

引用:张玲,胡素美,戚鑫,等. 稻壳基生物硅负载 TiO_2 催化剂的制备及其协同 DBDP 降解水中四环素的性能研究[J]. 聊城大学学报(自然科学版),2025,38(4):579-586.

Citation:ZHANG Ling, HU Sumei, QI Xin, CHEN Shurong, YAO Yipeng, LIU Xiaowei. Synthesis of a rice husk derived bio-silica-supported TiO_2 catalyst and its performance in DBDP-assisted tetracycline degradation in water[J]. Journal of Liaocheng University (Natural Science Edition),2025,38(4):579-586.

文章编号 1672-6634(2025)04-0579-08

DOI 10.19728/j.issn1672-6634.2024090013

稻壳基生物硅负载 TiO_2 催化剂的制备及其协同 DBDP 降解水中四环素的性能研究

张玲^{1,2},胡素美¹,戚鑫¹,陈树荣¹,姚依鹏¹,刘晓薇^{1,2}

(1. 合肥大学 生物食品与环境学院,安徽 合肥 230022; 2. 安徽省生物质(中德)国际联合研究中心,安徽 合肥 230022)

摘要 以盐酸四环素为处理对象,稻壳基生物二氧化硅(BSi)为载体,制备了兼具经济性和高效性的 BSi@ TiO_2 核壳催化剂,结合等离子体介质阻挡放电(DBDP)技术,形成 DBDP 协同催化反应体系。研究结果表明,在 DBDP 技术辅助下,BSi@ TiO_2 -72%对四环素的降解率达到 78.42%,超过单独催化和单独放电的总降解率,证明 BSi@ TiO_2 催化与 DBDP 放电之间存在良好的协同效应。 TiO_2 负载质量分数为 36%时,催化剂在降解性能与成本间达成最佳平衡。此外,随着放电电压的增加,降解效率显著提升;四环素初始浓度的增加则导致降解率下降;碱性条件有助于提高降解效率。研究结果为探究抗生素污染物的高效无害化处理技术提供了有益借鉴和参考。

关键词 抗生素废水;盐酸四环素;稻壳基生物二氧化硅; TiO_2 ;等离子体

中图分类号 X703; TQ426

文献标志码 A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



Synthesis of a rice husk derived bio-silica-supported TiO_2 catalyst and its performance in DBDP-assisted tetracycline degradation in water

ZHANG Ling^{1,2}, HU Sumei¹, QI Xin¹, CHEN Shurong¹,
YAO Yipeng¹, LIU Xiaowei^{1,2}

(1. School of Biology, Food, and Environment, Hefei University, Hefei 230022, China; 2. International (Sino-German) Joint Research Center for Biomass of Anhui Province, Hefei 230022, China)

Abstract This study focuses on the treatment of hydrochloric tetracycline by utilizing a rice husk derived bio-silica (BSi) supported TiO_2 shell-core catalyst (BSi@ TiO_2) that offers both cost-effectiveness and high efficiency. By integrating this catalyst with dielectric barrier discharge plasma (DBDP) technology, a DBDP-assisted catalytic reaction system was established. The results indicate that under the assistance of DBDP, BSi@ TiO_2 -72% achieved a tetracycline degradation rate of 78.42%, surpassing the combined degra-

收稿日期:2024-09-30

基金项目:国家自然科学基金项目(52070063, 42007330);安徽省高等学校自然科学研究项目(KJ2021A1011);合肥学院人才科研基金项目(23RC28)资助

通信作者:刘晓薇,女,汉族,博士,教授,安徽省优秀青年基金获得者,安徽省青年拔尖人才,研究方向:环境中新污染物环境行为和风险评估研究、环境污染治理与修复技术研究,E-mail:liuxw@hfut.edu.cn.

dation rates of standalone catalysis and discharge, thus demonstrating a significant synergistic effect between BSi@TiO₂ catalysis and DBDP discharge. The catalyst achieved an optimal balance between degradation performance and cost-effectiveness when the TiO₂ loading was 36%. Furthermore, the experiments revealed that an increase in discharge voltage significantly enhanced the degradation efficiency, while higher initial concentrations of tetracycline led to decreased degradation rates. Alkaline conditions further improved the degradation efficiency. This research provides valuable insights and references for the development of effective and non-toxic remediation techniques for antibiotic pollutants.

Keywords antibiotic wastewater; tetracycline hydrochloride; rice husk derived bio-silica; TiO₂; plasma

0 引言

由于城市化、工业化进程的加快,水污染成为社会关注的主要环境问题^[1]。四环素(Tetracycline, TC)被广泛认为是一种有效的抗生素,它在制药、水产养殖、农业等多个领域都发挥着重要的作用,为人类健康提供了有力的保障^[2]。但四环素具有吸收效率低、代谢慢等特点,导致其通过排泄系统大量排放到环境中,而造成病原菌耐药性增强,抗性基因转移^[3]等问题。因此,寻求一种高效、稳定的去除技术对于降低水中抗生素水平至关重要。

介质阻挡放电等离子体(Dielectric Barrier Discharge Plasma, DBDP)技术具有能量利用率高、去除效率高和二次污染物少等优点,可在非常宽泛的压力、频率范围内工作,并可产生大量稳定的等离子体而被广泛研究与开发。在DBDP高压放电产生等离子体的过程中,会产生大量活性氧(ROS),如臭氧(O₃)、过氧化氢(H₂O₂)、氧离子、超氧阴离子以及自由电子等,这些活性氧化物质能够有效降解废水中的污染物。此外,放电过程所引发的局部温度升高、强等离子体和紫外光发射等物理效应,也能在一定程度上促进污染物的去除,协同实现对废水污染物的高效去除^[4-5]。然而,过高的电压不仅浪费能量,而且有电击穿和增高反应环境温度的风险。因此,在低电压下协同催化降解污染物^[6]是一种既可以实现污染物的高效降解,又能实现巨大节能的污染物降解技术。

