

水中邻苯二甲酸二甲酯的光催化氧化研究

李海燕, 施银桃, 曾庆福

(武汉科技学院环境科学研究所, 湖北 武汉 400073)

摘要:以汞灯、氙灯为光源, TiO_2 为光催化剂, 较系统的考察了催化剂用量、光强、反应时间、pH 值等因素对水中邻苯二甲酸二甲酯降解的影响。结果表明, 只有在催化剂和光源协同作用时, 邻苯二甲酸二甲酯才可获得较快的分解, 光催化氧化反应符合假一级反应动力学。 TiO_2 的光催化氧化作用受 pH 值影响不大, 催化剂用量有一最佳值。采用胶束电动毛细管电泳技术对邻苯二甲酸二甲酯的光催化降解反应过程进行了跟踪。

关键词:邻苯二甲酸二甲酯; 光催化氧化; 毛细管电泳

中图分类号: X703.1

文献标识码: A

文章编号: 1000-3770 (2004) 04-0224-03

邻苯二甲酸二甲酯 (*dimethyl phthalate*, 以下简称 DMP) 为环境优先控制污染物, 该类物质易于生物富集, 不易生物降解, 已被确认为环境激素中一大类物质。本文采用 TiO_2 作为光催化剂, 探讨了水中邻苯二甲酸二甲酯的光催化氧化反应条件及反应历程。

1 实验部分

1.1 仪器及药品

UV1100 紫外可见分光光度计 (北京瑞利公司), P/ACE™ MDQ 毛细管电泳仪 (美国贝克曼公司)、毛细管: $75\mu\text{m} \times 60\text{cm}$ (贝克曼公司), 紫外高压汞灯、氙灯, 所用药品均为分析纯, TiO_2 为锐钛型。

1.2 实验设计及操作工艺

以 DMP 为研究对象。由贮液槽, 光催化反应器及泵组成开放式悬浮型光催化反应器, 污水与光催化剂在贮液槽中经磁力搅拌成悬浮液, 以蠕动泵为动力, 将悬浮液在光催化反应器和贮液槽间循环回流, 光源直接辐射到光催化反应器上。250ml 浓度为 10mg/L 的 DMP 溶液, 在磁力搅拌下进行光催化氧化试验, 定时取样进行离心分离, 并用 0.45μ 滤膜过滤后测紫外吸光度, 计算去除率。同时作暗对照 (加催化剂置于暗室) 和空白实验 (不加催化剂光照), 以扣除非光解因素造成的浓度降低。

1.3 分析测试方法

(1) UV 吸收: 190-400nm 波长扫描, 230nm 定波长测量, 石英比色皿为 1cm: 以 $A_{230\text{nm}}$ 表示样品在 230nm 处苯环紫外吸收值, $A_{230\text{nm}}\%$ 表示溶液在 230nm 处紫外吸收的去除率。

(2) CE 条件: 温度为 25°C , 二极管阵列检测器, 检测波长 230nm。进样方式: 0.5psi, 5.0sec。分离电压: 25.0KV。缓冲溶液: 十二烷基硫酸钠 40mmol/L, 硼砂 10mmol/L, 磷酸钠 6mmol/L。pH=9.2; 添加 7% (v/v) 甲醇。

2 结果与讨论

2.1 TiO_2 量对 DMP 光催化氧化反应的影响

10mg/L 的 DMP 溶液 250ml 在 350W 紫外灯下作光催化氧化试验, 经 1h 后测 UV 吸光度。

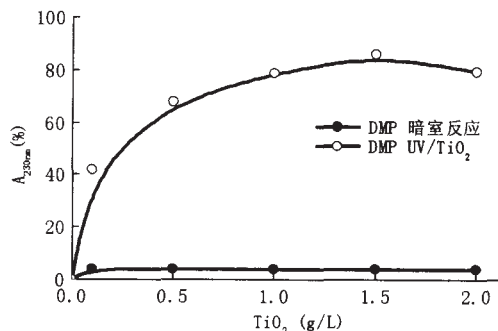


图1 TiO_2 用量对 DMP 催化反应的影响

由图1可见: TiO_2 在避光磁力搅拌下对 DMP 的吸附作用不明显, DMP 去除率为 2%; 在紫外光照射

收稿日期: 2002-10-29

基金项目: 教育部资助, 教技司 (2000) 65 号

下, TiO_2 对 DMP 有较强的光催化氧化作用, 反应速度开始随 TiO_2 量增加而增大, 然后缓慢趋向于一个极限值, 此时 TiO_2 量为 1.5g/L , 对 DMP 的去除率可达 84% 。

