

混凝土负载 C,N-TiO₂ 对有机磷杀虫剂的吸附和降解性能研究

郭燕飞, 高 强, 李 轶*

(河海大学环境学院浅水湖泊综合治理与资源开发教育部重点实验室, 江苏 南京 210098)

摘要: 本文制备了一种负载碳、氮共掺杂二氧化钛(C, N-TiO₂)的混凝土(C, N-TiO₂/Ct), 研究了光催化剂负载量和固化时间对其吸附、降解敌百虫的影响, 测试了混凝土的抗压强度和抗渗性能。结果表明, 与普通混凝土(Ct)和 TiO₂/混凝土(TiO₂/Ct)相比, C, N-TiO₂/Ct 对敌百虫有较高的降解效率, 并随着 C, N-TiO₂ 的增加而逐渐提高, 但其吸附效率却相对较低。混凝土对敌百虫的降解和吸附效率随固化时间的增加而降低, 固化 3 d 的 5% C, N-TiO₂/Ct 吸附率比 Ct 低 8.8%, 但对敌百虫的降解率比 Ct 高 15.4%。此外, 混凝土的抗压强度随催化剂含量和固化时间的增加而提高, 固化 28 d 的 5% C, N-TiO₂/Ct 的抗压强度与 Ct 相比提高了 24.8%。混凝土的抗渗性能随着 C, N-TiO₂ 含量的增加呈先升高后降低的趋势, 其中 2.5% C, N-TiO₂/Ct 抗渗性能最高, 比 Ct 增加了 36.2%。因此, 光催化混凝土具有控制河流水源污染的应用潜力。

关键词: 面源污染; 混凝土; 吸附; 可见光催化降解; 敌百虫; 抗压强度; 抗渗性能

中图分类号: X53

文献标识码: B

文章编号: 1007-7839 (2018) 02-0041-08

Study on adsorption and degradation of organophosphorus pesticides by C and N-TiO₂ supported on concrete

GUO Yanfei, GAO Qiang, LI Yi*

(Key Laboratory of Integrated Management and Resource Exploitation of Shallow Lakes, Ministry of Education, School of Environmental Science, Hohai University, Nanjing 210098, Jiangsu)

Abstract: A kind of concrete (C, N-TiO₂/Ct) loaded with carbon and nitrogen co-doped titanium dioxide (C, N-TiO₂) was prepared. The effects of photocatalyst loading and curing time on the adsorption and degradation of trichlorfon were studied, and the compressive strength and impermeability of concrete were tested. The results showed that compared with ordinary concrete (Ct) and TiO₂/ (TiO₂/Ct), C concrete, N-TiO₂/Ct had higher degradation efficiency on trichlorfon and gradually increased with the increase of C and N-TiO₂, but its adsorption efficiency was relatively low. Concrete degradation and adsorption efficiency of trichlorfon decreased with increasing curing time, and the adsorption rate of 5% C, N-TiO₂/Ct curing 3 days was 8.8% lower than Ct, but the rate of degradation of trichlorfon was 15.4% higher than Ct. In addition, the compressive strength of concrete increases with the increase of catalyst content and curing time, and the compressive strength of 5% C,N-TiO₂/Ct increased by 24.8% compared with Ct after curing 28 days. The impermeability of concrete increased first and then decreased with the increase

收稿日期: 2017-09-30

基金项目: 江苏省水利科技项目(2016016); 国家自然科学基金(51779076)

作者简介: 郭燕飞(1993-), 男, 硕士研究生, 主要从事水污染控制和水资源保护研究。

通讯作者: 李轶(1975-), 男, 教授, 博士研究生, 主要从事污水处理与资源化、水环境治理与修复、水资源保护研究。

of C, N-TiO₂ content, among which 2.5% C,N-TiO₂/Ct had the highest impermeability, which was 36.2% higher than Ct. Therefore, photocatalytic concrete had the potential to control the non-point source pollution of rivers.

Key words: non-point source pollution; concrete; adsorption; visible light catalytic degradation; trichlorfon; compressive strength; impermeability

0 引言

近年来,随着点源污染逐步得到控制,面源污染受到了普遍的关注,成为了当前环境问题研究的活跃领域。有机磷杀虫剂虽然在促进农业生产方面起到了积极的作用,但同时也带来了严重的环境问题,直接或间接地危害生态环境和人类的健康^[1-2]。敌百虫是一种典型的有机磷杀虫剂,其化学名为 0, 0-二甲基 -1- 羟基 -2, 2, 2- 三氯乙基磷酸酯,在过去的很多年间敌百虫在我国被广泛地用于农业和水产养殖业,是一种使用非常广泛的杀虫剂^[3]。然而由于不合理的使用和雨水径流造成大量敌百虫进入水体,对地表水环境安全和人类健康造成了严重的威胁^[4]。因此,目前迫切需要开发一些方法来控制这种非点源污染。

