

编号:

哈尔滨工业大学

大一年度项目立项报告

项目名称: 利用生物质基气凝胶高效处理自然水体污染

项目负责人: 郭溢逊 学号: 1191610107

联系电话 电子邮箱

专业集群: 社会学 辅导员: 高一帆

指导教师: 高继慧 职称: 教授

联系电话 子邮箱

院系及专业: 能源科学与工程学院 热能工程

哈尔滨工业大学基础学部制表
填表日期: 2019 年 11 月 13 日

一、项目团队成员（包括项目负责人、按顺序）

姓名	性别	所在专业集群	学号	联系电话	本人签字
郭溢逊	女	社会学系	1191610107		
张顺财	男	智能装备	1190302425		
王世雄	男	智能装备	1190302428		
周广聪	男	智能装备	1190303023		

二、指导教师意见

签 名：

年 月 日

三、项目专家组意见

批准经费： 元

组长签名： （ 学部盖章 ）

年 月 日

1. 项目背景及问题分析

1.1 研究背景

近年来，随着我国工业化进程的加快，大量污水持续排放，水资源污染问题越来越突出。2012 年至 2015 年间，我国**废水排放量从 298.46 亿吨增长至 735.30 亿吨**，受此影响，全国范围内 **80%** 以上的区域饮用水不达标^[1]，约 **1.61 亿人口** 的饮用水受到不同程度有机污染^[2]，废水问题亟待解决。



图 1 2012 年至 2015 年间我国排水排放量

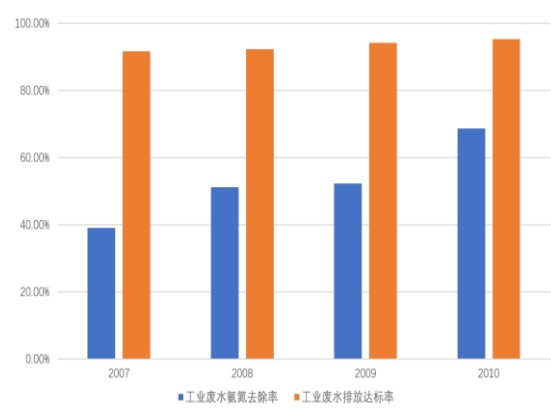


图 2 2007 年至 2010 年工业废水排放达标率

我国主要的废水种类分为：**工业废水、生活污水、商业污水以及自然水体污染**。其中，针对高浓度工业污水的处理工艺已较为成熟，2010 年工业废水排放达标率已达到 **95.3%**，然而**针对低浓度自然污水并未形成完善的工业体系**。事实上，自然废水中含有重金属元素、染料残留物、农药残留物^[3]，**更容易形成包括 POPs（持久性有机污染物）和 EDCs（环境内分泌干扰物）在内的复合型污染**；此外，自然污水中的有机污染物也极易通过**食物链富集**，最终对生态系统和**人体健康构成危害**^[4]。因此，**自然水体的处理更应得到广泛关注**。

表 1 自然废水中常见物质成分

无机有害物	重金属元素	耗氧有机物	植物营养源	有害有机物	微生物污染	放射性污染物
硫化物	汞	氨基酸	钾	苯类	寄生虫	铯
无机酸碱盐	砷	蛋白质	铵盐	酚类	细菌	钚
氟化物	镉	碳水化合物	磷	有机磷农药		铀
氯化物	铬	油类	磷酸盐	有机氯农药		镭
	铝	脂类		多环芳烃		

1.2 问题分析

自然水体相比于工业污水，具有**分布面积广、污染物浓度低、成分复杂难降解**等特点，因此现有主流的污水处理工艺，如物理吸附法、生物处理法、化学处理法等均不能有效解决自然水体污染问题，那么我们想到，**能否利用自然的能量来解决自然的问题？**

太阳能是目前已知储量最大的能源，具有普遍性、无害性、丰富性、长久性等特点，年平均辐射强度可达 $0.20\text{kw}/\text{m}^2$ ，相当于 $102,000\text{TW}$ 。1972 年日本科学家 Fujishima 和 Honda^[5] 首次发现了**光催化现象**：在光照条件下，**电子被有效激发从价带跃迁至导带，形成了具有强氧化性 $\cdot\text{OH}$ 或超氧自由基**。而 1976 年 J.H.Cary^[6] 等人则证明 TiO_2 光催化剂能**有效降解多氯联苯脱氨等有机污染物**。目前，光催化降解技术因此反应条件温和，氧化能力强，绿色对环境友好，受到众多研究者的青睐。