二氧化钛光催化剂由于其温和的操作条件、高催化活性、低廉的价格和环境安全性,一直是去除空气和水中有有机污染物的优秀候选者^[7-8]。然而颗粒的大小限制了TiO₂在水处理中的实际应用,因为从液体环境中回收和再利用TiO₂纳米颗粒是困难和昂贵的^[9]。因而,选择合适载体,制备负载型TiO₂催化剂是提高TiO₂利用率和经济性的一个有效途径^[10]。在这种情况下,作为光学透明材料的多孔二氧化硅是在水环境中作为TiO₂载体的理想选择^[11]。

稻壳(RH)是水稻生产的副产品^[12]。在中国每年约产生1.2亿吨RH。稻壳是一种常见的富硅植物,其含硅量在稻米中可达20%,而稻壳中则含有超过21%的硅和超过13.3%的硅酸,是一种来源丰富且易得的生物硅资源,可作为生产具有增值硅基材料的原材料^[13]。作为一种化学惰性材料,多孔二氧化硅由于其高表面积、可调节的孔隙率和表面性质,在吸附、传感、催化剂载体和模板等各种应用中发挥着重要作用^[14]。然而多孔硅的合成过程往往比较复杂,多步骤热还原法生产高质量的无定形二氧化硅对能源需求较高,对环境的影响很大^[15]。因此,开发基于稻壳的多孔生物硅材料的利用技术,可将RH资源充分利用起来,不仅可以改善当前废弃RH对农村环境造成的污染,而且还能实现其资源化利用,从而提高稻谷产业的经济效益和社会效益^[16]。

本研究以废弃稻壳为原料,制备了稻壳基生物二氧化硅材料(Bio-Silica, BSi),并采用溶胶-凝胶法得到以BSi为载体、TiO₂为催化活性组分的BSi@TiO₂核壳催化剂,对其结构和形貌进行表征,以四环素为目标污染物,考察介质阻挡放电等离子体技术与BSi@TiO₂催化剂降解污染物的效果,揭示其对四环素降解的协同增效机制,为其在降解抗生素废水中的实际应用提供理论基础与技术支撑。

1 实验部分

钛酸异丙酯(CR)、异丙醇(AR)购自上海麦克林生化科技有限公司;盐酸(AR)、氢氧化钠(AR)购自国

药集团化学试剂有限公司。盐酸四环素(99.99%)购自中国药品检验总所。

1.1 BSi@TiO₂ 核壳催化剂的制备

(1) 稻壳基 BSi 的制备^[17]:将稻壳用稀盐酸(8%)水浴加热 4 h 后,其中 $m(\text{稻壳}, \text{g}) : V(\text{稀盐酸}, \text{mL}) = 1 : 10$,洗涤至中性,在 110 °C 下烘干。然后置于已预热到 150~200 °C 的箱式电阻炉中,以 5 °C/min 升温到 610 °C 保温 3 h,使稻壳缓慢氧化得到白色稻壳基 BSi 材料。

(2) BSi@TiO₂ 核壳催化剂的制备^[18-20]:首先将 BSi(1 g)分散到异丙醇溶液中,得到悬浮液 A。将溶于异丙醇中的钛酸四异丙酯 TTIP(0.12 mL、0.36 mL、0.72 mL)溶液逐滴加入到 A 中,在室温下搅拌 60 min。随后缓慢加入等量去离子水,继续搅拌 2 h。蒸发溶剂后,得到白色固体。将固体在 110 °C 下干燥过夜,并在 400 °C 下煅烧 6 h。最终得到不同复合比例(12%、36%、72%)的 BSi@TiO₂ 纳米复合材料。

1.2 样品的表征

用比表面与孔径分布仪(ASAP 2020, Micrometrics Instrument, 美国)对稻壳基 BSi 进行孔参数分析,获取比表面积、孔径分布、孔容和孔体积等参数。用粉末 X 射线衍射仪分析(XRD, D8 ADVANCE, Bruker, Germany)分析物相组成;用 X 射线光电子能谱分析(XPS, Thermo Scientific, American)分析样品中元素组成及价态;用傅立叶变换红外光谱(Fourier transform infrared spectrum, FTIR, Nicolet iS 50),分析鉴定分子的结构和组成;用透射电子显微镜(TEM, FEI Tecnai F20, TF30),观察材料形貌。

1.3 仪器及实验方法

如图 1 所示,本实验采用以高压脉冲电源、等离子体反应器、气体输送装置为核心的等离子体催化实验装置^[21]。

主反应器由石英玻璃制成,电极由铜制成,将上述铜棒(直径 5 mm,长 300 mm)插入二氧化硅玻璃管(内径 28 mm,外径 30 mm)用作放电的阳极。将铜棒连接到高压交流电源上,阴极接地。潮湿的空气通过硅胶管道,然后通过放电区,最终通过排放口排放出去,而在这个过程中,需要使用的催化剂,也可以通过不断导入溶液的空气鼓泡进行充分的搅拌,从而实现充分混合。

实验过程中,先向反应器中注入一定浓度的四环素模拟废水,将湿空气经电磁式空气泵和电磁流量计导入反应器中,在反应过程中,取样时间依次为 0、5、10、15、20、25、30、35 min,每次取样 3 mL。最初的反应条件为:7 kV 的电压,100 mL 的模拟废水,0.05 g 的催化剂,60 mg/L 的初始四环素浓度。四环素溶液的浓度采用紫外可见分光光度计方法检测,检测波长为 280 nm。

