

学校编码: 10384
学号: 33120121151635

密级

廈門大學

硕士学位论文

**TiO₂/沸石复合材料对对乙酰氨基酚
的光降解研究**

Study on the Photocatalytic Degradation of Acetaminophen

by TiO₂/Zeolite compounds

王佳婕

指导教师姓名: 景有海 副教授

张章堂 教授

专业名称: 环境工程

论文提交日期: 2015年05月

论文答辩时间: 2015年05月

2015年05月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘 要.....	VII
ABSTRACT.....	IX
第 1 章 绪论.....	1
1.1 对乙酰氨基酚 (Ace) 的潜在风险与处理研究现状.....	1
1.1.1 PPCPs 概况.....	1
1.1.2 Ace 概况.....	2
1.1.3 Ace 排放途径及生态毒性.....	3
1.1.4 Ace 处理技术研究概况.....	4
1.2 TiO ₂ 光催化氧化技术及研究现状.....	6
1.2.1 TiO ₂ 光催化氧化技术简介.....	6
1.2.2 TiO ₂ 光催化氧化反应的影响因素.....	6
1.2.3 TiO ₂ 光催化氧化技术的发展及前景.....	7
1.3 沸石负载 TiO ₂ 的研究现状.....	9
1.3.1 沸石的结构及特性.....	9
1.3.2 沸石材料与 TiO ₂ 的结合方法与方式.....	11
1.3.3 国内外沸石负载纳米 TiO ₂ 光催化剂的进展.....	13
1.4 金属掺杂 TiO ₂ /沸石研究现状.....	14
1.5 本课题的选题思路及意义.....	15
1.5.1 选题思路.....	15
1.5.2 主要研究内容.....	16
1.5.3 技术路线.....	17
第 2 章 实验部分.....	18
2.1 试剂与仪器.....	18
2.1.1 主要试剂.....	18
2.1.2 主要仪器及设备.....	19

2.2 材料的表征方法介绍.....	20
2.3 材料的制备.....	22
2.4 光催化氧化实验与测定方法.....	24
2.4.1 光催化氧化实验方法.....	24
2.4.2 污染物的测定方法.....	25
第 3 章 TiO₂/沸石复合材料的表征及光催化性能研究.....	28
3.1 TiO ₂ /沸石材料的表征.....	28
3.1.1 X 射线衍射分析.....	28
3.1.2 傅里叶-红外光谱分析.....	30
3.1.3 热重分析.....	32
3.1.4 扫描电镜分析.....	33
3.1.5 比表面积及孔隙分析.....	34
3.1.6 紫外-可见分光光谱分析.....	36
3.2 不同沸石负载 TiO ₂ 的复合材料降解 Ace.....	36
3.2.1 TiO ₂ 负载量的影响.....	36
3.2.2 降解率与矿化率.....	38
3.3 本章小结.....	40
第 4 章 TiO₂/沸石复合材料降解 Ace 性能及机理分析.....	42
4.1 TiO ₂ /沸石复合材料光催化降解 Ace 实验结果与分析.....	42
4.1.1 光解及材料的吸附性能考查.....	42
4.1.2 溶液初始 pH 值的影响.....	43
4.1.3 Ace 浓度的影响.....	44
4.1.4 催化剂投加量的影响.....	48
4.1.5 溶解氧的影响.....	49
4.1.6 材料循环利用次数的影响.....	50
4.2 光催化降解反应动力学分析及机理分析.....	51
4.2.1 光催化降解反应动力学分析.....	51

4.2.2 中间产物及反应途径的推测.....	54
4.3 本章小结.....	57
第 5 章 TiO₂/沸石中掺杂 Cu 后材料表征与光催化氧化性能研究.....	59
5.1 TiO ₂ /沸石复合材料掺杂 Cu 后的表征.....	59
5.1.1 X 射线衍射分析.....	59
5.1.2 比表面积及孔隙分析.....	60
5.1.3 紫外-可见分光光谱分析.....	61
5.1.4 光电化学性能分析.....	62
5.1.5 X 射线光电子分光光谱分析.....	63
5.2 TiO ₂ /沸石复合材料掺杂 Cu 后可见光催化氧化性能研究.....	64
5.3 本章小结.....	66
第 6 章 结论与展望.....	67
6.1 结论.....	67
6.2 创新点.....	68
6.3 不足与展望.....	69
6.3.1 不足之处.....	69
6.3.2 展望.....	69
参考文献.....	70
攻读硕士学位期间发表的论文.....	83
致 谢.....	85

