

光催化降解养虾废水中有机物及灭菌研究^{*}

史载锋¹, 沈仲韬², 吴亚弟¹, 王嘉禅¹, 杨丽丽¹

(1. 海南师范大学化学与化工学院, 海南 海口 571158;

2. 海南省水务局, 海南 海口 570203)

摘 要: 为了研究 TiO_2 光催化降解养虾废水中有机物及杀菌能力, 文章以 TiO_2 二氧化钛为催化剂, 并分别加入 H_2O_2 和 Fenton 试剂作为助剂进行了光催化降解实验。结果表明: 在 300 W 中压汞灯和太阳光下, Fenton 试剂作为助剂的效果最好, COD_{Cr} 去除率分别达到 71.6% 和 13.0%, 而空白实验对应的 COD_{Cr} 去除率几乎为 0。养虾废水中细菌总数为 2.6×10^{11} 个/L, 以 TiO_2 为光催化剂, 经 300 W 中压汞灯照射 30 min 或太阳光照射 3 h 后, 杀菌率为 100%。

关键词: 养虾废水; 二氧化钛; 光催化

中图分类号: O643.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2009) 03-0060-05

Photocatalytic Degradation of Organics and Germicidal Treatment of Shrimp Breeding Wastewater

SHI Zaifeng¹, SHEN Zhongtao², WU Yadi¹, WANG Jiakan¹, YANG Lili¹

(1. Department of Chemistry, Hainan Normal University, Haikou 571158, China;

2. Hainan Water Affairs Bureau, Haikou 571158, China)

Abstract: In order to study the TiO_2 photocatalytic degradation of organics and antibacterial capacity in shrimp breeding wastewater treatment, experiments were carried out with TiO_2 powder and H_2O_2 or Fenton agent added together with TiO_2 as catalyst. Results indicated that the optimal effect can be gotten with Fenton agent as assistant. COD_{Cr} removal rates were 71.6% with 300 W medium pressure mercury lamp and 13.0% with sunlight, while organics was almost not degraded in blank experiments. Total number of bacteria was $2.6 \times 10^{11} \text{ L}^{-1}$ in shrimp breeding wastewater. However, bacteria removing rate were 100% with 300 W medium pressure mercury lamp illuminating for 30 min or sunlight for 3 h with TiO_2 as photocatalyst.

Key words: Shrimp breeding wastewater; TiO_2 ; photocatalysis

据统计, 一个 $1\,000 \text{ m}^2$ 的工厂化养鱼场, 每年要排放 COD 12 t。就“十五”期间的工厂化养鱼规模而言, 每年有约 2 万 t 的 COD 排入近海。这些养殖水如不进行处理直接排入海中, 将对附近的海洋环境造成严重影响。海南省有海岸线 1 928 km, 随着海南省近海岸带人工养殖业的发展, 海

南省距海岸 200 ~ 500 m 附近出现了大片鱼池、虾池。大量水产养殖废水不经任何处理直接排入海洋, 养殖过程中的残饵、虾粪及排泄废物、化肥、消毒药品等污染近岸海水, 对海岸带生态环境造成了不同程度的污染^[1-2]。

近年来国内外学者已经对养殖废水的处理技术

* 收稿日期: 2008-07-07

基金项目: 海南省自然科学基金资助项目 (80684); 海南省教育厅科研基金资助项目 (HJKJ200739); 海南省重点科技资助项目 (070601)

作者简介: 史载锋 (1969 年生), 男, 教授; E-mail: zaifengshi@163.com

物理、化学及生化等方法^[3-5]。物理处理技术是目前研究较多、应用较广的工厂化海水养殖废水处理技术。该方法利用沉淀、过滤和泡沫分离等技术, 主要去除海水养殖废水中的悬浮物和部分化学耗氧量(COD)、BOD, 但对可溶性有机物、无机物等的去除效果不佳; 化学处理方法也有多种, 如臭氧法、二氧化氯法、电解食盐水法和紫外线照射法等。几种方法都有较强的氧化和杀菌能力, 能快速分解水体中的有机质和还原性无机质, 杀灭废水中的病原菌。但是操作成本均较高; 传统生化法的生化菌种主要来源于自然或人工环境中的混合菌种, 虽然经过驯化, 但由于海水中硝化菌群十分贫乏, 异氧菌大多为贫营养菌, 加上养殖废水的盐度效应, 使得总体代谢选择性和有效微生物比例较低, 系统的单位体积处理负荷不高^[6-7]。

