

水中天然有机物富里酸的光催化氧化研究

傅剑锋 季民 金洛楠

(天津大学环境科学与工程学院 天津 300072)

摘要 以粉末态 TiO_2 为催化剂对水中天然有机物富里酸 (FA) 进行了光催化氧化的研究,考察了在光催化-超滤反应器中直接光氧化、曝气条件、错流速度、催化剂浓度、初始 pH 等因素对富里酸氧化的影响。结果表明,光催化氧化明显优于直接光氧化对富里酸的影响,另外在空气曝气、pH 减小以及增大错流速度的条件下均能有效提高富里酸的去除率。

关键词 富里酸 光催化氧化 二氧化钛 超滤

Photocatalytic Oxidation of Natural Organic Matter-Fulvic Acid in Water

Fu Jianfeng, Ji Min, Jin Luonan

(School of Environmental Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072)

Abstract This work investigated TiO_2 powder photocatalyzed oxidation for the degradation of natural organic matter-fulvic acid in a suspension photocatalysis-ultrafiltration reactor. The experimental variables included photolysis, aeration conditions, cross-flow velocity, TiO_2 concentration and solution pH values. Results showed that photocatalytic oxidation of fulvic acid was better than direct photolysis alone and the fulvic acid removal efficiency could be improved greatly under the conditions of air aeration, decreasing initial pH values and increasing cross-flow velocity.

Key words Fulvic acid, Photocatalytic oxidation, Titanium dioxide, Ultrafiltration

腐殖质是天然水体中的有机物 (NOM) 的代表性物质,是地球上分布最广的天然复杂化合物,它是一些高分子有机物自然降解过程中产生的黄褐色物质,其组成变化多样且携带负电荷^[1]。腐殖质在 $\text{pH} < 2$ 的条件下分为析出和非析出的两部分,前者为腐殖酸 (HA),分子量往往较高,分子量大小范围一般在 5000 ~ 10000Da;后者为富里酸 (FA),分子量往往较低,一般在 1000 ~ 10000Da,且含有更多的 $-\text{OH}$ 和 $-\text{COOH}$ 基团。以往对天津自来水中有机物的研究已经证明,水中主要存在富里酸^[2]。文献也报道^[3],在加氯消毒时,富里酸与氯反应生成三氯甲烷 (Trihalomethanes, THMs) 的活性较强,是消毒副产物 (Disinfection Byproducts, DBPs) 的主要前驱物,消毒副产物被认为是对人体健康有害的“三致”物质 (致癌、致畸、致突变)^[4]。因此,控制氯化消毒副产物已成为世界各国给水处理界所关注的重要问题。去除这类前驱物常用的方法有:强化混凝法;化学氧化法;活性炭吸附法;生物氧化法等^[5-7],但这些方法对难生物降解的溶解态亲水性的富里酸去除效果都不理想。 TiO_2 光催化氧化技术作为去除水中有机污染物的潜在实用技术,近 20 年来得到广泛重视。文献报道, TiO_2 光催化氧化可以处理饮用水中微量有机污染物有卤代烃^[8,9]、腐殖酸^[10,11]等;还可用于杀灭水中的

傅剑锋 男,28岁,博士生,现从事水和废水处理技术研究。E-mail: fjf_tju@126.com

2005-03-10 收稿,2005-05-08 接受

微生物,例如:大肠杆菌、噬菌体、藻类、细菌与真菌等^[12]。对富里酸的光催化氧化研究还未见报道,笔者设计了一种光催化膜分离反应器,并应用于富里酸的光催化氧化降解,对光催化过程初始 pH、曝气条件、催化剂用量、错流速度等进行了考察。

