

研究报告

光催化氧化法去除水中有机氯化物的研究

李 田 严熙世

(同济大学环境工程学院)

摘要 以 TiO_2 为催化剂,研究了饮用水中常见的9种氯化有机物的光催化氧化、pH、复氧条件等对光催化氧化效果的影响及有关反应动力学问题。研究表明,光催化氧化法在饮用水深度处理领域,具有很好的应用前景。

关键词 饮用水 有机氯化物 TiO_2 光催化氧化

1 前言

有机氯化物是水环境中常见的有害污染物。美国环保局公布的114种有机优先污染物中,有机氯化物就有60余种,由于用途广,它广泛存在于各种水体中。作为氯消毒的副产物,一些有机氯化物在饮水中更为常见。有机氯化物中,有许多化学性质很稳定,难为臭氧氧化,不能生物降解。因此,去除水中难降解的有机氯化物,是当前重要的研究课题。

以光催化氧化法去除水中有机污染物,近年来国外有一些研究报道^[1~3],国内至今只进行了少量废水处理方面的研究^[4~5]。本文以 TiO_2 为催化剂,对饮用水中常见的9种含氯有机优先污染物在低浓度下的光催化氧化效果及影响因素进行了研究,以探讨应用该方法于饮用水深度处理的意义。

2 试验装置及方法

试验在容积3L的间歇反应器中进行。以上海亚明灯泡厂生产的GGZ125直管型高压汞灯为光源。高压汞灯置于固定在反应器中央的硼硅玻璃冷却套管内,套管的夹层中通有冷却水。调节冷却水流量,可使反应过程中反应器内

溶液温度保持恒定。用电磁搅拌器使催化剂均匀悬浮。反应器上装有活塞,可随时取样分析。

催化剂采用上海钛白粉厂生产的B101颜料钛白,比表面积约 $8.4\text{m}^2/\text{g}$,锐钛型含量98%。部分项目的试验选用杂质含量较低的化学纯 TiO_2 ,比表面积约 $1\text{m}^2/\text{g}$ 。试验使用的主要试剂均为分析纯和化学纯。

三氯甲烷、四氯化碳、三氯乙烯、四氯乙烯采用液上气相色谱法,水样不经固液分离,直接供测定。所用仪器为北京分析仪器厂的SP2308气相色谱仪, ^{63}Ni 电子捕获检测器。固定相G、D、X-103、六氯苯、六六六经石油醚萃取浓缩后用同一色谱仪测定。固定相为5%OV-17+Chromsorb AWA60~80目。

在去离子蒸馏水中投加药剂配制成反应原液。在水中溶解度极低的六氯苯($6\mu\text{g}/\text{l}$)先溶于丙酮,再配制成水溶液。催化剂(B101)投加量 $1\text{g}/\text{l}$ 。每次试验取样6~8个,水样体积100ml。

3 结果与分析

3.1 有机氯化物去除效果

在去离子蒸馏水中,低浓度条件下,9种有机氯化物经光催化氧化处理,浓度都迅速下降。图1为六六六的氧化降解曲线。半对数坐标中,

六六六4种异构体光催化氧化曲线均为直线。这表明4种异构体的光催化氧化都呈一级反应。图1中各直线的斜率即为相应的反应速率常数。

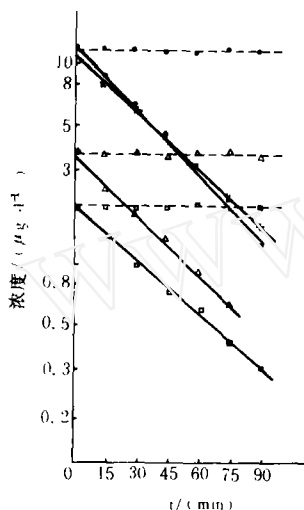


图1 六六六4种异构体的光催化氧化及均相光分解

—●— δ-六六六 $\text{pH}_1=6.64$ $\text{pH}_2=5.81$
 —○— β-六六六 $\text{pH}_1=6.45$ $\text{pH}_2=5.70$
 —△— γ-六六六 $\text{pH}_1=6.74$ $\text{pH}_2=5.87$
 —□— α-六六六 $\text{pH}_1=6.63$ $\text{pH}_2=5.80$

