

DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2015.0465

陈洲洋,黎宝仁,王剑斌,等.2016.N-TiO<sub>2</sub>/PSF 中空纤维复合膜光催化烟气脱硝研究[J].环境科学学报,36(3):1042-1049

Chen Z Y, Li B R, Wang J B, et al. 2016. Photocatalytic conversion of NO by N-TiO<sub>2</sub>/PSF hollow fiber membrane reactor [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 36(3):1042-1049

## N-TiO<sub>2</sub>/PSF 中空纤维复合膜光催化烟气脱硝研究

陈洲洋,黎宝仁,王剑斌,张再利,樊青娟,魏在山\*

中山大学环境科学与工程学院,广东省环境污染控制与修复技术重点实验室,广州 510275

收稿日期:2015-04-15 修回日期:2015-05-13 录用日期:2015-05-13

**摘要:**采用溶胶-凝胶法以聚砜(PSF)中空纤维膜为载体制备了 N-TiO<sub>2</sub>/PSF 中空纤维复合膜催化剂,考察其光催化烟气脱硝性能.紫外光催化的 NO 去除效率可达 63%,去除负荷可达 213.6 g·m<sup>-3</sup>·h<sup>-1</sup>.采用紫外-可见光谱(UV-Vis)、X-射线光电子能谱(XPS)和傅里叶变换红外光谱(FT-IR)表征了 N-TiO<sub>2</sub>/PSF 中空纤维复合膜催化剂.UV-Vis 光谱分析表明,掺杂 N 改性的 TiO<sub>2</sub> 复合膜光催化层在紫外和可见光波段的吸收性能都有极大的改善.XPS 证明了 O—Ti—N 键能的存在.N-TiO<sub>2</sub>/PSF 中空纤维膜光催化处理 NO 的作用机制为 NO 气体通过中空纤维膜传质到 N-TiO<sub>2</sub> 催化膜,光催化产生羟基自由基和超氧负离子,NO 气体被羟基自由基和超氧负离子氧化成易处理的 NO<sub>2</sub> 和 HNO<sub>3</sub>.

**关键词:**膜催化;光催化;N-TiO<sub>2</sub>/PSF;一氧化氮

文章编号:0253-2468(2016)03-1042-08 中图分类号:X701 文献标识码:A

## Photocatalytic conversion of NO by N-TiO<sub>2</sub>/PSF hollow fiber membrane reactor

CHEN Zhouyang, LI Baoren, WANG Jianbin, ZHANG Zaili, FAN Qingjuan, WEI Zaishan\*

Guangdong Provincial Key Laboratory of Environmental Pollution Control and Remediation Technology, School of Environmental Science and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275

Received 15 April 2015; received in revised form 13 May 2015 accepted 13 May 2015

**Abstract:** The N-doped titanium dioxide (N-TiO<sub>2</sub>) was prepared by the sol-gel method and was loaded on polysulfone (PSF) hollow fiber membrane. It was used for the treatment of NO<sub>x</sub> under the UV irradiation. NO removal efficiency was up to 63% and the maximum elimination capacity reached 213.6 mg·m<sup>-3</sup>·h<sup>-1</sup>. UV-Vis spectra, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and Fourier Transform Infrared Spectrometer (FT-IR) were used to characterize the prepared N-TiO<sub>2</sub>/PSF. The UV-vis spectra results showed that N-TiO<sub>2</sub> increased the absorption capacity of UV and visible band. XPS proved the presence of O—Ti—N. NO was diffused from the gas phase to the surface of the N-TiO<sub>2</sub>, and then oxidized into NO<sub>2</sub> and HNO<sub>3</sub> by strong oxidant hydroxyl radical and O<sub>2</sub><sup>-</sup>.

**Keywords:** membrane catalytic; photocatalytic oxidation; N-TiO<sub>2</sub>/PSF; NO

### 1 引言(Introduction)

氮氧化物是形成酸雨、光化学烟雾污染、臭氧层破坏和城市灰霾天气等一系列环境问题的重要根源,其转化产物硝酸盐更是参与 PM<sub>2.5</sub> 的二次粒子的形成.2013 年我国氮氧化物排放总量已高达 2227.3×10<sup>4</sup> t,氮氧化物排放已经引起了世界各国的广泛关注和高度重视(孙墨杰等,2012).国家《“十二五”环保规划》和《重点区域大气污染防治“十二五”规划》提出氮氧化物排放总量削减 10% 以上的

约束性指标,因此,如何经济有效地控制氮氧化物的排放是我国节能减排急需解决的关键环境问题.

光催化降解废水和气体污染物的研究受到了广泛关注,近年来光催化技术逐渐应用于处理燃煤烟气污染物(Hauchecorne et al., 2010).采用负载型 TiO<sub>2</sub> 光催化剂进行同时脱硫脱硝的实验研究(赵毅等,2008),通过溶胶凝胶法合成 TiO<sub>2</sub>-硅酸铝纤维纳米复合材料光催化脱硫脱硝脱汞(袁媛等,2011),采用纳米 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合物脱除燃煤烟气中的汞蒸气(Pitoniak et al., 2005);采用 Bi<sub>3</sub>NbO<sub>7</sub>(Ai et al.,

**基金项目:**国家自然科学基金项目(No.21377171);中央高校基本科研业务费专项资金资助

**Supported by** the National Natural Science Foundation of China (No.21377171) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities

**作者简介:**陈洲洋(1990—),男,E-mail:383375935@qq.com; \* **通讯作者(责任作者)**,E-mail:wzs89@126.com

**Biography:** CHEN Zhouyang(1990—), male, E-mail:383375935@qq.com; \* **Corresponding author**, E-mail:wzs89@126.com

2012)、Fe 掺杂 TiO<sub>2</sub> 纳米催化剂 (Wu *et al.*, 2014)、Pt/TiO<sub>2</sub> 光催化剂 (Li *et al.*, 2010) 光催化去除 NO, 使用溶胶凝胶法制备 Mn/TiO<sub>2</sub>, 并用 CeO<sub>2</sub> 修饰 Mn/TiO<sub>2</sub>, 在低温下用于选择性催化还原 NO (Wu *et al.*, 2009). TiO<sub>2</sub> 的载体多种多样, 如玻璃纤维、分子筛等 (Wang *et al.*, 2007a; Hashimoto *et al.*, 2001), 即利用载体的高比表面积从而扩大催化反应表面, 可以进一步提高氮氧化物的去除效果. 中空纤维膜作为光催化剂的载体, 有着较大的比表面积, 能够提供更多的 NO 传质通路. 已有国内外的学者开展基于复合中空纤维膜的光催化降解污染物的研究 (Zhang *et al.*, 2014), 但利用中空纤维膜为载体负载 N-TiO<sub>2</sub> 光催化 NO 的烟气报道较少. 本研究以聚砜 (PSF) 中空纤维膜为载体, 溶胶-凝胶法制备 N-TiO<sub>2</sub>, 采用浸渍法制备 N-TiO<sub>2</sub>/PSF 中空纤维复合膜催化剂, 考察其光催化烟气脱硝性能. 采用紫外-可见光谱 (UV-Vis)、X-射线光电子能谱 (XPS) 和傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 表征了 N-TiO<sub>2</sub>/PSF 中空纤维复合膜催化剂, 推测膜光催化烟气脱硝过程机制, 以期为膜催化净化氮氧化物废气技术的应用奠定基础.

## 2 材料与方 法 (Materials and methods)

### 2.1 N-TiO<sub>2</sub>/PSF 中空纤维复合膜催化剂的制备

以聚砜中空纤维膜为载体, 溶胶-凝胶法制备的 N-TiO<sub>2</sub>, 采用浸渍法制备 N-TiO<sub>2</sub> 复合膜催化剂. 以钛酸丁酯 (Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>) 为基本原料, 先将 10 mL 钛酸丁酯溶解在 350 mL 无水乙醇溶剂中, 逐渐加入 20 mL 冰醋酸并磁力搅拌 45 min, 最后得到胶体 A; 将 3 g 尿素 (含氮化合物, 改性剂) 溶解在 30 mL 去离子水中, 并加入 150 mL 无水乙醇和 20 mL 冰乙酸, 可以得到混合溶液 B; 在磁力搅拌 2 h 内, 向溶胶 A 缓慢地滴入混合溶液 B, 使胶体粒子形成一种开放的骨架结构, 溶胶逐渐失去流动性, 形成溶胶-凝胶 C. 然后, 将溶胶-凝胶 C 放在暗处, 室温搅拌 24 h 即可得到 1 号光催化剂 N-TiO<sub>2</sub>. 依上述步骤, 第一步中的钛酸丁酯改为 25 mL 以及 50 mL, 可以配置出不同浓度的 2 号和 3 号光催化剂 N-TiO<sub>2</sub>. 采用浸渍法在聚砜中空纤维膜外表面附着光催化剂: 称量 300 mL 的 1 号光催化剂 N-TiO<sub>2</sub>, 在封闭的模具内浸泡聚砜中空纤维膜 24 h; 然后, 在 60 °C 的温度下自然风干. 重复上述步骤, 采用 300 mL 的 2 号和 3 号光催化剂 N-TiO<sub>2</sub> 在中空纤维膜表面先后进行进一步

的附着, 最后可以得到 N-TiO<sub>2</sub> 复合膜光催化剂.

### 2.2 实验装置与方法

氮掺杂二氧化钛中空纤维膜光催化反应器处理 NO 气体的实验装置流程如图 1 所示. NO 模拟废气在混合瓶中混合均匀后, 从中空纤维膜催化反应器的底部进入膜丝腔内, 经过中空纤维膜丝的分 离, 在光源照射下被氮掺杂二氧化钛催化层吸附降解, 剩余未能通过膜层传递到催化层的气体从反应器顶部排出.

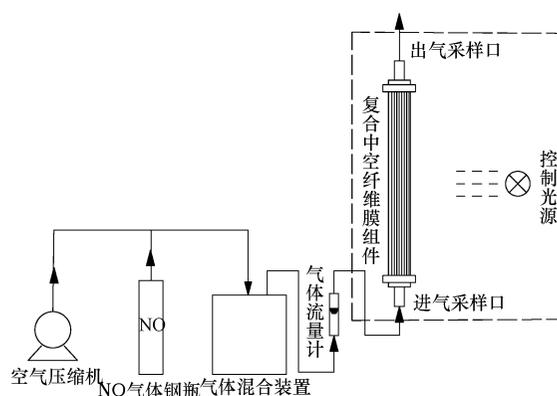


图 1 N-TiO<sub>2</sub>/PSF 中空纤维复合膜光催化烟气脱硝工艺流程图

Fig.1 Sketch of photocatalyst hollow fiber membrane reactor

### 2.3 分析方法

NO 气体浓度采用德国 TESTO Pro-350 烟气分析仪进行测定, 测量范围为 0~1000×10<sup>-6</sup>; 气体流量用 LZB 型玻璃转子流量计测定, 测量范围为 0.1~2.0 L·min<sup>-1</sup>. 紫外光的照射强度由香港希玛 AR823 型分体式照度计测量, 测量范围为 1.0~100.0 lx.

N-TiO<sub>2</sub>/PSF 中空纤维复合膜催化剂的表征方法: 紫外-可见光谱在岛津 UV-254 型分光光度计上进行, 测试波长 200~800 nm, 以高纯 BaSO<sub>4</sub> 为标准试剂. 采用 Thermo Fisher Scientific 生产的 ESCALAB 250 型 X-射线光电子能谱仪进行 XPS 测试. 采用美国 Thermo Scientific 公司生产的 Nicolet6700-Contiuµm 型傅里叶变换红外光谱-显微镜联用仪.

