

试验研究

介质阻挡放电结合 TiO_2 /活性炭纤维 降解咖啡因

王文静 王飞鸽 冯景伟 胡真虎

(合肥工业大学 土木与水利工程学院,安徽 合肥 230009)

摘要:实验研究了在大气压力和室温条件下,利用介质阻挡放电(DBD)等离子体技术结合二氧化钛/活性炭纤维催化剂(TiO_2/ACFs)去除水溶液中的咖啡因。采用溶胶-凝胶法制备得到了 TiO_2/ACFs 复合催化剂,扫描电镜(SEM)表征显示,二氧化钛在活性炭纤维表面均匀分布。研究表明,当咖啡因的初始浓度为 10 mg L^{-1} 时,相比较与单独 DBD 等离子体系,在输入功率 40–90 W 的范围内,复合催化剂的加入使咖啡因的去除率提高了 12–34%,能量效率提高 $0.06\text{--}0.11 \text{ g}\cdot\text{kW}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$,矿化率提高 7–14%。自由基淬灭实验证明氧气和羟基自由基在咖啡因的降解过程中起到主要作用。产物分析表明咖啡因在等离子体协同 TiO_2 /活性炭纤维复合体系下的降解途径主要为嘌呤环上的羟基化和开环反应。

关键词:介质阻挡放电等离子体;二氧化钛;活性炭纤维;咖啡因

中图分类号:X703

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2017)04-0020-06

DEGRADATION OF CAFFEINE BY DIELECTRIC BARRIER DISCHARGE PLASMA COMBINED WITH TiO_2 /ACTIVATED CARBON FIBERS

WANG Wen-jing, WANG Fei-ge, FENG Jing-wei, Hu Zhenghu

(School of Civil and Hydraulic Engineering, Hefei University of Technology,
Hefei 230009, China)

Abstract:The removal of caffeine in aqueous solution by dielectric barrier discharge (DBD) plasma combined with titanium dioxide/activated carbon fibers (TiO_2/ACFs) was investigated at atmospheric pressure and room temperature. The TiO_2/ACFs was prepared by sol-gel method and characterized by SEM. The results indicated that TiO_2 was crystallized on the surface of ACFs. The removal efficiency of caffeine was improved 12–34% by putting the TiO_2/ACFs catalysts compared with sole DBD system in the of input power of 40–90 W with caffeine initial concentration of 10 mg L^{-1} . The energy efficiency was also increased $0.06\text{--}0.11 \text{ g}\cdot\text{kW}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$. Meanwhile, the mineralization efficiency of TCC was improved by 7–14 % by combining the TiO_2/ACFs catalysts in DBD plasma. Oxygen and hydroxyl radical ($\cdot\text{OH}$) played a more important role during the treatment process. The major degradation pathway of caffeine was the open-ring reaction and hydroxylation in the pyrimidine ring of caffeine.

Key words: Dielectric barrier discharge plasma; Titanium dioxide; Activated carbon fibers; Caffeine

咖啡因是饮料中经常含有的精神刺激类物质,含有咖啡因成分的饮料如可乐,茶,咖啡及功能饮料十分畅销^[1]。由于具有良好的水溶性(溶解度大约为 10 000 mg L⁻¹),咖啡因在废水、地表水和沉积物等环境介质中均有检测出^[2,3]。残留在环境中的咖啡因对水生生态系统有着潜在的威胁^[4]。已有文献报道了多种方法^[5-7]去除水中的咖啡因,但矿化效率低和生物利用率低等缺点限制了此类技术的应用。因此,亟需开发出能有效降解该污染物的处理技术。

近些年,由于去除率高,操作简单等优点,基于介质阻挡放电(DBD)等离子体技术在水处理领域已引起广泛关注^[8,9]。然而,DBD的一些缺点,如较低的能量效率和矿化效率等,限制了该技术的广泛应用。为了解决这些问题,出现了一种被称为等离子体催化的新型方法^[10]。TiO₂作为一种被广泛运用的光催化剂,其带隙能为 3.2 eV,可以吸收波长小于 387 nm 的紫外光^[11]。在脉冲放电等离子体系统中产生的紫外线照射下,TiO₂内的电子会发生跃迁,从而形成电子-空穴对(e⁻/h⁺)^[12],这使得 TiO₂置入 DBD 反应器中可用于模拟光催化反应。然而,TiO₂颗粒容易凝聚,这不仅降低了降解过程中的光子效率,而且其本身的微滤处理也需要昂贵的费用^[13]。因此,如何提高 TiO₂的效率以实现应用是关键所在。