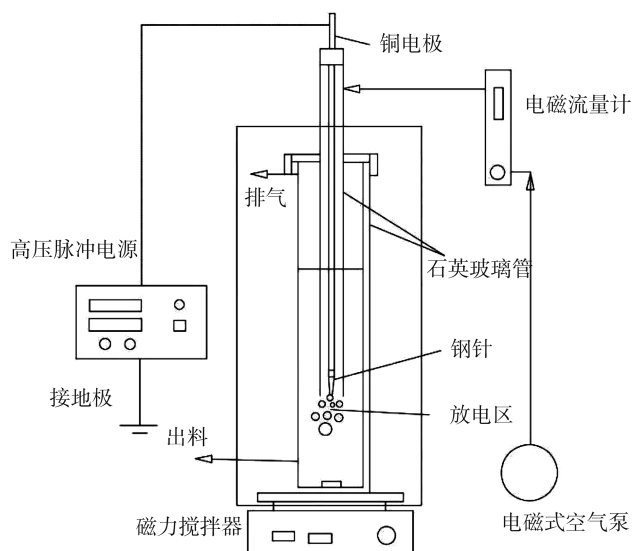


图1 等离子体反应装置图

Fig. 1 Dielectric Barrier Discharge Plasma reaction device diagram

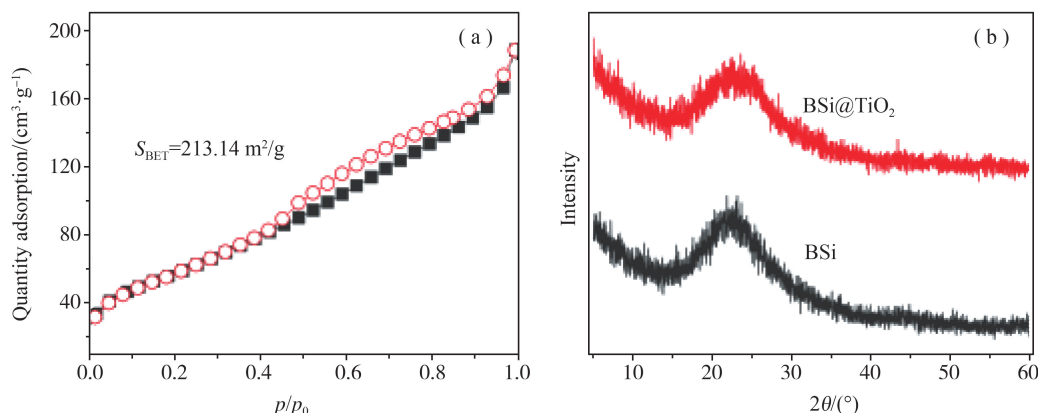
2 结果与讨论

2.1 BSi@TiO₂ 纳米复合材料的表征

稻壳基生物硅 BSi 的 N₂ 吸附脱附等温线如图 2(a)所示,表现出典型的 IV 类 H1 型吸附等温线特征,在相对压力 p/p_0 为 0.40 至 0.80 的范围内,观察到明显的氮气毛细凝聚现象,表明 BSi 具有中孔结构,这种中孔结构有助于提高材料的比表面积和孔隙率。

BSi 和 BSi@TiO₂ 催化剂的 XRD 衍射图如下图 2(b)所示。二者均无尖峰,在 $2\theta = 23.5^\circ$ 附近存在一个明显的宽峰,表明其属于无定形二氧化硅,且没有其它杂峰出现。BSi@TiO₂ 的衍射峰更宽,说明 BSi@TiO₂ 中的锐钛矿相晶粒尺寸较小,且没有观察到 TiO₂ 的特征峰,可能是由于 TiO₂ 的特征峰被 BSi 所覆

盖^[18,22]。

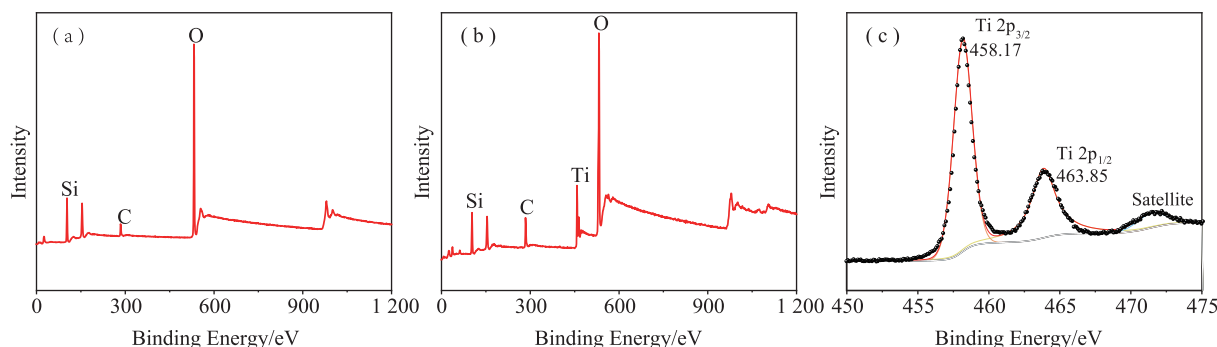


注:(a) BSi 的氮气吸脱附等温线;(b) BSi 和 BSi@TiO₂ 的 XRD 图谱。

图 2 样品的氮气吸脱附等温线和 XRD 图谱

Fig. 2 The nitrogen adsorption/desorption isotherms and XRD patterns of samples

BSi 和 BSi@TiO₂ 的 XPS 谱如图 3 所示,从图 3(a)可以看出,BSi 材料主要含 O、Si 和 C 元素。对比图 3(b),BSi@TiO₂ 复合材料多了 Ti 元素。由图 3(c)可知,在 Ti 2p 光谱中,458.17 和 463.85 eV 处的峰分别对应 Ti 2p_{3/2} 和 Ti 2p_{1/2},验证了 BSi@TiO₂ 中 Ti⁴⁺ 的存在^[18]。



