

光催化降解有机磷农药废水的研究*

陈士夫 赵梦月 陶跃武 梁 新

(郑州工业大学化工系)

摘要 研究了以 TiO_2 粉末作为光催化剂,光催化降解有机磷农药废水的可行性。结果表明 $\text{COD}_{\text{Cr}} 650\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 有机磷含量 $19.8\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的农药废水,用 375W 中压汞灯照射 4h, COD 的去除率为 90%, 无机磷的回收率为 99.8%。同时还研究了光催化剂 TiO_2 的用量、初始 pH 值、空气流量、外加 Fe^{3+} 浓度等多种因素对光催化降解的影响;并利用太阳聚光做了室外实验。

关键词 有机磷农药废水;光催化降解; TiO_2 粉末

中图分类号 X 783

0 前言

有机磷农药废水的处理目前大多采用生化法,但是处理后的废水中有机磷的含量仍高达每升数十毫克(以磷计),这一环保难题,国内外尚无理想的方法解决。近年来,利用半导体粉末作为光催化剂降解各类有机污染物废水的研究日益引起人们的重视^[1,2,3]。文献^[4,5,6]先后报道了利用光催化法降解有机磷化合物的研究,在这些研究中分别采用各种半导体粉末作为光催化剂降解有机磷化合物,同时还探讨了多种因素对光催化降解的影响。实验结果展示了颇有希望的使用前景,为有机磷农药废水的处理指出了一条新的途径。本文在我们先前工作的基础上,以 TiO_2 粉末作为光催化剂,采用 375W 中压汞灯处理有机磷农药废水,探讨了 TiO_2 用量、空气流量等多种因素对光降解的影响,并利用太阳聚光做了室外实验。

1 实验部分

1.1 药品、试剂

有机磷农药废水直接从农药厂生化池中取出,经测定 $\text{COD}_{\text{Cr}} 650\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。 TiO_2 光催化剂系作者自制(锐钛矿型:金红石型=2:1,比表面为 $8.17\text{m}^2\text{g}^{-1}$,颗粒直径为 $2\sim 5\mu\text{m}$),其它试剂均为 A. R. 级。

1.2 仪器及实验方法

375W 中压汞灯,特征波长 365nm ; 721 型分光光度计; PHS—3 型酸度计。

* 河南省科技攻关项目

收稿日期:1996—09—16 1995—10—09

光催化降解实验在光反应器中进行。光反应器为三层同心园筒的石英容器^[4],中间空筒内悬有光源,内套管为冷却水套管(利用循环水冷却,可控制反应液温度在 30℃,并滤除掉波长小于 290mm 的红外光),外套管为反应器夹套,每次可装入反应液 400ml。反应器底部可通入空气,用以搅拌反应液并提供反应所需氧气。实验时先开光源,使其稳定 5 分钟后向反应器内加入含有 TiO_2 粉末的悬浮反应液,同时开启空气泵并计时。光照一定时间,取样离心取清液分析。

1.3 分析方法

采用钼蓝比色法测定反应液中无机磷的含量,然后计算无机磷的回收率 η 。

$$\eta = \frac{P_t - P_0}{P} \times 100\%$$

式中 P_t :光照时间 t 反应液中总无机磷含量。

P_0 :光照前反应液中无机磷的含量。

P :光照前反应液中总有机磷的总量。

COD 值采用重铬酸钾标准法测定。

$$COD_{\sigma} \text{ 去除率} = \frac{COD_{\text{始}} - COD_{\text{终}}}{COD_{\text{始}}} \times 100\%$$

2 实验结果与讨论

2.1 光照时间的影响

实验条件:光催化剂 TiO_2 的用量为 $4.0g \cdot L^{-1}$,反应液初始 $pH=6.5$,空气流量 $0.02m^3 \cdot h^{-1}$,以下实验无特别说明实验条件均同上述。COD 的去除率及无机磷的回收率与光照时间的关系见表 1 所示。

表 1 光照时间的影响

光照时间(h)	0.5	1.0	1.5	2.0	3.0	4.0
COD 去除率 (%)	36.3	50.0	55.7	68.4	76.3	90.0
无机磷回收率 (%)	8.7	20.3	28.3	42.0	67.9	99.8

从表 1 可以看出,COD 的去除率及无机磷的回收率随光照时间的延长而逐渐升高。光照 4hCOD 去除率高达 90%,无机磷的回收率为 99.8%即反应液中有有机磷几乎完全光催化氧化至无机磷(PO_4^{3-})。