本研究利用具有较大比表面积的活性炭纤维(ACFs)负载 TiO₂制备成复合催化剂,结合 DBD 等离子体技术尝试降解水中的咖啡因。研究了输入功率、气氛以及自由基等因素对去除效果的影响并对催化剂的使用寿命进行了评价。

1 实验

1.1 实验材料

咖啡因和钛酸四丁酯(TBOT)购自 Sigma-Aldrich,活性炭纤维购自 Dr. Ehrenstorfer GmbH 有限公司,其余试剂和溶剂均为分析纯。

1.2 TiO₂/ACFs 催化剂的制备

将 ACFs 圆片浸于 65% 的硝酸中 16 h,以除去其表面吸附的超微颗粒和有机分子。之后,用去离子水清洗,最后在 110 °C 下烘干 8 h。

将 20 mL 的 TBOT 加入到 120 mL 无水乙醇中,搅拌 40 min 后,得到混合溶液。将 ACFs 浸渍

在溶液中,超声 30 min 后,再搅拌 30 min,并将 2 mL 的去离子水逐滴加入到溶液中。然后,将 ACFs 取出并用超纯水洗涤,以除去过量的钛前体和纤维之间松散的 TiO₂,最后在氮气保护下,以 600 °C 煅烧 2 h。

1.3 表征方法

采用扫描电子显微镜(SEM)(Hitachi S-3 400 N II)观察催化剂的微观结构。

1.4 实验装置

图 1 为等离子-催化剂系统的示意图,其中包括高频高压电源(CTP-2 000 K,南京苏曼电子有限公司,中国),等离子体反应器和气体输送系统。

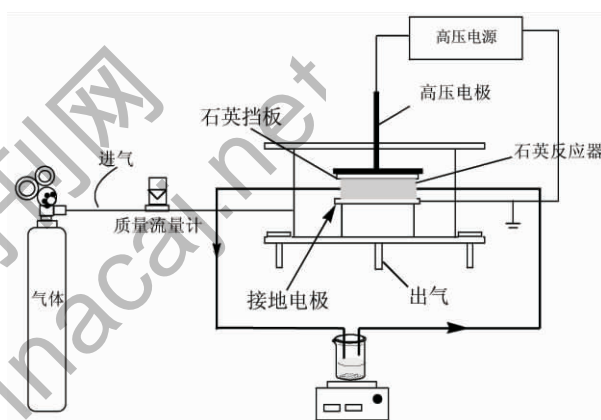


图 1 实验装置示意

在本实验中,将 100 mL 浓度为 10 mg L⁻¹ 的咖啡因溶液加入等离子体反应器中反应 30 min,然后将制备好的 TiO₂/ACFs 复合催化剂置于石英反应器内部并用流动的反应溶液浸泡,每 5 min 取样 1.5 mL。通过气体入口向反应器通入干燥空气,氧气,氮气和氩气(400 mL min⁻¹)以产生等离子体。在实验前,将含有催化剂的石英玻璃管置于黑暗中 60 min,以确保光催化剂表面上的咖啡因达到吸附-解吸平衡,排除活性炭纤维对咖啡因的吸附作用。

1.5 样品分析

使用高效液相色谱(戴安 3000)检测咖啡因浓度。检测条件为: Akzo Nobel 的 Thermo C18 色谱柱(4.6 mm×150 mm, 5 μm),柱温 30 °C,检测波长为 273 nm;流动相为体积比 80:20 的甲醇与水,流速为 1.0 mL min⁻¹,进样量为 20 μL。

咖啡因的降解产物通过液相色谱(HPLC, Thermo Finnigan Surveyor Modular) 离子阱质谱联

用仪(Finnigan LCQ Advantage MAX)进行分析。色谱采用 Thermo C18 色谱柱,流动相为体积比 60:40 的甲醇与水,流速为 0.2 mL min^{-1} ,进样量为 $10 \mu\text{L}$ 。离子源为电离源(ESI),正负模式,质荷比 m/z 扫描范围为 50–600,雾喷电压 4.5 kV,毛细管温度 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

