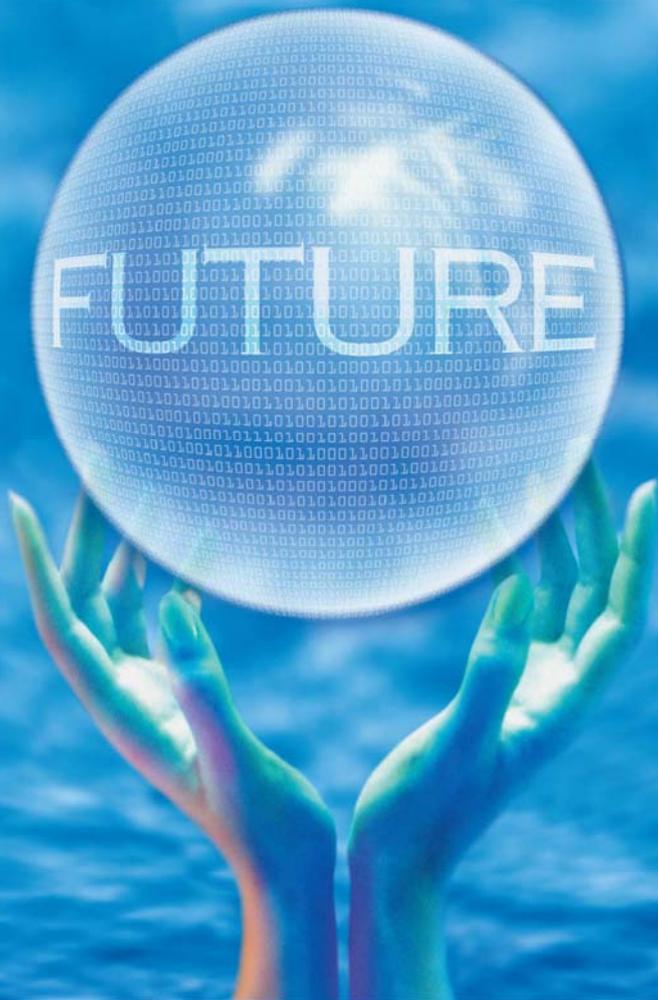




全国中文核心期刊
中国科技核心期刊

环境工程学报

Chinese Journal of Environmental Engineering



第9卷 第9期

Vol.9 No.9

中国科学院 主办
生态环境研究中心
科学出版社 出版

9
2015

目 次

水 污 染 防 治

紫外线消毒对3种大肠杆菌的灭活效果和耐药性影响	张崇森	庄凯	巨欣	王晓昌(4097)
强化除磷型 A/O-MBR 工艺运行稳定性	任金柱	李军	王朝朝	刘彬 高金华 常江(4102)
超声波紫外线一体化推流式反应器中试装置用于污水消毒				
.....	郭浩	周瑛	周晓琴	李子富 闫圆圆 靳昕(4107)
Ca ²⁺ 强化短程硝化颗粒污泥培养	吕永涛	贾燕妮	鞠恺	赵洁 苗瑞 王磊(4112)
猪场废水厌氧自电解处理过程中关键参数优化	王云	朱能武	沈伟航	李小虎 吴平霄(4117)
碳纳米管稳定纳米 Fe ₃ O ₄ 的制备及降解染料橙 II		邓景衡	李佳喜	余侃萍 谢建国(4125)
湿式过氧化氢氧化活性艳蓝 KN-R	贺玲	刘红玉	杨春平	彭艳蓉 曾光明 王鹏 刘芬(4131)
草皮缓冲带对洱海流域面源污染的削减效果			胡威	王毅力 储昭升(4138)
共培养条件下黄菖蒲和狭叶香蒲对铜绿微囊藻光合系统的影响	陈国元	李青松	谢莆尧	陈燕虹(4145)
Fenton 试剂协同 TiO ₂ 光催化降解三氯乙酸及协同机理	王芬	赵宝秀	李想	李伟江 杨龙(4153)
城市大型缓流景观水体流场模拟及人工循环水动力优化		贾泽宇	郑剑锋	孙力平 于静洁(4159)
短程硝化反硝化工艺处理低 C/N 餐厨废水	张周	赵明星	阮文权	缪恒锋 任洪艳 黄振兴(4165)
改性天然菱铁矿去除水中六价铬			周晓倩	郭华明 赵凯(4171)
2种载体对厌氧同步消化、反硝化的影响	冉春秋	邹学军	范立明	崔玉波 周集体(4178)
基于有效去除铅(II)的中孔炭乙二胺改性及影响因素分析				
.....	杨美蓉	李坤权	徐恩兵	乔小朵 潘根兴 郑正(4185)
城市污水处理过程中不同形态氮类营养物的转化特性			金鹏康	宋利 任武昂(4193)
曝气对潜流人工湿地中木本植物的影响	陈永华	吴晓芙	纪智慧	马群 陈明利(4199)
变权组合模型在景观水体水质模拟中的应用			赵加斌	赵新华 彭森(4206)
鱼菜共生系统氮素迁移转化的研究与优化	邹艺娜	胡振	张建	谢慧君 梁爽(4211)
基于虚拟治理成本法的生态环境损害量化评估	蔡锋	陈刚才	彭枫	杨清玲 赵士波 鲜思淑 吴飞(4217)
漂浮型可见光催化剂 Fe-N-TiO ₂ /FP-CTS 的制备及其对溶解性柴油的降解				
.....	黄嘉瑜	王学江	卜云洁	张晶 马荣荣 赵建夫(4223)
非晶态 Co _{0.5} Ni _{0.5} Fe ₂ O ₄ 的制备及对水中五氯苯酚的吸附		孙梦圆	崔春月	吴娟 宋姿蓉(4228)
pH 对同步硝化反硝化生物膜内溶解氧分布的影响			黄胜娟	荣宏伟 林孟霞(4233)
稻壳制备介孔状二氧化硅的光催化性			穆浩荣	张玲玲 白淑琴(4239)
玉米秆碳源去除地下水硝酸盐		李同燕	李文奇	胡伟武 冯传平(4245)
提高低 C/N 值农村生活污水中 TN 的去除效果	匡武	王翔宇	周其胤	杨远盛(4252)
油田聚驱采出液乳化特性及其破乳-絮凝	翁艺斌	阎光绪	李敏	翟星月 郭绍辉 张佩佩(4259)
西安某人工湖水水质时空分布特征及其荧光特性		于佳真	王晓昌	薛涛 陈荣(4265)
改性钙基蒙脱土酸性条件下吸附油酸钠	任瑞晨	张乾伟	石倩倩	李彩霞 王秀兰 孟媛媛(4273)
天然沸石对海水中氨氮的吸附特性	王文华	赵瑾	张晓青	成玉 王静 张雨山 李陆杨(4281)
微孔曝气器脉冲式充氧效果		徐鹏	单继宏	金晓航 于江忠 孙毅 张建中(4287)
厌氧、好氧、厌氧/好氧交替状态对活性污泥性质的影响		杨波	单晓明	田晴 李方 马春燕(4293)
城市人工湖的生态治理		徐后涛	赵凤斌	张玮 王丽卿 郑小燕(4300)
载钴催化剂的制备及对染料降解	李洁冰	李玉龙	Asif Hussain	王瑾 李登新(4309)
低温季大型表流湿地对微污染水体脱氮效果及优化运行				
.....	左倬	仓基俊	朱雪诞	成必新 胡伟 商志清 卿杰(4314)
沸石负载高锰酸钾去除低浓度氨氮	郭华	王军林	张小燕	王娜 刘俊良(4321)
2-乙基蒽醌修饰石墨毡催化电极电化学降解土霉素废水二级出水				
.....	李贵霞	岳琳	潘贵芳	刘艳芳 李伟 李再兴(4326)
抗菌剂三氯卡班在水溶液中的光降解		冯振涛	刘海津	汪应灵 冯家豪(4333)
磁性水滑石快速吸附水体中 Cu(II) 离子	张琪	罗琳	张嘉超	刘武嫦 胡伟斌(4339)
零价铁对水中六价铬还原性能及沉淀污泥中铬的固定化	陈忠林	李金春子	沈吉敏	王斌远 樊磊涛(4345)
椰壳活性炭对水中 N-DBP 前体物的吸附			张一凡	金腊华 周元(4353)