虚线为均相光分解效果, 下标1,2分别表示起始和结束。

表1给出9种优先污染物光催化氧化的表观一级反应常数, 反应速率常数的大小反映了各污染物光催化氧化的相对速率(受气温限制, 处理六六六的试验在较高的水温下进行)。由表1中表观一级反应常数容易推算, 氯化有机物光催化氧化的半衰期一般不超过40min, 三氯乙烯、四氯乙烯的半衰期都只有数分钟。

9种有机氯化物光催化氧化过程中, 溶液的pH值均稳定下降。由反应过程的化学计量分析可知, 有机氯化物在反应后有 Cl^- 生成, 而 Cl^- 又与 H^+ 取得电子平衡(生成 HCl)所致。处理后溶液的ECD色谱图中, 没有发现中间产物峰。这都表明, 经光催化氧化处理, 反应物已在很大程度上脱氯, 其毒性因而大大降低。

本研究的9种优先污染物, 除三氯乙烯和四氯乙烯外, 均为难降解有机物, 难为臭氧氧化。结果表明, 光催化氧化法具有氧化能力极强的特点。

3.2 pH的影响

分别以三氯甲烷和六氯苯为底物, 在去离子水中, 接近中性的范围内, 研究了pH对光催化氧化速率的影响。试验结果见图2~3。

表1 9种有机氯化物光催化氧化表观一级反应常数

反应物	三氯乙烯	四氯乙烯	三氯甲烷	四氯化碳	六氯苯	六六六			
						α	β	γ	δ
$K' / (\text{min}^{-1})$	0.33	0.14	0.021	0.011	0.017	0.020	0.020	0.022	0.022
$T(^{\circ}\text{C})$			20 ± 2					25 ± 2	

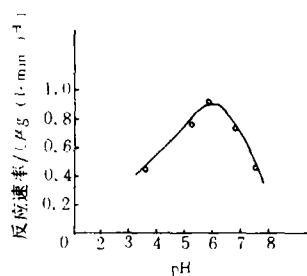


图2 三氯甲烷氧化速率与pH的关系

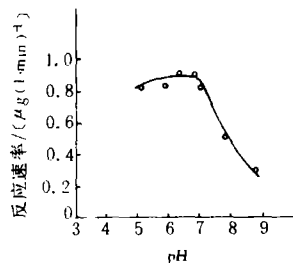


图3 六氯苯氧化速率与pH的关系

图2、图3表明, 不同类型的有机氯化物(三氯甲烷和六氯苯)都是在中性范围内反应速率较高。化学纯 TiO_2 在去离子水中分散性能很差。当溶液的pH值进入碱性范围后, 化学纯

TiO_2 的分散性能有所改善, 催化表面增加。但其反应速率都有所下降, 尤以六氯苯为甚。这表明pH值升高对有机氯化物的光催化氧化有明显抑制。进一步研究表明, 在一定浓度范围

内, Na^+ 和 Cl^- 对反应速率没有影响^[6]。

3.3 复氧条件的影响

表2 为曝气、自然复氧和密封条件下, 反应前后自来水的溶解氧浓度及三氯甲烷和UV消

表2 复氧条件对处理效果的影响

复氧条件	水温($^{\circ}\text{C}$)**		反应时间/ (h)	溶解氧浓度/($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)		三氯甲烷 去除率 (%)	UV ₂₅₄ 下降率 (%)
	T ₁	T ₂		DO ₁	DO ₂		
微孔曝气	26	28	2.0	5.87	5.58	69*	71
自然复氧	26	27	2.0	5.98	5.44	54	68
密封	24	26	2.0	6.27	4.78	48	62

* 含11%的吹脱去除率。 ** 下标1表示初始值, 2表示终值。

光值的去除率。

由表2可知, 虽然光催化反应可通过分解水而获得氧元素, 但分子氧在氧化反应中仍起着重要作用, 且溶解氧浓度对反应速率有相当影响。反应器密封时, 溶液中溶解氧浓度明显下降, 有机物去除效果也随之下降。然而与高浓度有机废水的光催化氧化不同, 用于饮用水深度处理, 光催化氧化的耗氧速率不大, 自然复氧可基本维持溶解氧浓度不变, 此时有机物的去除效果与曝气充氧条件下接近。由此可知, 饮用水光催化氧化法深度处理, 无需专门充氧。