有机磷农药的光催化降解主要是由 $OH \cdot$ 和 $O_2^{\cdot -}$ 氧化起的反应^[5,6,7], O_2 和 H_2O 是光催化降解的必要条件。当紫外光照射到 TiO_2 表面时,在其表面将产生电子—空穴对,吸附在 TiO_2 的表面 O_2 俘获电子形成 $O_2^{\cdot -}$,空穴氧化吸附在 TiO_2 表面的 OH^- 和 H_2O 形成 $OH \cdot$ 。整个反应过程见文献[4,6],因 $OH \cdot$ 的氧化能力较强足以使吸附在 TiO_2 表面的有机磷农药中的 $P-O$ 键或 $P-S$ 键断裂,元素磷最后以 PO_4^{3-} 存在,而断裂形成的有机物质在 $OH \cdot$ 和 $O_2^{\cdot -}$ 作用下分别形成 CO_2, H_2O 及一些矿物酸。

2.2 TiO_2 用量的影响

光催化剂 TiO_2 的用量存在一个最佳值。如表 2 所示。固定光照时间 $t=2h$ ，随着 TiO_2 用量的增加， COD 的去除率及无机磷的回收率逐渐增加。 TiO_2 的用量为 $5.0g \cdot L^{-1}$ 时较好，当 TiO_2 的颗粒对光的遮蔽作用。 COD 的去除率及无机磷的回收率又呈下降趋势。

表 2 TiO_2 用量的影响

TiO_2 的用量 ($g \cdot L^{-1}$)	0	0.5	1.0	2.0	4.0	5.0	6.0	8.0
COD 去除 (%)	10.3	31.2	40.5	54.2	68.4	70.1	65.7	60.8
无机磷回收率 (%)	1.4	12.3	21.0	32.7	42.0	44.9	40.0	37.5

2.3 初始 PH 值的影响

固定 TiO_2 用量为 $4.0g \cdot L^{-1}$ ，光照时间 $t=1h$ 。分别调节反应液初始 PH 值，实验结果见表 3 所示。

表 3 初始 PH 值的影响

PH 值	2	4	7	10	12
COD 去除率 (%)	70.0	66.5	52.0	57	72.6
无机磷回收率 (%)	31.8	27.6	20.5	22.9	26.0

从表 3 可以看出，反应液初始 PH 值对 COD 去除率及无机磷的回收率影响很大。 COD 的去除率按 $PH_{12}>PH_2>PH_4>PH_{10}>PH_7$ 顺序，而无机磷的回收率按 $PH_2>PH_4>PH_{12}>PH_{10}>PH_7$ 顺序降低。即在酸性或碱性介质中有利于有机磷农药废水的光催化降解。

2.4 空气流量的影响

固定光照时间 $t=2h$ ，空气流量对光降解的影响见表 4 所示。

表 4 空气流量的影响

空气流量 $m^3 \cdot h^{-1}$	0	0.005	0.01	0.02	0.03	0.04	0.06
COD 去除率 (%)	18.5	38.7	60.4	68.4	68.7	69.0	69.8
无机磷回收率 (%)	4.3	19.0	36.8	42.0	42.3	42.5	42.6

在未通空气的条件下，利用氮气搅拌反应液，流量为 $0.02m^3 \cdot h^{-1}$ 。从表 4 可以看出，在未通空气的条件下， COD 的去除率及无机磷的回收率均为较低，随着空气流量的增加，去除率及回收率急剧增加。当空气流量大于 $0.02m^3 \cdot h^{-1}$ ， COD 去除率及无机磷的回收率基本上保护恒定。

反应液中的溶解氧作为电子的消除剂形成 O_2^- ，抑制了电子——空穴的复合，使电荷发

生了有效地分离,同时 O_2^- 能进一步形成 $H_2O_2^{[4]}$,增加了具有强氧化能力的 $OH\cdot$ 和 $O_2^{\cdot-}$ 。在未通空气的条件下,由于反应液中的溶解氧有限,一旦消耗尽反应立刻终止,所以去除率及回收率均较低,另外通入空气可以加速 TiO_2 表面反应物质的吸附和解吸,有利于反应的进行。

2.5 Fe^{3+} 浓度的影响

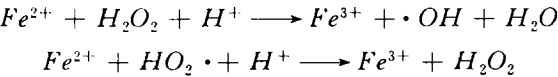
固定光照时间 $t=1h$,反应液中 Fe^{3+} 浓度对光降解的影响见表 5 所示。

表 5 Fe^{3+} 浓度的影响

Fe^{3+} 浓度 ($mmol \cdot L^{-1}$)	0	0.01	0.05	0.10	0.15	0.25	0.35
COD 去除率 (%)	50.0	54.7	60.1	68.7	71.8	72.0	66.5
无机磷回收率 (%)	20.3	24.7	30.2	36.9	37.1	38.3	32.6

从表 5 可以看出,反应液中加入微量的 Fe^{3+} 可以大大地提高 COD 的去除率及无机磷的回收率,当 Fe^{3+} 浓度超过 $0.10mmol \cdot L^{-1}$ 时 COD 去除率及无机磷的回收率增加缓慢,当 Fe^{3+} 浓度超过 $0.35mmol \cdot L^{-1}$ 时,去除率及回收率反而又呈下降趋势。