光催化技术与其它技术相比, 同时兼具良好的去除COD和灭菌性能, 尤其是对于其它方法处理后的末端水具有独到的效果。将光催化技术与其它较简易的物理、化学方法相结合, 并在最大程度上利用太阳能, 应可以达到节能、降耗和合格排放的目的^[8-14]。

本文拟分别以紫外光和太阳光为光源, 利用TiO₂并添加H₂O₂或Fenton试剂为助剂, 进行光催化降解养虾废水中有机物及灭菌研究。

1 实验部分

1.1 主要仪器和药品

仪器: 456000-02型COD消解仪、消解液(美国HACH公司); 721分光光度计(上海光学仪器五厂); 800离心机(江苏省荣华仪器制造有限公司); 78-1型磁力加热搅拌器(上海逸龙科技有限公司); 300 W中压汞灯(南京特种灯泡厂), X-II型光催化反应仪(南京胥江机电厂)。

药品: TiO₂粉体(锐钛型, 南京化工大学膜科学技术研究所); 邻苯二甲酸氢钾、七水硫酸亚铁、硫酸铝钾(AR, 广州化学试剂厂); 钼酸铵(AR, 长沙市第十二中学校办工厂); 过氧化氢30%(AR, 天津市富宇精细化工厂); 重铬酸钾(AR, 天津市化学试剂三厂); 硫酸汞(AR, 姜堰市环球试剂厂); 硫酸银(AR, 国营广州立新化工厂); 蛋白胨、牛肉浸膏、琼脂粉(广东环凯微生物科技有限公司)。

1.2 实验方法

在光催化反应器中加入850 mL水样, 1.0 g TiO₂粉, 磁力搅拌均匀后通气, 冷井通水, 打开

高压汞灯进行光催化反应3 h, 每30 min取一个样置于离心管中离心10 min, 移取0.50 mL稀释到2.00 mL置于事先加有3 mL消解液、0.05 g HgSO₄的COD消化管中, 旋紧管盖并充分摇匀后, 放在已预热到150 ℃的COD消解仪加热孔内密闭回流2 h, 冷却后采用721分光光度计测定吸光度。

反应前按照不同比例添加H₂O₂或Fenton试剂, 考察联合作用效果。

将反应器换为玻璃水槽, 以太阳光为光源, 其它条件不变, 考察太阳能光催化降解效果。

1.3 分析方法

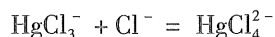
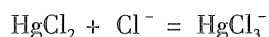
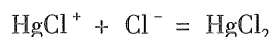
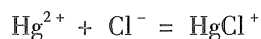
利用HAC消解仪消解水样: 取稀释后的2.00 mL水样于预先装有3.00 mL消解液和一定量HgSO₄的COD消化管中, 旋紧管盖并摇匀, 于150 ℃下消解2 h。冷却后在波长610 nm处测定Cr³⁺的吸光度, 根据标准曲线计算化学需氧量。

采用平板菌落计数法测定细菌总数。

2 结果与讨论

2.1 COD_{Cr}分析方法的确定

COD_{Cr}测定过程中, 在强酸性介质中重铬酸钾氧化剂能将氯离子氧化成Cl₂, 也就是说, 如果水中氯离子浓度高, 将使COD_{Cr}测定结果偏高。海虾养殖的水源是海水, 所以在排放的废水中Cl⁻含量为1 140 mg·L⁻¹, 测定时必须排除氯离子的干扰。通常, 排除干扰的方法为在消解前向水样中加入HgSO₄, 使之与氯离子反应生成络合物加以隐蔽, 反应原理如下:

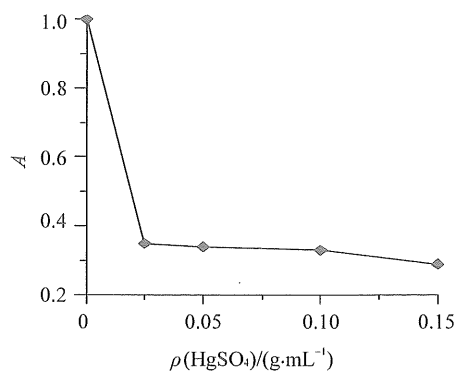


反应过程中如果出现少量的HgCl₂沉淀, 离心沉降后并不影响测定。

图1为2 mL水样对应不同HgSO₄用量对水样的吸光度的影响。由图可知, 当HgSO₄用量≤0.05 g时, 吸光度快速增加, 当HgSO₄用量≥0.05 g时, 吸光度值基本平稳。因此, 确定2 mL水样对应的HgSO₄最佳用量为0.05 g。在此基础上, 测得养虾废水水样初始COD_{Cr}值为3 600 mg·L⁻¹。