3.4 水温的影响

在自来水通常的温度变化范围内, 以六氯苯为底物, 考察了水温对光催化反应速率的影响。试验结果见图4。

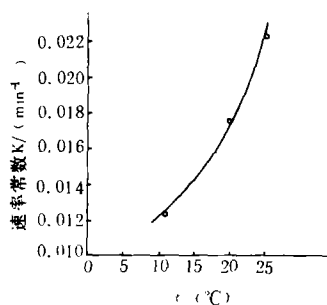


图4 六氯苯反应速率常数与温度的关系

图4表明, 水温对反应速率影响较小。水温由 25°C 降到 11°C , 反应速率只下降了不到45%。催化剂的光激发过程不受温度影响, 而OH $\cdot$ 与底物的反应是游离基反应(式5.6), 其活化能很低。因此光催化法的处理效果很少受温度影响。

3.5 浓度的影响

为确定浓度对反应速率的影响及反应动力学方程的形式, 本试验配制不同浓度的三氯甲烷溶液, 在同一条件下进行光催化氧化处理。其结果如图5所示。

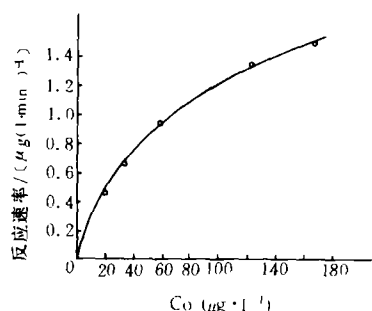


图5 三氯甲烷初始反应速率与初始浓度关系

研究表明, 一般多相催化反应, 其反应速率与反应物对催化剂表面的覆盖度成正比。根据Langmuir吸附等温式, 覆盖度

$$\theta = \frac{KC}{1 + KC}$$

则反应速率为,

$$r = k\theta = \frac{kKC}{1 + KC}$$

式中, k —反应速率常数;

K —吸附常数;

C —反应物浓度。

将式(2)两边取倒数, 得

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{kK} \cdot \frac{1}{C} + \frac{1}{k}$$

即反应速率的倒数与反应物浓度的倒数成直线关系(图6)。

图6表明, 光催化氧化也是在催化剂表面

发生的, 其动力学关系可用Langmuir 关系式描述。研究表明, 低浓度下的一级反应, 是表

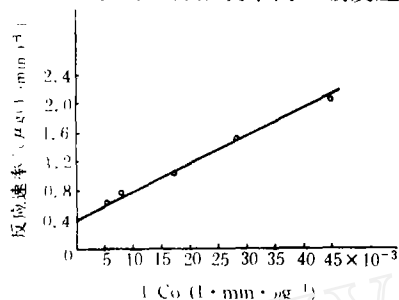
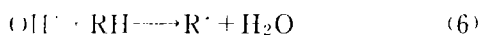
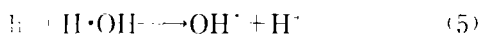
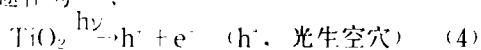


图6 氧化降解速率与初始浓度之间的倒数关系
观一级反应

4 讨论

试验中观察到, 浓度同为 $1\mu\text{M}$ 的四氯乙烯和三氯甲烷, 在相同的反应条件下, 前者为一级反应, 而后者则呈分数级反应。由催化剂对四氯乙烯及三氯甲烷的吸附试验可知, TiO_2 对四氯乙烯的吸附系数大于对三氯甲烷的吸附系数。根据Langmuir关系式, 随反应物对催化剂的覆盖度由接近零上升到1, 反应级数由一级逐渐过渡到零级。由式(1)可知, 同一浓度下, 吸附系数 K 较大的四氯乙烯对催化剂的覆盖度较高。因此, 浓度逐渐提高时, 四氯乙烯的光催化氧化应较三氯甲烷先偏离一级反应。对此矛盾的现象, 可用以下观点予以解释。

水溶液中有机物的光催化氧化, 其主要反应途径为^[7],



即有机物的光催化氧化, 羟基游离基 $\text{OH}^\cdot$ 起了决定作用。同一反应条件下, $\text{OH}^\cdot$ 的生成速率是一定的。由于存在下述逆反应^[8]



$\text{OH}^\cdot$ 与有机物的反应同式(7)所示的反应形成竞争, 其反应速率影响着式(5)和式(7)这对正逆反应的平衡。四氯乙烯与 $\text{OH}^\cdot$ 的反应速率快, 此时式(7)所示的逆反应进行的程度低。因此, 处理四氯乙烯时, 催化剂表面参与氧化有机物