降雨引起的径流形成后,会携带土壤中残留的杀虫剂经过由混凝土材料制成的河流护岸进入受纳水体,成为河流面源污染的一种重要形式。2010 年, Jiang W 等^[5]研究发现,普通混凝土对拟除虫菊酯类杀虫剂有一定的吸附力,然而随着时间的推移,吸附的污染物经过雨水的冲刷逐渐释放,并再次进入水体造成水体污染。因此,被混凝土护岸吸附的污染物还需要进一步降解才能达到截留、去除污染物的目的。

自 1972 年,日本科学家 Fujishima 等^[6-7]首次发现在紫外光辐照下二氧化钛(TiO₂)电极能光催化裂解水的现象后, TiO₂ 被广泛地被用来研究降解水中的各类污染物。由于二氧化钛半导体材料

具有无害、稳定和易获得的特性, TiO₂ 逐渐被用于凝胶材料的自清洁和去除空气中的污染物,包括氮氧化物(NO_x)和甲苯等^[8-10]。然而,很少有学者研究 TiO₂/ 混凝土体系对水中污染物的去除。此外,由于 TiO₂ 的禁带较宽(3.2 eV),在紫外光区才有吸收,而太阳光中只有 5% 的紫外光,较低的自然光利用效率限制了二氧化钛光催化剂的实际应用。研究发现多种元素(如 N-F、N-S、B-N 等)共同掺杂 TiO₂ 比单元素掺杂更能有效提高其在可见光下的活性^[11-13]。Chen 等^[14]利用溶胶-凝胶法合成的 C-N 共掺杂 TiO₂ 在可见光下降解双酚 A, 由于 C-N 共掺杂 TiO₂ 表面形成的碳酸盐和 TiO₂ 晶格中的 N 相互协同作用,使其具有更高的活性。

本研究拟将碳和氮共掺杂的二氧化钛 C, N-TiO₂ 与混凝土复合,研究新型复合混凝土对有机磷杀虫剂的吸附和降解特性,并研究了催化剂的掺杂量和固化时间对其吸附和降解特性的影响。考虑到实际应用,我们考察了复合混凝土的抗压和抗渗特性。这项研究为河流护岸用于面源污染控制提供了重要的数据支撑。

1 材料与方法

1.1 实验材料

本试验采用的水泥为 P·O42.5R 硅酸盐水泥,其化学成分及矿物成分如表 1 和 2 所示;粉煤灰主要成分为 SiO₂ 和 Al₂O₃,一般粒径为 50 ~ 90 μm;敌百虫(纯度> 98.0%)购自默克化工技术(上海)

表 1 P·O42.5R 水泥的化学成分

化学成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	Na ₂ O
质量分数	21.45	5.24	61.13	2.89	2.08	2.05	0.77

表 2 P·O42.5R 水泥的矿物成分

矿物成分	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
质量分数	46.62	26.32	8.99	8.78

有限公司; 纳米 TiO₂ 为商业 P25 (75% 锐钛矿和 25% 金红石) 购自南京艾普瑞纳米材料有限公司; 醋酸 (分析纯)、异丙醇 (分析纯)、异丙醇钛 (分析纯)、壳聚糖 ($\geq 95\%$) 和无水乙醇 (分析纯) 均购自国药集团化学试剂有限公司; 实验用水均为去离子水。

1.2 实验方法

1.2.1 C, N-TiO₂ 的制备

C, N-TiO₂ 的制备参考 Shao Y 等^[15] 提出的方法。将壳聚糖 (0.25 g)、醋酸 (8 ml)、水 (12 ml) 以及异丙醇 (20 ml) 充分搅拌混合, 形成溶液 A; 其次, 将异丙醇钛 (5 ml)、异丙醇 (22 ml) 和醋酸 (8 ml) 充分搅拌混合, 形成溶液 B; 然后将溶液 B 逐滴加入到持续搅拌的 A 溶液中, 在室温下激烈搅拌混合溶液 1 h 后, 将凝胶转移至聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中, 在 80 °C 下加热 12 h。待反应釜冷却, 将沉淀离心、用去离子水反复清洗后于 60 °C 条件下干燥。最后, 将干凝胶研磨成粉末, 放置于马弗炉内在 450 °C 条件下灼烧 4 h, 即得到 C, N-TiO₂ 纳米粒子。