### 2.4 实验性能参数

(1) 去除效率 (Removal Efficiency)

$$RE = \frac{C_{in} - C_{out}}{C_{in}} \times 100\% \quad (1)$$

(2) 进气负荷 (Inlet Load)

$$IL = \frac{C_{in} \cdot Q_{in}}{V_m} \quad (2)$$

(3) 去除能力 (Elimination Capacity)

$$EC = \frac{(C_{in} - C_{out}) \cdot Q_{gas}}{V_m} \quad (3)$$

(4) 气体停留时间 (Gas Residence Time): 中空纤维膜光催化反应器的停留时间以膜的容积即参与反应的膜的容积计算, 以膜的容积计算 NO 气体停留时间。

$$GRT = \frac{V_m}{Q_{gas}} \quad (4)$$

式中,  $C_{in}$ 、 $C_{out}$  为 NO 进出口浓度 ( $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ );  $Q_{in}$  为 NO 进气流量 ( $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ );  $Q_{gas}$  为膜内气体流量, 近似等于  $Q_{in}$ ;  $V_m$  为中空纤维膜腔体积, 为  $8.16 \times 10^{-2}$  L。

### 3 结果与分析 (Results and analysis)

#### 3.1 光源对 NO 去除效果的影响

在 NO 的进气浓度为  $343.5 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 、气体停留时间为 5.4 s、室温和湿度 28% 的条件下, 进行了太阳光 (SL)、可见光 (VL)、紫外光 (UV)、节能灯光 (EL) 和白炽灯光 (IL) 照射下以及黑暗 (Dark) 运行情况下膜光催化反应器降解气相 NO 的实验, 考察光源对膜光催化烟气脱硝性能的影响, 并进行了中空纤维膜分离器 (Refer) 处理气相 NO 的空白对照实验, 结果如图 2 所示。从图 2 可知, 黑暗中 N-TiO<sub>2</sub>/PSF 中空纤维复合膜 NO 处理效率为 34.5%, 空白试验无光催化剂时 PSF 中空纤维膜的 NO 处理效率为 37%, 这表明 PSF 中空纤维膜作为疏水性气体分离膜, 具有分离 NO/空气的能力; 但在负载 N-TiO<sub>2</sub> 催化剂后, 微孔孔径减小使膜对气相 NO 的分离性能有一定减弱, 但是影响不明显。在光源照射下, N-TiO<sub>2</sub>/PSF 膜催化反应器处理 NO 效率较高, 紫外光膜催化 NO 去除效率可达 63%, 太阳光膜催化 NO 去除效率为 57.9%, 白炽灯光催化 NO 去除效率为 54.9%; 可见光膜催化和节能灯光膜催化的效果较差, NO 去除效率仅有 50.3% 和 50%。这表明了紫外光照射下, N-TiO<sub>2</sub> 的光催化性能良好, 与 UV-vis 结果类似。因为光催化材料的活性受到其光吸收强度的影响, 光吸收强度越大, 往往光催化活性越高 (Wang *et al.*, 2007b)。N-TiO<sub>2</sub>/PSF 中空纤维膜光催化的电子和空穴被光激发后, 空穴本身具有很强的得电子能力, 可夺取 NO<sub>x</sub> 体系中的电子, 电子与水及空气中的氧反应生成氧化能力更强的 OH 及 O<sub>2</sub> 等, 使其被活化而氧化。TiO<sub>2</sub> 中掺杂 N 元素, 可提高 N-TiO<sub>2</sub> 在紫外-可见光区域的吸收, 可使其在可见光谱下转化 NO<sub>x</sub> (Sano *et al.*, 2004)。但是 NO 去除效率

波动性, 太阳光膜催化最大, 其次到紫外光, 接着是可见光和节能灯光, 而白炽灯光的波动性最小。太阳光谱的波段 390 nm 到 11590 nm, 380 nm 波长的光在紫外光区, 只占太阳光能的 4% 左右, 而太阳光能的 45% 在可见光区; 随着早上到下午时间变化, 环境温度变化较为明显, 各波段光辐射强度会发生一定的变化, 造成太阳光照射下 NO 去除效率出现较大浮动的现象。在人工紫外光照射下, 部分气相 NO 可能更容易被 N-TiO<sub>2</sub>/PSF 催化剂捕捉在其表面暂时形成 NO<sub>x</sub> 结合态, 而适量的 NO<sub>x</sub> 结合态能够减弱电子空穴对的复合作用, 这种临时的结合态是不稳定的、不牢固的, 随着流量、温度等因素的细微变化可能就会与催化剂分离, 紫外催化活性减弱; 而当 NO<sub>x</sub> 结合态累积过多时, 虽然形成的杂能级很多, 紫外可见光吸收波段也会扩大, 但是就不一定能够有效转化为催化活性, 甚至有可能产生抑制作用, 进而使 NO 去除效率降低。N-TiO<sub>2</sub>/PSF 中空纤维膜光催化处理 NO 的过程中, 先经过膜相吸附分离, 再到达催化层被催化降解; 膜相吸附存在饱和和解吸过程, 都有可能对 N-TiO<sub>2</sub>/PSF 复合膜去除 NO 的性能产生一定影响, 从而使 NO 去除效率出现一定的波动性。

#### 3.2 光照强度对 NO 的去除效果的影响

在 NO 的进气浓度为  $343.5 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 、气体停留时间为 5.4 s、室温和湿度 28% 的条件下, 考察紫外光光照强度对膜光催化烟气脱硝性能的影响如图 3 所示。紫外光照射下, 催化膜反应器对 NO 的去除效果较好, 能维持在 55% 以上。在低照度 (<1000 lx) 情况下, NO 的去除效果与紫外光照强度成正比。此时, 光催化反应的速率限制步骤为载流子的产生过程, 即光子传递步骤控制, 故光催化降解 NO 反应存在自由基引发、链传递过程。因为由于中空纤维膜的外在结构的影响, 低照度时每根中空纤维膜丝单位面积上的光催化剂吸收的光能不足, 其表面产生的 ·OH 和 ·O 量过少甚至没有, 表现为光催化活性不足, NO 的处理大部分是靠中空纤维膜的分离效果。在较高照度 (1000~1500 lx) 时, 紫外光照射下, 催化膜反应器对 NO 的去除效果比较稳定, 基本维持在 59%。而当在极高照度 (>2000 lx) 的时候, NO 的去除效率基本不变为 60%, 此时光催化反应为表面作用步骤控制 (de Melo *et al.*, 2012), 即光催化转化 NO 的速率受制于催化中空纤维膜对 NO 的吸附传质速率, 其受 NO 初始浓度、流速和膜材质 NO 饱和