注:(a) BSi; (b) BSi@TiO₂; (c) BSi@TiO₂ 中 Ti 2p。

图 3 样品的 XPS 光谱

Fig. 3 XPS spectra of samples

在 400~4 000 cm⁻¹ 的范围内,用傅立叶红外光谱仪对产物的化学基团进行了表征。图 4 为 BSi 和 BSi@TiO₂ 的 FT-IR 谱图。BSi 中位于 800 cm⁻¹ 的特征吸收峰归属于 Si—O—Si 键的不对称伸缩振动^[22-23],1 637 cm⁻¹ 的特征吸收峰来自 H—O—H 的弯曲振动,3 483 cm⁻¹ 的特征峰来自表面 OH 基团的伸缩振动,这些特征峰表明 BSi 是较典型的硅基材料。对于 BSi@TiO₂ 材料,其在 1 000~1 500 cm⁻¹ 范围内显示出较弱的吸收峰,而在 500~900 cm⁻¹ 范围内吸收峰的强度增强,这主要是由于 Ti—O—Ti 和 Ti—O—Si 键的振动所致^[24]。特别是,在 500 和 803 cm⁻¹ 之间,由于 TiO₂ 的负载,观察到了显著的光谱变化,形成了对应于 Ti—O—Ti 和 Ti—O—Si 伸缩振动的宽频带。基于这些观察结果,可以推断 TiO₂ 已被成功负载在生物硅基质 BSi 上。

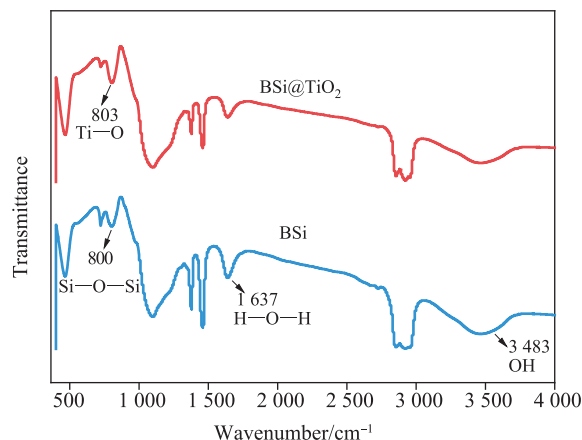
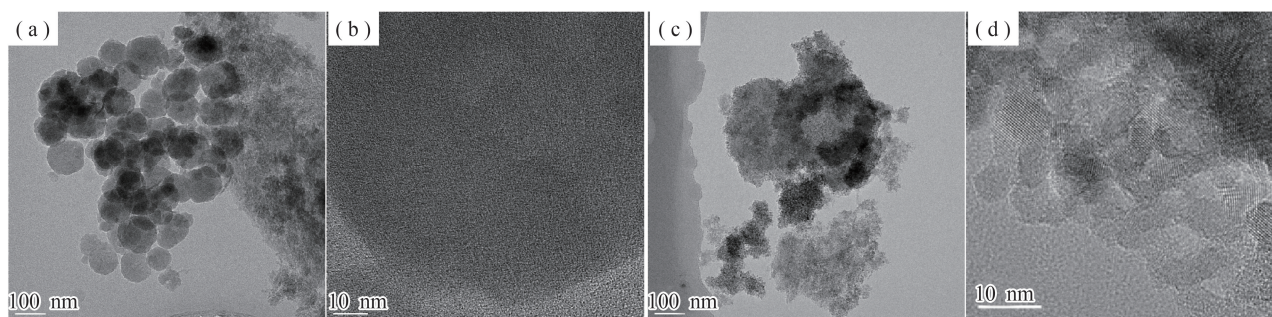


图 4 BSi 和 BSi@TiO₂ 的傅里叶红外光谱图

Fig. 4 Fourier transform infrared spectra of BSi and BSi@TiO₂

利用透射电子显微镜对 BSi 及 BSi@TiO₂ 复合材料进行表征,获得二者的显微形貌,探索 TiO₂ 的负载情况。图 5 显示了 BSi 及 BSi@TiO₂ 核壳催化剂不同尺度下的 TEM 图。

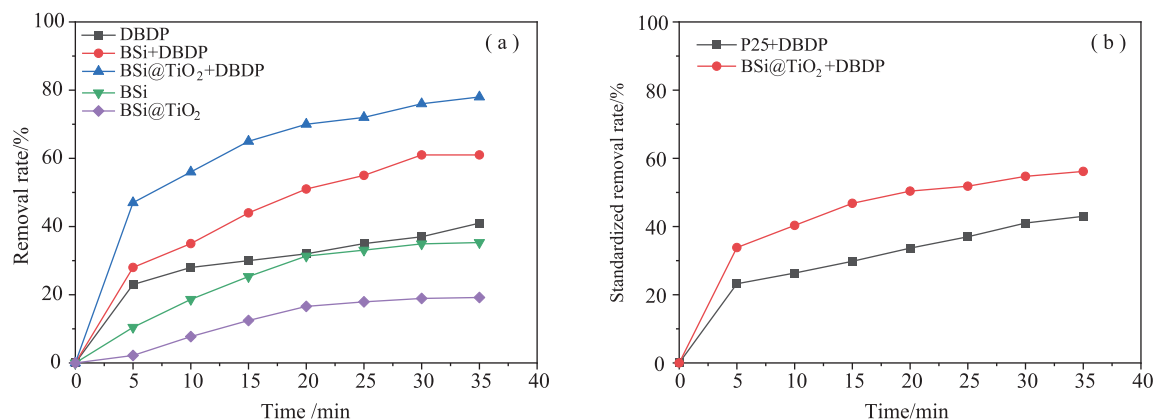


注:(a, b) BSi;(c, d) BSi@TiO₂。

图 5 不同尺度下 BSi 和 BSi@TiO₂ 复合材料的 TEM 图

Fig. 5 TEM images of BSi and BSi@TiO₂ composites at different scales

在 100 nm 尺度下,BSi 纳米颗粒呈边缘光滑的均匀颗粒,在 TiO₂ 负载后颗粒尺寸变大,这可能是颗粒包覆上二氧化钛涂层的缘故。在 10 nm 下,未负载的 BSi 边缘较光滑,负载了的硅颗粒外表面有明显晶格间距为 0.35 nm 左右的二氧化钛存在^[25-26],这证明 TiO₂ 纳米粒子已经在 BSi 表面形成均匀涂层。



