

UV - TiO₂ 联用去除饮用水中阴离子表面活性剂的研究

周 丽, 邓慧萍, 单志俊

(同济大学 环境科学与工程学院, 上海 200092)

摘 要: 采用 UV - TiO₂ 催化氧化联用工艺去除饮用水中低含量阴离子表面活性剂 LAS, 试验考察了玻璃纤维网膜数目、涂敷次数和 LAS 的初始浓度对 LAS 去除效果的影响, 在 LAS 浓度为 1 mg/L, 紫外光强度为 4 mw/cm², 3 张玻璃纤维网膜分别涂敷 3 次条件下, 反应 100 min 后, LAS 的去除率超过 90%。并建立了 UV - TiO₂ 催化氧化联用工艺降解 LAS 的动力学方程。

关键词: UV - TiO₂; 阴离子表面活性剂; 催化氧化; 反应动力学

中图分类号: TU991.27 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673 - 9353(2008)01 - 0030 - 03

Study on the removal of anionic surfactants in drinking water with combination of UV - TiO₂ process

Zhou Li, Deng Huiping, Shan Zhijun

(Department of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: UV - TiO₂ catalyzing oxidation combination process was used to remove anionic surfactants LAS in drinking water. Effect of fiberglass membranes, doping times and initial reacting concentration on removal efficiency were investigated. The removal rate of LAS reached more than 90% when the concentration of LAS of raw water was 1 mg/L, ultraviolet light intensity was 4 mw/cm², 3 fiberglass membranes were doped by TiO₂ for 3 times and the reaction time was 100 min. Dynamic equation of catalyzing oxidation degradation of LAS in drinking water by UV - TiO₂ combining technique was also established in the test.

Key words: UV - TiO₂; anionic surfactants; catalyzing oxidation; reaction kinetics

阴离子表面活性剂稳定性强, 去除难度大^[1], 其代表物质为直链烷基苯磺酸钠 (LAS)。LAS 对人体具有直接和间接的危害性^[2]。《城市供水水质标准》(CJ/T 206—2005) 规定饮用水中阴离子合成洗涤剂的限值为 0.3 mg/L。我国水源水中 LAS 浓度随地域和季节变化较大, 一般为 0~0.5 mg/L, 污染地区浓度高达 20 mg/L。

任刚^[2-3]等人研究发现, 当原水 LAS 含量低于 0.4~0.5 mg/L 时, 优化或强化常规混凝沉淀处理工艺对其去除率可达 23%~42%, 但出水达不到标准, 并且污染物的转移并未从根本上解决问题。笔

者研究了采用玻璃纤维网负载 TiO₂ 薄膜的 UV 催化氧化对 LAS 的去除效果及其影响因素。

1 试验方法

水样采用化学纯的 LAS 配制而成, 其浓度为 1 mg/L; TiO₂ 溶胶 - 凝胶液配制; 玻璃纤维网的挂膜采用提拉法, 并挂晒, 用马弗炉焙烧。试验采用间歇反应的方式。将负载 TiO₂ 膜的玻璃纤维网固定在反应器底部, 将水样置于反应器中。上部用紫外灯照射, 下部用磁力搅拌器进行搅拌。反应一段时间后取样, LAS 的测定采用亚甲蓝分光光度法 (与 GB 7494—87 等效)。

2 试验结果和讨论

2.1 TiO₂ 涂层数目的影响

TiO₂ 对 LAS的作用过程分为三个步骤: TiO₂ 在紫外线作用下电离形成电子-空穴对; LAS吸附于 TiO₂ 的表面,发生的氧化及还原反应使有机物形成·OH和·OOH; 苯环断裂形成过氧化物,醛化形成羧酸物,最后分解为 CO₂ 和 H₂O^[4-5]。试验研究了 3张膜分别涂敷 2次、3次、4次时的催化效果,LAS浓度随时间的变化如图 1所示。

