

固定在颗粒活性炭中的 TiO₂ 光催化降解阿特拉津

何亚明, 单建国, 朱元春, 曲 强

(北京工商大学, 北京 100037)

摘要: 利用 30 W 低压汞灯作光源, 采用固定颗粒活性炭中的 TiO₂ (TiO₂/GAC) 作光催化剂, 在浅盘反应器中考察了阿特拉津溶液的光催化降解。结果表明, 在平均光强为 4.38 mW · cm⁻², 光催化剂投加量为 7.0 g · L⁻¹, 阿特拉津初始浓度为 21.9 mg · L⁻¹, 3wt% H₂O₂ 用量为 30 μL · 15mL⁻¹, 投加方式为 1 次 · 2h⁻¹, 光照时间为 6 ~ 10 h 时, 去除率可达 92.7% ~ 94.7%, TOC 去除率可达 67.1% ~ 78.3%。光催化剂增至 10 g · L⁻¹, H₂O₂ 用量一次性加 60 μL, 光照时间为 3 ~ 4 h 时, 去除率可达 91.6% ~ 93.7%, TOC 去除率可达 65.9% ~ 73.9%。通过组合实验和紫外光谱图分析, 估计了体系中影响去除率的光催化、吸附、光降解、H₂O₂ 的作用性质和大小, 并估计了降解途径, 认为同时存在侧链脱烷基反应和 OH 取代 Cl 的反应, 在有 H₂O₂ 存在时, 使前反应较强。TOC 值测定表明阿特拉津已从 8 个碳降至含 2 ~ 3 个碳的物质。

关键词: 光催化降解; 阿特拉津; TiO₂/GAC

中图分类号: S123 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672 - 2043(2004)02 - 0396 - 04

Photocatalytic Degradation of Atrazine with TiO₂ Fixed on Granular Activated Carbon (GAC)

HE Ya-ming, SHAN Jian-guo, ZHU Yuan-chun, QU Qiang

(Beijing Technology and Business University, Beijing 100037, China)

Abstract: The photocatalytic degradation of atrazine under UV radiation with TiO₂/GAC was investigated, in terms of irradiation average intensity, amount of TiO₂/GAC used, initial concentration of atrazine and amount of 3wt% H₂O₂. The results showed that under the following conditions, namely, 4.38 mW · cm⁻², 7.0 g · L⁻¹, 21.9 mg · L⁻¹ and 30 μL · 15 mL⁻¹ (one time · 2 h⁻¹), respectively, after 6 ~ 10 h irradiation, the removal rates achieved 92.7% ~ 94.7%, TOC removals were 67.1% ~ 78.3%, respectively. When the amount of TiO₂/GAC increased to 10 g · L⁻¹ and amount of H₂O₂ was 60 μL (one time), after 3 ~ 4 h irradiation, the removal rates could achieve 91.6% ~ 93.7%. Based on the combination experiments and analysis of UV spectrums, the extent and characteristic of the effects of photocatalysis, adsorption and photolysis existed in present system on the removal rates and the degradation rates were estimated. It may be proposed that the replacement reaction of Cl by OH and dealkylation exist together. Addition of H₂O₂ made dealkylation stronger than the replacement reaction. The result of TOC measurement also showed that atrazine was degraded from 8 carbon atoms into the substance contained 2 ~ 3 carbon atoms.

Keywords: Photocatalytic degradation; atrazine; TiO₂/GAC

阿特拉津是一种广泛用于果园、玉米、蔬菜、棉花等的除草剂, 由于多年大量使用, 形成了对土壤、水体等环境的污染。阿特拉津具有一定的生物毒性, 达到一定浓度时能抑制多种藻类的光合作用及生长。当浓度达到 3 μg · L⁻¹ 时, 可使小鼠的染色体受损, 杀死水底节肢动物, 通过食物链富集会危害人类健康^[1]。

此外, 阿特拉津给下茬所造成的药害, 遍及整个玉米化学除草免耕地区, 经济损失已无法估计^[2]。

阿特拉津分子结构比较稳定, 难于生化降解, 目前其废水的治理方法有活性炭吸附法、臭氧法、微生物法、水解、均相光解法^[3]、苯萃取 - 生化处理法^[4]。文献 [5] 认为, 常温中性水体中光催化降解方法是处理含高浓度阿特拉津废水的新途径。为此, 本文利用自制的将活性炭极好的吸附性与 TiO₂ 优良的光催化性能结合于一体的光催化剂 — 含在颗粒活性炭中的 TiO₂ (以下简称 TiO₂/GAC), 在紫外光下对阿特拉津

收稿日期: 2003 - 07 - 19

基金项目: 北京市教育委员会科技发展计划项目(01KJ - 036)