Content

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	III
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Overview of Ace and its research situation	1
1.1.1 Overview of PPCPs.....	1
1.1.2 Overview of Ace.....	2
1.1.3 Emissions pathways and ecological toxicity of Ace.....	3
1.1.4 Removal methods of Ace.....	4
1.2 TiO₂ photocatalysis and its research situation	6
1.2.1 Introduction of TiO ₂ photocatalysis technology.....	6
1.2.2 Influence factors of TiO ₂ photodegradation.....	6
1.2.2 Development and prospect of TiO ₂ photocatalysis.....	7
1.3 Introduction of TiO₂/zeolite	9
1.3.1 Structure and properties of zeolite.....	9
1.3.2 Combination methods of TiO ₂ /zeolite.....	11
1.3.3 Present situation and prospect of TiO ₂ /zeolite.....	13
1.4 Introduction of Metal-TiO₂/zeolite	14
1.5 Research objective, signification, contents and Technical route	15
1.5.1 Objective and signification of research.....	15
1.5.2 Main contents of research	16
1.5.3 Technical route of research.....	17
Chapter 2 Experiment part	18
2.1 Reagent and instrument	18
2.1.1 Main reagents.....	18
2.1.2 Main instruments and equipments.....	19
2.2 The characterization of photocatalyst	20

2.3 Preparation of materials	22
2.4 Photocatalytic experiment and analytic method	24
2.4.1 Photocatalytic experiment method.....	24
2.4.2 Analytic method of the pollutants.....	25
Chapter 3 Characterization of TiO₂/zeolite and its Photocatalytic activity analysis	28
3.1 Characterization of TiO₂/zeolite	28
3.1.1 XRD.....	28
3.1.2 FTIR.....	30
3.1.3 TGA.....	32
3.1.4 SEM.....	33
3.1.5 BET.....	34
3.1.6 UV-VIS.....	36
3.2 Photocatalytic activity analysis of TiO₂/zeolite	36
3.2.1 Effect of the TiO ₂ loading content.....	36
3.2.2 Degradation and mineralization rate.....	38
3.3 Summary	40
Chapter 4 Degradation of Ace by TiO₂/zeolite and its Mechanism analysis	42
4.1 Degradation result and discussion	42
4.1.1 Effect of photolysis and adsorption.....	42
4.1.2 Effect of the initial pH of the solution.....	43
4.1.3 Effect of the initial Ace concentration.....	44
4.1.4 Effect of the catalyst dosage	48
4.1.5 Effect of the oxygen concentration.....	49
4.1.6 Effect of the recycle times.....	50
4.2 Kinetic and reaction mechanism	51
4.2.1 Kinetic analysis.....	51

4.2.2 Reaction mechanism.....	54
4.3 Summary.....	57
Chapter 5 Characterization of Cu-TiO₂/zeolite and its Photocatalytic activity analysis	59
5.1 Characterization of Cu-TiO₂/zeolite.....	59
5.1.1 XRD.....	59
5.1.2 BET.....	60
5.1.3 UV-VIS.....	61
5.1.4 Photoelectrochemical analysis.....	62
5.1.5 XPS.....	63
5.2 Photodegradation of Ace by Cu-TiO₂/zeolite.....	64
5.3 Summary.....	66
Chapter 6 Conclusions and prospects.....	67
6.1 Conclusions.....	67
6.2 Innovations.....	68
6.3 Shortages and prospects.....	69
6.3.1 Shortages.....	69
6.3.2 Prospects.....	69
References.....	70
Paper published.....	83
Acknowledgments.....	85

摘要

对乙酰氨基酚 (Acetaminophen, Ace) 是最常用的非抗炎解热镇痛药的主要成分, 具有潜在的生态毒性, 目前尚未找到一种理想而有效的处理方法。研究采用光催化氧化法对其进行光催化降解实验。TiO₂以其化学稳定性、无毒性、价格低廉、光催化活性高等优异性能被广泛研究。但因其颗粒过小, 易团聚, 不易与水分离而受到限制。