1.2.2 光催化复合混凝土的制备

在实验室中制备尺寸为 12×12×18 mm³ 掺杂 C, N-TiO₂ 的混凝土样品 (光催化剂含量分别为 1%, 2.5% 和 5%) 作为实验组, 同时制备没有添加光催化剂的空白样和添加 TiO₂ 的试样 (光催化剂含量分别为 1%, 2.5% 和 5%) 作为对照组。首先, 将水泥和粉煤灰按 4:1 的比例混合; 接着, 向混合物中加入占其质量 1%, 2.5% 和 5% 的纳米材料, 并在研钵中充分研磨混合; 然后将混合物与水按 1:0.35 的比例混合, 并在电子搅拌机内混合均匀; 最后将混合均匀的糊状物倒入有机玻璃模具中, 在温度为 25 °C、湿度为 96% 的环境条件下养护 24 h 后拆模, 并在相同条件下继续养护至试验期。

1.2.3 材料的表征

利用 Rigaku D/max-2500/PC diffractometer 衍射仪 (XRD) 分析光催化剂的晶相结构, CuK α 辐射, 掠角为 3°; 利用 Hitachi UV-3010 光度计测定紫外—可见漫反射光谱 (UV-vis DRS), 对样品的光吸收特性进行表征; 利用 JOEL JSM-840A 型热场发射扫描电镜 (SEM) 观察混凝土试样的内部结构。

1.2.4 混凝土抗压和抗渗性能测试

混凝土抗压强度测试实验试块为 100×100×100 mm³ 的立方体。将制备完成的混凝土块放

入养护箱养护至试验设计龄期的时候取出试件, 在 TYE-3000 型水泥胶砂抗压试验机上测定其抗压强度。

混凝土抗渗实验的试块为 100×100×100 mm³ 的立方体块, 经过养护后的混凝土块通过电导率法 (NEL) 测定其渗透性能。

1.2.5 吸附和降解实验

为了考察 3 种不同混凝土试样的吸附性能, 分别将一个制备好的混凝土块置于 300 ml 浓度 20 mg/L 的敌百虫溶液中, 用锡箔纸将烧杯完全裹住以防止光的照射。从吸附开始, 每隔 1 h 取 1 次样, 并使用高效液相色谱仪测定其浓度。在整个试验周期, 为了使敌百虫水解作用达到最小, 每隔 2 h 向溶液中添加 2% 的硝酸, 使溶液的 pH 维持在 6.5 ~ 7.0 之间。

当吸附达到饱和后, 进行光降解实验。吸附和光催化降解是一个动态过程, 当吸附达到平衡后, 敌百虫浓度的变化主要归因于混凝土对其光催化降解。用 300 W 的卤钨灯作为可见光光源, 三种混凝土试样的光催化活性可以通过敌百虫的浓度变化进行评估。

1.2.6 化学分析

敌百虫样品先在 10000 r/min 的转速下离心 20 min 以去除其中的颗粒物, 然后利用安捷伦公司的高效液相色谱仪测定其浓度。分离柱为 C18:100 mm×4.6 mm, 柱温为 30 °C, 流动相为水/乙腈: 60/40, 流速为 1.0 ml/min; 检测器为紫外检测器, 波长为 210 nm。

2 结果与讨论

2.1 光催化剂的表征

利用 XRD 分析纯二氧化钛 (P25) 和氮、碳共掺杂的二氧化钛 (C, N-TiO₂) 的晶相结构, 其衍射图谱见图 1。C, N-TiO₂ 的衍射图谱中所有的衍射峰都完全指向 TiO₂ 的锐钛矿晶相的标准峰 (JCPDS 21-1272), 在 450 °C 煅烧后, 没有发现金红石相, 这表明壳聚糖的添加不会影响 TiO₂ 的晶格结构。采用 Scherrer 方程, 根据 C, N-TiO₂ 的衍射峰计算出晶体的粒径大小为 15 nm。

图 2 (a) 是 C, N-TiO₂ 和 P25 的紫外—可见漫反射光谱图。从图中可以看出, 纯二氧化钛对光的吸收仅限于紫外区, 但掺杂碳和氮后, 所得催化

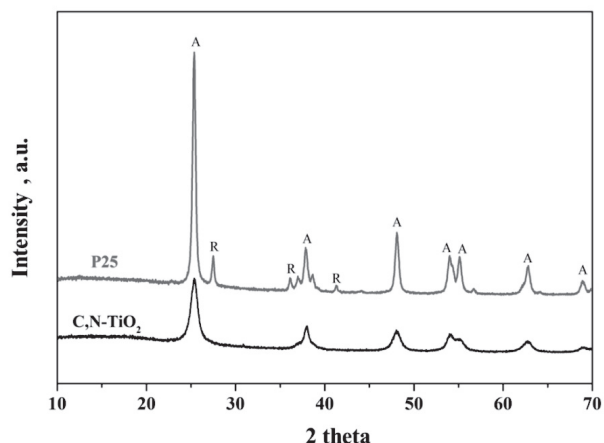


图1 P25和C, N-TiO₂的X射线衍射图

剂的吸收峰明显向可见光方向发生红移。结果表明C, N元素被成功掺入到TiO₂晶格当中, 从而改变了TiO₂的电子结构。图2(b)是P25和C, N-TiO₂的带隙能量图, 从图中可以看出, C, N-TiO₂由于C、N2种元素的修饰, 带隙相对于P25的3.34 eV明显变窄, 为3.15 eV。