的 $\text{OH}^\cdot$ 浓度较高。将催化剂表面反应物浓度与参与反应的 $\text{OH}^\cdot$ 浓度之比视为光催化反应的覆盖度, 既可解释上述似乎矛盾的现象, 又可使光催化氧化原理与反应动力学经验式——Langmuir关系式之间达到统一。上述观点尚需在今后的研究中进一步验证。

5 结论

5.1 光催化氧化法对饮水中常见的多种有机氯化物均有很好的去除效果。在饮用水中常见的低浓度条件下, 难降解的六氯苯、六六六的半衰期均不超过40min, 三氯乙烯、四氯乙烯的半衰期只有几分钟。

5.2 pH值对氯化有机物的光催化氧化效果有影响。六氯苯和三氯甲烷都在中性范围内有较高的氧化速率。试验考察的9种优先控制污染物, 在中性范围内均有很好的去除效果。

5.3 用于饮用水深度处理, 光催化氧化法的耗氧速率不高。只要反应器不密封, 自然复氧即可补充溶解氧的消耗, 无需曝气充氧。

5.4 光催化氧化的反应动力学可用Langmuir关系式描述。将催化剂表面的有机物同参与反应的 $\text{OH}^\cdot$ 的浓度之比定义为光催化反应覆盖度, 反应动力学经验式及试验现象与反应原理之间可实现统一。

5.5 光催化氧化法对水中有机污染物有很强的氧化能力, 对反应条件要求不高, 处理装置简单。用于中、小型净水器, 可处理不合格的自来水, 以获得优质饮用水。该法应用前景良好。

6 参考文献

1. D.F.Ollis. Contaminant Degradation in Water. Environ. Sci. & Technol, 1985,19(6): 480
2. R.W.Matthews. Photooxidation of Organic Material in Aqueous Suspensions of Titanium Dioxide. Water Res, 1986,20(5): 569
3. E.Pellizzetti. Photocatalytic Degradation of Polychlorinated Dioxins and Polychlorinated Biphenyls in Aqueous Suspensions of Semi-

(下转第7页)

动监测子站。环境现状调查与监测方面,已形成了以条为主、条块结合的3级环境调查与统计的网络,每年发布一次“上海市环境质量年报”和“上海市环境统计年报”。这些现状调查与评价的结果,为编制环境保护年度计划奠定了坚实的基础和提供重要的科学依据。

5.2 环境发展趋势预测与环境目标制定

环境发展趋势预测,是制定环境保护目标的基本前提。我们在编制环境保护年度计划时,则以上海市的发展战略为依据,即在90年代中,通过开发、开放浦东,以提高经济效益为中心,积极调整经济结构,努力实现国民生产总值比1980年翻两番,人民生活达到小康水平,力争把上海建设成外向型、多功能、产业结构合理、科学技术先进,具有高度文明的社会主义现代化国际城市。根据这一发展战略,并以至2000年全市污染物排放量低于1990年水平这一环境目标,按照经济发展所进行的环境发展趋势预测结果,来确定环境保护年度计划的指标。

5.3 环境保护指标的年度分配

要达到环境保护的目标,则必须按各项环境保护计划指标,进行五年总量指标的年度分解(包括绝对值和相对值),以形成全市宏观控制的指标值,并进一步分解到全市60个工业局,再由各工业局按各年度计划指标编制治理项目计划,并落实资金,上报市环保局、市经委、市建委、市计委,经全市平衡后最终形成环境保护项目计划。此项目计划包括工业污染治理项目计划,农业污染治理项目计划,市政工程治

理项目计划,市政府办实事项目计划,重点综合整治地区项目计划等。

6 年度计划实施的支持系统

6.1 环境保护宣传与教育系统

以大力宣传环境法规,普及环境保护知识为中心,提高各级主管部门的领导及全体市民的环境保护意识。

6.2 环境管理系统

强化监督管理,执行环境管理的“八项制度”,是完成年度计划的重要行政保证。

6.3 资金支持系统

环保资金是关键,因此资金由市财政拨款、市更新改造资金、市环保补助资金、银行贷款等多渠道来筹集资金,以解决环保资金不足。

7 结语

环境保护纳入国民经济和社会发展规划,特别是纳入年度计划,进行综合平衡,是环境保护管理工作的一个重大发展。但这是一项全新的工作,既无现存经验借鉴,也无成熟的模式可套用。以上所讨论的虽是环境保护年度计划管理中的一些重要问题,但涉及到与年度计划编制以及管理有关的问题还很多。如环境质量指标与排污量之间的对应关系,与编制环境保护年度计划指标相关联的气象、水文等因素如何考虑,如何进行年度计划的考核等,都有赖于在实践中加以完善与提高。