度影响,与光照强度无关。

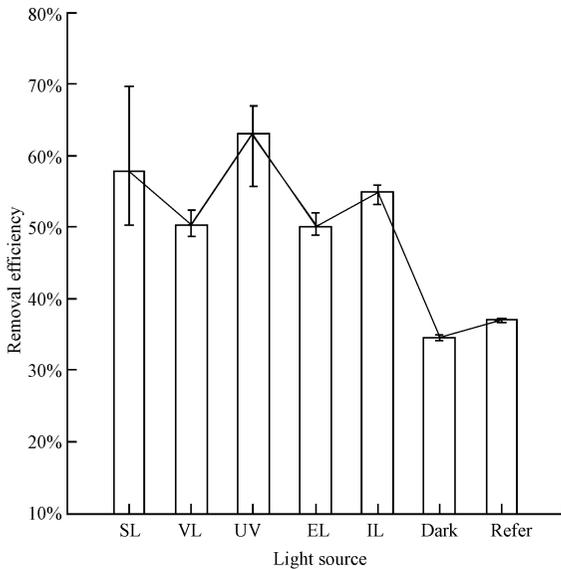


图2 不同光源对膜光催化去除NO效果的影响

Fig.2 Effect of light source on NO removal

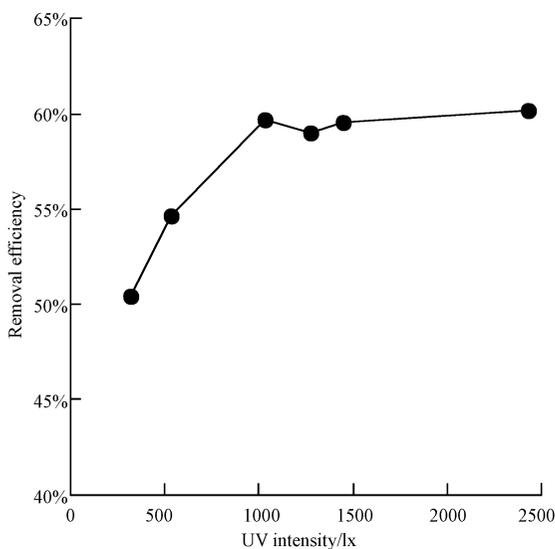


图3 光照强度对膜光催化去除NO效果的影响

Fig.3 Effect of luminous intensity on NO removal

### 3.3 光照时间对NO的去除效率的影响

为了研究紫外光照射时间对脱硝性能的影响并考察催化膜反应器系统的光化学稳定性,选定照射反应时间区间为60 min,然后停止运行1 h,依次循环,一共进行4次重复性实验。在NO的进气浓度为 $343.5 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 、气体停留时间为5.4 s、紫外光强为1200 lx、室温和湿度28%的条件下,考察紫外光照射时间对膜光催化烟气脱硝性能的影响如图4所

示。从图4可知,在4次重复性试验中,在第一次试验的初始1 h内,膜光催化反应器对NO的去除效率变化较少,在60%左右。然后停止光照1 h,在第2个周期开始的时候,膜催化反应器对NO的去除率只是略微降低至59.7%,并且在接着的1 h光照内保持稳定。当第3个周期开始时,NO的去除效率降至59.1%,在本阶段光照结束的时候只是恢复到59.5%;而当第4个周期来临时,催化膜反应器的NO去除效果更差,仅有58.7%,然后在光照下慢慢回升,最终稳定在59.4%。N-TiO<sub>2</sub>在重复使用过程中所表现出来的光化学不稳定性是由光照下掺杂N原子的流失引起的(Chen *et al.*, 2008)。这表明N-TiO<sub>2</sub>/PSF中空纤维复合膜在长时间的间歇运行过程中具有较稳定的脱硝性能。一方面,作为载体的中空纤维膜具有较大的比表面积,光催化剂附着面积大,附着量多,两种结合比较紧密。另一方面,催化中空纤维膜反应器具有NO分离和NO光催化的作用,受到主要制约的是光催化剂对NO的吸附速率,即与膜材质的传质能力有关,而间歇的光照对气相和膜相中NO的传质速率影响较小。

### 3.4 进气负荷对NO的去除效果的影响

在气体停留时间为5.4 s、紫外光强为1200 lx,室温和湿度28%的条件下,考察紫外光光照强度对膜光催化烟气脱硝性能的影响如图5所示。随着NO进气负荷增加,催化中空纤维膜反应器对NO的去除能力也随之增大并逐渐趋于平稳。在较低的进气负荷变化到高负荷,即 $49.2 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ 到 $228.7 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ 时,系统的去除负荷从 $31.8 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ 提升到 $146.9 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ ;但当进气负荷从 $402.1 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ 到 $456.6 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ 时,去除负荷从 $206.7 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ 提升到 $213.6 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ ,仅仅提高了 $6.9 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ 。当中空纤维膜内的NO浓度增大,传质推动力也随之增大,传质至光催化剂表面的NO逐渐增多,表现为NO的去除负荷得到快速增长。随着进气负荷的增大,催化膜表面的光催化剂吸附的NO逐渐达到饱和,较大的传质通量开始受到光催化速率的制约,NO的去除负荷增长速率变慢。而且,对于总表面积一定的中空纤维膜而言,其传质通量有着最大值。所以,在进气负荷不断增大的过程中,NO传质速率和光催化速率达到动态平衡,去除负荷最后逐渐趋于稳定。与一般的光催化处理NO的方法(Su *et al.*, 2013)相比,使用中空纤维膜作为载体能够极大提高NO气体的进气负荷,具有更好的工业应用前景。