研究以具有大表面、高吸附性能的沸石为载体, 采用溶胶-凝胶法制备TiO₂/沸石复合光催化材料, 并借助紫外-可见漫反射 (UV-VIS)、X射线衍射 (XRD)、扫描电镜 (SEM)、傅里叶-红外光谱 (FTIR) 等分析方法对复合材料进行了性能分析, 通过实验研究了复合材料对Ace的光催化降解去除效果, 并探究了其降解动力学机理。主要研究成果如下:

(1) 以不同孔径的 ZSM-5 (2.4 nm), 13X (5.4 nm) 和 Y 型 (13.6 nm) 沸石为载体, 采用溶胶-凝胶法制备了 TiO₂/沸石复合材料。通过 FTIR、XRD 与 SEM 等方法对复合材料进行性能分析, 结果表明: 复合材料中的沸石骨架没有被破坏, 而形成的 TiO₂ 基本为锐钛矿型。根据 XRD 图谱所计算得到的晶体颗粒粒径约为 9.9 nm; 通过 SEM 图观察到 TiO₂ 团聚颗粒尺寸介于 50-500 nm 之间; TGA 分析结果表明复合材料具有较高的热稳定性。ZSM-5、13X 和 Y 型沸石上 TiO₂ 的最佳负载量分别为 40 wt%、10 wt% 与 5 wt%。沸石的孔径越大, TiO₂ 的最佳负载量越低。对 Ace 光催化降解效果最佳的复合材料为负载量为 40 wt% 的 TiO₂/ZSM-5。

(2) 采用 40 wt%TiO₂/ZSM-5 复合材料作为光催化剂对 Ace 进行光降解实验。当 Ace 初始浓度为 15 mg·L⁻¹, 初始 pH 为 5-9, 复合材料催化剂投加量为 1.00 g·L⁻¹, 在紫外光 (254 nm, 0.97 mW·cm⁻²) 下光降解反应 180 min 后, Ace 的去除率为 97%, 达到最大。溶氧量的提高可加快光催化降解速率。

(3) 采用 GC-MS 分析了反应过程中可能出现的中间产物, 并推测了光催

化降解反应途径：在光催化降解过程中，Ace 分子将先被羟基化及光解，再进一步被破坏氧化，最终被氧化分解为 CO₂ 和 H₂O 等物质。反应过程中没有检测到有毒中间产物。

(4) 采用 Cu 金属对 40 wt%TiO₂/ZSM-5 复合材料进行掺杂以减小材料的间隙能。当 Cu 的掺杂量为 2.0 wt%时，可提高复合材料在可见光下的光降解效果。

采用溶胶-凝胶法自制的 TiO₂/沸石光催化复合材料兼备了 TiO₂ 与沸石各自的优异性能，使其产生了协同效应，从而提高了光催化氧化的活性，且回收利用率高，这为解决目前光催化材料回收困难，吸附能力弱等问题提供了一种解决途径。

关键词：光催化；TiO₂；沸石；对乙酰氨基酚

ABSTRACT

Acetaminophen (Ace) is one of the most widely used pharmaceutical and personal care products (PPCPs), which is a new type environmental pollutants. It is important to find the treatment method which has high removal efficiency for actual use since PPCPs are not biodegradable. In this study, the photocatalysis was used to degrade the Ace.

TiO₂ is a promising photocatalyst which is inexpensive, non-toxic, stable, and potentially reusable in water. However, the post-filtration procedures to separate nanometer-levels of TiO₂ and the agglomeration of photocatalyst are defects that limit its application. In this case, a sol-gel method was proposed to load TiO₂ on zeolite which has large surface area and high adsorption performance. The structural features of the photocatalysts were investigated by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), Fourier Transform infrared spectroscopy (FT-IR) spectrometer and N₂ adsorption/desorption analyzer. The photodegradation performance of Ace was also assessed. The conclusion shows as follows:

(1) The XRD, FTIR and SEM results indicated that the zeolites did not change even after loading TiO₂. Anatase was the only crystal type of the prepared TiO₂ and its diameters ranged from 50 to 500 nm. The effect of zeolite with different microporous and mesoporous diameters (ZSM-5, 13X and Y-zeolites) and TiO₂ loading content on photodegradation performance were studied. The best TiO₂ loading content over the ZSM-5, 13X, and Y-zeolite was 40 wt%, 10 wt% and 5 wt%, respectively. Among all the materials, 40 wt%TiO₂/ZSM-5 had the highest photodegradation of Ace solutions.