作者简介: 何亚明(1936—), 女, 教授, 目前从事光催化剂等方面的研究。

模拟废水进行了光催化降解的研究。

1 试验部分

1.1 材料

阿特拉津, 纯度 > 95%, 河北宣化农药厂提供; TiO_2/GAC 本试验室研制; H_2O_2 (30 wt%) 分析纯, 使用时稀释至 3 wt%。

1.2 光源及反应器

光源: 30 W 低压汞灯; 反应器: 25 mL 称量瓶。

1.3 光催化降解试验

称取一定量的光催化剂放入称量瓶中, 加入 15.00 mL 浓度一定的阿特拉津和 3wt% H_2O_2 一定体积, 用保鲜膜包好后, 光照一定时间, 定时取样分析测定。

1.4 分析方法

反应中阿特拉津的吸光度采用分光光度计 UV -

1201 紫外可见分光光度计 (日本, 岛津) 测定, 首先对其紫外可见区进行全程扫描, 得出吸收峰波长为 222.5 nm。然后在此波长测定样品吸光度, 根据 $(A_0 - A_1)/A_0 \times 100\%$ 求出去除率。

为了了解降解情况, 作 200 ~ 400 nm 范围内扫描, 得紫外光谱图。

反应中碳含量变化, 通过总有机碳测定仪 TOC Analyzer Micro N/C (德国, 耶拿分析仪器股份公司) 进行测定。

2 试验结果和讨论

2.1 光照和 TiO_2/GAC 对阿特拉津的去除作用

固定平均光强为 $4.38 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, 阿特拉津模拟废水的浓度为 $2.19 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 如表 1 所列改变 TiO_2/GAC 用量、3wt% H_2O_2 用量、光照时间、投加方式, 试验结果见表 1。

表 1 光照和 TiO_2/GAC 对阿特拉津的去除作用

Table 1 Disappearance of atrazine under UV - irradiation in the presence of TiO_2/GAC

序号	TiO_2/GAC 用量 / $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	3wt% H_2O_2 / $\mu\text{L} \cdot 15\text{mL}^{-1}$	H_2O_2 投加方式	光照时间 /h	原液吸光度	光照后吸光度	去除率 /%
1	7.0	30.0	1 次 · 2h ⁻¹	6		0.238	92.7
2	7.0	30.0	1 次 · 2h ⁻¹	8		0.217	93.4
3	7.0	30.0	1 次 · 2h ⁻¹	10	3.280	0.173	94.7
4	10.0	60.0	1 次	3		0.277	91.6
5	10.0	60.0	1 次	4		0.208	93.7

由表 1 可知, 当 TiO_2/GAC 用量为 $7.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 每 2 h 在 15 mL 溶液中加 $30 \mu\text{L}$ 3 wt% H_2O_2 、光照时间 6 ~ 10 h, 去除率在 92.7% ~ 94.7%, 将 TiO_2/GAC 增至 $10.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, H_2O_2 一次性加入 $60 \mu\text{L}$, 光照 3 ~ 4 h, 去除率达 91.6% ~ 93.7%。

2.2 组合试验

为了搞清本体系中存在的对去除率起主要影响的作用, 进行了下表所列的 7 个组合试验。为了搞清在不同组合情况下某作用的性质和大小, 分别测定了各组合试验的紫外光谱。

表 2 组合试验

Table 2 Parameters of the combination tests

实验组名	实验条件			
	光照	TiO_2/GAC	H_2O_2	阿特拉津
A 组	1	√	√	√
	2	√	√	—
B 组	1	—	√	√
	2	—	√	—
C 组	1	√	—	√
	2	√	—	—
D 组	1	—	—	√

表中, 光强为 $3.0 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、光照时间 2 h、 TiO_2/GAC 用量为 $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、3wt% H_2O_2 浓度为 $6.0 \mu\text{L} \cdot 15\text{mL}^{-1}$ 、阿特拉津浓度为 $24.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。为了保持温度一致, 将不需光照的样液用铝箔纸包好, 与其它样品一起放在紫外光灯下。

图 1 清楚地说明, 试验 A (图 1-1) 的去除率为 90% 左右, 要高于试验 B (72% 左右, 图 1-2), 也高于试验 C (50%, 70%, 图 1-3); 试验 D (图 1-4) 的紫外光谱图与原液的相同, 说明 H_2O_2 不干扰测定。试验 A 中影响去除率的作用是光催化、吸附和直接光降解; 试验 B 中的作用是吸附; 试验 C 中的作用是直接光降解。