2.2 紫外光降解废水中有机物

图2为空白与TiO₂光催化实验结果对比。由图可知, 空白条件下, 仅用紫外光照射, COD_{Cr}值

图 1 HgSO_4 用量与水样吸光度 A 关系Fig. 1 The relation of HgSO_4 loading and COD_{Cr}

基本没有变化。而添加 1 g TiO_2 的 850 mL 废水在紫外灯照射下, 有较明显的去除效果, 4 h 后的去除率约为 10%。这说明 TiO_2 光催化作用对有机物有一定的降解作用, 但是降解率不高。这是因为作为一种实际废水, 养虾废水中有机物的种类非常复杂, 有很多难降解的有机物, 这些有机物甚至难以被强氧化剂氧化。因此, 在光催化过程中, 易降解的有机物不断被去除, 同时难氧化、难降解有机物在光催化作用下转变为易氧化、易降解有机物, 使得 COD_{Cr} 值下降很慢, 甚至有升高现象, 如图 2 中所示。不过, 在光催化的作用下, 难氧化、难降解有机物都会缓慢转变为易氧化、易降解有机物, 并最终被矿化而去除。

TiO_2 光催化是多相催化, 存在反应诱导期, 反应速度较慢。 H_2O_2 的均相催化有利于催化剂与反应物的充分接触以及 $\text{HO}\cdot$ 自由基在水中的传递, 有利于降解速度的提高。 H_2O_2 和 TiO_2 具有协同催化作用, 加速有机物的降解。因此, 本文通过添加一定量的 H_2O_2 来促进 TiO_2 的催化降解效果。

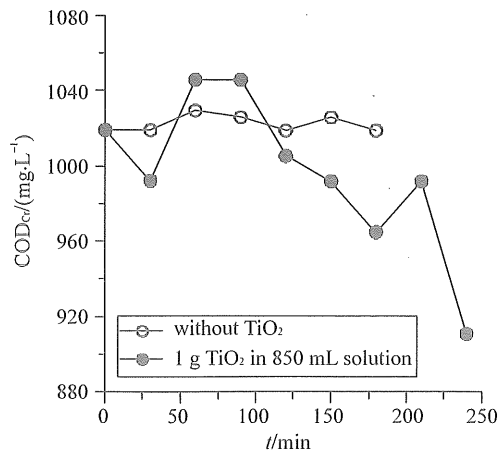
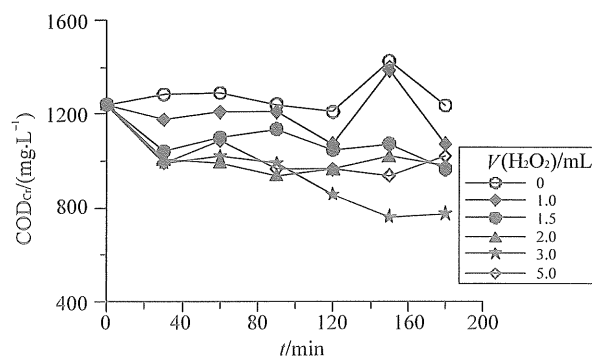
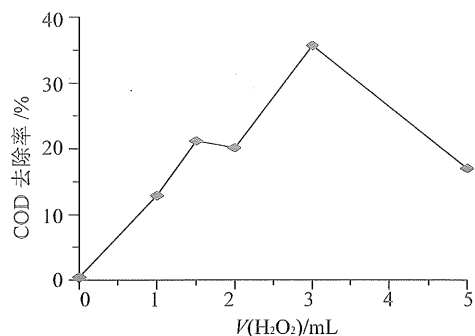
图 2 空白与 TiO_2 光催化实验对比Fig. 2 Comparison of blank and TiO_2 photocatalytic experiments