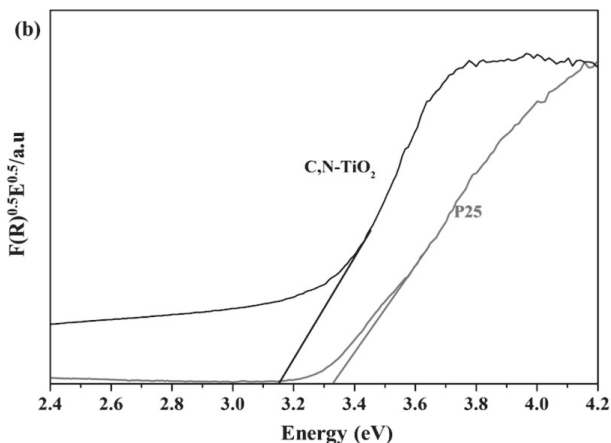
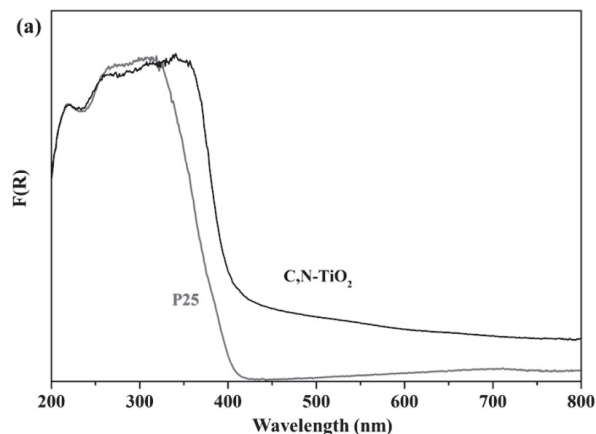


图2 (a) P25和C, N-TiO₂的紫外可见光谱图;
(b) P25和C, N-TiO₂的带隙能量图

空白混凝土、TiO₂/混凝土和C, N-TiO₂/混凝土样品见图3, 图4为空白混凝土样品和负载了5% C, N-TiO₂混凝土固化7 d后的扫描电镜图。从SEM图中可以看出, 空白混凝土内部具有高度的多孔性, 但随着光催化剂的加入, 混凝土内部大空隙减少, 结构变得更加紧致。

2.2 普通混凝土、TiO₂/混凝土、C, N-TiO₂/混凝土的吸附和降解规律研究

图5比较了固化3 d、7 d和28 d后普通混凝土、TiO₂/混凝土和C, N-TiO₂/混凝土对敌百虫的吸附性能。从图中可以看出, 当固化时间一定, Ct对敌百虫的吸附性能明显比TiO₂/Ct和C, N-TiO₂/Ct高。混凝土在固化3 d后, Ct对敌百虫的吸附率可达79%, 而5% C, N-TiO₂/Ct和5% TiO₂/Ct对敌百虫的吸附率分别为73.2%和70.2%。从图中还可以看出, 光催化剂负载量的增加可能会使混凝土

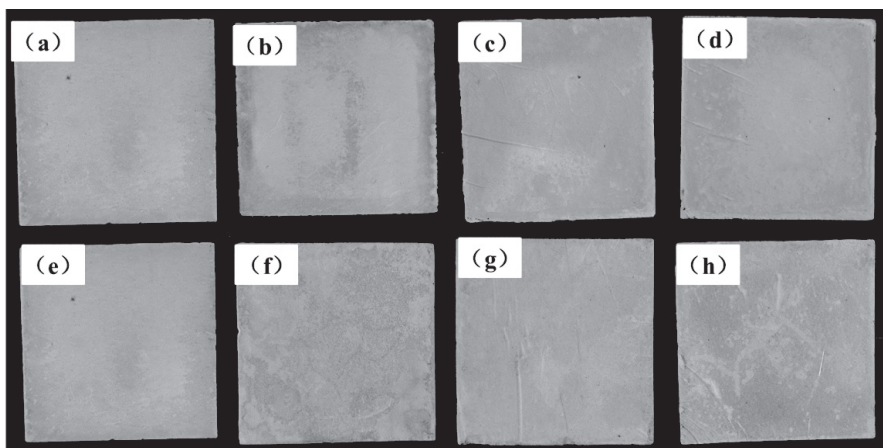


图3 普通混凝土、TiO₂/混凝土、C, N-TiO₂/混凝土试样(a), (e)普通混凝土, (b)1% TiO₂/混凝土, (c)2.5% TiO₂/混凝土, (d)5% TiO₂/混凝土, (f)1% C, N-TiO₂/混凝土, (g)2.5% C, N-TiO₂/混凝土, (h)5% C, N-TiO₂/混凝土

