

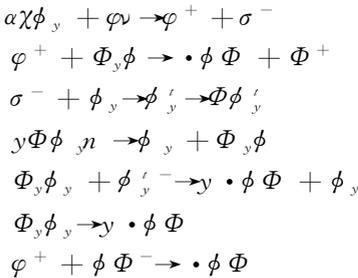


式中  $I_{w0}$ ——水样酚的初始浓度  $100\mu\text{g/l}$ ;  
 $I_w$ —— $t$  时刻水样酚的实测浓度  $100\mu\text{g/l}$ ;  
 $\rho$ 。

### y 结果分析与讨论

#### y.1 反应机理

水溶液中的光催化氧化是以半导体粉末  $\text{TiO}_2$  为催化剂,在水溶液中,半导体表面失去电子的主要是被吸附的水分子,水分子氧化生成氧化能力极强的羟基自由基  $\cdot\text{OH}$ ,通过一系列的氧化反应分解有机物。虽然  $\cdot\text{OH}$  是水中存在的氧化剂中反应活性最强的,但它并不是光催化氧化反应中唯一的氧化剂,如果加入如  $\text{H}_2\text{O}_2$  等氧化剂,处理效果会更明显,因为  $\text{H}_2\text{O}_2$  可以充分同  $\text{TiO}_2$  在光照条件下生成的产物  $\text{O}_2^{\cdot-}$  作用生成  $\cdot\text{OH}$ ,同时  $\text{H}_2\text{O}_2$  本身也可以在光照下产生  $\cdot\text{OH}$ 。上述机理可以表示如下  $H$



#### y.2 处理方法选择

分别在浓度为  $100\mu\text{g/l}$  和  $10\mu\text{g/l}$  的含酚水样中加入  $10\text{mg/l}$   $\text{H}_2\text{O}_2$ ,辅助紫外灯照射进行不加  $\text{TiO}_2$  光催化处理实验,实验处理结果见表  $x$ 。

表  $x$  不加  $\text{TiO}_2$  的光催化去除酚的处理结果  $o\%$

反应时间 $t/\text{h}$	$\text{pH} 4$		$\text{pH} 7$		$\text{pH} 10$	
	$100\mu\text{g/l}$	$10\mu\text{g/l}$	$100\mu\text{g/l}$	$10\mu\text{g/l}$	$100\mu\text{g/l}$	$10\mu\text{g/l}$
$x$	$zy\text{w}$	$xZ\text{w}$	$zz\text{w}$	$yy\text{w}$	$zB\text{w}$	$xZ\text{w}$
$y$	$A\text{w}$	$yz\text{w}$	$AA\text{w}$	$y\Delta\text{w}$	$A\text{w}$	$yz\text{w}$
$A$	$\Delta\text{w}$	$zy\text{w}$	$B\text{w}$	$A\text{w}$	$\Delta\text{w}$	$y\Delta\text{w}$

表  $x$  看出,对高浓度 ( $100\mu\text{g/l}$ ) 的含酚水样,在  $\text{pH} 7$  的条件下,  $A\text{w}$  后去除率达

$zy\text{w}\%$ ;而在  $\text{pH} 4$  条件下,  $A\text{w}$  后的去除率为  $zy\text{w}\%$ ;  $\text{pH} 10$  时去除率仅为  $y\Delta\text{w}\%$ 。对于低浓度 ( $10\mu\text{g/l}$ ) 的含酚水样,中性条件下对酚的氧化去除效果达到  $B\text{w}\%$  左右,偏酸和偏碱的处理效果均不如中性条件的处理效果。所以光氧化处理含酚水样的最适条件以中性条件为宜。

在上述方法的基础上加入  $\text{TiO}_2$  作为催化剂,对含酚废水进行光催化氧化处理,处理结果见表  $y$ 。

表  $y$  加  $\text{TiO}_2$  的光催化氧化处理结果  $o\%$

反应时间 $t/\text{h}$	$\text{pH} 4$		$\text{pH} 7$		$\text{pH} 10$	
	$100\mu\text{g/l}$	$10\mu\text{g/l}$	$100\mu\text{g/l}$	$10\mu\text{g/l}$	$100\mu\text{g/l}$	$10\mu\text{g/l}$
$x$	$1B\text{w}$	$zy\text{w}$	$zz\text{w}$	$yz\text{w}$	$zB\text{w}$	$yB\text{w}$
$y$	$Z\Delta\text{w}$	$B\text{w}$	$AB\text{w}$	$zB\text{w}$	$BZ\text{w}$	$\Delta\text{w}$
$A$	$x\text{w}$	$E\text{w}$	$B\text{w}$	$\Delta\text{w}$	$E\text{w}$	$\Delta\text{w}$