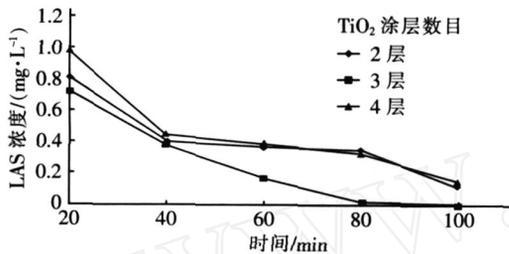


图 1 涂敷次数对去除效果的影响

Fig 1 Effect of doping times on removal efficiency

由试验数据分析发现涂敷次数以 3次最佳。少于 3次时,玻璃纤维网表面催化剂较少,膜层过薄,会影响它对光的吸收能力,催化活性不高;当涂敷次数过多时,膜层过于致密,减少了孔隙率,而且部分晶体生长较大,降低了比表面积,减少了吸附表面积,使光催化活性降低。

2.2 玻璃纤维网膜数目的影响

在涂敷 3次的情况下,分别研究了 1张、2张、3张玻璃纤维网膜的催化效果,如图 2所示。

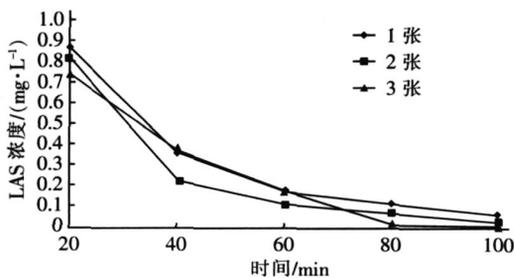


图 2 膜数目对去除效果的影响

Fig 2 Effect of membrane number on removal efficiency

可以看出,当反应时间为 40 min时,2张膜的去除效果最好;但从较长反应时间分析,3张膜的效果最好,反应时间为 80 min时,去除率已接近 100%,而 1张、2张的去除效果在 90%左右。

2.3 LAS初始浓度的影响

在 3张膜分别涂敷 3次的情况下,UV - TiO₂ 联

用工艺对初始浓度分别为 1, 2, 5 mg/L 的 LAS的去除效果见图 3。

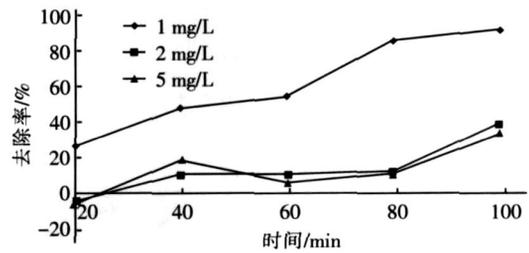


图 3 不同初始浓度去除率比较

Fig 3 Comparison of removal rates with various initial concentrations

可以看出,当 LAS初始浓度为 1 mg/L时,反应 100 min后的去除率已大于 90%。而初始浓度为 2, 5 mg/L时,反应 100 min后的去除率仅为 40%左右,并且初期 20 min的去除率为负值。一方面,可能是试验操作误差造成;另一方面,可能是光催化氧化初期阶段,将体系内的有机大分子氧化成小分子,使得吸光度值发生偏差,或者生成某些中间产物所致,还有待进一步验证。

2.4 TiO₂ 改性的影响

投入摩尔比分别为 0.1%, 0.5%, 1%的银离子来改性 TiO₂,研究了不同摩尔比下 LAS的去除效果,并和未改性时的情况进行了对比,如图 4所示。

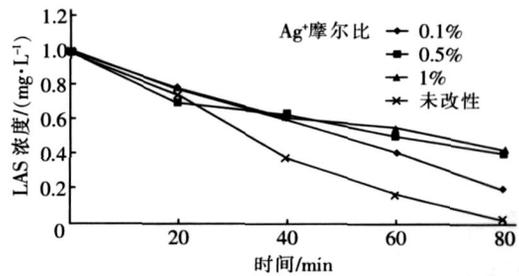


图 4 Ag⁺改性 TiO₂ 对 LAS 的去除效果

Fig 4 Effect of Ag⁺ modified TiO₂ on LAS removal

可以看出,Ag⁺改性后的 TiO₂ 处理效果相对改性前变差。未改性时,反应 50 min后,去除率为 70%,去除效果已经达到水质标准要求。而改性后,掺杂摩尔比为 0.1%时最佳,当反应时间为 70 min时才达到水质标准要求,去除率接近 70%,而其他两种情况下,去除率仅为 50%左右。试验证明用 Ag⁺改性抑制了 TiO₂ 的催化活性。