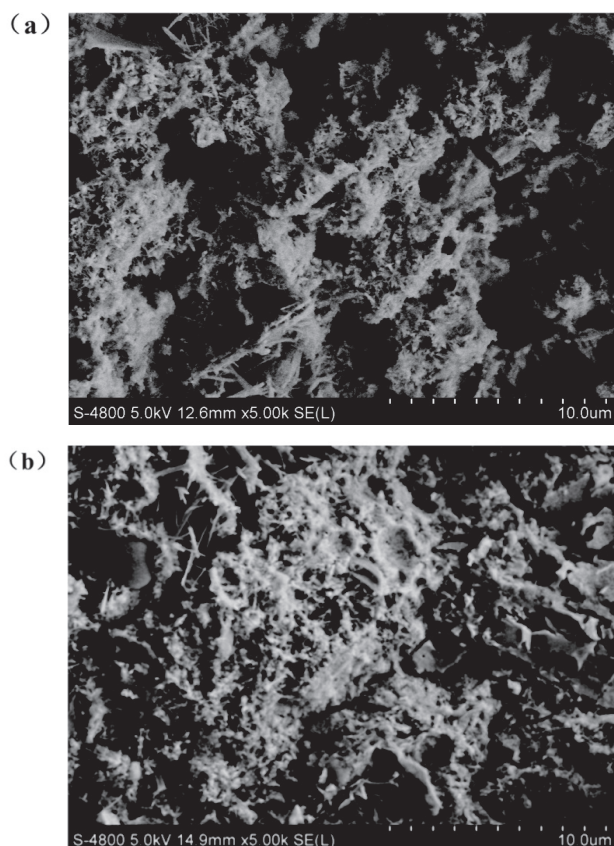


图4 (a) 普通混凝土, (b) 5% C, N-TiO₂/ 混凝土
固化 7 d 的 SEM 图像

的吸附性能下降, 但效果并不是很明显。研究表明混凝土的吸附性能主要与其内部孔隙率有关^[16]。而纳米颗粒可以作为混凝土孔隙的有效填充物, 以纳米颗粒为核的化合物迅速扩张, 填充到周围的孔隙中, 最终使混凝土的吸附性能下降^[17]。另一方面, 由于纳米颗粒自身具有较大的比表面积, 可能会增加混凝土的吸附性能。因此, 这 2 个相对的效果共同决定着混凝土对敌百虫的吸附性能。

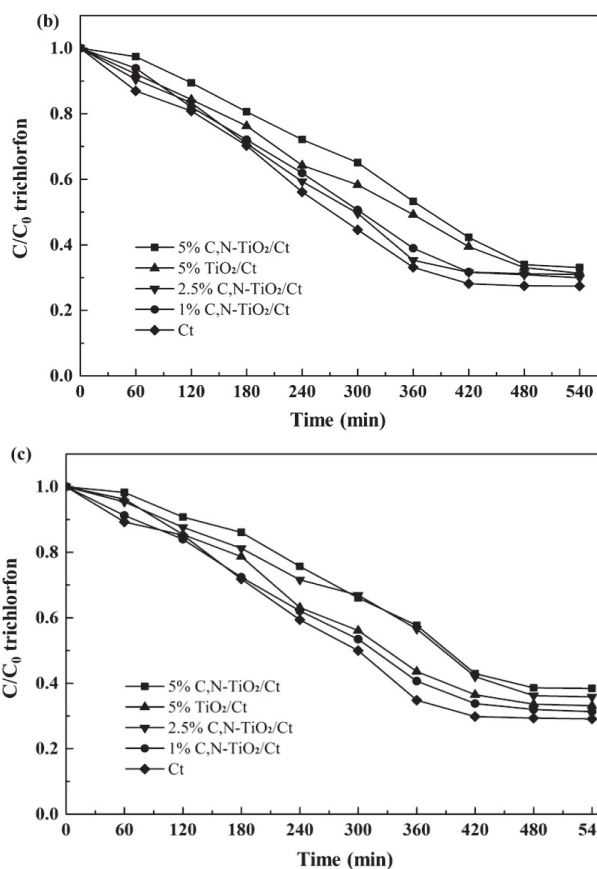
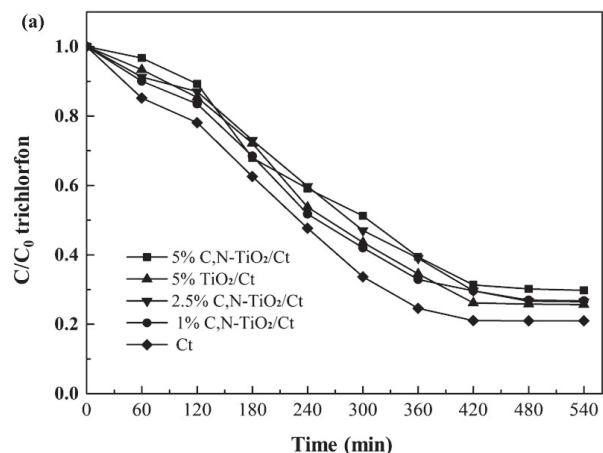


