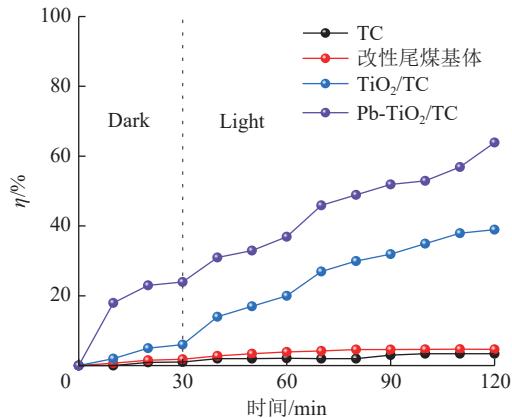


图6 TC、改性尾煤基体、TiO₂/TC 和 Pb-TiO₂/TC 对 PAM 降解效果

Fig.6 Effect of TC, modified tailings, TiO₂/TC and Pb-TiO₂/TC on PAM removal rate

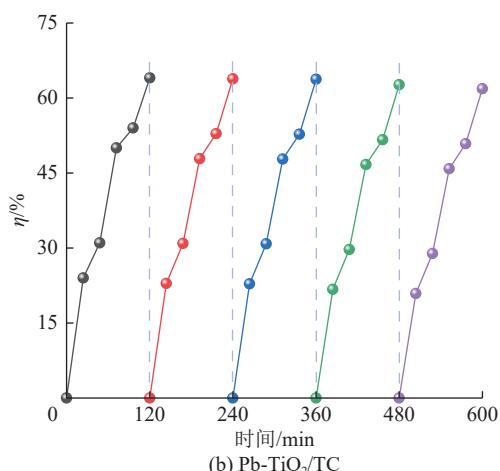
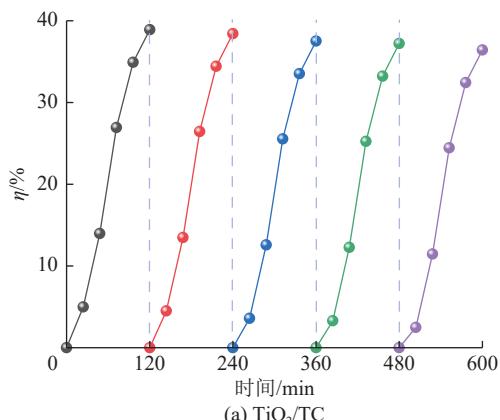


图7 TiO₂/TC 和 Pb-TiO₂/TC 的重复利用效果
Fig.7 Reuse effect diagram of TiO₂/TC and Pb-TiO₂/TC

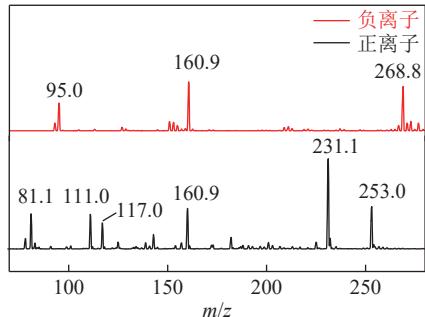


图8 Pb-TiO₂/TC 降解 PAM 质谱图
Fig.8 Mass spectrum of Pb-TiO₂/TC degradation of polyacrylamide

3 结 论

1) 以TC为原料,通过碱激发制备改性尾煤基体,采用水热法成功制备出TiO₂与改性尾煤基体质量比为1:1的复合光催化材料TiO₂/TC和Pb-TiO₂/TC。

2) TiO₂/TC和Pb-TiO₂/TC的比表面积比TiO₂的比表面积增大约75 m²/g,高比表面积产生的吸附-催化协同效应显著提升了光催化效率。TiO₂/TC对PAM的降解率为38.92%,Pb-TiO₂/TC对PAM的降解率提升到63.87%。

3) PAM的降解过程为大分子PAM断链变成小分子量PAM分子,进一步氧化分解为NO₃⁻、丙烯酸、乙酰胺和乙酸等。

参考文献(References):