使用岛津 TOC-5000A 检测反应液中的总有机碳(TOC)浓度变化。

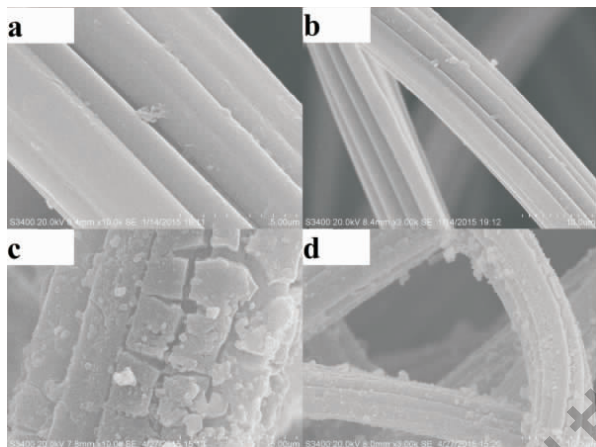


图2 (a) $5 \mu\text{m}$ ACFs (b) $10 \mu\text{m}$ ACFs (c) $5 \mu\text{m}$ TiO_2/ACFs (d) $10 \mu\text{m}$ TiO_2/ACFs 的电镜图

2 结果与讨论

2.1 复合催化剂表征

图2为ACFs和 TiO_2/ACFs 的电镜照片,由图2a和b可见,ACFs是由许多平均直径为几微米的纤维组成的;而从图2c和d可以看出, TiO_2 均匀分布在ACF的表面上。

2.2 输入功率对咖啡因去除的影响

输入功率是处理过程中的一个很重要的参数,它对咖啡因降解的影响如图3所示。随着输入功率从40 W增至90 W,咖啡因在单独DBD系统中的降解率从28.9%提高至76.1%。这是因为提高功率会增强电场,产生大量电子,并会诱发反应产生的大量活性自由基,最终提高了咖啡因的去除效率。在不同的输入功率下,咖啡因在DBD/ACFs/ TiO_2 系统中的降解效率明显高于其它单独体系中的处理效率。在DBD/活性炭纤维体系下,60 W的输入功率时,咖啡因的降解效率从58.2%略微增加至60.2%,表明活性炭纤维并不能显著增加DBD对咖啡因的去除效率。二氧化钛加入后,去除效率显著提高至72.6%,这表明 TiO_2 可

以很好提高等离子体对咖啡因的去除效率。而在DBD/ACFs/ TiO_2 系统中去除率达到92.2%,咖啡因的去除效率提高了34%,这表明 TiO_2 /活性炭纤维和DBD等离子体对咖啡因的降解具有协同效应。能量效率可以用来比较不同条件和反应器中获得的结果,其中能量效率可由方程式(1)计算得到^[14]。

$$Y_{(\text{g} \cdot \text{kW}^{-1} \cdot \text{h}^{-1})} = \frac{C_0 V \eta}{P t} \quad (1)$$

其中, C_0 为咖啡因的初始浓度(g L^{-1}), V 为溶液体积(L), η 为咖啡因的降解效率(%), P 为放电消耗的平均功率(kW), t 为反应时间。

在本实验中,随着输入功率从40 W增至60 W,DBD/ACFs/ TiO_2 系统的能量效率从0.20升至 $0.31 \text{ g kW}^{-1} \text{ h}^{-1}$;而当功率从60 W增至90 W时,该值却从0.31降低至 $0.22 \text{ g kW}^{-1} \text{ h}^{-1}$,这是因为随着输入功率的增加,容易产生火花放电,更多的能量用于产生热量造成反应体系温度升高。温度的上升会使得自由基的猝灭反应加快特别是使得臭氧分解,从而降低了污染物的降解效率,降低了能量效率。另一方面在较高的输入功率下(>60 W),咖啡因在30 min内几乎完全去除,因而在剩余时间内,输入功率并未用于咖啡因的降解。这些实验结果表明催化剂加入使得等离子体对咖啡因的去除率和能量效率均有提高,而输入功率在40到60 W范围内能量效率逐渐提高,过高的输入功率反而会使得能量效率下降造成能耗浪费。