注:(a) 不同处理方式下的四环素去除率对比图;(b) 标化 BSi@TiO₂ 与 P25 的去除率。

图 6 四环素去除率对比图和标化样品的去除率

Fig. 6 Comparison of TC removal rate and standardized samples degradation rate

2.2 等离子体协同 BSi@TiO₂ 催化剂降解效果分析

使用初始浓度为 60 mg/L 的盐酸四环素溶液,系统地比较了不同实验条件下的降解效果。此外,我们对标化 P25 和 BSi@TiO₂ 催化剂在降解盐酸四环素方面的性能差异。实验结果详见图 6。在未进行介质阻挡放电处理的情况下,BSi 和 BSi@TiO₂ 对四环素都表现出了一定程度的去除性能,分别为 25.3% 和 12.19%。BSi 作为一种良好的介孔材料[图 2 (a)],对四环素具有一定的吸附作用,由于 TiO₂ 的负载导致了 BSi 被包覆减弱了吸附作用,所以与 BSi 相比,BSi@TiO₂ 对四环素的吸附能力有所下降。进一步分析表明,在无 DBDP 辅助下,无论是 BSi 还是 BSi@TiO₂,对四环素的去除效率均低于单纯 DBDP 处理(即 DBDP 空白实验)所达到的去除率 31.2%。这一结果表明在无 DBDP 的情况下,BSi@TiO₂ 的吸附作用对四环素的去除贡献有限。

介质阻挡放电后,在 15 min 时,BSi 在 DBDP 作用下,对四环素的降解率为 45.2%,高于单纯 DBDP 的降解率 31.2%,这表明 BSi 对四环素的吸附作用,增加了四环素在材料表面的聚集,提高了 DBDP 对四环素的降解效率。BSi@TiO₂ 协同 DBDP 体系对四环素的降解率进一步提高至 65.21%,这说明 TiO₂ 的负载进一步提高了 DBDP 系统的催化效率,相比于单独 DBDP 处理提高了 30.25%。反应进行至 35 min,BSi@TiO₂ 作为催化剂的降解效率达到 78.42%,这一效率比仅通过 BSi@TiO₂ 催化(19.2%)与单独 DBDP 处理

(35.3%)所达到的效果之和高达23.7%。这证明在协同降解体系中,与单独使用DBDP放电和BSi@TiO₂相比,复合体系对四环素的降解效果明显改善。DBDP处理过程中产生了大量的等离子体,利于四环素的降解。同时,BSi@TiO₂复合材料减少了DBDP体系中电子-空穴对的复合,增加了BSi@TiO₂反应界面之间的光生电荷传递,提高了光催化效率,二者产生了显著的协同效应^[27],从而促进了四环素的降解。

为探究BSi对于TiO₂分散性的影响,采用了商用光催化剂P25作为对照样品,进行了对比分析。结果表明,BSi@TiO₂催化剂在四环素的DBDP降解实验中的效率明显高于P25,二者的降解率分别为65.66%和43%。这一结果证明了TiO₂在BSi上的分散负载显著提高了其对四环素的降解效率,因而以BSi作为载体提升TiO₂光催化性能是有效的。

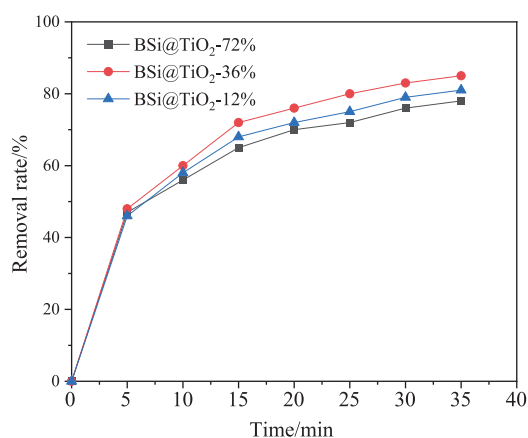


图7 不同TiO₂负载量下的降解率

Fig. 7 Degradation rates at different TiO₂ loading levels

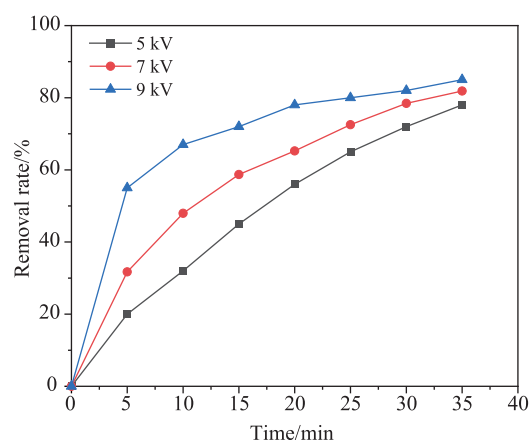


图8 不同放电电压下的降解率

Fig. 8 Degradation rates under different discharge voltages

2.3 不同TiO₂负载量降解效果对比

采用初始浓度为60 mg/L的盐酸四环素溶液,考察了BSi@TiO₂在不同TiO₂负载量下对四环素的降解效果,以确定较适宜的TiO₂负载量,实验合成了TiO₂含量分别为12%、36%和72%的三种BSi@TiO₂催化材料,结果见图7。等离子体协同处理15 min时,三种材料的降解效果显著增加,BSi@TiO₂-12%,BSi@TiO₂-36%,BSi@TiO₂-72%的对四环素的降解率分别为68.71%,72.21%和65.22%。15 min后降解趋势减缓。BSi@TiO₂-12%与BSi@TiO₂-36%的降解率均高于BSi@TiO₂-72%的降解率,因此TiO₂在BSi上的负载量与四环素的降解效果并不呈正比关系,究其原因,可能是由于TiO₂负载量较高,使光色散增加,光透过率降低,使四环素的降解效率降低^[28]。而且,在一定的条件下,光源的强度也是一定的,仅能与一定数量的BSi@TiO₂发生相互作用,导致负载量较高的BSi@TiO₂-72%降解效果较低。三种TiO₂负载量的催化剂材料对四环素的降解效果差异不大,36%负载量降解效果相对较好,后续实验选用BSi@TiO₂-36%作为催化剂。

