

# 水中微量消毒副产物的光催化降解

韩文亚, 张彭义, 祝万鹏, 李雪婷

(清华大学环境科学与工程系, 北京 100084)

摘要: 采用光催化氧化工艺考察了饮用水部分消毒副产物的光催化降解效果. 结果表明,  $\text{TiO}_2$  薄膜催化剂在低压汞灯照射下能明显提高致癌致突变有机物的光降解速率, 其中卤代烷烃的光催化降解较光降解提高了 3 ~ 7 倍, 而烯烃和芳香类物质的光催化降解较光降解也提高了 2 ~ 3 倍. 总体来说, 不同物质的降解规律为苯乙烯的降解速率最大, 邻甲酚其次, 烯烃较烷烃的光催化降解速率有明显提高, 芳香烯烃较脂肪烯烃的降解速率高, 而氯代烷烃的光催化降解效果非常接近.

关键词: 光催化; 消毒副产物;  $\text{TiO}_2$ ; 光降解; 饮用水

中图分类号: TU991.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2005)03-0092-04

## Photocatalytic Degradation of DBPs in Aqueous Solutions

HAN Wen-ya, ZHANG Peng-yi, ZHU Wan-peng, LI Xue-ting

(Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract:** Photocatalysis technology was used to investigate its removal capability of disinfection by products (DBPs). The photocatalytic degradation rates of different compounds were obviously larger than those in photolytic degradation. They were 3 ~ 7 times for halogenated alkyls and 2 ~ 3 times for alkenes and aromatic compounds. Investigation of photocatalytic degradation orderliness show that cinna-mene > o-cresol > alkenes > alkyls.

**Key words:** photocatalysis; photolysis; DBPs;  $\text{TiO}_2$ ; photocatalysis; drinking water

水质安全越来越受到人们的关注,对于消毒副产物 (disinfection by products, DBPs) 来说,虽然其浓度不高,但大多具有致癌或突变性,因此成为目前研究的热点. 饮用水消毒副产物是指对饮用水进行消毒时,消毒剂与饮用水中含有的一些天然有机物 (natural organic matters, NOMs) 反应生成的化合物. 最初主要指用氯进行消毒产生的 DBPs, 现今由于消毒剂种类繁多,消毒方式也多样化,因此, DBPs 涵盖的范围也大大增加,除了三卤甲烷 (trihalomethanes, THMs) 和卤代乙酸 (haloacetic acids, HAAs) 外,还包括卤代酚、卤乙腈、卤代酮、卤代醛以及卤代硝基甲烷等<sup>[1,2]</sup>. 自 1976 年 Carey<sup>[3]</sup>报道了  $\text{TiO}_2$  光催化剂用于处理水中 PCB 化合物取得成功后,众多学者对光催化技术进行了大量的研究,其中有不少研究是关于卤代烃或者卤代酚的光催化降解, Mathews<sup>[4]</sup>用  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  光催化法对 34 种有机污染物进行了研究,其中有 8 种属于消毒副产物类物质,但他分析的指标是  $\text{CO}_2$  的生成速率. Crittenden J. C.<sup>[5]</sup>等研究了用贵金属和铁氧化物对  $\text{TiO}_2$  表面改性后的 2 种催化剂对水中含氯碳氢化合物的光催化性能. Hsieh 等<sup>[6]</sup>研究了各种一氯酚及其混合状态下的  $\text{TiO}_2$  光催化降解,反应优先次序为对氯酚 > 间氯酚 > 邻氯酚. Villasenor

等<sup>[7]</sup>研究了五氯酚在  $\text{ZnO}$  催化剂上的光催化降解,谭欣等<sup>[8]</sup>研究了卤代烃类物质在非整比纳米  $\text{TiO}_2$  上的光催化降解,包括二氯甲烷,三氯甲烷,四氯化碳,三氯乙烯,其中三氯乙烯的去除率较大,而氯代甲烷类物质的去除率较小. 目前为止,对于消毒副产物光催化降解规律的研究还较少.

本文采用光催化氧化工艺,考察其对饮用水中消毒副产物的去除能力,分析比较不同致癌致突变有机物的光催化降解与光降解效果. 所采用的 12 种物质包括:氯仿、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷、1,1,2,2-四氯乙烷、三氯乙烯、氯苯、1,2-二氯苯、苯乙烯、丙烯腈、邻甲酚以及 2,4-二氯酚.