1 实验部分

1.1 实验装置及方法

反应器见图 1 所示。整个装置主要由光催化氧化单元和超滤膜分离单元组成。光催化反应单元由双层套桶的有机玻璃加工而成,反应器底部放置气体扩散装置。反应区的中间设有三根石英灯套,反应区有效体积为 1250mL,紫外光源(总功率 11W,波长 253.7nm)置于石英灯套中并放置于反应器中心。最外层的套管中充入循环冷却水可将紫外灯引起的水体热量带走,以防止反应体系被加热,保证反应器内部的温度在 30 左右。光催化反应单元外部被铝箔包裹即可防止其它光线的进入,又可提高了紫外光的利用率。 TiO_2 光催化剂和处理水样形成的混合溶液在石英灯套与反应区之间,在曝气泵(2L/min)的作用下将空气/氮气通入混合液底部。超滤膜分离单元将实现固液分离,用于催化剂的分离和回收。取样均从超滤膜的透过液取出。循环泵起到将含有 TiO_2 催化剂的混合液循环的作用,通过调节循环泵的频率可以改变循环液体流量,从而可以控制膜表面的错流速度。

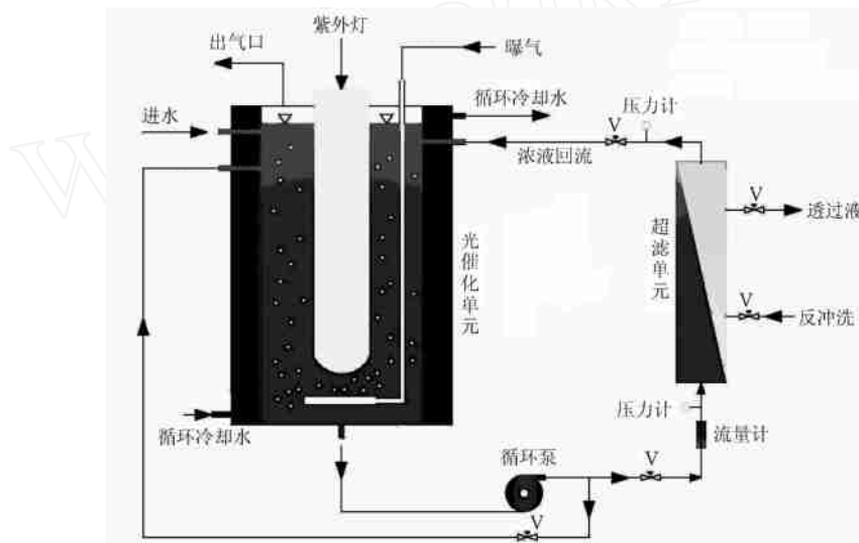


图 1 光催化-超滤反应器示意图

Fig. 1 Schematic diagram of photocatalysis-ultrafiltration reactor

1.2 试剂及材料

实验所用的光催化剂是粉末态 P25 TiO_2 (比表面积 BET 为 $50\text{m}^2/\text{g}$, 平均原生粒径为 30nm, Degussa)。富里酸(FA)为生化试剂富里酸配制而成(实验所用的起始浓度均为 40mg/L)。溶液的 pH 由 H_2SO_4 或 NaOH 调节。实验所用的中空纤维超滤膜由聚丙烯制成(天津海水淡化研究所提供),膜的主要参数为:孔内径为 1mm,平均孔尺寸为 $0.2\mu\text{m}$,截留分子量为 50000Da,有效膜面积为 0.2m^2 。

1.3 分析方法

紫外可见分光光度计(Cary100, Varian, USA)用于测定溶液的吸光度值。总有机碳(TOC)由 TOC-V_{CPH}非分散红外吸收 TOC 分析仪测定(Model TOC-5000A, Shimadzu, Japan)。富里酸的初始吸

光值和 TOC 值分别为: 0.1844cm^{-1} 和 11.26mg/L 。pH 由 HACA 数字式 pH 计测定 (model pHs-3C)。光强采用草酸铁钾法测定^[13]。

2 结果与分析

2.1 直接光氧化与光催化氧化的对比

图 2 表明了直接光氧化与光催化氧化的对比效果。光催化氧化的实验条件是: TiO_2 0.5g/L , 光强 I 0.75mW/cm^2 , pH 6.5。结果说明直接光氧化对富里酸几乎没有矿化作用, 这是因为富里酸在天然水体中是稳定存在的, 用常规的方法很难将其彻底去除^[14]。从富里酸紫外吸收值来看, 光催化氧化明显优于单纯紫外照射, 反应 30min 去除率达到 60% 以上, 反应 60min 以上时富里酸去除率可达到 80%, 对 TOC 的去除率在 30min 内有 30% 以上的去除率。实验中还发现, 如果继续延长反应时间到 60min, TOC 可以降低到 4.54mg/L 。