混凝和活性炭吸附深度处理制药废水中有机物去除特征	崔凤国	杨 鹏	张伟军	王东升(4359)
Fenton 试剂氧化处理火炸药污染土壤淋洗液	薛江鹏	王建中	赵泉林	王中友 叶正芳(4365)
微波法对吸附扑热息痛废水活性炭的再生	吴 坚	夏洪应	彭金辉	张利波 郑照强 张声洲(4371)
ES 稳定重金属污染底泥效果	蒋玉广	袁珊珊	杨 伟	梁静波 巢军委(4376)
<i>Halothiobacillus neapolitanus</i> 脱硫性能及限制性因素影响			冯守帅	陈金才 杨海麟(4385)
曝气速率对附加微通道湍流促进器 SMBR 流体动力学性能的影响			解 芳	王建敏 刘进荣(4391)
H ₂ O ₂ /Fe ⁰ 、H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ 、H ₂ O ₂ /Fe ³⁺ 3种体系处理印染废水			姚 兴	颜幼平 冯 霞(4398)
以游泳馆污水为处理对象的 SBR 中不同污泥负荷下氨氧化菌群落的演变				
.....	薛士琼	孙宝盛	于凤庆	王明圆 李 恺 薛圆圆(4403)
环糊精改性蛭石对水中 Cr(VI) 的吸附			张太亮	吴 凤 阳 萍 欧阳斌(4409)
滤材的表面改性对淤泥脱水过程中渗透性能的影响			浩 婷	王 曦 周 颜 吴 燕(4415)
不同混凝剂处理低温低浊水				洪 云 徐 慧(4421)
SMBBR 工艺不同填料处理生活污水	李卫平	李 杰	朱浩君	杨文焕 敬双怡 殷震育 刘 燕(4427)

大气污染防治

煤矿井下高压喷雾雾化特性研究	王鹏飞	刘荣华	汤 梦	张 文 桂 哲(4433)
露天堆场防风抑尘网遮蔽效果的数值模拟			潘武轩	宋翀芳 何鸿展(4440)
TEPA/TETA 改性 SBA-15 对 CO ₂ 吸附性能的影响			魏建文	和凯凯 孟令硕 廖 雷(4447)
改性粉煤灰基吸附剂烟气脱汞			郑慧敏	刘清才 王 铸 孟 飞 牛德良(4453)
改性 Fe ₂ O ₃ 脱硫剂脱除 H ₂ S 反应特性	沈洪波	张 辉	刘应书	李皓琰 张 贺 郝智天(4458)
一株鱼粉加工硫化氢恶臭气体脱除菌株的分离与鉴定			孙佩璇	娄永江 庄荣玉 严小军(4465)
北京市近 12 年空气污染变化特征及其与气象要素的相关性分析	谢志英	刘 浩	唐新明	李腾腾 张文君(4471)
循环灰加湿量对密相塔半干法脱硫效率的影响			韩剑宏	黄永海 卢熙宁 童震松(4479)
折流式反应器空气净化效果			刘 鹏	郑 洁 宋雪瑞 王小艳(4483)