图 3 为在 850 mL 溶液中加入 1 g TiO_2 后再添加不同量 $\phi = 30\%$ H_2O_2 之后的 COD_{Cr} 去除效果。由图可知, 适量的 H_2O_2 对 TiO_2 光催化有显著的促进作用, 当添加量为 3 mL 时, 3 h 后 COD_{Cr} 去除率最大可增加到 37.5%。但是, 若添加量过多, COD_{Cr} 去除率反而会降低, 如图 4 所示。这是因为, 过多的 H_2O_2 将引发激烈的自身分解反应, 减少 $\text{HO}\cdot$ 自由基的生成量, 从而对光催化的促进作用也不再特别显著。因而, 在 H_2O_2 的添加量并不是愈多愈好, 在实际应用中必须控制适宜的添加量。

图 3 添加 H_2O_2 对 COD_{Cr} 变化的影响Fig. 3 Effects of H_2O_2 on COD_{Cr} changes with time图 4 H_2O_2 添加量与 3 h 后 COD_{Cr} 去除率关系Fig. 4 The relation of H_2O_2 loading and COD_{Cr} removal (3 h)

Fenton 试剂是 FeCl_2 与 H_2O_2 的混合氧化试剂。Fenton 试剂中的 Fe^{2+} 不仅起催化作用, 使过氧化氢会产生氢氧自由基 ($\cdot\text{OH}$), 还可在一定 pH 值下发生氧化反应, 生成的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 以胶体形态存在, 具有凝聚、吸附性能, 可除去水中部分悬浮物和杂质。所以, 本文利用 Fenton 试剂进一步促进 TiO_2 光催化反应的效果。根据 $[\text{Fe}^{2+}] / [\text{H}_2\text{O}_2]$ 最佳配比, H_2O_2 与 FeSO_4 按照 1:1 的摩尔比进行配制。

图 5 为在 850 mL 溶液中加入 1 g TiO_2 后再添

加不同量 Fenton 试剂之后的 COD_{Cr} 去除效果。由图可知, 适量的 Fenton 试剂对 TiO_2 光催化效果有更显著的提高作用, 当添加量为 4 mL 时, 3 h 后 COD_{Cr} 去除率最大可增加到 71.6%。但是, 若添加量过多, COD_{Cr} 去除率反而会降低, 如图 6 所示。这是因为, 过多的 Fenton 试剂将加速 H_2O_2 的自身分解反应, 减少 $\text{HO}\cdot$ 自由基的生成量, 从而降低对光催化的助剂作用。因而, 在 Fenton 试剂的添加量也不是愈多愈好, 与 H_2O_2 类似, 在实际应用中必须控制适宜的添加量。

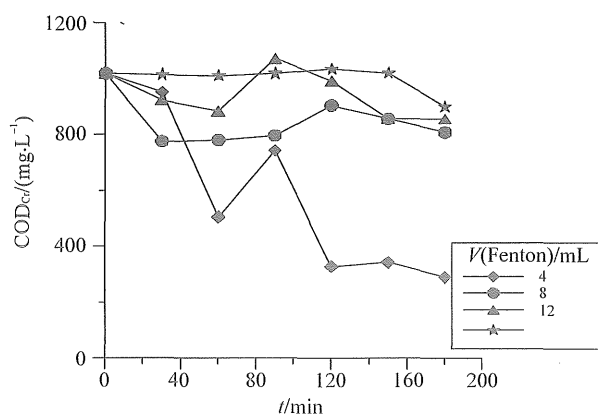


图5 添加 Fenton 试剂对 COD_{Cr} 变化的影响

Fig. 5 Effects of Fenton agent on COD_{Cr} changes with time

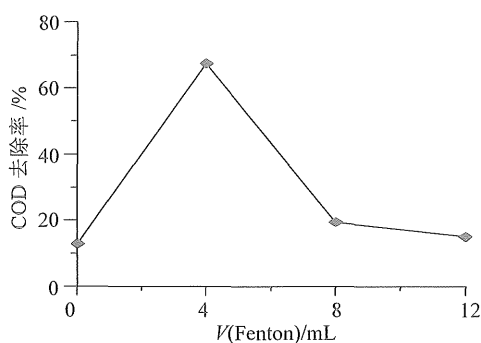


图6 Fenton 试剂添加量与 3 h 后 COD_{Cr} 去除率关系

Fig. 6 The relation of Fenton agent loading and COD_{Cr} removal (3 h)