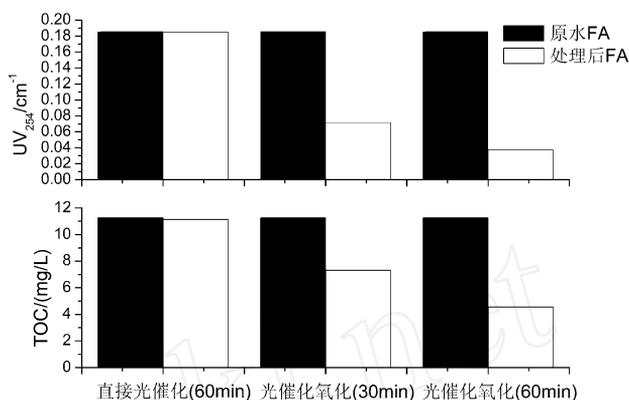


图 2 直接光氧化与光催化氧化降解富里酸的对比

Fig. 2 Comparison between photooxidation and photocatalytic oxidation of FA
pH = 6.5, TiO_2 0.5g/L , $I = 0.75\text{mW/cm}^2$, 空气曝气

2.2 曝气条件

在未通空气的条件下, 用氮气代替空气, 流量为 2L/min , 固定光照时间 30min, 催化剂投加量为 0.5g/L , 光强 $I = 0.75\text{mW/cm}^2$ 。空气和氮气对 FA 光催化降解的影响见表 1 所示。

表 1 曝气条件对 FA 光催化氧化的影响

Tab. 1 Effect of aeration conditions on photocatalytic oxidation of FA

	曝气条件(30min)	
	空气曝气	氮气曝气
UV ₂₅₄ 去除率/%	61	4.5
TOC去除率/%	33.8	0.2

从表 1 可以看出, 在氮气通入时, 富里酸的紫外去除率和 TOC 去除率均很低, 用空气曝气时, 光解率迅速提高。反应中的溶解氧作为电子的消除剂形成 O_2^- , 抑制了催化剂表面电子-空穴对的复合, 使电荷有效的分离; 同时 O_2^- 能进一步形成 H_2O_2 , 增加了具有强氧化能力的 OH 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$, 当溶液中无空气通入时, 由于溶解氧有限, 一旦耗尽反应立刻终止^[14]。所以富里酸的降解率较低, 另外通入空气增加了 TiO_2 表面反应物和产物的扩散速率。

2.3 错流速度

实验中, 通过调节循环泵的频率调节循环流量, 从而改变错流速度, 来研究整个反应系统对富里酸的降解情况, 错流速度分别为 0.45 、 0.64 、 0.81 和 1.06m/s , P25 TiO_2 投加量为 0.5g/L , pH = 6.5, $I = 0.75\text{mW/cm}^2$, 结果见图 3 所示。由图 3 可以看出, 随着错流速度的增加, 在 30min 之内富里酸的紫外吸收值从 0.0816cm^{-1} 减少到 0.04724cm^{-1} 。这主要是由于错流速度的增加提高了膜表面的剪切力从而限制了 TiO_2 在膜表面的沉积, 使得光催化剂能有效、快速的回流到光氧化单元被紫外光激