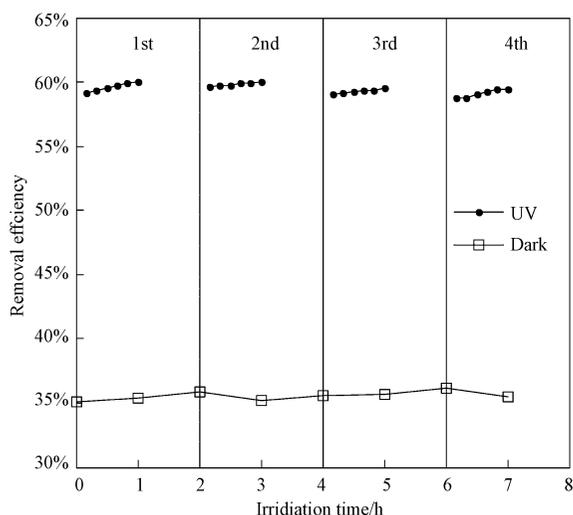


图4 照射时间对膜光催化去除 NO 效果的影响

Fig.4 Effect of irradiation time on NO removal

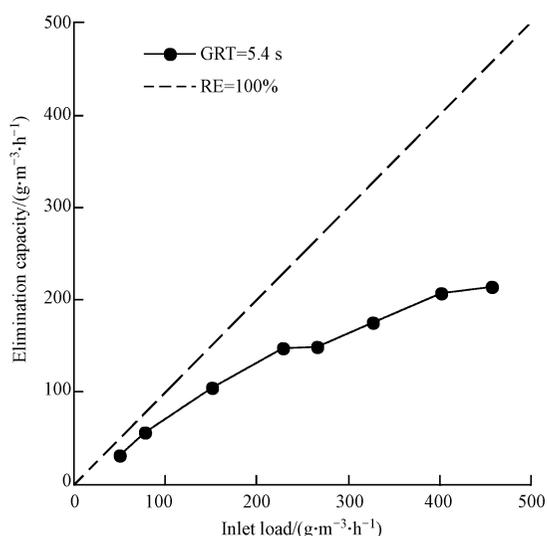


图5 进气负荷对膜光催化去除 NO 效果的影响

Fig.5 Effect of inlet load on NO removal

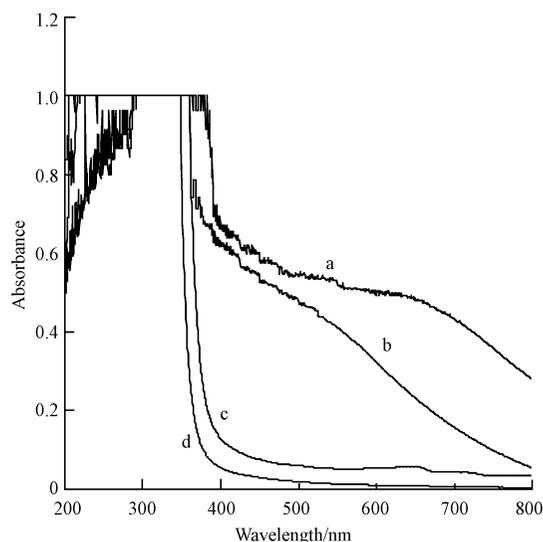
### 3.5 N-TiO<sub>2</sub>/PSF 复合膜光催化烟气脱硝机理

#### 3.5.1 N-TiO<sub>2</sub>/PSF 复合膜催化剂表征

##### (1) UV-Vis 光谱分析

光催化剂的光吸收性质、光生电子和空穴的迁移与光催化剂自身的电子结构密切相关,而且是决定其光催化活性的重要因素.通过 UV-Vis 光谱探究了  $n(\text{N}):n(\text{Ti}) = \text{a) } 1.4, \text{b) } 3.5, \text{c) } 0.7, \text{和 d) } 0$  的复合光催化剂 N-TiO<sub>2</sub> 的光吸收性质.为了便于对比,同时测试了 TiO<sub>2</sub> 的 UV-Vis 图谱.由图 6 可知, N-TiO<sub>2</sub> 在紫外-可见光区域都有吸收,在  $\lambda$  小于 400 nm 的光吸收是由 TiO<sub>2</sub> 的固定禁带跃迁引起的,在  $\lambda = 400 \sim 800 \text{ nm}$  范围内所有 N 掺杂 TiO<sub>2</sub> 均表现出可见

光吸收,这是由于价带之上存在 N 掺杂引起的额外电子状态 (Livraghi *et al.*, 2006). 相对于没改性的 TiO<sub>2</sub>, N 掺杂可以大幅度提高 N-TiO<sub>2</sub> 在紫外-可见光区域的吸收,同时能有效拓展吸收带边至可见光区,以  $n(\text{N}):n(\text{Ti}) = 1.4$  的 N-TiO<sub>2</sub> 样品最为明显. N 元素的掺杂量,即 N 含量过高或者过低,都会对催化剂产生影响 (Irie *et al.*, 2003). 一方面,掺杂量随着  $n(\text{N}):n(\text{Ti})$  比值的增加而增大,掺杂量增大会导致氧空穴增加,氧空穴的增加将促进空穴和电子的重新复合,促使量子产率下降;另一方面,假若  $n(\text{N}):n(\text{Ti})$  比值过小,即掺杂量不足,可见光活性就会降低.