2.4 不同处理条件对TC降解性能的影响

在不同的放电电压下,降解率随时间的变化情况如图8所示。介质阻挡放电10 min后,5 kV、7 kV和9 kV电压下四环素的降解率分别为32.3%、47.97%和67.49%,体系对四环素的降解率随着放电电压的增大而增加。当放电电压增大时,会在一定程度上刺激等离子体和活性物种的产生,增加了其与四环素碰撞的几率,从而加速四环素的分解,使降解效率得到提升^[29-30]。另外,由于等离子体的升温 and 激波引起的液体表面震动等因素,使得离子在等离子体中的迁移速度加快,从而促进了反应的进行。

除此之外,电压较低时,DBDP协同BSi@TiO₂-36%的降解率以较小的幅度缓慢升高,而在电压较高时,DBDP协同BSi@TiO₂-36%的降解率在5 min内显著提高,后降解率缓慢升高至85.3%。不同电压下降解率随时间变化的趋势并不相同,这是由于较低的电压产生的等离子体和活性物质数量较少,因而在低电压下,降解率缓慢升高;随放电电压升高,等离子体和活性物质增多^[31],能在短时间内实现四环素的快速降解;而随着时间延长,等离子体放电过程中产生的氮氧化物浓度也会增加,这些氮氧化物溶解在溶液中形成的还原性物质会与四环素发生竞争,因而随着时间延长,四环素的降解率增长缓慢。由此可见,电压对四

环素的降解过程也有较大的影响。然而,过大的功率会引起不稳定的放电,影响装置的使用寿命,造成不必要的浪费。同时,随着温度的提高,在反应区中所形成的 O₃ 和 H₂O₂ 在反应区中的滞留时间缩短,也会降低反应区的降解效率^[32]。

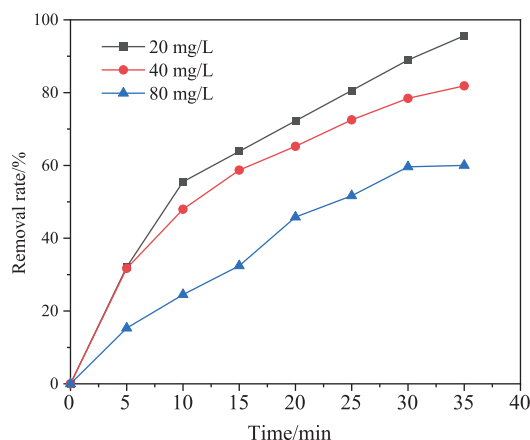


图9 不同初始浓度下的降解率

Fig. 9 Degradation rates under different initial concentrations

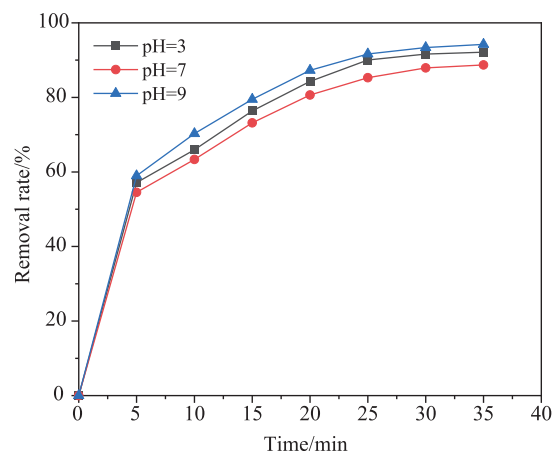


图10 不同初始 pH 值下的降解率

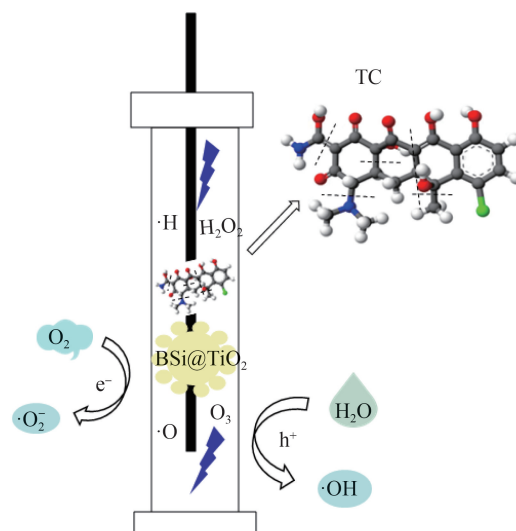
Fig. 10 Degradation rates under different initial pH value

图9是初始质量浓度对盐酸四环素降解的影响。反应进行至15 min,浓度为20 mg/L、40 mg/L、80 mg/L时,在BSi@TiO₂-36%的催化作用下,四环素的降解率分别为67.28%、58.32%和32.71%,四环素的降解效率随初始浓度的增大而减小。80 mg/L与40 mg/L的催化效果相差较大,这可能是因为高剂量的催化剂使光的色散增强,降低了等离子体和紫外光透射^[28]。在相同的反应条件下,生成的活性物种数不变。在较低的浓度时,四环素不存在更多的竞争活性物质,显示出较高的降解速率。而在高浓度条件下,分解四环素的中间产物增加,四环素分子与降解产物之间产生竞争,因而随着初始浓度增加,四环素降解效率降低^[33]。

溶液的初始pH值对四环素降解效率的影响见图10。在pH值为3、7和9时,等离子体处理10 min,盐酸四环素的降解率分别为65.34%、68.66%和70.62%。在碱性环境中,四环素的降解效果比酸性和中性更好。盐酸四环素在碱性的条件下有更好的降解效果,分析其原因可能是与反应装置中所产生的活性物质有关,在所有活性物质中O₃和·OH是进行反应的主要物质,而这两种物质受环境pH值的影响较大。在酸性环境中,臭氧较易溶解于水中,并将直接将有机污染物氧化^[34]。而在碱性环境下,O₃在水里不稳定,很容易被分解成·OH,·OH的活性高于O₃^[35],因此碱性环境中的降解率较酸性环境有所提高。