图 3 光催化反应基本原理

然而光催化降解技术仍存在诸多问题：**(1)** 光照条件下，光催化剂产生的**电子-空穴对易复合而失活**，从而降低催化剂的反应活性^[7] **(2)** 受反应动力学限制，光催化技术**对于极低浓度有机物的降解效果不强**；**(3)** 多数光催化剂为固体粉末状颗粒，在液相环境中**无法回收利用**，在增加成本的同时也会造成环境的二次污染^[8]。

针对上述问题，本项目计划开发一种**可重复使用的高效光催化剂**，能够**降低电子-空穴复合率**，同时**富集污染物**增加局部浓度，最终实现对自然水体污染的绿色、高效处理。

1.3 项目技术构想

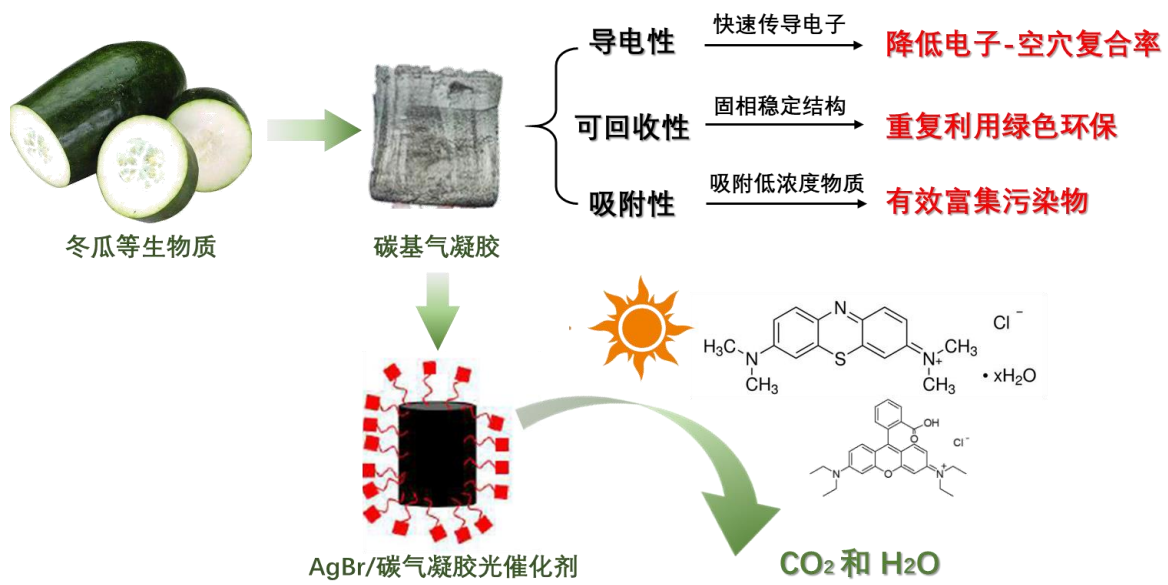


图 4 项目技术思路图

碳基气凝胶是由三维骨架网络结构、连通孔结构相互交联形成的多孔功能碳材料，具有优异的吸附性能及导电性能^[9]。在光照条件下能有效**传导由催化剂产生的电子，实现空穴-电子对的高效分离**^[10]；此外，**丰富的孔隙结构也有利于低浓度物质的富集化**。然而常规碳基气凝胶以石墨烯、碳纳米管等为载体，制备流程较为复杂且成本较高。

基于此，本项目计划**采用廉价的生物质（如冬瓜瓜囊、水果果皮）为原料制备生物质基碳气凝胶**，同时**负载低成本高效的光催化剂（如 TiO_2 、 AgBr ）**来模拟降解有机废水，以实现“吸附-光催化”模式绿色、高效降解自然污水。

2.项目研究内容及实施方案

2.1 项目研究内容

（1）以生物质为原料制备 AgBr /碳气凝胶光催化剂

目前碳基气凝胶的制备方法有：水热法，结合煅烧法或冷冻干燥法。其中，水热法的步骤较为简单，且流程可控生产成本较低。因此本项目**以冬瓜为原料，通过水热法制得生物质碳基湿气凝胶**，再采用原位共沉淀结合冷冻干燥法制备 AgBr /生物质碳基气凝胶复合材料。最后，使用 XRD、SEM、XPS 等手段对材料结构、表面形貌进行表征，光照条件下模拟降解亚甲基蓝等模拟污水^[11]。