图5 普通混凝土、TiO₂/ 混凝土、C, N-TiO₂/ 混凝土
吸附效果 (a) 固化 3 d, (b) 固化 7 d, (c) 固化 28 d

图6比较了固化3 d、7 d和28 d后普通混凝土、TiO₂/ 混凝土和C, N-TiO₂/ 混凝土对敌百虫的降解性能。从图中可以看出C, N-TiO₂/Ct对敌百虫的降解效果明显高于Ct和TiO₂/Ct, 当混凝土在固化3 d后, 5% C, N-TiO₂/Ct对敌百虫的降解率可达16.4%, 而普通混凝土和5% TiO₂/ 混凝土对敌百虫的降解甚微, 分别为1%和2.3%, 实验组比空白对照组高出了15.4%, 这主要归因于C, N-TiO₂与TiO₂相比在可见光下有更强的光催化活性。从图5还可以看出, 光催化剂负载量的增加会使混凝土的降解性能增强, 混凝土在固化3 d后, 5% C, N-TiO₂/ 混凝土对敌百虫的降解比1% C, N-TiO₂/ 混凝土提高了7.8%, 可能是因为随着光催化剂掺杂量的增加, 混凝土上有更多的光催化剂可以和污染物进行接触, 并发生反应。此外, 随着固化时间的增长, 混凝土对敌百虫的降解率也逐渐降低。