比较几种处理方式对应的最大 COD_{Cr} 去除率, 可见, 在 300 W 中压汞灯的照射下, 催化剂为 1 g TiO_2 + 4 mL Fenton 对应 850 mL 废水的 COD_{Cr} 去除率最高 (71.60%), 而催化剂为 1 g TiO_2 + 3 mL H_2O_2 的效果 (37.50%) 高于催化剂为 1 g TiO_2 的效果 (10.00%)。因此, 适当添加助剂, 可以显著提高 TiO_2 光催化效果。

2.3 太阳光催化降解废水中有机物

在以上实验所得最佳条件的基础上, 进行太阳

光催化降解实验。天气条件为晴转多云, 室外平均温度 30 ℃。结果如图 7 所示。

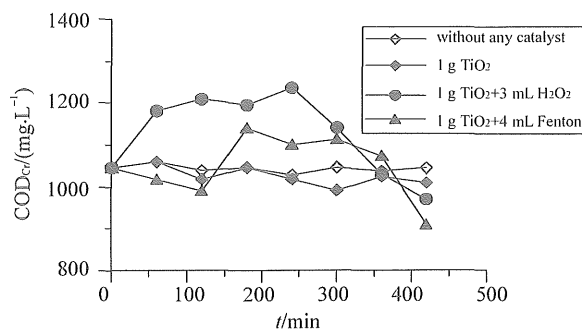


图7 利用太阳光进行光催化实验结果

Fig. 7 Photocatalytic results using solar energy as light source

由图可知, 在太阳光下, 不同处理方式的降解效果也存在明显的差别。不加光催化剂的降解效果与中压汞灯照射的结果类似, 即在反应数小时后, COD_{Cr} 值基本没有改变。而加入光催化剂后, COD_{Cr} 值的变化均较明显, 也就是说, 利用太阳为光源, 同样能够引发光催化反应, 尽管由于紫外光强度小, 降解效果不如紫外光源降解的效果。由图所示可知, 在反应器中加入 1.0 g TiO_2 光催化剂的 COD_{Cr} 值变化并不显著, 但是 7 h 后 COD_{Cr} 去除率也达到 3.5%, 好于空白实验; 而加入 3 mL H_2O_2 作为助剂与 TiO_2 进行协同催化反应时, 在反应初始的 4 h 内 COD_{Cr} 值一直呈上升的趋势, 这说明难氧化有机物在该过程中在不断被转变为易氧化有机物, 而降解的速度稍慢, 从而造成 COD_{Cr} 值升高的现象。在接下来的时间里, 降解作用加快, COD_{Cr} 值开始下降, 7 h 后, COD_{Cr} 去除率达 7.3%, 是只用 TiO_2 时的 2.1 倍; 当加入 4 mL Fenton 试剂作为 TiO_2 光催化助剂时, 由于 $\text{HO}\cdot$ 自由基的生产得到进一步强化, 降解效果明显优于前二者。初始阶段, COD_{Cr} 值并没有像以 H_2O_2 为助剂时大幅升高, 这是因为当难降解有机物被转变为易氧化有机物后, 很快就被催化降解, 从而减小了 COD_{Cr} 值的积累。太阳光照 7 h 后, COD_{Cr} 去除率达 13.0%, 几乎是 H_2O_2 为助剂时的 2 倍。因此, 以 Fenton 试剂作为 TiO_2 光催化助剂进行有机物降解的效果优于 H_2O_2 为助剂, 这与采用紫外光进行光催化反应过程中所表现的规律是一致的。需要说明的是, 虽然以太阳光进行光催化降解有机物的效果远不如紫外光, 但是从降低能耗的角度, 以及在允许较长反应时间的条件下, 有一定的实际应用可行性。

2.4 光催化灭菌效果

本文分别采用中压汞灯和太阳能为光源,对比 TiO_2 为催化剂和空白实验的灭菌效果。结果表明,养虾废水中初始细菌总数为 2.6×10^{11} 个/L,在 TiO_2 作用下,经 300 W 中压汞灯光催化反应 30 min、太阳能光催化反应 3 h,细菌总数为 0,去除率为 100%。而在空白实验中,相应的细菌去除率则分别为 63.2% 和 8.5%。光催化灭菌效果优于空白实验,紫外光催化优于太阳光实验结果。