- [1] 郭中权,毛维东,肖艳,等.聚丙烯酰胺残留物在矿井水处理中的迁移规律[J].煤炭学报,2021,46(1):245-250.
GUO Zhongquan, MAO Weidong, XIAO Yan, et al. Migration of polyacrylamide residues in mine water treatment[J]. Journal of Coal, 2021, 46(1): 245-250.
- [2] HU H, LIU JF, LI C Y, et al. Anaerobic biodegradation of partially hydrolyzed polyacrylamide in long-term methanogenic enrichment cultures from production water of oil reservoirs[J]. Biodegradation, 2018, 29(3): 233-243.
- [3] WEI L, WANG X, CHEN S, et al. Study of the Influencing Factors of Sedimentation Separation of Polymer-Contained Sewage in Gravity Sedimentation Tank[J]. Nature Environment and Pollution Technology, 2018, 17(2): 367-374.
- [4] 卞立红,任国领,何雯,等.基于两株菌的复合菌处理油田采出

- 水效果评价[J].*大庆石油地质与开发*,2019,38(4):105–109.
- BIAN Lihong, REN Guoling, HE Wen, et al. Evaluation of oil-field produced water treatment effect based on two strains of bacteria[J]. *Daqing petroleum geology and development*, 2019, 38(4): 105–109.
- [5] JAMAL A S, TANUJJAL B, MICHEL C, et al. Visible light photocatalytic degradation of HPAM polymer in oil produced water using supported zinc oxide nanorods[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 351: 56–64.
- [6] 张东晨,王方略,王涛,等.混合菌协同降解煤泥水中聚丙烯酰胺的试验研究[J].*洁净煤技术*,2021,27(1):209–216.
ZHANG Dongchen, WANG Fanglie, WANG Tao, et al. Experimental study on the synergistic degradation of polyacrylamide in coal slime water by mixed bacteria[J]. *Clean coal technology*, 2021, 27(1): 209–216.
- [7] 巩云,王龙龙,徐亚琪,等.二氧化钛光催化材料的改性研究进展[J].*材料导报*,2020,34(Z2):37–40.
GONG Yun, WANG Longlong, XU Yaqi, et al. Research progress in modification of titanium dioxide photocatalytic materials[J]. *Materials Review*, 2020, 34(Z2): 37–40.
- [8] 金秀颖. TiO₂/伊利石复合材料的制备及其光催化性能研究[D].延边:延边大学,2021: 32–48.
JIN Xiuying. Preparation and photocatalytic properties of TiO₂/illite composites[D]. Yanbian: Yan bian University, 2021: 32–48.
- [9] HUO P, YAN Y, LI S, et al. Floating photocatalysts of fly-ash cenospheres supported AgCl/TiO₂ films with enhanced Rhodamine B photodecomposition activity[J]. *Desalination*, 2010, 256(1/3): 196–200.
- [10] RAVICHANDRAN L, SELVAM K, SWAMINATHAN M. Highly efficient activated carbon loaded TiO₂ for photo defluoridation of pentafluorobenzoic acid[J]. *Journal of Molecular Catalysis A Chemical*, 2010, 317(1-2): 89–96.
- [11] 李阳,张玉贵,张浪,等.基于压汞,低温N₂吸附和CO₂吸附的构造煤孔隙结构表征[J].*煤炭学报*,2019,44(4):1188–1196.
LI Yang, ZHANG Yugui, ZHANG Lang, et al. Characterization of pore structure of tectonic coal based on mercury intrusion, low temperature N₂ adsorption and CO₂ adsorption[J]. *Journal of Coal*, 2019, 44(4): 1188–1196.
- [12] 肖颖冠,孙孝东,李霖昱,等.碳–氮共改性中空二氧化钛光催化剂的同步合成及其高效的光催化行为和循环稳定性研究(英文)[J].*催化学报*,2019,40(5):765–775.
XIAO Yingguan, SUN Xiaodong, LI Linyu, et al. Synchronized synthesis of carbon–nitrogen co-modified hollow titanium dioxide photocatalyst and its efficient photocatalytic behavior and cycle stability[J]. *Journal of Catalysis*, 2019, 40(5): 765–775.