2.2 光照时间对 DMP 光催化反应的影响

取浓度为 10mg/L 溶液 250ml ($\text{pH}=5.79$) 置于反应器中, 以 350W 紫外灯为光源。DMP 在不加 TiO_2 和加 1.5g/LTiO_2 一下, 分别进行单独光解和光催化氧化实验。

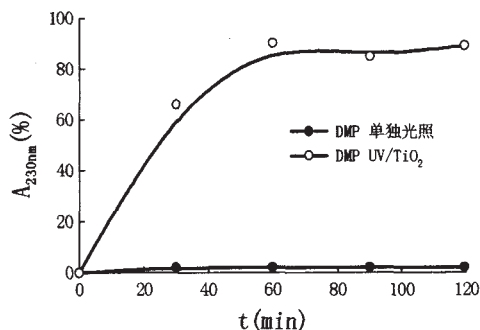


图2 光照时间对反应的影响

由图2可以看出: 单独光照对 DMP 去除率很低。而光催化氧化对 DMP 有较好的去除率。随着光照时间的延长, DMP 的去除率逐渐增大, 60min 时 DMP 去除率已达到 85% 以上, 去除效果明显。

2.3 光强对 DMP 光催化反应的影响

TiO_2 用量 1.5g/L , 磁力搅拌下, 不同光源对 DMP 去除率的影响, 如图3所示。由图3可见随光强增大, DMP 去除率逐渐增大, 相同功率紫外灯效果好于氙灯。

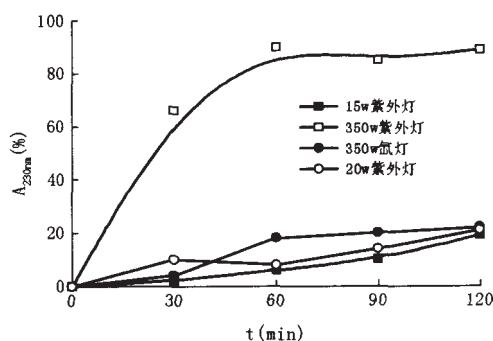


图3 光强对反应的影响

2.4 pH 值对 UV/TiO_2 反应的影响

10mg/L DMP 溶液在 1.5g/L TiO_2 下经 350W 紫外灯光照, 不同 pH 值下光催化氧化 15min 。结果表明, pH 值在 $2\sim 12$ 范围内, 对 DMP 的光催化降解没有明显影响。这是因为 pH 值可以影响 TiO_2 水中的分散情况, 从而影响悬浊液的稳定性。

2.5 DMP 初始浓度对光催化反应的影响

分别配制 10 、 20 、 40 、 60 、 80mg/L 的 DMP 水样, 取各水样 250ml 以 TiO_2 为光催化剂, 在 350W 紫外灯下进行光照 30min 。由图4可知: 随初始浓度的增大反应速度逐渐降低, 当 DMP 浓度大于 80mg/L 时, 反应速度更慢。D. Chen 等认为这主要是由反应中间产物与原始有机物竞争同样的催化剂表面吸附位造成。

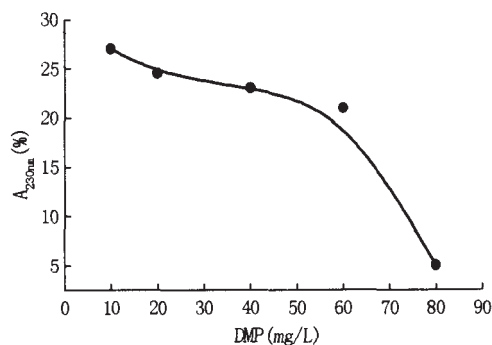


图4 初始浓度对光催化反应的影响

2.6 DMP 的 UV/TiO_2 光催化降解动力学

10mg/L DMP 在 1.5g/L TiO_2 , 15W 紫外灯存在下的光催化降解结果见图5, 其 $\ln c$ 与 t 有较好的线性关系 (c 和 t 分别为浓度和光解时间), 表明 DMP 光催化降解可用假一级动力学方程描述, 其半衰期 $t_{1/2}=3.814\text{h}$ 。

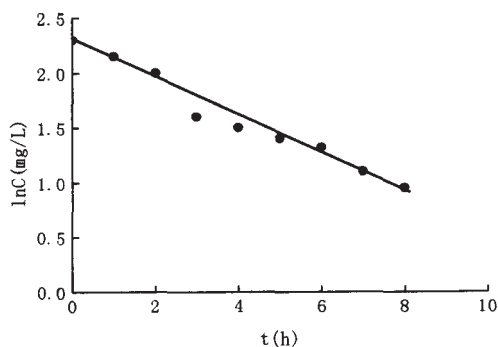


图5 UV/TiO_2 反应的 $\ln c-t$ 关系

2.7 TiO_2 光催化氧化产物分析

10mg/L 邻苯二甲酸二甲酯水样 250ml 于石英反应器内, $\text{pH}=5.79$, 温度为 25°C , 按照 1.5g/L 的量加入 1.5gTiO_2 , 搅拌, 用 350W 高压汞灯光照进行反应。