化,保证光催化氧化反应单元的 TiO_2 浓度基本保持不变,从而使得富里酸溶液能够被光催化反应有效连续降解。

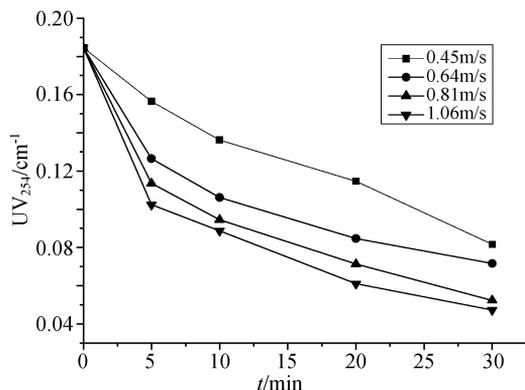


图3 错流速度对富里酸光催化氧化的影响

Fig. 3 Effect of cross-flow velocity on photocatalytic oxidation of FA

pH=6.5, TiO_2 0.5g/L, $I=0.75\text{mW/cm}^2$, 空气曝气

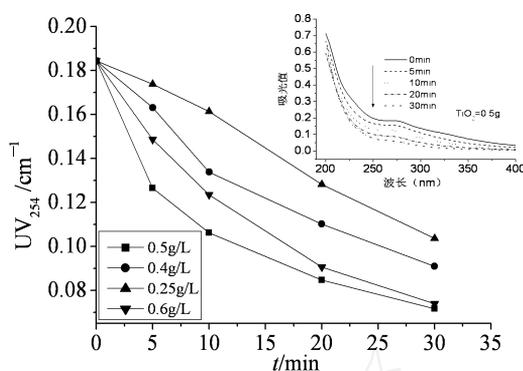


图4 催化剂浓度对富里酸光催化氧化的影响

Fig. 4 Effect of catalyst concentration on photocatalytic oxidation of FA

pH=6.5, 错流速度=0.64m/s, $I=0.75\text{mW/cm}^2$, 空气曝气

2.4 TiO_2 用量

富里酸的紫外吸光值随 TiO_2 浓度的变化情况如图4所示。错流速度为 0.64m/s, pH=6.5, 光强 $I=0.75\text{mW/cm}^2$ 。从图4可知,当 TiO_2 投量为 0.5g/L 时,富里酸的降解速率最大,而当 TiO_2 投量减小或增大,降解速率都有所下降。因此认为,本实验条件下去除水中富里酸的最佳 TiO_2 投量为 0.5g/L。当继续增加投加量时,降解速率反而下降,这是因为在光强不变的情况下, TiO_2 浓度增加会对光产生散射和遮蔽作用,影响反应体系对光的充分吸收,以致降解速率有所下降。图4中的插图表示富里酸降解的紫外吸收谱图,从插图可以看出,富里酸的 UV-Vis 吸收光谱没有特征峰,光吸收随着波长的增加而单调下降。随着反应时间的延长,富里酸的结构被迅速破坏,吸收曲线不断的向下平移,从图2的 TOC 的变化也说明富里酸得到了矿化。

2.5 初始 pH

在光催化氧化过程中,不同初始 pH 对去除不同有机物有不同的影响。为考察初始 pH 对水中富里酸去除效果的影响,在初始 pH 分别为 3、6.5、10 的条件下作对比实验,富里酸降解的紫外吸收值与时间的变化情况如图5所示。从图中可以看出,中性富里酸的降解速率低于酸性但都明显高于碱性。由此可见,富里酸的光催化氧化速率随起始 pH 值的减小而增大。这主要是因为随着溶液 pH 的降低, TiO_2 表面的正电性增加,从而导致富里酸在 TiO_2 表面的吸附增加有关。另一主要原因是,当 pH 增大时溶液中 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 增多,两者均是 OH 的清除剂,消耗自由基,因此光催化氧化速率降低。