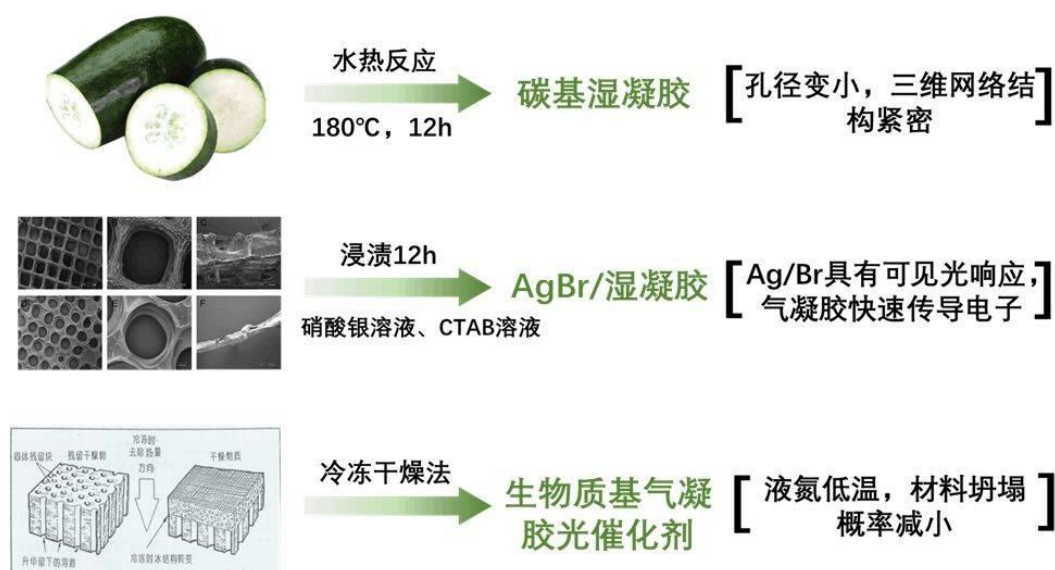


图5 生物质碳基气凝胶催化制备流程

（2）以生物质活性炭、西瓜皮等为原料制备碳基气凝胶

为了探究生物质种类对光催化性能的影响，本项目将采用多种生物质材料制备碳基气凝胶复合材料并对比其在光催化降解方面的性能，从而**选择出最优植物原材料**，且后期将对现有的活性炭进行光催化剂的复合，以亚甲基蓝溶液为模拟污染物，通过检测降解程度，进行制备产物与已有产品的光催化性能的测量与对比，得出结论。

2.2 项目实验方案

(1) AgBr/生物质碳基气凝胶光催化剂的制备

首先,将冬瓜的软组织切成大小约为 2cm×2cm×4cm 的立方体,用蒸馏水清洗 10min 后,将其转入反应釜中在 180℃ 条件下保持 12h。反应结束冷却至室温,将所得的产物用蒸馏水和无水乙醇的混合溶液(体积比为 1:1)进行洗涤得到碳基湿凝胶。随后,把一定量的碳基湿凝胶放入 20mLCTAB 水和乙醇混合液中(体积比为 4:1)浸泡 12h,再将已浸渍过 CTAB 的碳基湿凝胶浸泡在硝酸银溶液中反应 12h,反应结束后通过冷冻干燥法即可得到 AgBr/生物质碳基气凝胶复合材料^[12]。

(2) 煤基活性炭与椰壳活性炭光催化剂复合材料的制备

此过程,本项目选择现有的最常见的两种活性炭:煤基活性炭及椰(果)壳活性炭为研究对象,将两种活性炭分别放入 20mLCTAB 水和乙醇混合液中(体积比为 4:1)浸 12h,反应结束后,配置一定浓度的硝酸银溶液,再将已浸渍过 CTAB 的活性炭浸泡其中,反应 12h,待反应结束后通过冷冻干燥法干燥,即可得到两种不同的 AgBr/活性炭复合材料^[13]。

(3) 生物质基碳气凝胶光催化剂的物性表征

采用电子显微镜(SEM)观察催化剂的颗粒大小及形貌;采用 X 射线粉末衍射分析(XRD)分析材料的物相组成;采用 X 射线光电子能谱分析(XPS)分析官能团含量;采用 N₂ 吸附测试气凝胶的孔隙分布。

(4) 利用新型生物质基气凝胶光催化降解实验

本项目选用亚甲基蓝为模拟污染物:称取 40mg 复合材料放置在含有 40ml 浓度为 10mg/L 的亚甲基蓝溶液的光催化反应瓶中,将溶液先置于黑暗处磁力搅拌 30min,使其达到吸附-脱附平衡。然后开灯进行光反应,其中灯源为 350W 的氙弧光灯,每隔 10min 取约 4mL 悬浮液,通过离心取上层清液,通过分光光度计检测其吸光度,最终得出亚甲基蓝溶液浓度变化曲线。

$$\ln(C_t/C_0)=-kt$$

其中 $k(\text{min}^{-1})$ 是准一级反应速率常数, C_t 表示再给定时间的亚甲基蓝溶液浓度 (mg/L), C_0 代表亚甲基蓝溶液的原始浓度 (mg/L)^[14]。