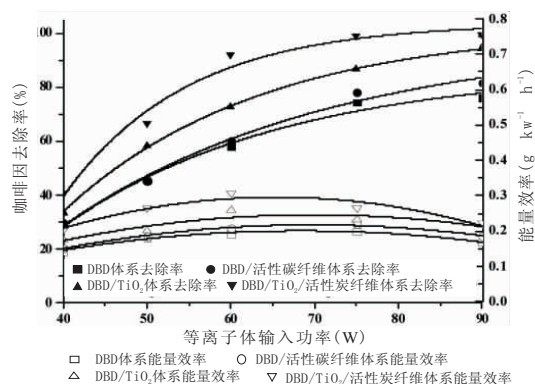


图3 输入功率对咖啡因去除的影响

2.3 初始浓度和光催化剂直径对咖啡因降解的影响

实验研究了在输入功率为40 W的空气氛围下,初始咖啡因浓度对其降解的影响。如图4所

示,咖啡因的降解与其初始浓度直接相关。在单独的 DBD 体系中,随着咖啡因初始浓度从 2 mg L⁻¹ 增至 15 mg L⁻¹,咖啡因在 30 min 的反应时间内的去除率从 45.7 % 降低至 25.4 %, 该趋势与其在 DBD/ACFs/TiO₂ 系统基本一致。这是因为初始浓度越高,则溶液中咖啡因分子越多;而在同样条件下活性组分的数量却是不变的。因此,咖啡因分子将会与其中间体更加激烈地竞争自由基,这就导致了咖啡因降解效率的降低。相反,当咖啡因浓度较低时,咖啡因分子与自由基碰撞的几率较大。与此同时,咖啡因中间产物因为与自由基反应使其浓度也随之降低。因此,随着咖啡因初始浓度的降低,咖啡因与其中间产物对自由基的竞争也将降低。

此外,活性炭纤维的直径对咖啡因降解的影响如图 4 所示。结果显示,催化剂直径的增加会明显提高咖啡因的降解效率。尤其当直径为 3 cm 时,咖啡因在 30 min 反应时间内的去除率达到了 80.8 %。结果表明,复合催化剂可以提高咖啡因在 DBD 等离子体系统内的去除效率。

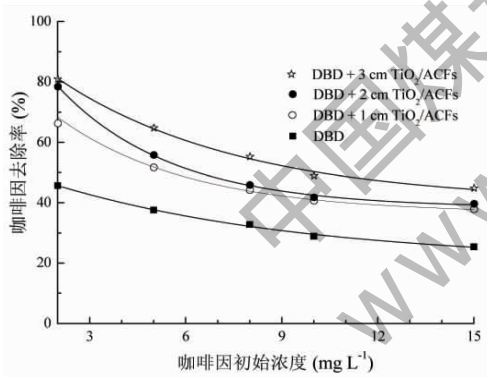


图 4 初始浓度和催化剂直径对咖啡因去除的影响

2.3 咖啡因矿化率

通过检测溶液中有机碳的变化来评估咖啡因的矿化率。如图 5 所示,溶液咖啡因初始浓度为 10 mg L⁻¹,TiO₂/ACFs 催化剂直径为 1 cm,输入功率为 40 W 时,DBD/ACFs/TiO₂ 系统中的 TOC 去除率为 21.4 %。随着输入功率从 60 W 增大到 90 W,咖啡因的矿化率从 33.6% 提高至 52.1 %。相比单独 DBD 体系,咖啡因矿化率在 40 W 时提高了 7 %,随着功率增加至 90 W,矿化效率提高了 14 %。该结果表明,将 DBD 等离子体与 ACFs/TiO₂ 催化剂结合后,咖啡因的矿化率得到了明显的提高,

这可能归因于催化剂的协同效应:光催化剂协助该 DBD 等离子体通过吸收紫外光而产生众多活性物种,随后与污染物反应,最终污染物被氧化为水和 CO₂。

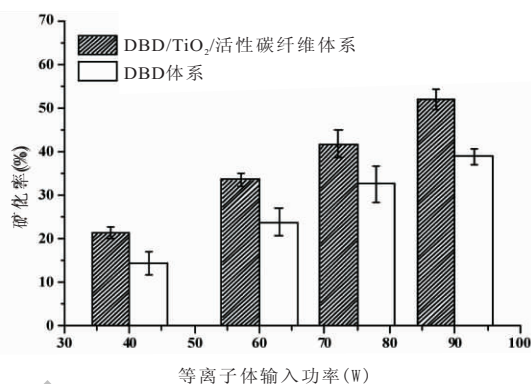


图 5 TiO₂/ACFs 催化剂对体系中的 TOC 的影响

2.4 催化剂寿命评价

为了评估催化剂的寿命,在咖啡因初始浓度为 10 mg L⁻¹ 以及输入功率为 40 W 的条件下,重复四次咖啡因的降解实验。每次试验后,用乙醇和水冲洗 TiO₂/ACFs 催化剂三遍,并在 120 °C 下干燥 12 h。在同样条件下,TiO₂/ACFs 催化剂也被用于咖啡因的降解。结果表明,在四次催化循环后,TiO₂/ACFs 维持着相似水平的反应活性(如图 6)。这证明,对于协同系统中咖啡因的降解,TiO₂/ACFs 催化剂不仅具有稳定和有效的性能,还具有良好的寿命。