图6 不同 N-TiO<sub>2</sub> 样品的 UV-Vis 吸收光谱Fig.6 UV-vis of N-TiO<sub>2</sub> samples ( $n(\text{N}):n(\text{Ti}) = \text{a) } 1.4; \text{b) } 3.5; \text{c) } 0.7; \text{d) } 0$ )

##### (2) XPS 分析

负载 N-TiO<sub>2</sub> 前后以及长期稳定处理 NO 气体后催化膜组件的 XPS 谱变化情况如图 7 所示. (a) PSF 原膜; (b) N-TiO<sub>2</sub>/PSF 复合膜; (c) 长期运行后的 N-TiO<sub>2</sub>/PSF 复合膜. 由图 7 可知氮掺杂 TiO<sub>2</sub> 后, O 元素和 N 元素含量都有了很大的提高, Ti 元素结合较好. 图 8(1) 为负载 N-TiO<sub>2</sub> 后中空纤维膜丝 N 1s 区域的 XPS 图谱, 掺杂样品在 400 eV 附近出现 N 1s 峰, 这与部分文献报道现象一致 (Nakamura *et al.*, 2004). 一般认为 TiN 中 N 1s 的特征峰主要在 397.2 eV (Chen and Burda, 2004), 而把 400 eV 左右的特征峰归属与 O—Ti—N 中的 N (Sathish *et al.*, 2005). 推断 399.7 eV 附近的 N 1s 峰源于 O—Ti—N 键, 掺杂 N 取代部分 O 进入 TiO<sub>2</sub> 晶格中的 O 位点. 经过一段

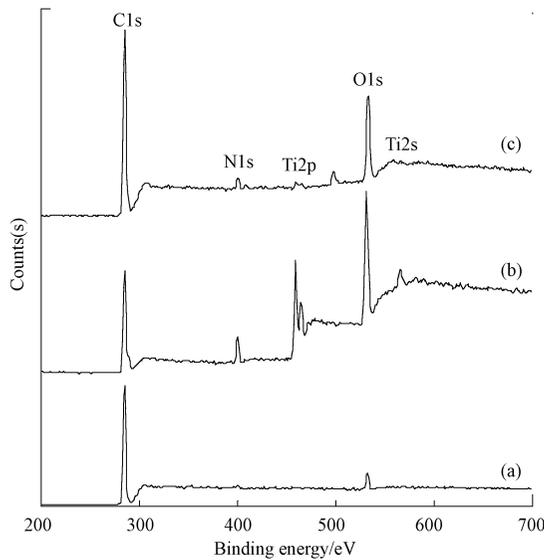


图7 反应器膜组件 XPS 谱

Fig.7 XPS spectra of hollow fiber membrane

时间的催化反应之后, N 1s 峰值出现了明显的下降,但是峰面积变化不大,说明 N 元素结合情况出现改变,但是含量变化不大.如图 8(2)所示, O 1s 轨道的提高,说明光催化剂表面的吸附氧量明显增加,这使得传递至催化剂表面的光生电子能够快速有效地向吸附氧导出,而光生电子向吸附氧的传递过程被公认为光催化反应的关键步骤之一(辛柏福等,2004). O 1s 轨道在长时间的光催化反应之后,峰值变化较低,可以推测在反应过程中, O 元素是能够得到补充的.但是 O 1s 轨道的结合能出现了右移,这说明氧原子在其中的电子作用情况出现了改变.

### (3) FT-IR 分析

采用显微红外测定 PSF 原膜和反应前后 N-TiO<sub>2</sub>/PSF 膜的表面活性基团的变化情况,结果见图 9.在波数 500~2000 cm<sup>-1</sup> 范围内,与 PSF 膜相比,在膜光催化反应前, N-TiO<sub>2</sub> 吸光度值在 500 cm<sup>-1</sup> 左右出现 Ti—O 键的峰值,并且出现了 1600 cm<sup>-1</sup> 的 Ti—O 键的伸缩振动峰.当紫外光膜光催化降解气相 NO 之后, N-TiO<sub>2</sub> 的 500 cm<sup>-1</sup> Ti—O 键的峰值降低, 1100 cm<sup>-1</sup> 出现 N—H 伸缩振动连峰,而 1600 cm<sup>-1</sup> 处的 Ti—O 键的伸缩振动峰值基本消失. 1100 cm<sup>-1</sup> 的 N—H 伸缩振动峰可能是由于催化剂与 NO 反应后生成.在 2900 cm<sup>-1</sup> 处—CHO 费米共振产生的峰值基本保持不变,膜材料为聚砜膜,属于有机高分子材料制成,而在 3 种情况下, PSF 膜本身材料几乎没有受到损害,故该处的强峰主要是—CHO 费米