(2) This study investigated the effects of the initial Ace concentration, the dosage of the catalyst, the initial pH and oxygen concentrations of the solution on the removal efficiency of Ace in aqueous solutions. The degradation rate can reach 97% with UV irradiation (0.97 mW·cm⁻²) for 180 min at the optimum operating condition of 15 mg·L⁻¹ Ace concentration, pH 6.8 and 1.00 g·L⁻¹ 40 wt%TiO₂/ZSM-5 dosage.

The degradation rate was increased with the increasing of oxygen concentration and the decreasing of Ace concentration. The GC-MS analysis indicated hydroxylation and photolysis were the initial step for Ace degradation. The photocatalyst was regenerated four times with its degradation rate remained at a higher level of about 90%.

(3) Copper incorporated 40 wt%TiO₂/ZSM-5 were successfully prepared. The best doping content of Cu on the composite was 2 wt%. The doping of Cu species decreased the photodegradation performance of Ace under UV light, but increased that under visible light.

Since TiO₂/zeolite materials have both the excellent performance of TiO₂ and zeolite, and even made a synergistic effect. It improve the activity of the photocatalyst, overcome the shortcomings of hard recycling and weak adsorption ability. The doping of Cu on TiO₂/zeolite compounds improved the photo-activity in visible light, which provides a scientific basis on the application of photocatalytic material in industria.

Keywords: Photocatalytic; TiO₂; Zeolite; PPCPs; Acetaminophen.

第 1 章 绪论

1.1 对乙酰氨基酚（Ace）的潜在风险与处理研究现状

1.1.1 PPCPs 概况

人们日常生活中大量使用的药品和个人护理品（pharmaceuticals and personal care products, PPCPs），包括人用、兽用、农用药品，是一类新型化学物质，具有潜在的生态风险效应^[1]。PPCPs 中药品的的主要分为抗生素、类固醇、消炎止痛药、精神类药、降压药、显影剂、避孕药和减肥药等。个人护理品的主要成份是麝香类化合物、杀菌消毒剂、防晒剂、化妆品等^[2-4]。这些药物和日用品从人们开始使用的时候，便开始源源不断地进入环境中，但是一直没有被认为是一类具有潜在危害的环境污染物。自 1999 年 Daughton 等^[2]报导 PPCPs 的环境污染问题并将其归纳成“微妙的、潜在的、有累积影响的”环境污染物质以来，PPCPs 及其处理方法越来越得到全世界的广泛关注。

目前的城市污水处理厂对 PPCPs 的去除能力有限^[3,5]，经污水处理厂处理后的排水中仍存在一定量的 PPCPs^[6]，目前已在污水处理厂出水及河流中检测到多种药品物质。Vieno 等报告^[7]指出，芬兰的污水处理厂出水中普遍存在下列 5 种药品：布洛芬（ibuprofen）、普生（naproxen）、酮洛芬（ketoprofen）、双氯芬酸（diclofenac）、苯扎贝特（bezafibrate），年平均浓度分别为 0.04、0.42、0.23、0.40 和 0.14 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ，其中冬季出水中药品的总含量可达 2500 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 。在地表水及饮用水中，也发现有一定浓度的 PPCPs^[8,9]。1999-2000 年期间，美国地质调查局对美国 30 个洲 139 条河流进行普查，统计结果显示这些河流中包含非处方类药物咖啡因、壬基酚等洗涤剂代谢物和消毒剂三氯生等^[10]；Kinney 等^[11]在美国 9 个污水处理厂的活性污泥中检出了 30-45 种 PPCPs 污染物，浓度范围在 64-1811 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ （干重）之间。2008 年，在英国南威尔士地区两条河流中，频繁检出了抗菌药物（甲氧苄啶、脱水红霉素和阿莫西林）、抗炎药、止痛药（对乙酰氨基酚、曲马多、可待因、萘普生、布洛芬和双氯芬酸）等药物^[12]。