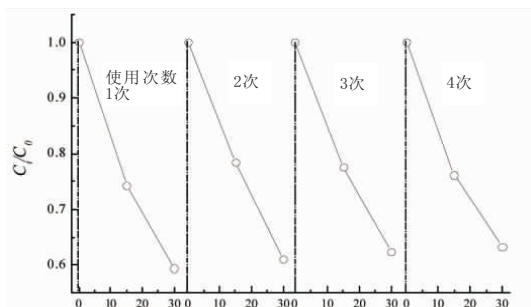
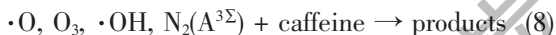
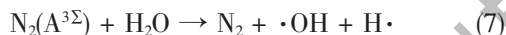
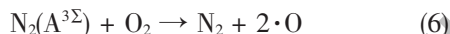
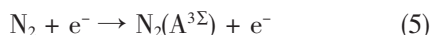
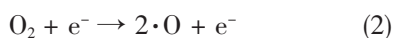


图 6 TiO₂/ACFs 催化剂的寿命测试

2.5 不同气氛对咖啡因降解的影响

通过使用不同的气体(氮气,氩气,空气以及氧气)来研究气氛对咖啡因去除效率的影响。如图 7(a)所示,其中,溶液咖啡因初始浓度为 10 mg L⁻¹,TiO₂/ACFs 催化剂直径为 1 cm,输入功率为 40 W。经过 30 min 的反应,咖啡因在空气和氧气中的降解率分别为 40.6 % 和 62.4 %,然而在氮气和

氩气中仅为 17.1 %和 6.8 %。因为 O₂ 在 高能电子的轰击下,受到电子轰击电离和 N₂(A³Σ)的碰撞解离后,将会产生·O,而·O 接着与 O₂ 分子反应生成臭氧^[15]。上述臭氧与·O 溶解在水中产生·OH,这一活性自由基在降解有机污染物中发挥着关键作用^[16]。由于含氧自由基的氧化电位明显高于 N₂(A³Σ)^[17],因此咖啡因在氧气和空气中的降解率比在 N₂ 中要高得多。咖啡因在氩气中的降解率仅为 6.8 %。这是因为氩气被电离需要电场能量 E 高于 35 eV^[18],但是介质阻挡放电中平均电荷只有 5 eV,这使得只有极少部分的电子能够激发氩气分子。因此实验结果表明被电子直接破坏并不是咖啡因的一个主要降解途径。



此外, DBD 激发的光谱范围为 300–450 nm^[19],而咖啡因分子并不吸收 λ > 300 nm 的光谱^[20],因此咖啡因分子不会发生光解离。

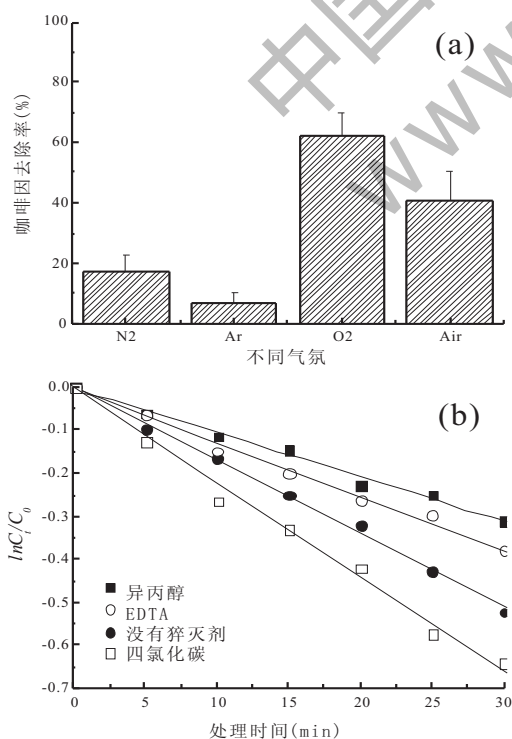
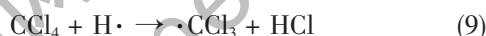