3.进度安排

项目时间规划图					时间																															
利用生物质基气凝胶高效处理自然水体污染					2019年								2020年																							
					11月				12月				1月				2月				3月				4月				5月				6月			
负责人	项目名称				1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4				
全体组员	知识储备与立项报告				■																															
	制备AgBr/生物质碳基气凝胶复合材料								■																											
	制备煤基活性炭与椰壳活性炭气凝胶光催化剂												■																							
	中期报告																																			
	观察生物质基碳气凝胶光催化剂的物性特征																■																			
	利用新型生物质气凝胶光催化降解实验																				■															
	结题报告																																			

4.中期及结题预期目标

(1) 中期目标: 制备出 AgBr/CA 复合材料, 并对其进行表征分析, 并与 AgBr 光催化剂在光催化剂性能方面做对比, 寻找提高降解低浓度污染物的有效办法。届时将提交中期进度报告, 提交相关实验及测试的分析数据。

(2) 结题目标: 对比碳基气凝胶、煤基活性炭与椰壳活性炭三种复合材料在光催化降解方面的性能, 探究碳基气凝胶在作为光催化剂载体方面的优势。届时将进行结题答辩, 提交结题报告。

5.项目预算

预计支出项目	单价(元)	数量	金额 (元)
冬瓜	3.6/块	2	7.2
无水乙醇	26/500ml	1	26
CTAB	55/100g	1	55
亚甲基蓝	17/25g	1	17
罗丹明 B	41/25g	1	41
5,5-二甲基-1-氧化吡咯啉	198 元/瓶	1	198

椰壳活性炭	25.9/kg	1	25.9
煤基活性炭	14.51/kg	1	14.51
X 射线衍射测试	100/次	1	100
扫描电子显微镜测试	100/小时	2	200
X 射线光电子能谱分析	100/样	4	400
总计：1084.61 元			

6.参考文献

- [1] 周琳,李勇.我国的水污染现状与水环境管理策略研究[J].环境与发展,2018,30(04):51-52.
- [2] 董金华.我国水污染现状及处理措施研究[J]资源节约与环保,2014,(05):77-77
- [3] 韩聪, 李峰郭芳.TiO₂ 光催化技术在环境污染控制中的应用[J].中国资源综合利用 2019.
- [4] 刘冰.介孔硅基材料的制备及其在低浓度污水处理中的应用[D].北京：北京化工大学.2008
- [5] Fujishima A,HONDA K.Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J].Nature,1972,238:37-38.
- [6] John H. Carey, John Lawrence, Helle M. Tosine. Photodechlorination of PCB's in the presence of titanium dioxide in aqueous suspensions[J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology,1976,16(6):697-701
- [7] 李功虎, 马胡兰, 安纬珠.[J].分子催化,2000,14(1):33-36.
- [8] 江红, 戴春爱.纳米 TiO₂ 光催化降解技术在污水处理方面的研究进展,北方交通大学学报,2003,27(6),应用化学:101-105。
- [9] 庄伟, 周满, 陈强, 赵亚丽, 何臻.用于油污处理的碳气凝胶吸附剂的制法及其制得的碳气凝胶吸附剂:中国, CN201410007776.6[P].2014-04-30
- [10] Si-ChengLi,Bi-ChengHu,Yan-WeiDing,Hai-WeiLiang,ChaoLi,Zi-YouYu,Zhen-YuWu,Wen-Shuai Chen,and Shu Hong Yu. Wood Derived Ultra thin Carbon Nano fiber Aerogels [J].Angewandte Chemie,2018,57(24):7085-7090
- [11] 刘天时.三聚氰胺—甲醛(MF)气凝胶、碳气凝胶的制备及其改性研究[D].绵阳：西南科技大学
- [12] 柏林洋.Ag/AgBr 及其复合物光催化剂研究进程[J].广州化工, 2018 (23): 24-26
- [13] 侍明近, 生物质碳基气凝胶复合材料的可控制备及其光催化性能研究[D], 镇江：江苏大学, 2016.
- [14] 李晓强, 兰丽娟.椰壳活性炭和煤基活性炭的表面形貌及吸附性能比较[J]. 江苏农业科学, 2013,41(6):288 —290.