### 1 材料与方法

#### 1.1 试剂

$\text{TiO}_2$  薄膜催化剂以 0.15 mm 厚的钛箔为载体,采用溶胶-凝胶法制备. 涂覆液的配制比例为: 10.0 mL 钛酸四丁酯对应于 3.0 mL 乙酰丙酮、70.0 mL 正丙醇以及 4.0 mL 去离子水. 涂覆液需静置 12h 后方可使用. 采用所制得的涂覆液对清洗干

收稿日期: 2004-06-27; 修订日期: 2004-10-28

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50238020); 国家高技术研究发展计划 (863 计划) 项目 (2002 AA61250)

作者简介: 韩文亚 (1977-), 女, 博士研究生, 主要从事安全饮用水处理研究.

净的钛箔进行浸渍,干燥和焙烧,重复 4 次即可.所采用的有机物为分析纯,所用水为去离子水.

## 1.2 试验方法

采用 8 W 低压汞灯作光源,主要辐射在 254 nm,反应器为圆柱状,紫外灯置于反应器中央,并用石英管将其与反应区隔开,圆筒状催化剂置于反应器内壁(图 1).反应器有效体积 300 mL(直径 45 mm,石英管直径 20 mm,高 300 mm).采用静态试验法,将初始浓度为 1  $\mu\text{mol/L}$  的反应溶液置入反应器,经过一定的反应时间后取出反应器中部溶液,测定有机物的浓度.

不同物质的具体分析方法如表 1 所示.其中吹扫捕集(TEKMAR 3000)的操作条件为:吹扫时间 10 min,预脱附温度 195  $^{\circ}\text{C}$ ,脱附时间 2 min,脱附温度

200  $^{\circ}\text{C}$ ,烘烤时间 4 min,烘烤温度 300  $^{\circ}\text{C}$ .气相色谱(Agilent 6890)的毛细管柱为 HP-530 m  $\times$  0.32 mm-60 To 325/350 C Agilent US 1482055 H.

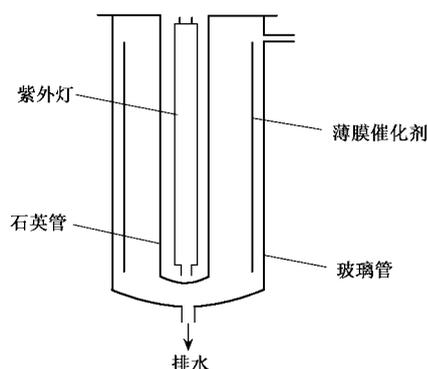


图 1 反应器的主体

Fig.1 Schematic diagram of the photo reactor

表 1 不同物质的浓度分析方法

Table 1 Analytic methods for the compounds

物质	方法	参数
氯代甲烷,乙烷,乙烯类	吹扫捕集-气相色谱法	气相色谱:进样口温度 100 $^{\circ}\text{C}$ ,恒压 87.98 kPa,分流比 60:1; 炉温:50 $^{\circ}\text{C}$ (20 min);ECD 检测器 200 $^{\circ}\text{C}$ ,补偿流量 40 mL/min
氯苯,1,2-二氯苯,	吹扫捕集-气相色谱法	气相色谱:进样口温度 150 $^{\circ}\text{C}$ ,恒压 87.98 kPa,不分流; 炉温:100 $^{\circ}\text{C}$ (20 min);ECD 检测器 200 $^{\circ}\text{C}$ ,补偿流量 40 mL/min
苯乙烯,丙烯腈	吹扫捕集-气相色谱法	气相色谱:进样口温度 100 $^{\circ}\text{C}$ ,恒压 87.98 kPa,不分流;炉温:80 $^{\circ}\text{C}$ (5 min)~150 $^{\circ}\text{C}$ (20 min);FID 检测器 200 $^{\circ}\text{C}$ ,补偿流量 40 mL/min
邻甲酚,2,4-二氯酚	HPLC(LG-10 AD)	色谱柱为 Kromasil C18,流动相:纯甲醇:1%冰醋酸 = 50:50;流量:1.0 mL/min;检测波长分别为 270 nm,287 nm;柱温:40 $^{\circ}\text{C}$

## 2 试验结果

### 2.1 光降解与光催化降解比较

以氯仿为例,其光降解(Photolytic Degradation, PD)与光催化降解(Photocatalytic Degradation, PCD)的曲线如图 2 所示,可以看出,处理 10 min 后,光降解的去除率为 5%,光催化为 15%;处理 30 min 后,光降解去除率为 11%,光催化达到 36%;处理 50 min 后,光降解的去除率为 15%,光催化降解为 62%,由此可见,不但光催化降解较光降解高,而且随着反应时间延长,光催化降解的去除效果更明显.

表 2 中为各物质的伪一级光降解速率常数( $k_{\text{PD}}$ )与光催化降解速率常数( $k_{\text{PCD}}$ ),由于本文采用的是主波长为 254 nm 的低压汞灯,大部分物质均能发生有效的直接光降解反应,因此在光催化降解反应中包含了直接光降解的部分,将两者的速率常数相减即得单独光催化降解的部分( $k_{\text{PCD}} - k_{\text{PD}}$ ).