图7 不同气氛(a)和自由基猝灭剂(b)对咖啡因降解的影响

2.6 不同自由基对咖啡因降解的贡献

为了弄清自由基在咖啡因的降解过程中起到的作用。在 10 mg L⁻¹ 咖啡因溶液中,分别添加乙二胺四乙酸(EDTA),异丙醇以及四氯化碳等自由基猝灭剂^[21],以研究它们对咖啡因降解过程的影响。如图 6(b)所示,异丙醇是一种有效的·OH 猝灭剂,当加入 200 mg L⁻¹ 该试剂后,咖啡因的降解率从 0.017 min⁻¹ 降低至 0.010 min⁻¹。因此,结果表明羟基自由基对咖啡因降解的贡献率约为 37 %。而空穴猝灭剂 EDTA 加入后降解速率下降至 0.013 min⁻¹,表明 TiO₂ 空穴的贡献约为 23 %。与·OH 和空穴猝灭剂相比,当添加 0.1 mL H·清除剂的 CCl₄ 后,咖啡因的去除率得到了提高。这是因为 CCl₄ 淬灭了 H·,减小了 H·与·OH 结合的几率,因此增加了咖啡因的降解率。



2.7 咖啡因降解机制

通过 LC-MS/MS,实验中检测到咖啡因的五种降解产物。产物 1 主要是 OH 自由基加合到碳氮双键的碳原子上形成羟基。随后碳氮键断裂开环生成产物 2。产物 2 的醛基进一步氧化形成所羧基生成产物 3。

产物 4 是臭氧加合在嘌呤环上 C=N 键的开环产物。这与臭氧和嘌呤的反应过程是一致的。产物 5 也是羟基自由基与咖啡因反应的另一产物,由于嘌呤环上的 N 原子的电子云密度较高,而羟基自由基是亲电子基团,使得羟基自由基很容易加合在 N 原子上^[22]。咖啡因在等离子体协同 TiO₂/活性炭纤维复合体系下的降解主要为嘌呤环上的羟基化和开环反应,其反应途径如图 8 所示。

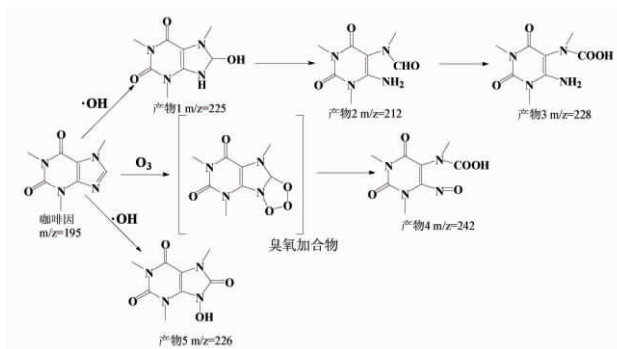


图8 咖啡因的降解途径

3 结论

本研究发现 TiO₂/ACFs 催化剂联合 DBD 等离子体能够协同降解咖啡因。当咖啡因初始浓度为 10 mg L⁻¹, 输入功率在 40–90 W 范围内, 相比于单独的 DBD 体系, 咖啡因在 DBD/TiO₂/ACFs 体系中的去除率提高了 12–34%, 能量效率提高 0.06–0.11 g·kW⁻¹·h⁻¹, 矿化率提高 7–14%。