- [13] ANITA S, PANKAJ R, POOJA S, et al. Review on fabrication of graphitic carbon nitride based efficient nanocomposites for photodegradation of aqueous phase organic pollutants[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2018, 67: 28–51.
- [14] LI D H, JIANG Z Y, LIN Y M, et al. Theoretical studies of photocatalytic behaviors of isoelectronic Sn/Pb-doped TiO₂: DFT+U[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 555: 149714.
- [15] 江能,房永,江勇.次氯酸钠氧化法测定聚丙烯酰胺浓度的研究[J].*工业水处理*,2005,25(8):46–49.
JIANG Neng, Fang Yong, JIANG Yong. Determination of polyacrylamide concentration by sodium hypochlorite oxidation method[J]. *Industrial water treatment*, 2005, 25(8): 46–49.
- [16] 匡敬忠,黄哲誉,马强,等.偏高岭石碱溶合方钠石相变过程及吸附特性[J].*材料导报*,2018,32(22):3853–3861.
KUANG Jingzhong, HUANG Zhejing, MA Qiang, et al. Phase transformation process and adsorption characteristics of metakaolinite alkali soluble synthetic sodalite[J]. *Materials Report*, 2018, 32(22): 3853–3861.
- [17] ZHANG J, LI S, LI H, et al. Preparation of Al–Si composite from high-alumina coal fly ash by mechanical–chemical synergistic activation[J]. *Ceramics International*, 2017, 43(8): 6532–6541.
- [18] 何梓豪,姚素玲,董宪姝,等.焙烧联合碳酸钠改性尾煤基吸附剂的制备及其对Cu(Ⅱ)的吸附[J].*矿业研究与开发*,2021,41(8):149–153.
HE Zihao, YAO Suling, DONG Xianshu, et al. Preparation of roasting combined with sodium carbonate modified coal-based adsorbent and its adsorption of Cu (II)[J]. *Mining research and development*, 2021, 41(8): 149–153.
- [19] 杨眉,刘良文,郑珩,等.堇青石表面化学气相沉积二氧化钛的负载机理及负载动力学(英文)[J].*稀有金属材料与工程*,2022,51(3):778–782.
YANG Mei, LIU Liangwen, ZHENG Heng, et al. Loading mechanism and kinetics of chemical vapor deposition of titanium dioxide on cordierite surface[J]. *Rare metal materials and engineering*, 2022, 51(3): 778–782.
- [20] RONG Xinshan, QIU Fengxian, ZHANG Chen, et al. Preparation of Ag–AgBr/TiO₂–graphene and its visible light photocatalytic activity enhancement for the degradation of polyacrylamide[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 639: 153–161.
- [21] 王景洋.聚丙烯酰胺絮凝剂对悬浮光催化体系TiO₂的絮凝回收再利用[D].兰州:兰州交通大学,2016: 42–50.
WANG Jingyang. Flocculation recovery and reuse of polyacrylamide flocculant for TiO₂ suspension photocatalytic system[D]. Lanzhou: Lanzhou Jiaotong University, 2016: 42–50.
- [22] 王江炎,刘保顺,中田一弥.结晶度,{001}/{101}晶面比和Au负载对热处理TiO₂制备的锐钛矿TiO₂光催化活性的影响(英文)[J].*催化学报*,2019,40(3):403–412.
WANG Jiangyan, LIU Baoshun, NAKATA Kazuya. Effects of crystallinity, {001}/{101} ratio, and Au decoration on the photocatalytic activity of anatase TiO₂ crystals[J]. *Journal of Catalysis*, 2019, 40(3): 403–412.
- [23] 代学伟,吴江,齐雪梅,等.Fe掺杂TiO₂催化剂制备及其光催化脱汞机理[J].*环境科学研究*,2014,27(8):827–834.
DAI Xuewei, WU Jiang, QI Xuemei, et al. Preparation of Fe-doped TiO₂ catalyst and its photocatalytic mercury removal mechanism[J]. *Research of Environment Science*, 2014, 27(8): 827–834.