分别取 TiO_2 光催化氧化反应时间为 0 、 10 、 20 、 30 、 40min 的水样, 离心分离, 并用 $0.45\mu\text{m}$ 滤膜过滤, 滤液用于毛细管电泳分析。

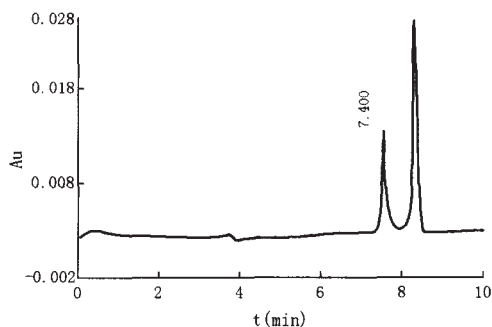


图 6 邻苯二甲酸二甲酯和邻苯二甲酸混合溶液的标准样品电泳图

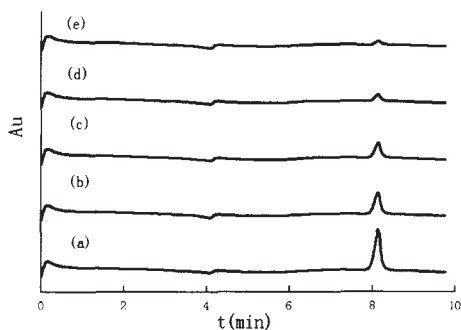


图 7 不同反应时间光催化产物电泳图

(a) 原样; (b) 10min; (c) 20min; (d) 30min; (e) 40min

图 6 中邻苯二甲酸二甲酯和邻苯二甲酸标样的迁移时间分别为 8.204min 和 7.400min。由图 7 不同反应时间的电泳图中峰高和峰面积变化来看,随着反应时间的增加,邻苯二甲酸二甲酯含量逐渐减少,但始终未见其他苯环化合物的吸收峰出现,这与化学氧化和生物氧化过程中有邻苯二甲酸生成不同^[1]。由此推断,邻苯二甲酸二甲酯在 TiO_2 光催化氧化

反应中不产生邻苯二甲酸。催化过程可能为自由基直接攻击苯环,反应开环降解生成在 230nm 处无紫外吸收的链状分子,最终转化成 H_2O 和 CO_2 。

3 总 结

TiO_2 在紫外光照射条件下具有较强的催化氧化作用, TiO_2 的光催化氧化作用受 pH 值影响不大;光强越大,光催化作用越明显;以氙灯模拟太阳光进行光催化氧化,亦可较好的去除水中邻苯二甲酸二甲酯。

催化剂用量并非越多越好,当 TiO_2 量为 1.0~1.3g/L 时,效果达到最佳。而光照时间可根据光强及溶液浓度等条件选择。本实验中,10mg/L DMP 在 TiO_2 量为 1.5g/L 下,经 350W 汞灯光照 60min 后可获得较高的去除率;光催化氧化反应符合假一级反应动力学。

运用毛细管电泳跟踪水中邻苯二甲酸二甲酯光催化氧化反应历程,光催化降解途径可能是苯环直接开环,氧化生成在 230nm 处无紫外吸收的链状化合物;从峰高和峰面积的变化可判断化合物量的变化。

参考文献:

- [1] 李海燕,施银桃,曾庆福. 胶束电动毛细管色谱对水中邻苯二甲酸二甲酯降解历程的研究[J]. 环境科学与技术, 2002, 25(2): 10~11, 42.

DEGRADATION OF DIMETHYL PHTHALATE IN AQUEOUS SOLUTIONS BY PHOTO-CATALYTIC OXIDATION

Li Hai-yan, SHI Yin-tao, ZENG Qing-fu

(The Research Centre of Environmental Science, Wuhan Institute of Science and Technology, Wuhan 430073)

Abstract: The TiO_2 -photocatalytic degradation of 10mg/L dimethyl phthalate in aqueous solutions was investigated by using solar and xenon light source. The effect of TiO_2 concentration, illumination time, pH, light intensity and initial concentration were investigated. Results showed that degradation of phthalate ester in TiO_2 /UV system was faster than TiO_2 alone or UV lamp irradiation alone. A pseudo-first order reaction kinetics was proposed to simulate the photocatalytic degradation of dimethyl phthalate. The suitable TiO_2 concentration was 1.5g/L. Characterization of raw water and the intermediates were analyzed by micellar electrokinetic capillary chromatography.

Key words: dimethyl phthalate; photo-catalytic oxidation; micellar electrokinetic capillary chromatography