固体废物处置

市政污泥干化动力学研究	范海宏	武亚磊	李斌斌	马 增(4488)
响应曲面法优化 CO ₂ 活化制备夏威夷坚果壳基活性炭	程 松	张利波	夏洪应	彭金辉 张声洲 周朝金(4495)
胞外聚合物对生物浸出线路板金属粉末中铜的作用			杨 崇	朱能武 崔佳莹 吴平霄(4503)
微波超声协同处理废弃印刷线路板中非金属			蔡丽楠	殷 进 张 桐 孔晓露(4509)
水淬钢渣碳化固定 CO ₂	涂茂霞	雷 泽	吕晓芳	赵宏欣 王丽娜 张军玲 陈德胜 宋文婉 齐 涛(4514)
O ₂ /CO ₂ 气氛下市政污泥混煤燃烧及动力学特性			邵志伟	黄亚继 严玉朋 刘长奇(4519)
提高硅钙渣胶凝活性的热活化实验			杨志杰	孙俊民 张战军 苗瑞平(4526)
医疗废物处理中生物指示剂湿热灭菌动力学方程			靳登超	李 阳 鲍振博 刘 娜(4531)
三七渣固态发酵生产康宁木霉生防菌	谭显东	王君君	王 浪	羊依金 郭俊元 彭 兰 覃璐琳(4535)
3 种畜禽粪便产气特性差异分析			陈 芬	李 伟 刘奋武 张吴平 李筱梅 卜玉山(4540)
黑曲霉固态发酵三七渣产纤维素酶			黄 凡	谭显东 胡 伟 羊依金 林巧玉 任晓霞(4547)
常温下好氧颗粒污泥的形成过程及除污性能			姚 力	信 欣 郭 毅 宋 幻 李 姣(4553)
垃圾填埋场 HDPE 膜漏洞密度及其影响因素的统计分析			徐 亚	能昌信 刘玉强 刘景财 董 路(4558)
富集同型产乙酸菌污泥厌氧产酸			王 晋	李习伟 符 波 杨 彦 刘 和(4565)

土壤污染防治

海泡石及其复配原位修复镉污染稻田	梁学峰	韩 君	徐应明	谭适娟 雷 勇 罗文军(4571)
水泥固封镉污染土离子释放规律与微观结构				董祯琴 陆海军 李继祥(4578)

环境生物技术

嗜酸氧化亚铁硫杆菌脱煤矸石中硫影响因素的筛选及条件优化				
.....	赵尚明	何 环	于忠琦	黄冠华 冷云伟 陶秀祥(4585)
高岭土固定 GY2B 优化其降解性能			李跃武	吴平霄 李丽萍 党 志(4591)

环境 监 测

成都市道路细颗粒物污染特征	袁小燕	叶芝祥	杨怀金	张 菊(4598)
基于远程图像色度的点源水质监测方法			李 文	杨守波 罗学科(4603)
海洋石油工程新型溢油监测系统研究			隋迎光	彭吉友 刘志明 任 华(4609)

Fenton 试剂协同 TiO₂ 光催化降解 三氯乙酸及协同机理

王芬 赵宝秀* 李想 李伟江 杨龙

(青岛理工大学环境与市政工程学院青岛市新型环保技术重点实验室, 青岛 266033)

摘要 为了研究 Fenton 试剂协同 TiO₂ 光催化降解三氯乙酸 (TCAA) 的反应及其协同机理, 在自制的光催化反应装置中分别考察了 Fenton、UV/TiO₂ 及 Fenton/UV/TiO₂ 3 个反应对 TCAA 的降解情况。研究表明, 在 TCAA 初始浓度为 2.0 mg/L, TiO₂ 用量为 1.0 g/L, 紫外辐射光源为 15 W ($\lambda_{\text{main}} = 254 \text{ nm}$) 的实验条件下, Fenton 试剂协同 TiO₂ 光催化降解 TCAA 反应在 pH 3~7 范围内均有较高的降解率; TCAA 在 Fenton、UV/TiO₂ 及 Fenton/UV/TiO₂ 3 个反应中的一级反应速率常数分别为 0.0009、0.0131 和 0.0456 min⁻¹; Fenton 试剂与 TiO₂ 光催化反应间存在较明显的协同效应, 其协同机理主要体现在两个方面: 一是紫外光激发 Fe(OH)²⁺ 和 H₂O₂ 分解产生更多的 ·OH, 二是 Fenton 试剂中部分被氧化成的 Fe³⁺ 可与 TiO₂ 表面的光生电子结合被还原为 Fe²⁺, 抑制了光生电子与空穴的复合, 从而提高了 TiO₂ 光催化降解 TCAA 的效率。

关键词 Fenton TiO₂ 三氯乙酸 光催化降解 协同作用

中图分类号 X132 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2015)09-4153-06

Synergetic degradation and mechanism of chloroacetic acid by TiO₂ photocatalytic reaction cooperated with Fenton reagent

Wang Fen Zhao Baoxiu Li Xiang Li Wei Jiang Yang Long

(Key Laboratory of Qingdao New Type Environmental Technology, School of Environmental and Municipal Engineering, Qingdao Technological University, Qingdao 266033, China)