由表 2 可见,绝大部分物质的单独光催化降解

效果比直接光降解效果好,其中卤代烷烃的光催化降解较光降解提高了 3~7 倍,而烯烃和芳香类物质的光催化降解较光解也提高了 2~3 倍.苯乙烯的降解速率最大,邻甲酚其次,卤代烷烃最差.

表 2 各物质光解/光催化降解伪一级速率常数/ $\text{min}^{-1}$

Table 2 Pseudo first order constants of photolytic and photocatalytic degradation/ $\text{min}^{-1}$

物质	$k_{\text{PD}}$	$k_{\text{PCD}}$	$k_{\text{PCD}} - k_{\text{PD}}$
氯仿	0.003	0.021	0.018
二氯甲烷	0.004	0.017	0.013
1,2-二氯乙烷	0.007	0.019	0.012
1,1,1-三氯乙烷	0.008	0.020	0.012
1,1,2,2-四氯乙烷	0.006	0.019	0.013
三氯乙烯	0.038	0.087	0.049
苯乙烯	0.160	0.288	0.128
氯苯	0.008	0.018	0.01
1,2-二氯苯	0.038	0.077	0.039
2,4-二氯酚	0.054	0.106	0.052
邻甲酚	0.122	0.193	0.071
丙烯腈	0.033	0.038	0.005

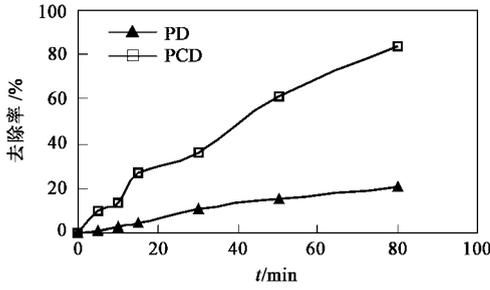


图2 氯仿光解/光催化降解曲线 ( $c_0 = 1\mu\text{mol/L}$ )  
Fig.2 Degradation curves of chloroform

### 2.2 相似结构物质的光催化降解效果比较

实验比较了氯代烷烃,烷烃与烯烃以及芳香类化合物的光催化降解效果,如图3至图5所示.

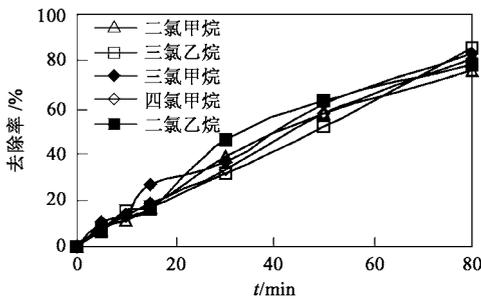


图3 氯代烷烃的光催化降解比较 ( $c_0 = 1\mu\text{mol/L}$ )  
Fig.3 Degradation curves of chloric alkyls

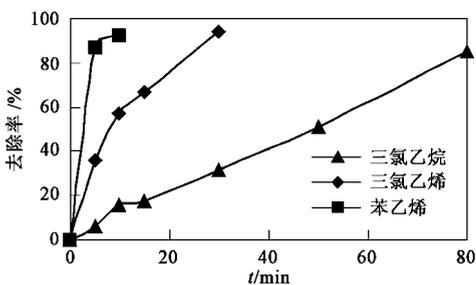


图4 烷烃与烯烃的光催化降解比较 ( $c_0 = 1\mu\text{mol/L}$ )  
Fig.4 Degradation curves of alkyls and alkenes

由图3可见,各氯代烷烃的光催化降解速率很接近,并不随着氯原子数目的变化或者碳原子数目的变化而显著变化.由于本研究体系的溶液初始浓度很低,光催化降解反应的主要反应机理为羟基自由基的夺氢反应,因此氢原子上的正电荷数越大,越有利于反应进行,从这个角度来看,本研究中的氯仿的光催化反应效果最好,但是由于在光降解过程中

氯仿的分子体积较小,吸收光子数较少,导致直接光降解较差,因此,总地来说,这些氯代烷烃的光催化降解效果非常接近.