每个大组合试验中均有含 H_2O_2 和不含 H_2O_2 之别。 H_2O_2 的作用是光催化体系中的电子捕获剂。此外, 它本身在紫外光照射下产生 $\cdot\text{OH}$ ^[6], 由图 1-1 ~ 图 1-4 可知, 它的作用在直接光降解的试验 C 中大于其它试验, 有无 H_2O_2 , 即 C_1 和 C_2 , 去除率相差达 20%。在吸附作用的试验 B 中, 吸附产生的去除率颇大, 达 70% 左右, 其紫外光谱的形状与原液的相同,

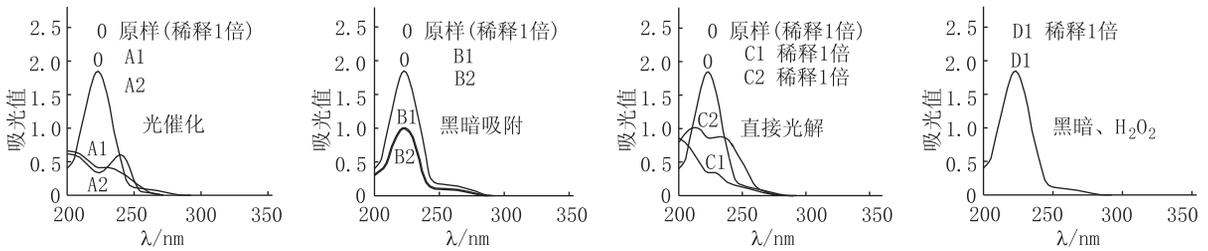


图 1 组合试验紫外光谱扫描图

Figure 1 UV spectrum of the combination tests

峰波长也重合, 仅高度低了一些, 说明吸附过程与光催化和光降解过程不一样, 它不发生降解反应。在有光催化和光降解反应时, 光谱图形发生变化, 原阿特拉津的波峰处 (222.5 nm) 出现了陷落, 比较试验 A₁ 和 A₂, C₁ 和 C₂ 的光谱图可知, 小于 222.5 nm 部分的突起 A₁ 和 C₁ 要比 A₂ 和 C₂ 大, 而大于 222.5 nm 部分则相反。分析其原因可发现, 它们的光催化体系中的差别仅是有无 H₂O₂。从文献 [3] 可知, 阿特拉津降解途径可能有 3 条, 第 1 条是 OH 取代 Cl 生成羟基阿特拉津, 第 2 条和第 3 条均是侧链脱烷基反应。若按第 1 条途径降解, 则由于生成的羟基阿特拉津的峰值测定波长为 225, 240 及 255 nm, 那大于 222.5 nm 的谱图部分就会突起, 但若按第 2 条和第 3 条的途径降解, 则小于 222.5 nm 的谱图部分就会突起。因此, A₁ 和 C₁ 谱图正好说明由于 H₂O₂ 的存在, 使降解途径 2 和 3 超过了降解途径 1, 从而使小于 222.5 nm 部分的突起比脱烷基和取代反应几率差不多的 A₂ 和 C₂ 体系要大。对比 A₂ 和 C₂, 它们的形状很相似, 只不过 A₂ 的阿特拉津降解程度几乎比 C₂ 要大 4 倍。这说明无论是有光催化、吸附和直接光降解的 A₂, 还是只有直接降解作用的 C₂, 没有 H₂O₂ 存在时, 其降解途径是相同的。当有 H₂O₂ 存在时, 促进了侧链脱烷基降解反应。

比较 A₁, B₁, C₁ 不难得出, 在 A₁ 体系中, 光催化、吸附和直接光降解是互相竞争的, 决不能用单独存在某种作用时的去除率作扣除用。所以, 那种认为当有吸附作用时, 可先用吸附平衡将其吸附值扣去后求光催化降解率的做法是不正确的。

2.3 光催化剂用量的影响

试验条件: 光强 3.0 mW · cm⁻²、光照时间 1h、固定阿特拉津浓度为 24.6 mg · L⁻¹、3 wt% H₂O₂ 溶液 30.0 μL, 改变 TiO₂/GAC 投加量, 比较其对阿特拉津去除率的影响。试验结果如图 2 所示。

TiO₂/GAC 用量在 1.0 ~ 15.0 g · L⁻¹ 范围内, 阿

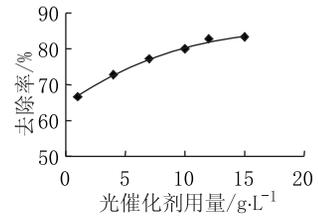


图 2 去除率与光催化剂用量的关系

Figure 2 Relationship between removal rates and photocatalyst amounts used

特拉津的去除率随加入量的增加而增加, 大于 7.0 g · L⁻¹ 后, 去除率增长趋势缓慢, 说明本试验条件下, TiO₂/GAC 的投加量以 7.0 g · L⁻¹ 为佳。