Abstract To investigate the synergetic effect between Fenton reagent and UV/TiO₂, the degradation of trichloroacetic acid (TCAA) in Fenton reagent, UV/TiO₂ and Fenton/UV/TiO₂, respectively, was performed in a self-made photocatalytic reactor. Experimental results showed that TCAA was degraded greatly at pH 3~7 when the initial concentration of TCAA was 2.0 mg/L, the TiO₂ dosage was 1.0 g/L, and UV light power was 15 W ($\lambda_{\text{main}} = 254 \text{ nm}$). The first-order reaction constants for degrading TCAA were 0.0009 min⁻¹, 0.0131 min⁻¹ and 0.0456 min⁻¹ in the Fenton reagent, UV/TiO₂ and Fenton/UV/TiO₂ reaction, respectively. The results also indicated that both Fenton reagent and UV/TiO₂ reaction generated an obvious synergetic effect. The effect probably occurred because much ·OH radicals were produced in the Fe(OH)²⁺ and H₂O₂ decomposition reactions irradiated by UV light; and many photoinduced electrons voluntarily participated in the reduction from Fe³⁺ to Fe²⁺, resulting in improved TCAA degradation efficiency due to suppressed recombination of photogenerated electrons and holes.

Key words Fenton reagent; TiO₂; chloroacetic acid; photocatalytic degradation; synergetic effect

三氯乙酸 (TCAA) 是饮用水中最常见的、具有致癌风险的有机污染物, 主要来源于饮用水的氯化消毒过程以及药物 (如氯霉素) 的代谢产物^[1,2]。三氯乙酸作为卤代乙酸 (HAAs) 的主要存在形式之一, 其致癌风险分别是三氯甲烷 (THMs) 和二氯乙酸 (DCAA) 的 50 倍和 100 倍^[3]。研究人员^[4,5] 已研究了 DCAA、TCAA 对 DNA 的损伤效应, 结果证实了 DCAA 和 TCAA 可造成哺乳动物细胞 DNA 链断裂

损伤。另外, 这些消毒副产物还会引起动物肝中毒、神经中毒、代谢紊乱等危害^[6,7]。由于人们逐渐意

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20907026); 青岛理工大学高层次人才引进科研启动配套基金项目 (C10-210)

收稿日期: 2014-06-29; **修订日期:** 2014-08-19

作者简介: 王芬 (1990—), 女, 硕士, 主要研究方向: 环境高级氧化技术。E-mail: 420281a002m.cdb@sina.cn

* 通讯联系人, E-mail: zhaobaoxiu@tsinghua.org.cn

识到 TCAA 的危害, TCAA 已被国内外列为重要的水质监测指标之一。目前, 寻求安全、高效、绿色、节能的 TCAA 的降解方法已成为研究热点与难点之一。

TiO_2 光催化氧化技术因其操作简便、反应条件简便、温和、高效且不产生二次污染等优点, 被认为是最具有发展前景的水处理技术^[8,9]。Fenton 试剂降解有机物具有高效的特点, 但是 pH 适用范围窄 (pH 为 2.8~3.5) 限制了其广泛应用。为研究 Fenton 试剂协同 TiO_2 光催化降解 TCAA 反应及其协同机理, 在自制的光催化反应装置中分别考察 Fenton、UV/ TiO_2 及 Fenton/UV/ TiO_2 3 个反应对 TCAA 的降解情况, 建立了安全高效的 TCAA 降解反应。

1 实验部分

1.1 实验仪器与试剂

主要仪器: LC-20A 高效液相色谱仪 (日本岛津); 紫外光源 (15 W, $\lambda_{\text{main}} = 254 \text{ nm}$, 广东雪莱特紫外灯有限公司); PHB-4 数字 pH 计 (中国雷磁公司); JY2502 型电子天平 (上海精密科学仪器有限公司); UV795S 紫外可见分光光度计 (上海精科); 光催化反应器 (石英材质, 带有冷凝循环水和底部曝气装置)。

主要试剂: 二氧化钛 (99%, 天津市巴斯夫化工有限公司); 色谱级甲醇 (AR, 国药); 三氯乙酸 (AR, 上海山浦化工有限公司); 硫酸 (AR, 北京化工有限公司); 氢氧化钠 (AR, 天津市大茂化学试剂厂); 双氧水 (AR, 30%, 国药); 七水合硫酸亚铁 (AR, 上海山浦化工有限公司); 乙醇 (95%, 国药); 冰醋酸 (AR, 上海埃彼化学试剂有限公司); 醋酸钠 (AR, 上海埃彼化学试剂有限公司); 六水合硫酸亚铁 (AR, 南京化学试剂有限公司); 邻菲罗啉 (天津市河东区红岩试剂厂); 实验过程所用水均为超纯水。

1.2 实验方法

配置 200 mL 初始浓度为 2.0 mg/L 的 TCAA 溶液 (pH 约为 5.8), 按最佳催化剂用量为 1.0 g/L 加入 TiO_2 , 用硫酸或氢氧化钠调节溶液 pH, 混合搅拌均匀后置入光催化反应器中, 待 TCAA 和 TiO_2 粉末在反应器表面达到吸附平衡后加入 Fenton 试剂 ($\text{Fe}^{2+} = 0.1 \text{ mmol/L}$, $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$ 最佳摩尔比为 1:10) 并启动反应。同时, 控制反应器冷凝循环水流速为 150 mL/min, 底板氧气曝气速率为 40 mL/min; 每隔一段时间在反应器的中部取样口取出约 10 mL 反应液, 静置约 5 min, 取上清液经 0.45 μm 微孔膜过滤