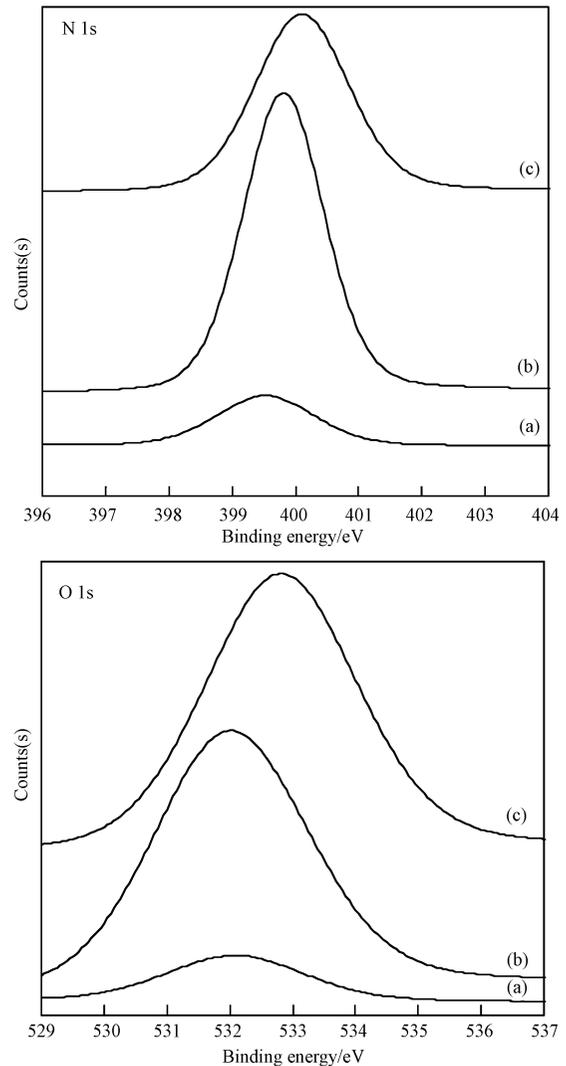


图8 各元素 XPS 谱 (1) N 1s; (2) O 1s

Fig.8 XPS spectra of (1) N 1s and (2) O 1s

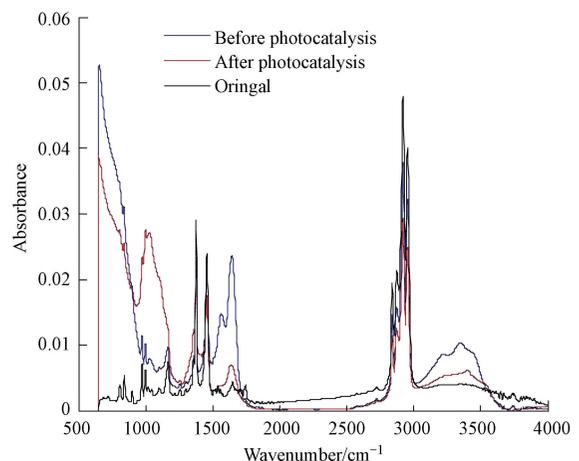


图9 催化膜显微红外光谱

Fig.9 FT-IR Spectra

共振产生的.  $\text{TiO}_2$  的前驱物是酞酸丁酯, 而钛酸根的 O—H 键在  $3350\text{ cm}^{-1}$  处有不对称的伸缩振动, 尿素在  $3200\text{ cm}^{-1}$  处为 N—H 键, 紫外光膜光催化 NO 反应后 O—H 键能降低表明催化剂对 NO 吸附处理效果好.

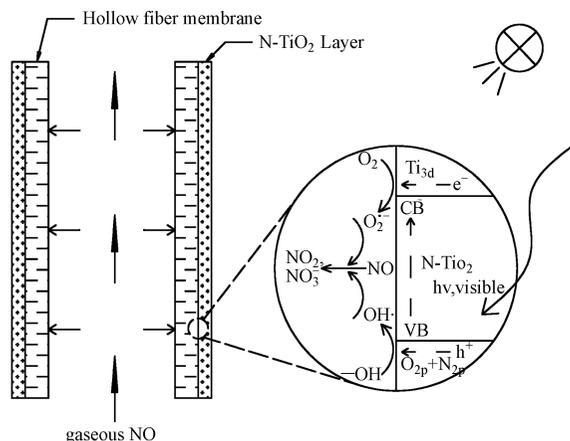


图 10 催化膜光催化烟气脱硝机理图

Fig.10 Proposed biodegradation pathways of

3.5.2 膜光催化烟气脱硝过程机制 UV-Vis 光谱分析表明, 掺杂 N 改性的  $\text{TiO}_2$  复合膜光催化层在紫外和可见光波段的吸收性能都有极大的改善. XPS 证明了 O—Ti—N 键能的存在, 说明改性催化剂性能的提高原因. 因此, N- $\text{TiO}_2$ /PSF 中空纤维膜光催化处理 NO 的作用机制如图 10 所示. N- $\text{TiO}_2$ /PSF 聚砜中空纤维膜将  $\text{O}_2$  和 NO 气体与 N- $\text{TiO}_2$  催化层分隔两侧,  $\text{O}_2$  和 NO 通过膜孔扩散到 N- $\text{TiO}_2$  催化膜, 被膜光催化氧化. 在  $\text{O}_2$  的传输过程中, 在扩散  $\text{O}_2$  的膜孔周围容易形成富氧. 在光照下, N- $\text{TiO}_2$  半导体光催化剂价带上的电子在光照射下被激发跃迁至导带, 形成带负电的导带电子  $e^-$ , 并在价带上形成空穴  $h^+$ , 光生空穴是一种强氧化剂 ( $E_{\text{VB}} = 3.1\text{ V vs. NHE}$ ), 导带上的电子是一种强还原剂 ( $E_{\text{VB}} = -0.12\text{ V vs. NHE}$ ), 因此在 N- $\text{TiO}_2$  表面形成氧化还原体系; 空穴将吸附在 N- $\text{TiO}_2$  表面的  $\text{H}_2\text{O}$  分子和  $\text{OH}^-$  离子氧化为 OH 自由基, 导带电子将吸附在 N- $\text{TiO}_2$  表面的富氧还原为  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{O}_2^-$  可以转化为 OH. 一方面, 进入系统内的 NO 气体首先通入中空纤维膜丝的膜腔内, NO 气体与膜接触, 在膜的表面溶解产生的浓度梯度使气体在膜中向前扩散, 通过膜相传质到达 N- $\text{TiO}_2$  催化层; 另一方面, N- $\text{TiO}_2$  的 O—Ti—N 键在外界入射光的激发下生成的电子-空穴对, 与空气中的水蒸气和氧气反应, 产生羟基自由基和超氧负离子. NO 气

体在羟基自由基和超氧负离子作用下, 被氧化成易处理的  $\text{NO}_2$  和  $\text{HNO}_3$ .

#### 4 结论 (Conclusions)

1) 采用溶胶-凝胶法, 以聚砜 (PSF) 中空纤维膜为载体制备了具备气体膜分离和光催化性能的 N- $\text{TiO}_2$ /PSF 中空纤维复合膜催化剂, 考察其光催化烟气脱硝性能. 紫外光催化的 NO 去除效率可达 63.0%, 去除负荷可达  $213.6\text{ g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$ .

2) UV-Vis 光谱分析表明, 掺杂 N 改性的  $\text{TiO}_2$  复合膜光催化层在紫外和可见光波段的吸收性能都有极大的改善. XPS 证明了 O—Ti—N 键能的存在.

3) N- $\text{TiO}_2$ /PSF 中空纤维膜光催化处理 NO 的作用机制为 NO 气体通过中空纤维膜传质到催化膜, N- $\text{TiO}_2$  的 O—Ti—N 键在外界入射光的激发下生成的电子-空穴对, 产生羟基自由基和超氧负离子, NO 气体被羟基自由基和超氧负离子氧化成易处理的  $\text{NO}_2$  和  $\text{HNO}_3$ .