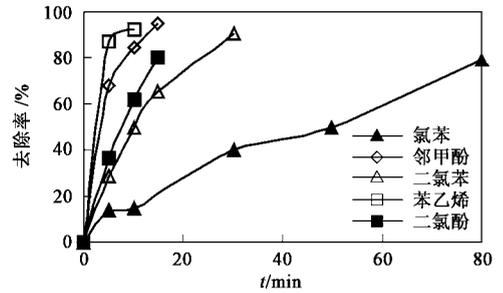


图5 芳香类化合物的光催化降解效果比较 ( $c_0 = 1\mu\text{mol/L}$ )  
Fig.5 Degradation curves of aromatic compounds

由图4可见,烯烃较烷烃的光催化降解速率有明显提高,并且芳香烯烃较脂肪烯烃的降解速率也高.烯烃的光催化降解主要反应机理为羟基自由基的加成反应,相对于烷烃的夺氢反应来说容易一些,而且烯烃中含有双键,容易吸收254nm的光子而发生直接光降解反应,因此烯烃较烷烃容易降解.而芳香烯烃的降解中除了上述反应过程外,它还存在一个苯环上的大π键,并且在苯乙烯中,该大π键与乙烯中的双键能产生共轭作用,更容易发生直接光降解反应和羟基自由基的加成反应,因此芳香烯烃的降解效果最高.

由图5可见,非氯代芳香化合物的光催化降解效果好于氯代芳香化合物的光催化降解效果,酚类物质的降解效果好于氯代苯类,1,2-二氯苯的降解效果明显好于氯苯的降解效果.苯乙烯的降解效果很好的原因在图4中已经作了解释,主要是苯环与双键的共轭作用引起的.酚类物质的降解效果好于氯代苯类的原因主要是,当苯环上加成了羟基自由基后,苯环上原来的氢氧根与苯环之间发生电子转移容易形成醌,从而发生进一步的降解,因此降解效果也较好.而1,2-二氯苯的降解效果明显好于氯苯的降解效果的主要原因是,前者的光降解效果较好,对于直接光降解来说,含有重原子(Cl, Br等原子)的物质吸收光子激发后,容易从单线态经过系间窜越到较稳定的三线态,从而更容易进行化学反应,而较少的通过物理退激回到基态.因此含有重原子较多的物质容易被光直接降解.同时由于较稳定的三线态较基态具有更高的能量,也容易发生光催化反应,所以1,2-二氯苯较氯苯的降解效果有明显提高.

由以上分析可见,不同物质的降解规律为苯乙炔的降解速率最大,邻甲酚其次,烯炔较烷炔的光催化降解速率有明显提高,芳香烯炔较脂肪烯炔的降解速率也高,而氯代烷炔的光催化降解效果非常接近.

### 3 结论

(1) 本文采用光催化氧化工艺,考察了部分消毒副产物的光催化降解效果.结果表明, $\text{TiO}_2$  薄膜催化剂在低压汞灯照射下能明显提高致癌致突变有机物的光降解速率,尤其以直接光降解能力较差的氯代烷炔类物质最为明显.

(2) 在所研究的有机物中,氯代烷炔的光催化降解速率最低,且不随氯原子数目的变化或者碳原子数目的变化而显著变化.

(3) 烯炔较烷炔的光催化降解速率有明显提高,并且芳香烯炔较脂肪烯炔的降解速率也有明显提高.

(4) 对于芳香类化合物来说,非氯代芳香化合物好于氯代芳香化合物的光催化降解效果,酚类物质

的降解效果好于氯代苯类.

#### 参考文献:

- [ 1 ] 马军. 氯化消毒副产物的形成及对饮用水质的影响[ J ]. 中国给水排水, 1997, 13(1): 35 ~ 36 .
- [ 2 ] 邹学贤, 杨叶梅, 朱凤鸣. 饮用水有机污染物的检测及其健康危害的评价[ J ]. 昆明医学院学报, 1999, 20(3): 77 ~ 82 .
- [ 3 ] Carey J H, Lawrence J, Tosine H M. Photodechlorination of PCB's in the presence of titanium dioxide in aqueous suspensions [ J ]. Bull Environ Contam Toxicol, 1976, 16: 697 ~ 701 .
- [ 4 ] Mathews R W. Photo-oxidation of organic material in aqueous suspensions of titanium dioxide [ J ]. Wat. Res., 1986, 20(5): 569 ~ 578 .
- [ 5 ] Crittenden J C, Liu J B, Hand D W. Photocatalytic oxidation of chlorinated hydrocarbons in water [ J ]. Wat. Res., 1997, 31(3): 429 ~ 438 .
- [ 6 ] Hsieh Y, Huang K, Wang K. Study on the photocatalytic degradation of monochlorophenol pollutants by titanium dioxide in aqueous solutions [ J ]. Organohalogen Compound., 1994, 19: 503 ~ 507 .
- [ 7 ] Villaseñor J, Reyes P, Pecchi G. Photodegradation of pentachlorophenol on ZnO [ J ]. J. Chem. Technol. Biotechnol., 1998, 72(2): 105 ~ 110 .
- [ 8 ] 谭欣, 何振雄, 霍爱群. 非整比纳米  $\text{TiO}_2-x$  膜光催化降解水中微量卤代烃[ J ]. 天津大学学报, 2000, 33(3): 360 ~ 362 .