后注入 1.5 mL 样品瓶中, 用高效液相色谱仪在确定 TCAA 的 HPLC 标准曲线条件下进行检测。

1.3 分析方法

TCAA 的液相色谱分析条件为: C18 色谱柱 (150 mm \times 4.6 mm \times 5 μm), 流动相 A (水) 与流动相 B (甲醇) 流速均为 0.5 mL/min, 检测波长为 230 nm, 保留时间为 1.192 min, 柱温 30 $^\circ\text{C}$ 。其中峰面积 Y 与 TCAA 质量浓度 X 之间的线性相关方程为 $Y = 5967.1X + 33.126$, 相关系数 $R^2 = 0.9999$ 。

其中, TCAA 的降解率公式如式 (1) 所示:

$$E = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: E 为降解率, %; C_0 为三氯乙酸初始质量浓度, mg/L; C_t 为三氯乙酸在 t 时刻质量浓度, mg/L。

采用邻菲罗啉分光光度法测溶液中亚铁离子浓度, 移取试液 10.0 mL 于 50 mL 容量瓶中, 加入 5 mL 醋酸-醋酸钠缓冲溶液, 2 mL 邻菲罗啉 (0.15%), 每加入一种试剂均摇匀, 用蒸馏水稀释至刻度, 在 510 nm 波长下测其吸光度, 其中吸光度 ABS 与 Fe^{2+} 浓度 C 之间的线性方程为 $\text{ABS} = 0.186C + 0.001$, 相关系数为 $R^2 = 0.9991$ 。

2 结果与讨论

2.1 pH 对各反应降解 TCAA 效率的影响

初始 pH 对 Fenton、UV/ TiO_2 、Fenton/UV/ TiO_2 降解 TCAA 效率的影响结果如图 1 所示。由该图可知, Fenton 试剂对 TCAA 的降解率随初始 pH 的增大而不断减小, 最佳的 pH 值为 3.0; UV/ TiO_2 和 Fenton/UV/ TiO_2 对 TCAA 的降解率随反应液初始 pH 的增大呈现出先增大后减小的趋势, 最佳的 pH 值均分别为 5.80。

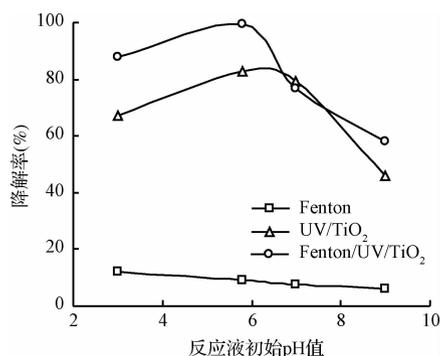


图1 溶液 pH 对各反应降解 TCAA 效率的影响
Fig. 1 Effect of aqueous solution pH on degradation of TCAA in different reactions

Fenton 试剂降解有机物的反应主要是在酸性环境下进行,众多研究表明,Fenton 降解有机物适宜 pH 为 2.8 ~ 3.5^[10]。在酸性条件下,被氧化的 Fe³⁺ 以 Fe(OH)²⁺ 的形式稳定存在,Fe(OH)²⁺ 可催化 H₂O₂ 生成 ·OH^[11],·OH 氧化 TCAA 成小分子物质;随着 pH 的增大,被氧化的 Fe³⁺ 以 Fe(OH)₃ 形式稳定存在,Fenton 试剂逐渐失效。UV/TiO₂ 及 Fenton/UV/TiO₂ 降解 TCAA 反应的最佳 pH 主要受 TiO₂ 等电点的影响。TiO₂ 的等电点为 6.5,当 pH < 6.5 时,TiO₂ 表面带正电荷,pH > 6.5 时,TiO₂ 表面带负荷^[12]。TCAA 的等电点约为 0.7,在 pH(0.7 的水溶液中,TCAA 几乎以 TCAA⁻ 和 H⁺ 形式存在。当溶液 3 < pH < 6.5 时,TCAA⁻ 吸附在表面带有正电荷的 TiO₂ 表面,光催化效率提高;当溶液 pH > 6.5 时,分子间的库伦斥力抑制了 TCAA⁻ 在 TiO₂ 表面的吸附,光催化效率降低。Fenton/UV/TiO₂ 联合降解 TCAA 反应在 pH 3 ~ 7 的范围内均有较高的降解率,最佳的 pH 约为 5.80,由此可见,Fenton 试剂与 UV/TiO₂ 联合工艺不仅提高了 TCAA 的降解率,且在一定程度上拓宽了 Fenton 试剂 pH 的应用范围。

同时,研究了 Fenton 试剂、UV/TiO₂ 及 Fenton/UV/TiO₂ 降解 TCAA 过程中溶液 pH 的变化情况,结果如图 2 所示。由该图可知,随着反应的不断进行,3 个反应中溶液 pH 都不断下降,其中 Fenton/UV/TiO₂ 反应中 pH 下降最大,这是因为 Fenton/UV/TiO₂ 反应中对 TCAA 的降解率最高,达 99.78%,在反应过程中 TCAA 不断被降解,生成了更多的酸性物质,其相关反应方程如下:

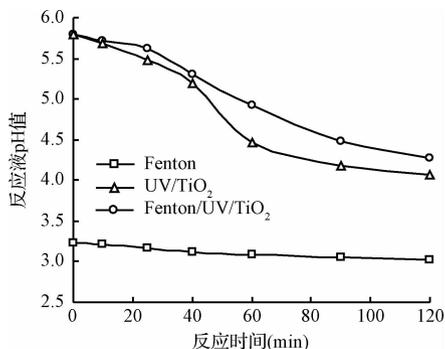
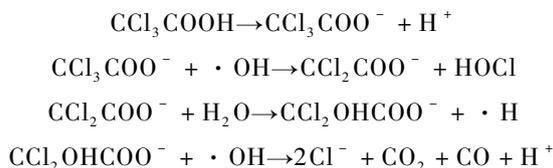