2.5 降解机理分析

如图11所示,DBDP协同BSi@TiO₂催化剂降解水中四环素是一个多步骤的协同作用过程。BSi作为一种良好的介孔材料,对四环素具有一定的吸附作用,尽管TiO₂的负载在一定程度上弱化了BSi的吸附性能,但仍表现出一定的吸附去除率(12.19%),将更多四环素分子富集于催化剂表面,有利于后续降解反应的进行。单纯DBDP放电过程产生大量等离子体、活性物质(如臭氧、羟基自由基等)及紫外光等,这些高反应活性物质能够与四环素分子发生反应,将其分解成小分子,是四环素降解的关键。其中,DBDP放电过程产生的等离子体可以作为光源与紫外光共同激发TiO₂产生光生电子-空穴对,进一步参与四环素的降解反应^[4]。此外,BSi作为载体促进了TiO₂的均匀分散,增加了TiO₂催化剂的有效面积,

图11 等离子体协同BSi@TiO₂降解盐酸四环素机理图Fig. 11 Mechanism diagram of TC degradation by DBDP synergistic BSi@TiO₂

并促进了反应界面间的光生电荷传递,提高了 DBDP 系统的催化效率。综上所述,BSi@TiO₂ 的吸附作用、DBDP 产生的活性物质攻击以及 BSi@TiO₂ 增强的光催化作用,三者协同促进了四环素的高效降解。

3 结论

制备了高效、廉价、可重复使用的 BSi@TiO₂ 核壳催化剂,并将其与等离子体介质阻挡放电技术相结合,构建 DBDP 协同催化反应体系,用于处理水中四环素。研究表明,添加生物硅基载体 BSi,利于提高 TiO₂ 的分散,提高了 TiO₂ 的利用效率。从降解效率和成本角度考虑,36%是 TiO₂ 的较为合理的负载量。BSi@TiO₂-72%在 DBDP 作用下,四环素的降解率为 78.42%,高于单纯催化与单纯 DBDP 放电的效果之和,这证明 DBDP 与 BSi@TiO₂ 催化剂之间存在协同效应,进一步促进了四环素的降解。反应条件测试结果显示,随着放电电压的增大,DBDP 协同 BSi@TiO₂ 催化降解四环素的降解率也随之增大;四环素的初始浓度越高,降解率就越低;碱性条件更利于盐酸四环素的降解。

参 考 文 献

- [1] 马欣欣. 水污染治理方法浅谈[J]. 清洗世界, 2021, 37(12): 104-105.
- [2] 张霄, 张静, 闫春晖, 等. CuO@C 催化过二硫酸盐降解盐酸四环素研究[J]. 水处理技术, 2019, 45(4): 17-20.
- [3] 柳要涛. 抗生素对畜禽脂肪沉积的影响[J]. 中国畜禽种业, 2021, 17(4): 84-85.
- [4] BAN J Y, SON Y H, KANG M, et al. Highly concentrated toluene decomposition on the dielectric barrier discharge (DBD) plasma-photocatalytic hybrid system with Mn-Ti-incorporated mesoporous silicate photocatalyst (Mn-Ti-MPS)[J]. Applied Surface Science, 2006, 253(2): 535-542.
- [5] 任春生, 王友年. 低温等离子体中的介质阻挡放电[J]. 科学观察, 2022, 17(4): 9-12.
- [6] 付鹏睿, 范淑珍, 张帅, 等. 介质阻挡放电低温等离子体技术降解废水中污染物研究现状及进展[J]. 煤炭与化工, 2019, 42(12): 144-147.
- [7] SHARMA S, UMAR A, MEHTA S K, et al. Solar light driven photocatalytic degradation of levofloxacin using TiO₂/carbon-dot nanocomposites[J]. New Journal of Chemistry, 2018, 42(9): 7445-7456.
- [8] 戴冬梅, 周晶, 高洪涛. 纳米 TiO₂ 光催化氧化技术研究进展[J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2007, 20(3): 56-60.
- [9] 李启龙. TiO₂ 基改性光催化剂耦合陶瓷膜反应器处理含抗生素类废水的研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2020.
- [10] HONGKAILERS S, PATTIYA A, HINCHIRANAN N. Hydrodeoxygenation of oxygenates derived from biomass pyrolysis using titanium dioxide-supported cobalt catalysts[J]. Molecules, 2023, 28(22): 7468.
- [11] 李小红, 郑旭熙, 侯苛山. 负载型二氧化钛光催化剂的研究进展[J]. 重庆工商大学学报(自然科学版), 2009, 26(2): 105-108.
- [12] 刘妍. 稻壳灰资源化综合利用[D]. 长春: 吉林大学, 2013.
- [13] 夏石头, 萧浪涛, 彭克勤. 高等植物中硅元素的生理效应及其在农业生产中的应用[J]. 植物生理学通讯, 2001, 37(4): 356-360.
- [14] 贾国涛, 顾会战, 许自成, 等. 作物硅素营养研究进展[J]. 山东农业科学, 2016, 48(5): 153-158.
- [15] HUANG S, JING S, WANG J F, et al. Silica white obtained from rice husk in a fluidized bed[J]. Powder Technology, 2001, 117(3): 232-238.
- [16] 鲍雯钰, 刘晓庚, 李博, 等. 稻壳中硅及其利用研究进展[J]. 粮食科技与经济, 2017, 42(4): 72-76.
- [17] LARBI K K, BARATI M, MCLEAN A. Reduction behaviour of rice husk ash for preparation of high purity silicon[J]. Canadian Metallurgical Quarterly, 2011, 50(4): 341-349.
- [18] LI Y, LIN X R, LI Z P, et al. Highly-efficient and visible light photocatalytic degradation of organic pollutants using TiO₂-loaded on low-cost biomass husk[J]. Materials, 2022, 15(23): 8671-8671.
- [19] ALOSAIMI E H, ALSOHAIMI I, DAHAN T, et al. Photocatalytic degradation of methylene blue and antibacterial activity of mesoporous TiO₂-SBA-15 nanocomposite based on rice husk[J]. Adsorption Science & Technology, 2021, 2021: 9290644.
- [20] SARKAR P, MOYEZ S A, DEY A, et al. Experimental investigation of photocatalytic and photovoltaic activity of titania/rice husk crystalline nano-silica hybrid composite[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2017, 172: 93-98.
- [21] 岳维明, 黄俊, 刘思奇. 介质阻挡等离子体液中放电降解盐酸四环素影响因素探究[J]. 广东化工, 2022, 49(22): 60-63.
- [22] PADMANABHAN S K, PAL S, HAQ E U, et al. Nanocrystalline TiO₂-diatomite composite catalysts: effect of crystallization on the photocatalytic degradation of rhodamine B[J]. Applied Catalysis A: General, 2014, 485: 157-162.
- [23] AHMED A E, ADAM F. The benzylation of benzene using aluminium, gallium and iron incorporated silica from rice husk ash[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2009, 118(1-3): 35-43.