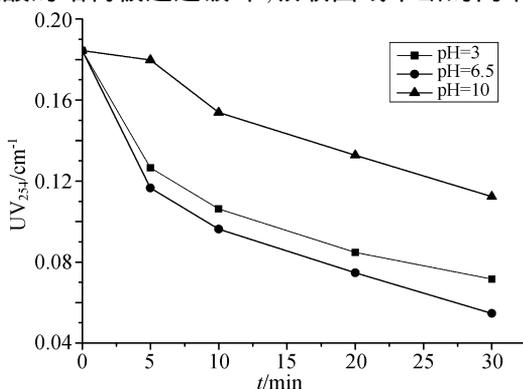


图5 pH对富里酸光催化氧化的影响

Fig. 5 Effect of pH value on photocatalytic oxidation of FA

TiO_2 0.5g/L, 错流速度=0.64m/s, $I=0.75\text{mW/cm}^2$, 空气曝气

3 结论

设计了一种光催化-超滤膜分离反应器并应用于水中天然有机物富里酸的降解,它能有效实现光催化剂的分离,是一种非常有前途的水处理工艺。与单纯的紫外光照相比,富里酸的 TiO_2 光催化氧化具有明显的优越性,在 60min 内 TOC 从 11.26mg/L 降低到 4.54mg/L。另外本文重点探讨了影响富里酸降解的主要工艺参数:曝气条件、错流速度、 TiO_2 浓度、溶液的 pH。试验结果表明,采取空气曝气、pH 减小以及增大错流速度的条件下均能有效提高富里酸的去除率。因此这种反应器的设计可为光催化氧化技术在饮用水处理领域应用提供新的思路和新的工艺。

参 考 文 献

- [1] H Degaard, B Eikebrokk, R Storhaug. Wat. Sci. Tech., 1999, 40(9) : 37 ~ 46.
- [2] 安鼎年. 水处理技术, 1981 : 7 ~ 11.
- [3] 王琳, 王宝贞. 饮用水深度处理技术. 北京: 化学工业出版社, 2001 : 15 ~ 16.
- [4] A Stevene, A. Slocum C.J. J. Am. Water Works Assoc., 1976, 68 : 615 ~ 623.
- [5] T J Casey, K H Chua. J. Water Supply Res. Technol., 1997, 46(1) : 31 ~ 32.
- [6] Y Amirsardary, Q Yu, P William. Environ. Technol., 1997, 18 : 1143 ~ 1144.
- [7] 魏宏斌, 严煦世. 中国给水排水, 1996, 2(5) : 19 ~ 22.
- [8] 陈非力, 王良跃, 杨宝山等. 太阳能学报, 1999, 20(4) : 471 ~ 475.
- [9] 李田. 上海环境科学, 1998, 17(10) : 35 ~ 37.
- [10] 王福平, 苏彤. 高技术通讯, 1998, 8(12) : 21 ~ 24.
- [11] 魏宏斌, 徐迪民, 徐建伟. 环境科学学报, 1998, 18(2) : 161 ~ 166.
- [12] 唐玉朝, 李薇, 华河林等. 环境污染治理技术与设备, 2004, 5(5) : 61 ~ 66.
- [13] J G Calvert, J N Pitts. Photochemistry. John Wiley & Sons: New York, 1996.
- [14] S J Sim, Y S Kang et al. J. Ind. Eng. Chem., 2004, 10(3) : 349 ~ 353.
- [15] M Vesely, M Ceppan, L Lapoik. J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 1991, 61 : 399 ~ 406.
- [16] C Galindo, P Jacques, A Kalt. Chemosphere, 2001, 45 : 997.
- [17] K Mehrotra, G S Yablonsky, A K Ray. Ind. Eng. Chem. Res., 2003, 42 : 2273.

读者 作者 编者

编者的话

为不断改进本刊的质量,自 2006 年起,编辑部将在加强学术交流的对效性、提高稿件质量、增加刊物信息量和提高刊物印刷质量等方面采取一系列措施。具体有:

(1) 在保持本刊原有栏目的前提下,增加印刷版上刊登“ 研究论文 ”和“ 研究简报 ”栏目文章的篇幅;

(2) 印刷版上将每期以固定篇幅刊登“ 中国化学会通讯 ”,并逐步开设“ 科学新闻 ”栏目;

(3) 刊物改用铜版纸印刷,版面设计也将力图更加生动活泼;

(4) 开设彩页印刷业务,鼓励作者提供彩色原图,本刊将酌收彩印成本费。

热诚欢迎各位读者、作者对办好本刊提出宝贵意见和建议。在此,编辑部向各位对本刊一贯的厚爱、关心和支持表示最诚挚的感谢。