图 2 反应过程中溶液 pH 的变化情况
Fig. 2 Changes of pH in different reactions

2.2 Fenton 试剂协同 UV/TiO₂ 光催化降解 TCAA

分别考察 Fenton、UV、Fenton/UV、UV/TiO₂、Fenton/UV/TiO₂ 对 TCAA 的降解率,结果如图 3 所示。由图 3 可知,在相同的反应条件下,Fenton 及 UV 降解 TCAA 的效率之和低于 Fenton/UV 对 TCAA 的降解率,可见紫外光对 Fenton 试剂降解 TCAA 具有一定的促进作用,原因是紫外光照激发 H₂O₂ 及 Fe(OH)²⁺ 产生更多的 ·OH,从而高效地降解 TCAA^[13]。

同时,由图 3 可以看出, TiO₂ 在紫外光下光催化降解 TCAA 占有重要比例,这是因为紫外光照可以促进 TiO₂ 激发产生电子-空穴对,与溶解氧、水分子作用,并产生 ·OH^[14],从而促进了对 TCAA 的降解。

由图 3 还可以看出, Fenton/UV/TiO₂ 降解 TCAA 的效率要高于 UV/TiO₂ 和 Fenton 两反应对 TCAA 的降解率之和。可见 Fenton 试剂对 UV/TiO₂ 光降解 TCAA 具有一定的促进作用。在 UV/TiO₂ 光催化降解 TCAA 反应中加入 Fenton 试剂,一方面紫外光可激发 Fe(OH)²⁺ 及 H₂O₂ 产生更多的 ·OH;另一方面, Fenton 试剂中被氧化的 Fe³⁺ 可与光生电子结合形成 Fe²⁺,抑制了光生电子和空穴的复合,提高了 TiO₂ 光催化效率,其相关反应方程如下:

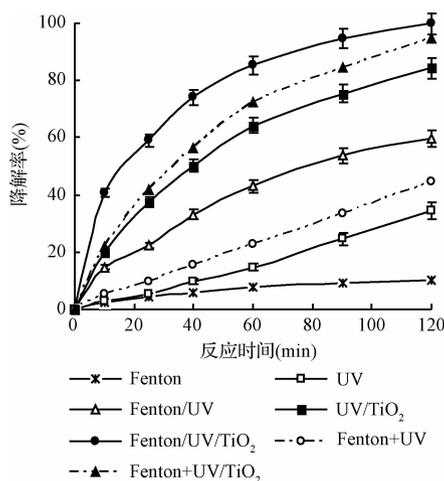


图 3 Fenton 试剂协同 UV/TiO₂ 光催化降解 TCAA
Fig. 3 Fenton reagent collaborative UV/TiO₂ photocatalytic degradation of TCAA

2.3 各反应体系降解 TCAA 动力学方程

分别采用一级反应动力学方程^[15]、二级反应动力学方程^[16,17]来模拟 TCAA 在 Fenton、UV/TiO₂ 及 Fenton/UV/TiO₂ 3 个反应中降解情况,结果如表 1、

表2所示。由表1、表2可知,Fenton、UV/TiO₂、Fenton/UV/TiO₂对TCAA的降解反应相对于二级反应动力学方程而言,三者均较好地遵循假一级反应动力学方程,其降解速率常数分别为:0.0009、0.0131和0.0456 min⁻¹,对应的半衰期分别为770.16、52.92和15.20 min。由此可见,Fenton/UV/TiO₂对TCAA的降解速率常数最大,半衰期最短,Fenton试剂与TiO₂光催化氧化反应在降解TCAA过程中存在明显的协同作用。

表1 各反应的假一级反应动力学方程

Table 1 First-order kinetics of reactions

反应	反应动力学	R ²
Fenton	$\ln(C_0/C_t) = 0.0009t + 0.0183$	0.9569
UV/TiO ₂	$\ln(C_0/C_t) = 0.0131t + 0.1091$	0.9788
Fenton/UV/TiO ₂	$\ln(C_0/C_t) = 0.0456t - 0.2712$	0.9658

注:C₀为TCAA初始质量浓度,C_t为TCAA在t时刻质量浓度,mg/L。

表2 各反应的假二级反应动力学方程

Table 2 Two order reaction kinetics of reactions

反应	反应动力学	R ²
Fenton	$1/C = 0.0005t + 0.0507$	0.9497
UV/TiO ₂	$1/C = 0.0020t + 0.331$	0.9567
Fenton/UV/TiO ₂	$1/C = 1.4852t - 36.624$	0.5706

2.4 亚铁离子浓度的变化

Fenton试剂、Fenton降解TCAA、Fenton/UV/TiO₂降解TCAA反应过程中亚铁离子的变化情况如图4所示。由图4可以看出,单独Fenton试剂在40 min时,亚铁离子浓度下降为原浓度的70%,在60 min上升为原浓度的85%并保持基本不变;Fenton试剂降解TCAA在40 min时,亚铁离子浓度下降为原来的51%,在60 min上升为原浓度的70%并保持不变;而Fenton/UV/TiO₂降解TCAA在25 min时,亚铁离子浓度就下降为原浓度的47%,且在40 min时上升为原浓度的70%,之后在60 min下降为原浓度的45%,在90 min时上升为原浓度的52%,在120 min时又下降为原浓度的43%。由此对比3条曲线亚铁离子浓度的变化情况,可以推知,Fenton试剂协同UV/TiO₂光催化降解TCAA反应的过程中有促进Fe²⁺氧化生成Fe³⁺以及Fe³⁺还原成Fe²⁺的循环反应,增加了·OH的生成,从而提高了对TCAA的降解率。