- [29] OU G, XU Y, WEN B, et al. Tuning defects in oxides at room temperature by lithium reduction[J]. *Nature Communications*, 2018, 9: 1302.
- [30] DONG C, QU Z P, QIN Y, et al. Revealing the highly catalytic performance of spinel CoMn_2O_4 for toluene oxidation: involvement and replenishment of oxygen species using in situ designed-TP techniques[J]. *ACS Catalysis*, 2019, 9(8): 6698-6710.
- [31] CHEN Y, ZHANG Y M, FAN G Z, et al. Cooperative catalysis coupling photo-/photothermal effect to drive Sabatier reaction with unprecedented conversion and selectivity[J]. *Joule*, 2021, 5(12): 3235-3251.
- [32] HUANG Z L, YUAN Y J, SONG M M, et al. CO_2 hydrogenation over mesoporous Ni-Pt/ SiO_2 nanorod catalysts: determining CH_4/CO selectivity by surface ratio of Ni/Pt[J]. *Chemical Engineering Science*, 2022, 247: 117106.
- [33] MORADZAMAN M, MUL G. Infrared analysis of interfacial phenomena during electrochemical reduction of CO_2 over polycrystalline copper electrodes[J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10(15): 8049-8057.
- [34] LIN Y P, ZHU Y P, PAN X L, et al. Modulating the methanation activity of Ni by the crystal phase of TiO_2 [J]. *Catalysis Science & technology*, 2017, 7(13): 2813-2818.
- [35] KATTEL S, LIU P, CHEN J G, Tuning selectivity of CO_2 hydrogenation reactions at the metal/oxide interface[J]. *Journal of American Chemical Society*, 2017, 139(29): 9739-9754.
- [36] XU X L, TONG Y Y, HUANG J, et al. Insights into CO_2 methanation mechanism on cubic ZrO_2 supported Ni catalyst via a combination of experiments and DFT calculations[J]. *Fuel*, 2021, 283, 118867.

(责任编辑:蒲锡鹏)

(上接第 586 页)

- [24] 张菲. 稻壳灰负载二氧化钛光催化剂的固相合成和特性研究[D]. 南宁:广西大学,2013.
- [25] SAGADEVAN S, PAL K, KOTEESWARI P, et al. Synthesis and characterization of TiO_2 /graphene oxide nanocomposite[J]. *Journal of Materials Science Materials in Electronics*, 2017, 28(11):7892-7898.
- [26] 杜明霞,丁春艳,黄灵利,等. 包覆 ZrO_2 的介孔 SBA-15 涂敷纤维素衍生物手性固定相的制备及手性醇的直接拆分[J]. *聊城大学学报(自然科学版)*, 2012, 25(1):57-60.
- [27] LU H Y, DENG C X, YU Z M, et al. Synergistic degradation of fluorene in soil by dielectric barrier discharge plasma combined with $\text{P25}/\text{NH}_2\text{-MIL-125}(\text{Ti})$ [J]. *Chemosphere*, 2022, 296: 133950.
- [28] WANG H J, LI J, QUAN X, et al. Enhanced generation of oxidative species and phenol degradation in a discharge plasma system coupled with TiO_2 , photocatalysis[J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 2008, 83(1-2): 72-77.
- [29] GAO W, XU X Y, HAN X Q, et al. Synergistic catalysis induced by a multicomponent system constructed with combined DBD plasma, $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{FOD}$ and persulfate for trichloroethylene removal[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2024, 5(8):104822-104822.
- [30] 朱丹,陈培,江林,等. 介质阻挡放电等离子体去除水中敌草隆的降解机理[J]. *环境科学研究*, 2014, 27(11): 1360-1366.
- [31] 吴剑,何东,吴海锁,等. 等离子体协同二氧化钛降解四环素废水研究[J]. *水处理技术*, 2020, 46(12):83-88.
- [32] 刘行浩. 气液相等离子体协同石墨烯负载二氧化钛降解水中四环素研究[D]. 合肥:合肥工业大学,2018.
- [33] FENG J W, ZHENG Z, LUAN J F, et al. Degradation of diuron in aqueous solution by ozonation[J]. *Journal of Environmental Science and Health Part B*, 2008, 43 (7): 576-587.
- [34] PELEG M. The chemistry of ozone in the treatment of water[J]. *Water Research*, 1976, 10(5):361-365.
- [35] SILVA R C L, CARVALHO R J, CALFA B A. Kinetics and mass transfer of atrazine ozonation[J]. *Revista Ambiente & Água-An Interdisciplinary Journal of Applied Science*, 2010, 5(2):9-20.

(责任编辑:蒲锡鹏)