2.3 光催化复合混凝土的抗渗性能分析

混凝土材料的抗渗性能是其重要的性质之一, 当抗渗性能较低时, 外部有害的液体会渗透进混

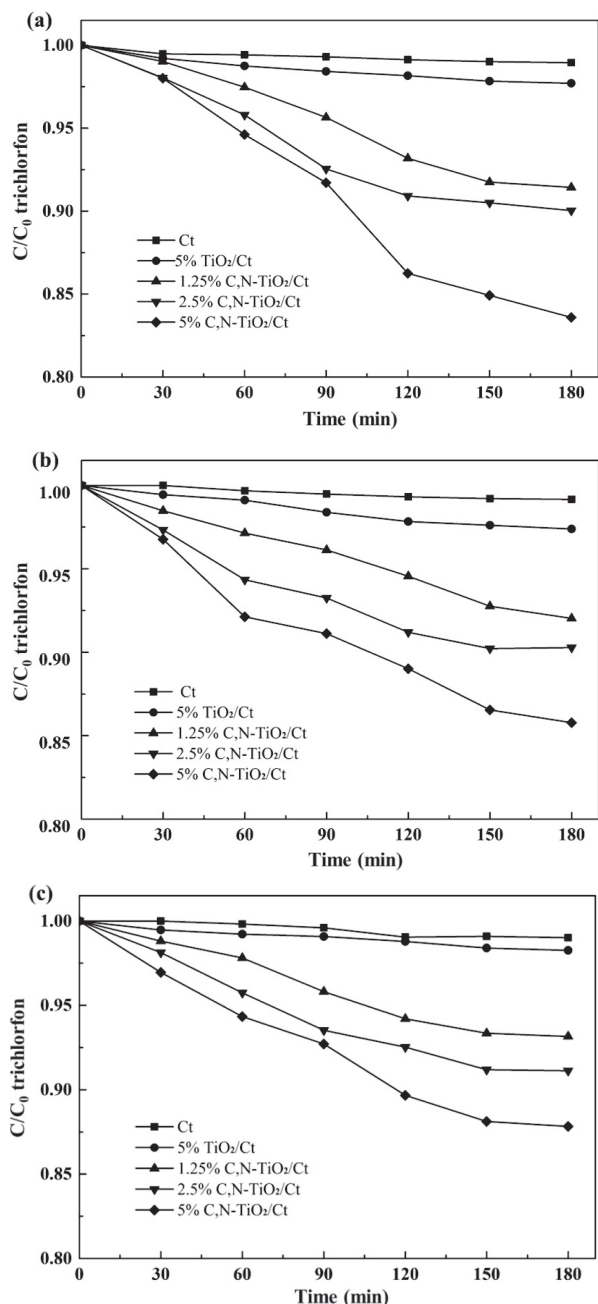


图6 普通混凝土、 TiO_2 /混凝土、C, N- TiO_2 /混凝土降解效果 (a) 固化3 d, (b) 固化7 d, (c) 固化28 d

凝土内部破坏混凝土结构。图7是不同C, N- TiO_2 掺杂量对复合混凝土的抗渗性能影响图。从图中可知, 光催化混凝土的抗渗性能随着C, N- TiO_2 含量的增加呈现先下降后升高的趋势。当光催化剂的掺杂量为2.5%时, 混凝土氯离子扩散系数最低, 抗渗性能与普通混凝土相比提高了36.2%, 可能是因为纳米颗粒的掺入会使水化反应所产生的孔隙被更小的颗粒填充, 使混凝土的密实性提高; 但掺杂量为5%时, 混凝土中氯离子扩散系数较2.5%

C, N- TiO_2 /混凝土反而有所升高, 这可能因为过高的掺杂量导致混凝土表面的Ca元素分布不均匀导致其内部氯离子扩散通道发展, 抗渗性能相对有所降低。

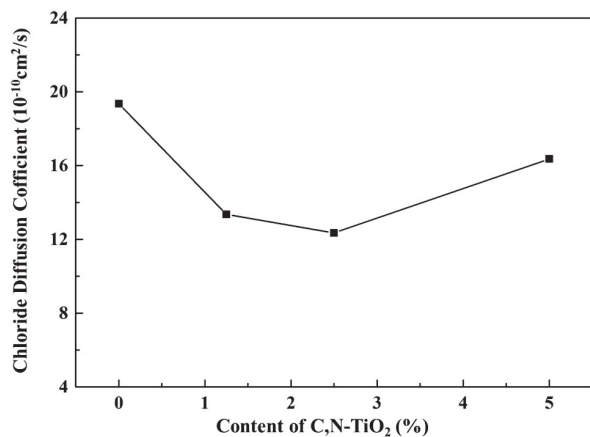


图7 C, N- TiO_2 /混凝土抗渗性能结果

2.4 光催化复合混凝土的抗压性能分析

抗压强度是作为混凝土性能的重要指标, 它可以代表性地表示混凝土的力学特性。图8是不同固化时间下C, N- TiO_2 /混凝土的抗压强度曲线。从图中可以看出, 混凝土抗压强度随着固化时间的增长而增强, 如普通混凝土在固化时间为3 d、7 d和28 d时抗压强度分别为29.1 MPa、38 MPa和55.3 MPa, 可能是因为随着混凝土固化时间的增长, 其内部水化反应进行的更加完全所导致的。此外, 混凝土的抗压强度随着 TiO_2 和C, N- TiO_2 的掺杂呈现逐渐上升的趋势, 其中, 当固化时间为28 d时, 0%、1%、2.5%和5% C, N- TiO_2 /混凝土的强度逐渐升高, 分别为55.3 MPa、64.5 MPa、

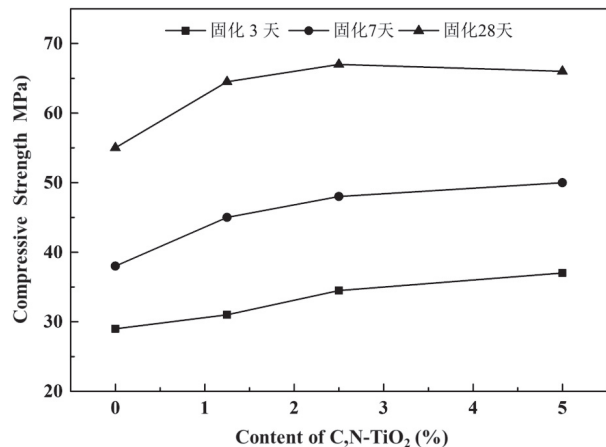


图8 普通混凝土、 TiO_2 /混凝土、C, N- TiO_2 /混凝土抗压强度结果

66.7 MPa 和 69 MPa。可能是因为随着纳米颗粒的加入,这些微小的粒子起到一种填充效应,它可以改善混凝土内部的微孔结构,使混凝土更加致密;或者可能是因为纳米颗粒由于其自身粒径很小,会产生成核效应,使水泥颗粒与水更充分的接触,有利于水化产物的增加。