2.5 协同机理的探讨

结合实验过程中反应液pH的变化情况、各反应中亚铁离子的变化情况、Fenton试剂降解有机物

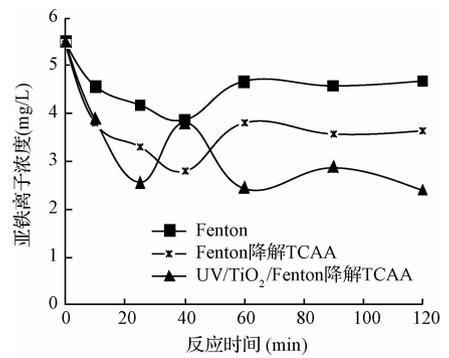
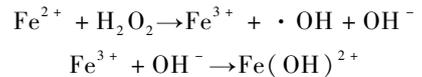


图4 反应过程中亚铁离子的变化情况

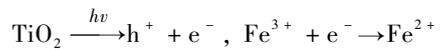
Fig. 4 Change of Fe²⁺ in three reactions

的反应机理以及二氧化钛光催化降解有机物的相关机理,本文关于Fenton试剂协同TiO₂光降解TCAA的反应机理解释如下:

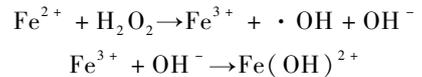
首先,Fenton试剂中H₂O₂氧化Fe²⁺成Fe³⁺,Fe³⁺在酸性条件下以Fe(OH)²⁺的形式存在于反应液中,即发生以下反应:



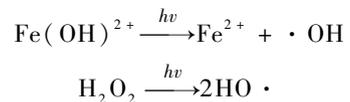
然后,利用TiO₂在紫外光照下产生的光生电子还原Fe³⁺为Fe²⁺,即发生以下反应^[18]:



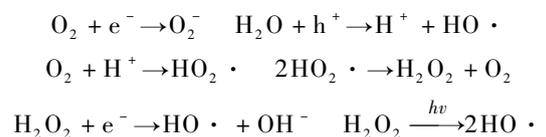
被还原的Fe²⁺继续被H₂O₂氧化,以Fe(OH)²⁺存在于溶液中,发生循环反应,即:



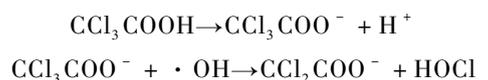
同时紫外光激发Fe(OH)²⁺和H₂O₂生成·OH,其相关反应方程如下:

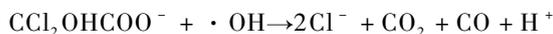
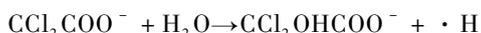


另一方面,在光催化反应器底板曝O₂,O₂与水在紫外光照以光生电子存在的情况下,发生以下反应,生成一定的H₂O₂,补给不断被消耗的H₂O₂,即发生以下反应:



最后,利用生成的·OH对TCAA进行有效分解,其反应过程如下:





综合上述反应过程可知, Fenton 试剂协同 TiO₂ 光催化降解 TCAA 反应首先进行脱氯作用, 再利用生成的 $\cdot\text{OH}$ 对 TCAA 进行进一步的降解, 最终生成二氧化碳、一氧化碳、盐酸和水等无毒无害的物质^[19,20], 且 Fenton/UV/TiO₂ 对 TCAA 的降解率达 99.78%, 由此可见, Fenton 试剂协同 TiO₂ 光催化降解 TCAA 是一种安全、绿色、环保、高效的方法。

3 结 论

(1) Fenton 试剂对 TCAA 的降解率随初始 pH 的增大而不断减小, UV/TiO₂、Fenton/UV/TiO₂ 对 TCAA 的降解率随初始 pH 的增大呈现出先增大后减小的趋势; 溶液 pH 在 3 个反应中随反应时间均呈现下降的趋势。

(2) Fenton 试剂, UV/TiO₂ 及 Fenton/UV/TiO₂ 降解 TCAA 反应均遵循假一级反应动力学方程, 对应的反应速率依次为 0.0009、0.0131 和 0.0456 min⁻¹。

(3) Fenton 试剂及 UV/TiO₂ 两反应间存在明显的协同效应, 协同机理主要体现在紫外光激发 Fe(OH)²⁺ 及 H₂O₂ 产生更多的 $\cdot\text{OH}$ 及光生电子结合 Fe³⁺ 提高 TiO₂ 光催化效率两个方面。