Fe^{3+} 是电子的有效接受体($Fe^{3+} + e \longrightarrow Fe^{2+}$),这样减少了 TiO_2 表面电子——空穴对重新复合,从而使 TiO_2 表面产生更多的 $OH\cdot$ 和 $O_2^{\cdot-}$ 。同时还存在下列反应式^[7,8]:



上述反应同样起到增加 $\cdot OH$ 和 $O_2^{\cdot-}$ 的作用,所以反应液中加入微量的 Fe^{3+} ,COD 的去除率及无机磷的回收率急剧增加。但是当反应液中 Fe^{3+} 浓度过高时由于形成了较多的 $Fe(OH)^{2+}$,而 $Fe(OH)^{2+}$ 所吸收的光恰好在中压汞灯的波长范围内($290nm-400nm$)^[7,8]大大降低了光照射到 TiO_2 表面的强度,使其表面产生的电子——空穴数减少,所以 COD 的去除率及无机磷的回收率又呈下降趋势。

2.6 太阳聚光实验采用抛物面聚光,采光面积 $1.2m^2$,光降解实验在一直径为 $4cm$,长 $150cm$ 的石英玻璃管中进行。每次装入反应液 $1.3L$, TiO_2 ,含量 $4.0g \cdot L^{-1}$,空气流量 $0.06m^3 \cdot h^{-1}$,反应液中 Fe^{3+} 浓度 $0.15mmol \cdot L^{-1}$,光照时间:1994 年 6 月 10 日上午 9 时至下午 2 时,当时当地太阳光强度为 $52mW \cdot cm^{-2}$ 。实验结果见表 6 所示。

表 6 太阳聚光实验结果

光照时间 (h)	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0
COD 去除率 (%)	8.3	15.0	25.4	38.6	47.8	70.0
无机磷回收率 (%)	4.5	8.6	12.7	25.3	53.6	93.0

从表 6 可以看出,太阳聚光照射 $4h$,COD 的去除率为 70% ,无机磷的回收率为 93% 。光照初期,COD 的去除率及无机磷的回收率较低,而在后期,其处理效果较好。这可能是因为

光照初期由于光强太弱,反应液温度相对较低,随着光照时间的延长,太阳聚光逐渐增强,反应液温度也越来越高,所以加快了反应的速率。

3 结论

1. COD_{Cr} $650mg \cdot L^{-1}$, 有机磷 $19.8mg \cdot L^{-1}$ 的农药废水, 375W 中压汞灯照射 4h, COD 去除率为 90%, 无机磷的回收率为 99.8%。
2. 加入微量的 Fe^{3+} , 有利于有机磷农药废水的光催化降解。反应中 Fe^{3+} 的最佳浓度范围为 $0.10mmol \cdot L^{-1}$ 至 $0.25mmol \cdot L^{-1}$ 。
3. TiO_2 的最佳用量为 $5.0g \cdot L^{-1}$, 空气通入量应大于 $0.02m^3 \cdot h^{-1}$ 。
4. 利用太阳光光催化处理有机磷农药废水是可行的, 具有广阔的发展应用前景。

参 考 文 献

- 1 Pelizzetti E et al. Waste Management 1990, 10(1): 65—71
- 2 Ollis O F. Environ. Sci. Technol 1989, 19(6): 480—484
- 3 Ollis D F, Pelizzetti E. Environ. Sci. Technol. 1991, 25(9): 1522—1529
- 4 赵梦月等. 化工环保. 1993, 13(2): 74—79
- 5 Harada K et al. Wat. Res. 1990, 24(11): 1415—1417
- 6 Gratzel C K et al. Journal of Molecular Catalysis. 1990, 60(3): 375—387
- 7 Sclafani A et al. J Photochem. Photobiol. A: Chem. . 1991, 56(1): 113—123
- 8 Halmann M. J. Photochem. Photobiol. A: Chem. . 1992, 66(2): 215—223

Study on the Photocatalytic Degradation of Organophosphorous Pesticides Waste Water

Chen Shifu Zhao Mengyue Tao Yaowu Liang Xin

(Department of Chemical Engineering, Zhengzhou University
of Technology, Zhengzhou 450002)

Abstract The feasibility of photocatalytic degradation of organophosphorous pesticides wastewater using TiO_2 powders as a photocatalyst was studied. The results showed that when wastewater had a COD concentration $650mg \cdot L^{-1}$ and a organophosphate concentration $19.8mg \cdot L^{-1}$, there were a COD removal of 90% and aphosphate recovery of 99.8% after 4h illumination with a medium pressure mercury lamp of 375W. The effect of the parameters, such as amount of TiO_2 , initial PH value, flow rate of air and Fe^{3+} concentration, on the photocatalytic degradation were also investigated. The outdoor experiments were done using focused sunlight.

Key word organophosphorus pesticides wastewater, photocatalytic degradation, TiO_2 powders.