实验证明, TiO₂/ACFs 催化剂在协同系统下咖啡因的降解过程中, 具有稳定和有效的性能。

DBD 等离子体结合 TiO₂/ACFs 降解咖啡因的反应过程中, 氧气和·OH 起到主要作用。其中羟基自由基贡献了约 37%。

检测出 5 种咖啡因的降解产物, 结果表明咖啡因在等离子体协同 TiO₂/活性炭纤维复合体系下的降解主要为嘌呤环上的羟基化和开环反应。

参考文献

- [1] 宋莹, 安永磊, 张蕾, 等. 微电解+ABR+SBR 工艺处理咖啡因废水[J]. 水处理技术, 2009, 35(9): 94–97.
- [2] 李萍, 卜龙利, 李薛刚, 等. 某污水处理厂倒置 A-2/O 工艺中制药类污染物的去除规律分析[J]. 环境科学学报, 2012, 32(4): 796–801.
- [3] Jacobs L E, Weavers L K, Houtz E F, et al. Photosensitized degradation of caffeine: Role of fulvic acids and nitrate [J]. Chemosphere, 2012, 86(2): 124–129.
- [4] Lin Yuchen, Lin C A, Tung H H, et al. Potential for biodegradation and sorption of acetaminophen, caffeine, propranolol and acebutolol in lab-scale aqueous environments [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 183(1–3): 242–250.
- [5] Yu Jingang, Zhao Xiuhui, Yang Hua, et al. Aqueous adsorption and removal of organic contaminants by carbon nanotubes[J]. Science of the Total Environment, 2014, 482–483(1): 241–251.
- [6] Sui Qian, Huang Jun, Deng Shubo, et al. Occurrence and removal of pharmaceuticals, caffeine and DEET in wastewater treatment plants of Beijing, China[J]. Water Research, 2010, 44(2): 417–426.
- [7] 朱兆友, 马艺心. Fenton 试剂处理咖啡因因硝化废水 [J]. 青岛科技大学学报: 自然科学版, 2008, 29(3): 217–219.
- [8] 姜理英, 曹书岭, 朱润晔, 等. 介质阻挡放电对氯苯的降解特性及其产物分析[J]. 环境科学, 2015, 36(3): 831–838.
- [9] 李云霞, 胡淑恒, 朱承驻, 等. 隐钾锰矿分子筛协同等离子体降解甲苯[J]. 合肥工业大学学报: 自然科学版, 2015(5): 675–680.
- [10] 侯世英, 曾鹏, 孙韬, 等. 介质阻挡放电在水处理中的影响因素分析[J]. 高电压技术, 2014, 40(1): 187–193.
- [11] 毛小丽, 郭慧尔, 吉凤巍. 藕粉在制备 TiO₂ 及其染料敏化太阳能电池的应用[J]. 合肥工业大学学报: 自然科学版, 2016, 39(8): 1037–1042.
- [12] 陈冬梅, 喻泽斌, 孙蕾, 等. TiO₂ 降解迪美唑的动力学及活性物质分析[J]. 环境科学, 2015, 36(11): 4135–4140.
- [13] 张伟, 施周, 张茜, 等. 碳纳米管负载 TiO₂ 对 1,2,4-三氯苯的光降解研究[J]. 环境科学, 2011, 32(7): 1974–1979.
- [14] Wang Jian, Sun Yabing, Feng Jingwei, et al. Degradation of trichloroethane in water by dielectric barrier discharge plasma combined with TiO₂/activated carbon fibers: Effect of operating parameters and byproducts identification [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 300: 36–46.
- [15] Joshipura K N, Gangopadhyay S S, Kothari H N, et al. Total electron scattering and ionization of N, N₂, and metastable excited N₂(A³Σ^{u+}): Theoretical cross sections[J]. Physics Letters A, 2009, 373(32): 2876–2881.
- [16] Zhu Chengzhu, Wang Xiaohui, Huang Qin, et al. Removal of gaseous carbon disulfide using dielectric barrier discharge plasmas combined with TiO₂, coated attapulgite catalyst [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 225(6): 567–573.
- [17] Wang Tiecheng, Lu Na, Li Jie, et al. Enhanced degradation of p-nitrophenol in soil in a pulsed discharge plasma-catalytic system [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 195(1): 276–280.
- [18] Boffard J B, Lin C C, DeJoseph C A. Application of excitation cross sections to optical plasma diagnostics [J]. Journal of Physics D Applied Physics, 2004, 37(12): 143–161.
- [19] Eliasson B, Kogelschatz U. UV excimer radiation from dielectric-barrier discharges [J]. Applied Physics B, 1988, 46 (46): 299–303.
- [20] 张慧仙. 紫外分光光度法测定浓缩磷补剂中咖啡因的含量 [J]. 中国药学杂志, 1988, 23(1): 40–41.
- [21] Rong Shaopeng, Sun Yabing. Degradation of TAIC by water falling film dielectric barrier discharge – Influence of radical scavengers[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 287C: 317–324.
- [22] Rosal R, Rodríguez A, Perdigón-Melón J A, et al. Degradation of caffeine and identification of the transformation products generated by ozonation[J]. Chemosphere, 2009, 74(6): 825–831.