表  $y$  结果看出,加入  $\text{TiO}_2$  作为催化剂后,处理效率有了很大的提高。对于浓度为  $100\mu\text{g/l}$  的含酚废水,在  $\text{pH} 4$  的条件下,  $A\text{w}$  后去除率达到  $E\text{w}\%$ ,比对照  $o$  不加  $\text{TiO}_2$  提高了  $x\text{w}$  倍。同时,对浓度为  $10\mu\text{g/l}$  的含酚废水酚的去除率  $y\text{w}$  后几乎达到  $x\text{w}\%$ 。但在  $\text{pH} 10$  条件下,  $100\mu\text{g/l}$  和  $10\mu\text{g/l}$  的酚去除率为  $\Delta\text{w}\%$  和  $E\text{w}\%$ ,中性条件下的处理效果最差,酚的去除率仅为  $\Delta\text{w}\%$  和  $B\text{w}\%$ 。与不加催化剂的光氧化法比较,光催化氧化适宜处理偏酸或偏碱的含酚废水,即光催化氧化处理含酚废水的最适  $\text{pH}$  值呈“双驼峰状”,这表明废水的  $\text{pH}$  值在偏酸和偏碱条件下对含酚废水的光催化氧化效率有很大的影响。

实验结果同时说明,水样浓度对催化氧化效率也有明显的影响,光催化氧化一般适宜处理低浓度含酚水样。

#### y.3 影响光催化氧化的因素

##### y.3.1 氧化剂类型的影响

在浓度为  $100\mu\text{g/l}$  的含酚水样中加入等量的催化剂 ( $\text{TiO}_2$ ),调  $\text{pH} 4$ ,进行氧化剂类型对光催化氧化效果影响的试验,实验结果见图  $x$ 。

图x 氧化剂类型对去除率的影响 %p

图x 看出,加入E1 ∂Φyϕy, Aφ 后酚的去除率可达EAuA%, 鼓入ϕz 在Aφ 后去除率仅为EiB%。很显然,加入Φyϕy 的催化氧化效果比ϕz 好。分析原因,对αχϕy 来说Φyϕy 是一种更好的电子受体,其次Φyϕy 本身在紫外照射下也可增加足够的氧和·ϕΦ。但把ϕz 和Φyϕy 联合作为氧化剂使用,其处理效果又有所提高,Aφ 后酚的去除率可达ZA%左右。但实验发现添加Φyϕy 量过大或过低时的处理效果并不理想,这可能是因为Φyϕy 既是一种有效的氧化剂,又是一种·ϕΦ 的清除剂,所以实验存在一个最适投加量的选择问题。

yw 催化剂投加量对处理效果的影响

在浓度为Av1 ∂∂ 的含酚水样中,加入E1 ∂Φyϕy,并调ΦKA,加入不等量的催化剂进行光催化氧化效果的试验,结果见图y。

图中看出,加入yυαχϕy 的处理效果明显高于xυαχϕy 的处理效果。在反应的有限时间内加yυαχϕy 的去除率比加xυαχϕy 的去除率提高xE%左右。有研究表明,催化剂的投加量与反应速率的关系是开始反应速率随催化剂用量的增加迅速上升,而后上升幅度减缓,直到反应速率与投加量无关。实验条件不同,催化剂的最佳投加量也不同。图y 可以看出,加yυαχϕy 在Aφ 后酚的去除率就可达到xav%, 而加xυαχϕy 的去除率只有EB%, 这说明要达到相同的处理效果,αχϕy 的

图y αχϕy 投加量对去除率的影响 %p

投加量与含酚废水的浓度以及处理时间等有关。一般是随水样浓度的降低,αχϕy 的投加量应随之减少就可达到相近的去除效果。

z 结 论

z w 紫外光照射催化氧化对含酚废水有很好的处理效果,加入适量的Φyϕy 和αχϕy,辅助紫外灯照射,在ΦKA 条件下处理效果会更好,对低浓度(xw1 ∂∂) 水样酚的去除率yφ 可达xav%。

z wy 含酚水样浓度、氧化剂类型、催化剂投加量、水样Φ 值等对光催化氧化都有一定的影响,光催化氧化的最适ΦKA。对不同浓度的水样,催化剂αχϕy 和氧化剂Φyϕy 的最佳投加量也有差别。

z w 光催化氧化不造成二次污染。实验发现光催化氧化处理焦化废水时的脱色效果也很好,故光催化氧化在含酚废水的深度处理和含难降解有机物的工业废水处理方面有很好的应用前景。

参 考 文 献

x 魏宏斌等 u 水中有机污染物的光催化氧化 u 环境科学进展 xZZA@z p  
y 张志军等 wαχϕy 催化下的氯代二苯并一对二 ■ 英光解反应 u 环境化学 @ZZB@Ap  
z 国家环保局 u 水质分析方法标准 TO ΔVzv-EAp u 北京 I 中国标准出版社 wZEA  
A 岳贵春等 u 水中直链烷烃的光敏化降解 u 环境化学, xZZB@xp

作者简介 o 见第zΔ 页p