3 结论

本文对比研究了C、N-TiO₂/Ct、TiO₂/Ct和Ct 3种不同混凝土对敌百虫的吸附和降解性能,同时研究了光催化剂的负载量和固化时间对其吸附和降解性能的影响。结果发现,与TiO₂/Ct和Ct相比,C、N-TiO₂/Ct对敌百虫的可见光降解活性最高,并且随着C、N-TiO₂/Ct负载量的增加而增大,其中5% C、N-TiO₂/Ct经过180 min的降解,对敌百虫的降解率可达16.4%。然而,催化剂的加入会使混凝土对敌百虫的吸附性能下降,与普通混凝土相比,固化3 d的5% C、N-TiO₂/Ct对敌百虫的吸附率降低了8.8%。此外,固化时间虽然会降低混凝土的吸附和降解活性,但可以提高混凝土的抗压强度。混凝土的抗渗性能随着C、N-TiO₂含量的增加呈现先升高后降低的趋势,其中2.5% C、N-TiO₂/Ct表现出最高的抗渗性。研究表明C、N-TiO₂/Ct的抗压强度、抗渗性能不仅符合河流护岸的建设需求,而且具有控制河流面源污染的应用潜力。

参考文献:

- [1] Bao Y, Zhang C, Yang W, et al. Mechanism and kinetics study on the OH-initiated oxidation of organophosphorus pesticide trichlorfon in atmosphere[J]. Science of the Total Environment, 2012, 419: 144-150.
- [2] Liu W, Chen S, Zhao W, et al. Study on the photocatalytic degradation of trichlorfon in suspension of titanium dioxide[J]. Desalination, 2009, 249 (3): 1288-1293.
- [3] Baylis A D. Why glyphosate is a global herbicide: strengths, weaknesses and prospects[J]. Pest Management Science, 2000, 56 (4): 299-308.
- [4] Feldmeier H, Chitsulo L. Therapeutic and operational profiles of metrifonate and praziquantel in Schistosoma haematobium infection[J]. Arzneim-forsch, 1999, 49 (07): 557-565.
- [5] Jiang W, Gan J, Haver D. Sorption and desorption of pyrethroid insecticide permethrin on concrete[J]. Environmental science & technology, 2010, 45 (2): 602-607.
- [6] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W, et al. Environmental applications of semiconductor photocatalysis[J]. Chemical reviews, 1995, 95 (1): 69-96.
- [7] Chen, Xiaobo, Samuel S. Mao. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications[J]. Chem. Rev, 2007 107 (7): 2891-2959.
- [8] Folli A, Pade C, Hansen T B, et al. TiO₂ photocatalysis in cementitious systems: insights into self-cleaning and depollution chemistry[J]. Cement and concrete research, 2012, 42 (3): 539-548.
- [9] Ramirez, Anibal Maury, et al. Titanium dioxide coated cementitious materials for air purifying purposes: preparation, characterization and toluene removal potential[J]. Building and Environment, 2010, 45 (4): 832-838.
- [10] Chen, Meng, Jiang-Wei Chu. NO_x photocatalytic degradation on active concrete road surface from experiment to real-scale application[J]. Journal of Cleaner Production, 2011, 19 (11): 1266-1272.
- [11] Trevisan V, Olivo A, Pinna F, et al. CN/TiO₂ photocatalysts: effect of co-doping on the catalytic performance under visible light [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, 160: 152-160.
- [12] Zhang K, Wang X, He T, et al. Preparation and photocatalytic activity of B-N co-doped mesoporous TiO₂ [J]. Powder Technology, 2014, 253: 608-613.
- [13] Wang W, Ni Y, Lu C, et al. Hydrogenation temperature related inner structures and visible-light-driven photocatalysis of N-F co-doped TiO₂ nanosheets[J]. Applied Surface Science, 2014, 290: 125-130.
- [14] Chen J, Zhong J, Li J, et al. Photoinduced charge separation and simulated solar-driven photocatalytic performance of C-N-co-doped TiO₂ prepared by sol-gel method[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2015, 76 (2): 332-340.
- [15] Shao Y, Cao C, Chen S, et al. Investigation of nitrogen doped and carbon species decorated TiO₂ with enhanced visible light photocatalytic activity by using chitosan [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 179: 344-351.

[16] Ramamurthy K, Nambiar E K K, Ranjani G I S. A classification of studies on properties of foam concrete [J] . Cement and Concrete Composites, 2009, 31 (6) : 388–396 .

[17] Chen J, Poon C. Photocatalytic cementitious materials:

influence of the microstructure of cement paste on photocatalytic pollution degradation [J] . Environmental science & technology, 2009, 43 (23) : 8948–8952 .