3 LAS去除动力学研究

在一定紫外线光照强度 (4 mw/cm²), 3张膜涂

敷 3 次的情况下,水中 LAS 的浓度随反应时间递减,且降解过程具有一定的规律性(见图 5)。其降解总体趋势呈现一级反应的特征。

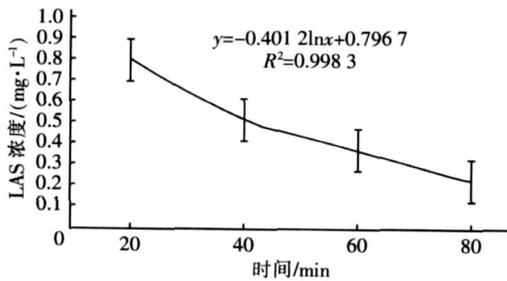


图 5 LAS 浓度与反应时间的关系

Fig 5 Relations between LAS concentration and time
由动力学一级反应速率方程的积分形式

$$t = -\frac{dC}{kC} = \frac{1}{k} \ln \frac{C_0}{C} \quad (1)$$

可得

$$\ln C = \ln C_0 - kt \quad (2)$$

式中: t ——反应时间, min;

k ——反应速率常数;

C_0 ——LAS 的初始浓度, mg/L;

C ——反应 t 时间后 LAS 的浓度, mg/L。

试验得出 $\ln C$ 与 t 成线性关系(见图 6),且 UV - TiO_2 去除 LAS 的一级反应速率常数为 0.369 8,从而得出反应动力学模型为:

$$C = C_0 e^{-0.3698t} \quad (3)$$

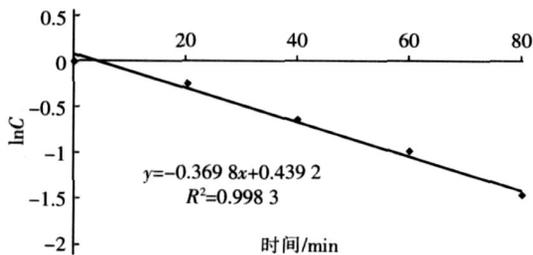


图 6 $\ln C$ 随时间的变化

Fig 6 Variations of $\ln C$ with time

因此,UV - TiO_2 联用工艺降解 LAS 的反应速

率方程为:

$$\frac{dC}{dt} = -0.3698C_0 e^{-0.3698t} \quad (4)$$

4 结论

UV - TiO_2 催化氧化联用工艺对 LAS 有很好的去除效果。在 LAS 浓度为 1 mg/L,紫外光照强度为 4 mw/cm²,3 张玻璃纤维网膜涂敷 3 次时,反应时间 100 min 后,去除率大于 90%。

当玻璃纤维网膜数目及涂敷次数不同时,UV - TiO_2 联用工艺对 LAS 的去除效果也不同,试验确定当 3 张膜涂敷 3 次时的去除效果最好。初始浓度也会对去除效果产生影响。

TiO_2 催化剂用 Ag^+ 改性后,催化活性被抑制,处理效果变差。

采用 UV - TiO_2 联用工艺降解 LAS 的过程符合一级反应动力学方程。

参考文献:

- [1] Guangguo Ying Fate, behavior and effects of surfactants and their degradation products in the environment[J]. Environment International, 2006, 32(3): 417 - 431.
- [2] 任刚,崔福义. 用吸附处理工艺去除饮用水中阴离子表面活性物质的实验研究[J]. 高科技通讯, 2006, 16(1): 88 - 93.
- [3] 任刚,崔福义,林涛,等. 常规混凝沉淀工艺对阴离子表面活性剂的去除研究[J]. 给水排水, 2004, 30(7): 1 - 6.
- [4] 钟妮华,许嘉琳. 日光作用下草酸铁-过氧化氢体系中偶氮染料降解的试验研究[J]. 太阳能学报, 1999, 20(1): 1 - 7.
- [5] 刘乃瑞,刘桂秋,张鹤飞,等. TiO_2 对水中表面活性剂光催化分解的特性研究[J]. 陕西师范大学学报(自然科学版), 2005, 33(3): 71 - 74.

电话: 021 - 65984129

Email: 0520050001@smail.tongji.edu.cn

收稿日期: 2007 - 10 - 25