(收稿日期:1992年2月11日)

(上接第14页)

conductors Irradiated with Simulated Solar Light. Chemosphere, 1988,17(3): 499

- [4] 樊邦棠等. 可溶性染料光催化降解研究. 环境污染与防治, 1989,11(4): 16
- [5] 曹曼等. 光催化氧化法处理焦化废水中难降解有机毒物的研究. 中国环境科学, 1991,11(3): 235
- [6] 李田等. 光催化氧化法饮用水深度处理研究. 中国给水排水, 1992,8(2): 12

- [7] R.W.Matthews. Hydroxylation Reaction Induced by Near-ultraviolet Photolysis of Aqueous Titanium Dioxide Suspension. J. Chem. Soc. Faraday Trans.I, 1984,80: 457
- [8] Ken-ichi Okamoto. Kinetics of Heterogenous Photocatalytic Decomposition of Phenol over Anatase TiO₂. Power. Bull. Chem. Soc. Jpn., 1985,58: 2023

(1992年8月31日收到修改稿)

Several Environmental Problems concerning Urbanization Process

Hong Wei
(Nanning Tian Long Co. Ltd.)

This article described several unnegligible environmental problems in urbanization process, such as: water resource protection, domestic pollution control land use, creation of well ecological environment and hazardous waste management etc., and proposed that those problems should be solved during urban construction planning.

Keywords Urbanization process Environmental problems Planning

Approach on Annual Planning Management of Environmental Protection

Wu Jingsong Gu Yueping
(Shanghai Environmental Protection Bureau)

It is the first time that environmental protection has been adopted in the national economic and social development plan. This paper approached the annual planning management in Shanghai from the following aspects, such as: legislation, leading principle, guideline system, planning procedure, supporting system and existing problems etc.

Keywords Environmental protection planning management Approach

Pollution Preventive Countermeasure of Livestock and Poultry Excrements in Shanghai

Xiang Zhiyong
(Shanghai Environmental Protection Bureau)
Sun Xiangqing
(People's Government of Yan Qiao Town, Chuang Shu County)

Livestock and poultry excrements pollution is a serious problem at rural area in Shanghai. This paper analyzed the development of livestock and poultry and its cause of environmental problem. In connexion with the treatment experience recently, countermeasure on prevention and control of their excrements were suggested.

Keywords Livestock and poultry excrements Preventive countermeasure.

Study on Removing Organochloric Compounds in Water by Photocatalytic Oxidation method

Li Tian Yan Xushi
(Tongji University)

Taking TiO_2 as a catalyst, and using photocatalytic oxidation method for removing organochloric compounds which usually exist in potable water was studied. Affecting factors, such as pH value, oxygen recovering condition and kinetic problems were discussed. The result showed that photocatalytic oxidation process has good perspective in advanced treatment of drinking water.

Keywords Photocatalytic oxidation Organochloric compound Potable water

Study on the Character of Deodorant for Adsorbing Ammonia by Using Mordenite as Supporter

Zheng Shuxian Wu Shanliang
(East China Institute of Chemical Technology)

In studying the adsorbing character to ammonia on deodorant by using mordenite as supporter, affecting factors such as: kinds of absorbent, amount of active components, roasting temperature and method of pretreatment have been examined. Experimental result showed that the adsorption capacity of deodorant which using active component A as an additive has obviously raised.

Keywords Adsorption Deodorant Supporter Mordenite

Summarization on Phosphorus Removing Technique in Municipal Wastewater

Chen Shaowei Wu Zhichao
(Tongji University)

In connexion with present situation of municipal wastewater treatment in China, this article briefly recommended several major phosphorus removing techniques of municipal wastewater treatment, they may be applied to improving or constructing municipal wastewater treatment plant, and compared with their advantages and disadvantages, and proposed some problems which should be noted.

Keywords Phosphorus removing technique Municipal wastewater