由于中国的人口总量大，畜牧业发达，PPCPs 的生产和使用总量一直居世界

首位^[13]。2003年，我国已是世界上最大的药品生产国，2004年成为全球最大的药品市场之一。自改革开放以来，中国医药业产值年均增长率在16.6%左右，同时我国的PPCPs的使用量也非常巨大。2005年，我国广州市某城市污水处理厂的出水中，已检测到一定含量的抗生素、多环麝香，其含量在 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 水平^[14-16]。PPCPs引起的环境污染日趋严重，但是中国目前还没有对PPCPs产生的污染问题引起足够的重视，其处理方法还不够成熟。

1.1.2 对乙酰氨基酚（Ace）概况

对乙酰氨基酚（Acetaminophen, Ace），又称扑热息痛，醋氨酚，作为一种使用量可观的PPCPs代表性产品，是目前最常用的非抗炎解热镇痛药^[17,18]。Ace的解热作用与阿司匹林相似，并具有中、轻度的止痛效果，是乙酰苯胺类药物中最好的品种，主要用于感冒发烧、关节痛、神经痛及偏头痛、癌性痛及术后止痛。1893年，Ace第一次由化学合成，但当时并没有引起人们的重视，直到20世纪60年代，西方国家才把它作为非处方药物进行推广。目前临床上均以Ace代替其他乙酰苯胺类解热镇痛药。

Ace是目前全球解热镇痛三大支柱产品的龙头老大，其市场份额占据了整个解热镇痛市场份额的55%左右，是我国原料药中产量最大的产品，预计到2015年，我国Ace生产量将达到9-10万吨，国内市场需求量将达到3.5-4万吨规模。Ace市场规模扩大的同时，其引起的环境问题也愈加严重，以潍坊安邱市第三化工厂为例，其主导产品为Ace，1996年其每日产生污水量已有2600吨，COD平均含量 $1300\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，未经任何处理就直接外排，严重污染了接纳水体^[18]。已有检测到的Ace浓度如表1-1所示。

表 1-1 各地水体中已检测出的 Ace 浓度

Table 1-1 The concentration of Ace in the water which have been detected

水体	Ace 浓度 ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	年份	文献
欧洲污水处理厂出水	6	1998 年	Ternes 等 ^[19]
美国自然水体	10	2002 年	Kolpin 等 ^[10]
德国易北河	1.48	2004 年	Wiegel 等 ^[20]
英国泰恩河	65	2006 年	Roberts 等 ^[21]
韩国污水处理厂出水	6.8	2010 年	Sim 等 ^[22]

1.1.3 Ace 排放途径及生态毒性

环境中 Ace 的污染来源与人类的活动密切相关，它们可通过多种途径进入环境。大部分经过人体及动物吸收和代谢后随排泄物排出，其生产以及处理过程也会产生环境的污染。

(1) 间接或直接排放

人类或动物服用的 Ace 间接或直接的排入环境是最主要污染源^[13,23]。人体或动物服用的药物并不能够被完全吸收，一部分将通过粪便和尿液等排泄物排入污水系统中^[24]。Muir 等^[25]在研究中发现采用 Ace 进行治疗的患者，有 58-68%服用的 Ace 将随着人体的排泄物排出。

(2) 污水处理厂

污水处理厂是 Ace 进入环境的一个重要输出源^[1,3,26]。污水处理厂降解污染物主要由两个主要的机制：1) 经过微生物降解后，大分子污染物被降解为小分子产物，甚至是完全矿化生成二氧化碳和水；2) 污染物吸附在可滤的固体颗粒表面。然后随污泥处理系统一起去除。由于 Ace 对微生物细胞有毒害作用，且药物的残留浓度一般很低，难以与酶发生亲和反应^[27]，这为生物降解 Ace 带来了新的挑战。同时，污水系统处理后含 Ace 的残留污泥被垃圾填埋处置或是作为堆肥处理后进行农业回用也可能引起地下水或地表水的污染。

(3) 垃圾填埋

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.