2.4 H₂O₂ 用量和投加方式的影响

固定平均光强 4.38 mW · cm⁻²、阿特拉津浓度为 21.9 mg · L⁻¹、TiO₂/GAC 为 7 g · L⁻¹, 改变光照时间和 3 wt% H₂O₂ 的用量和投加方式, 考察其对阿特拉津去除率的影响。试验结果见表 3。

表 3 H₂O₂ 用量和投加方式对去除率的影响Table 3 Effects of H₂O₂ amount added on removal rates of the herbicide

序号	光照时间	H ₂ O ₂ 用量 / μL	投加方式	去除率 / %	去除率的增长量 / % · h ⁻¹
1	1	30.0	一次性	79.8	
2	2	30.0	一次性	83.8	4.0
3	3	30.0	一次性	87.1	3.3
4	4	30.0	一次性	87.9	0.8
5	6	60.0	1次 · 2h ⁻¹	92.7	2.4

由表 3 可知, 15 mL 溶液中加 3 wt% H₂O₂ 30 μL, 随光照时间增加, 其每小时的去除率的增长率是降低的, 4 h 已降至 0.8% · h⁻¹, 但若不是加 30 μL 而是加 60 μL, 那么 4 h 的 % · h 会从 0.8 增至 1.3。这些说明 3 h 加 30 μL 一次是必须的, 对 6 h 光照试样采用 1次 · 2h⁻¹ 加 30 μL, % · h⁻¹ 继续上升至 2.4, 说明此种投加方式比一次加料要好。

此外, 还对 pH、光强等进行了试验, 试验证明 pH

在 3~9 范围内对去除率无明显影响。光强试验表明, 随光强增加去除率是增加的, 由于本试验采用 $\lambda = 254 \text{ nm}$ 的光源, 光源太强, 不利于光催化和直接光降解相竞争。所以本试验仅采用比阳光稍强的 $4.38 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

2.5 降解途径和降解程度

2.5.1 降解途径分析

从组合试验的紫外光谱图分析可知, 侧链脱烷基和 OH 取代 Cl 的降解途径均存在, H_2O_2 对前一反应有促进作用, 使其超过后一反应。

2.5.2 降解程度推断

对表 1 中 5 个试验经光照后的溶液进行 TOC 测定, 结果见表 4。

由表 4 可知, 阿特拉津已降解至含 2~3 个碳的

表 4 TOC 值随光照时间的变化

Table 4 Change of TOC values with exposure periods under the irradiation

序号	样品名	TOC 值/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	TOC 值 (以阿特拉津 8 个碳原子刻度)
1	表 1 中 1*样	3.36	2.6
2	表 1 中 2*样	2.53	2.0
3	表 1 中 3*样	2.21	1.7
4	表 1 中 4*样	3.48	2.7
5	表 1 中 5*样	2.66	2.1
6	原始料液 $A_0 = 3.280$	10.2	8.0

物质。根据文献[3], 它们可能是分子量为 145 到 128 范围内的物质, 即从 2,4-Diamino-6-chloro-1,3,5-triazine 到 Cyanuric acid。

3 小结

(1) 从去除率和降解程度考察, 利用紫外灯和 TiO_2/GAC 对阿特拉津模拟废水进行光催化降解是有效的。

(2) 通过直接光降解、黑暗吸附和光催化等 7 个不同组合试验, 并通过紫外光谱图的变化可清楚地看到在本体系中侧链脱烷基和 OH 取代 Cl 的反应同时存在, 但有 H_2O_2 存在时, 前者较强。

参考文献:

- [1] 弓爱君. 除草剂阿特拉津的环境行为综述[J]. 环境科学进展, 1997, 5(2): 147-150.
- [2] 金焕荣. 阿特拉津的遗传毒性研究[J]. 工业卫生与职业病, 1999, 25(6): 341-344.
- [3] Ezlo Pelizzetti et al. Photocatalytic Degradation of Atrazine and Other s-triazine Herbicides[J]. *Environ Sci Technol*, 1990, 24: 1559.
- [4] 冯旭东. 含磷含氮有机农药萃取分离的研究[D]. 北京: 清华大学硕士学位论文, 1998.
- [5] 霍爱群, 等. 纳米 TiO_2 膜光催化降解废水中阿特拉津的研究[J]. 工业废水处理, 1998, 18(3): 25.
- [6] 吴祖成, 李伟. UV/ H_2O_2 系统光催化降解苯酚废水[J]. 化工学报, 2001, 52(3): 277-280.