#### 参考文献 (References):

- Ai Z H, Ho W K, Lee S C. 2012. A stable single-crystal  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  nanoplates superstructure for effective visible-light-driven photocatalytic removal of nitric oxide [J]. *Applied Surface Science*, 263(15): 266-272
- Chen X B, Burda C. 2004. Photoelectron spectroscopic investigation of nitrogen-doped titania nanoparticles [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(40): 15446-15449
- Chen X F, Wang X C, Hou Y D, *et al.* 2008. The effect of postnitridation annealing on the surface property and photocatalytic performance of N-doped  $\text{TiO}_2$  under visible light irradiation [J]. *Journal of Catalysis*, 255(1): 59-67
- De Melo J S, Trichês G, Gleize P J P, *et al.* 2012. Development and evaluation of the efficiency of photocatalytic pavement blocks in the laboratory and after one year in the field [J]. *Construction and Building Materials*, 37: 310-319
- Hashimoto K, Wasada K, Osaki M, *et al.* 2001. Photocatalytic oxidation of nitrogen oxide over titania-zeolite composite catalyst to remove nitrogen oxides in the atmosphere [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 30(3/4): 429-436
- Hauchecorne B, Tytgat T, Terrens D, *et al.* 2010. Validation of a newly developed FTIR in situ reactor: Real time study of photocatalytic degradation of nitric oxide [J]. *Infrared Physics & Technology*, 53(6): 469-473
- Irie H, Watanabe Y, Hashimoto K. 2003. Nitrogen-concentration dependence on photocatalytic activity of  $\text{TiO}_2-x\text{N}_x$  powders [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(23): 5483-5486
- Li L D, Shen Q, Cheng J, *et al.* 2010. Catalytic oxidation of NO over  $\text{TiO}_2$  supported platinum clusters. II: mechanism study by in situ

- FTIR spectra[J]. Applied Catalysis B, 158(3/4): 361-369
- Livraghi S, Paganini M C, Giamello E, *et al.* 2006. Origin of photoactivity of nitrogen-doped titanium dioxide under visible light [J]. Journal of the American Chemical Society, 128 (49): 15666-15671
- Nakamura R, Tanaka T, Nakato Y. 2004. Mechanism for visible light responses in anodic photocurrents at N-doped TiO<sub>2</sub> film electrodes [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 108(30): 10617-10620
- Pitoniak E, Wu C Y, Mazyk D W, *et al.* 2005. Adsorption enhancement mechanisms of silica-titania nanocomposites for elemental mercury vapor removal [J]. Environmental Science & Technology, 39(5): 1269-1274
- Sano T, Negishi N, Koike K, *et al.* 2004. Preparation of a visible light responsive photocatalyst from a complex of Ti<sup>4+</sup> with a nitrogen containing ligand [J]. Journal of Materials Chemistry, 14 (3): 380-384
- Sathish M, Viswanathan B, Viswanath R P, *et al.* 2005. Synthesis, characterization, electronic structure, and photocatalytic activity of nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> nanocatalyst [J]. Chemistry of Materials, 17 (25): 6349-6353
- Su C Y, Ran X, Hu J L, *et al.* 2013. Photocatalytic process of simultaneous desulfurization and denitrification of flue gas by TiO<sub>2</sub>-polyacrylonitrile nanofibers [J]. Environmental Science & Technology, 47(20): 11562-11568
- 孙墨杰,姜佳旭,于大禹.2012. 基于反硝化菌的烟气脱硝技术研究进展[J].化工进展,31(6):1179-1183
- Wang H Q, Wu Z B, Zhao W R, *et al.* 2007a. Photocatalytic oxidation of nitrogen oxides using TiO<sub>2</sub> loading on woven glass fabric [J]. Chemosphere, 66(1): 185-190
- Wang Y Q, Yu X J, Sun D Z. 2007b. Synthesis, characterization, and photocatalytic activity of TiO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub> nanocatalyst [J]. Journal of Hazardous Materials, 144 (1/2): 328-333
- Wang H Q, Wu Z B, Zhao W R, *et al.* 2007a. Photocatalytic oxidation of nitrogen oxides using TiO<sub>2</sub> loading on woven glass fabric [J]. Chemosphere, 66 (1): 185-190
- Wang Y Q, Yu X J, Sun D Z. 2007b. Synthesis, characterization, and photocatalytic activity of TiO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub> nanocatalyst [J]. Journal of Hazardous Materials, 144(1/2): 328-333
- Wu Q P, Yang C C, van de Krol R. 2014. A dopant-mediated recombination mechanism in Fe-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles for the photocatalytic decomposition of nitric oxide [J]. Catalysis Today, 225: 96-101
- Wu Z B, Jin R B, Wang H Q, *et al.* 2009. Effect of ceria doping on SO<sub>2</sub> resistance of Mn/TiO<sub>2</sub> for selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> at low temperature [J]. Catalysis Communications, 10(6): 935-939
- 辛柏福,井立强,任志宇,等. 2004. 多价态共存的 Ag-TiO<sub>2</sub>光催化剂的制备及光催化活性[J]. 化学学报, 62(12): 1110-1114
- 袁媛,赵永椿,张军营,等. 2011. TiO<sub>2</sub>-硅酸铝纤维纳米复合材料光催化脱硫脱硝脱汞的实验研究[J]. 中国电机工程学报, 31(11): 79-85
- Zhang X W, Wang D K, Lopez D R S, *et al.* 2014. Fabrication of nanostructured TiO<sub>2</sub> hollow fiber photocatalytic membrane and application for wastewater treatment [J]. Chemical Engineering Journal, 236: 314-322
- 赵毅,赵莉,韩静,等. 2008. TiO<sub>2</sub>光催化烟气同时脱硫脱硝方法及其机理研究[J]. 中国科学 E 辑: 技术科学, 38(5): 755-763