参 考 文 献

- [1] McCulloch A. Trichloroacetic acid in the environment. *Chemosphere*, **2002**, 47(5): 667-686
- [2] 郭彦文, 雷玉. TiO₂ 薄膜光催化降解二氯乙酸和三氯乙酸水溶液. 太原理工大学学报, **2005**, 36(2): 190-192
Guo Yanwen, Lei Yu. Photocatalytic degradation of dichloroacetic acid and trichloroacetic acid solution with titanium dioxide thin films. *Journal of Taiyuan University of Technology*, **2005**, 36(2): 190-192 (in Chinese)
- [3] 赵玉丽, 李杏放. 饮用水消毒副产物: 化学特性与毒性. 环境化学, **2011**, 30(1): 20-33
Zhao Yuli, Li Xingfang. Drinking water disinfection by-products: Chemical characterization and toxicity. *Environmental Chemistry*, **2011**, 30(1): 20-33 (in Chinese)
- [4] 杨媛, 衡正昌. 饮水氯化消毒副产物的氯乙酸类化合物的 DNA 损伤效应. 环境与健康, **2006**, 23(4): 294-296
Yang Yuan, Heng Zhengchang. DNA damage induced by chlorinated acetic acids, the drinking water disinfection by-products. *Environment and Health*, **2006**, 23(4): 294-296 (in Chinese)
- [5] Melnick R. L., Nyska A., Foster P. M., et al. Toxicity and carcinogenicity of the water disinfection byproduct, dibromoacetic acid, in rats and mice. *Toxicology*, **2007**, 230(2-3): 126-136
- [6] Zhou Hong, Zhang Xiaojian, Wang Zhansheng. Occurrence of haloacetic acids in drinking water in certain cities of China. *Biomedical and Environmental Sciences*, **2004**, 17(3): 299-308
- [7] Wu Zhenghuang. Photocatalytic degradation of methylene blue over TiO₂ thin film. *Journal of Natural Gas Chemistry*, **2001**, 10(4): 331-337
- [8] 高濂, 郑珊, 张青红. 纳米二氧化钛光催化材料及应用. 北京: 化学工业出版社, **2002**: 57
- [9] 郑云, 潘志明. 光催化技术在中国的研究进展. 催化学报, **2013**, 34(3): 524-525
Zheng Yun, Pan Zhiming. Development of photocatalytic technology in China. *Journal of Catalysis*, **2013**, 34(3): 524-525 (in Chinese)
- [10] Naseri M. T., Sarabadani M., Ashrafi D., et al. Photoassisted and photocatalytic degradation of sulfur mustard using TiO₂ nanoparticles and polyoxometalates. *Environmental Science and Pollution Research*, **2013**, 20(2): 907-916
- [11] 杨丽娟, 胡翔, 吴晓楠. Fenton 法降解水中布洛芬. 环境化学, **2012**, 31(12): 1896-1900
Yang Lijuan, Hu Xiang, Wu Xiaonan. Degradation of ibuprofen by Fenton oxidation. *Environmental Chemistry*, **2012**, 31(12): 1896-1900 (in Chinese)
- [12] 牟晓英, 崔福义, 杨晓楠. 水环境里纳米二氧化钛的表征及其零电位点的研究. 纳米科技, **2011**, (1): 43-45
Mu Xiaoying, Cui Fuyi, Yang Xiaonan. Characterization of aqueous nano-sized titanium dioxide and research on their isoelectric points. *Nano Science and Technology*, **2011**, (1): 43-45 (in Chinese)
- [13] 李先国, 周旋, 刘金燕, 等. 光助 Fenton 氧化法去除水中两种氯乙酸及其动力学研究. 中国海洋大学学报, **2012**, 42(3): 64-69
Li Xianguo, Zhou Xuan, Liu Jinyan, et al. Photo-aided Fenton oxidation for the removal of dichloroacetic acid and trichloroacetic acid in water and the kinetics. *Periodical of Ocean University of China*, **2012**, 42(3): 64-69 (in Chinese)
- [14] 何燕, 刘立民, 张钰, 等. 光催化降解水体异味物质 2-MIB 的机理. 环境工程学报, **2012**, 6(8): 2533-2538
He Yan, Liu Limin, Zhang Yu, et al. Mechanism for photocatalytic degradation of odor 2-methylisoborneol in drink-

- ing water. Chinese Journal of Environmental Engineering, **2012**, 6(8): 2533-2538 (in Chinese)
- [15] 高爱舫, 王卫平, 李爱国, 等. Fenton 氧化活性深蓝染料 B2-GLN 的动力学. 环境工程学报, **2014**, 8(6): 2407-2412
Gao Aifang, Wang Weiping, Li Aiguo, et al. Kinetics of Reactive Dark Blue B-2GLN with Fenton oxidation process. Chinese Journal of Environmental Engineering, **2014**, 8(6): 2407-2412 (in Chinese)
- [16] 雷鸣, 黄洪, 何勇, 等. TDI-TMP 合成反应动力学研究. 涂料工业, **2011**, 41(6): 22-24
Lei Ming, Huang Hong, He Yong, et al. Kinetics of uncatalyzed reaction of toluene diisocyanate with trimethylolpane. Paint & Coatings Industry, **2011**, 41(6): 22-24 (in Chinese)
- [17] 刘冬梅, 金建祥, 丁成, 等. 厌氧污泥对间二氯苯的吸附性能. 环境工程学报, **2014**, 8(2): 541-547
Liu Dongmei, Jin Jianxiang, Ding Cheng, et al. Adsorptive properties of anaerobic sludge to 1, 3-dichlorobenzene. Chinese Journal of Environmental Engineering, **2014**, 8(2): 541-547 (in Chinese)
- [18] Hu Bing, Wu Chunde, Zhang Zhilin, et al. Sonophotocatalytic degradation of trichloroacetic acid in aqueous solution. Ceramics International, **2014**, 40(5): 7015-7021
- [19] 袁金华. 光催化降解和光降解氯代乙酸的研究. 兰州: 兰州大学硕士学位论文, **2008**
Yuan Jinhua. Studys on photocatalytic degradation and photolytic degradation of chloroacetic acids. Lanzhou: Master Dissertation of Lanzhou University, **2008** (in Chinese)
- [20] Chemseddine A., Boehm H. P. A study of the primary step in the photochemical degradation of acetic acid and chloroacetic acids on a TiO₂ photocatalyst. Journal of Molecular Catalysis, **1990**, 60(3): 295-311