常用的紫外杀菌原理是利用紫外线光子的能量破坏各种病毒、细菌以及其它致病体的 DNA 结构,使各种病毒、细菌以及其它致病体丧失复制繁殖能力,达到灭菌的效果。而光催化灭菌不但具有紫外灭菌的效果,而且可以在催化剂表面生成具有强氧化性的 $\text{HO} \cdot$ 自由基,直接氧化分解细菌,使细菌失活,从而提高灭菌性能。而日光中紫外线强度远小于中压汞灯,且可见光可以引起细菌光复活,因而细菌不易被杀灭。

3 结 论

通过以上研究可知,在紫外光源作用下, TiO_2 光催化对养虾废水明显的有机物降解及杀菌效果,分别加入 H_2O_2 和 Fenton 试剂为助剂, COD_{Cr} 去除率有显著提高,尤其是 Fenton 试剂,可使 COD_{Cr} 去除率得到大幅提高。在太阳光作用下,虽然 COD_{Cr} 去除率远不如紫外光源,但经长时间反应后,也有一定的去除效果;无论是紫外光源还是太阳光,经光催化反应一定时间后,灭菌率均可达到 100%,前者所需时间较短。

养虾废水中有机物多、含量高,仅用光催化方法处理将存在成本较高的问题,因此必须考虑与传统的简易物理、化学方法相结合,达到降低处理成本、提高出来效果的目的。悬浮态 TiO_2 粉体的光催化活性高于固定态 TiO_2 ,但是存在不易分离回收的问题,在实际应用中必须采取有效的分离回收措施。

参考文献:

[1] 卜雪峰,曲克明,马绍赛,等. 海水养殖废水的处理技术及应用前景[J]. 海洋生产研究, 2003, 24(4): 85-90.
BU Xuefeng, QU Keming, MA Shaosai, et al. Treatment technology of wastewater in marine culture and its application prospect[J]. Marine Fisheries Research, 2003, 24(4): 85-90.

[2] 潘英姿,宋福,高吉喜,等. 海南省近岸海域水生生态污染研究[J]. 环境科学研究, 2007, 20(1): 58-63.
PAN Yingzi, SONG Fu, GAO Jixi, et al. Study on a-

quatic ecological pollution in inshore areas in Hainan Province[J]. Research of Environmental Sciences, 2007, 20(1): 58-63.

[3] SUTHIER N, GRASMICK A, BLANCHETON J P. Biological denitrification applied to a marine closed aquaculture system[J]. Wat Res, 1998, 2(6): 1932-1938.

[4] NIJHOF R. Fixed film nitrification characteristics in seawater recirculation fish culture systems[J]. Aquaculture, 1990, 87: 133-143.

[5] 王亮梅. 海水养殖水的净化处理[J]. 水处理技术, 2005, 31(10): 79-82.
WANG Liangmei. Purification treatment of marine breeding wastewater[J]. Technology of Water Treatment, 2005, 31(10): 79-82.

[6] 方圣琼,胡雪峰,巫和听. 水产养殖废水处理技术及应用[J]. 环境污染治理技术与设备, 2004, 5(9): 51-55.
FANG Shengqiong, HU Xuefeng, WU Hexin. Technology of aquaculture wastewater treatment and application[J]. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control, 2004, 5(9): 51-55.

[7] 王娟,范迪. 工厂化海水养殖废水处理技术[J]. 海洋科学, 2004, 28(8): 72-75.
WANG Juan, FAN Di. Treatment of waste water in industrialized mariculture[J]. Marine Sciences, 2004, 28(8): 72-75.

[8] ERDEI L, ARECRACHAKUL N, VIGNESWARAN S. A combined photocatalytic slurry reactor - immersed membrane module system for advanced wastewater treatment[J]. Separation and Purification Technology, 2008, 62(2): 382-388.

[9] CHATTERJEE D, PATNAM V R, SIKDAR A, et al. Kinetics of the decoloration of reactive dyes over visible light - irradiated TiO_2 semiconductor photocatalyst[J]. J Hazardous Materials, 2008, 156(1-3): 435-441.

[10] XIAO Q, ZHANG J, XIAO C, et al. Solar photocatalytic degradation of methylene blue in carbon-doped TiO_2 nanoparticles suspension[J]. Solar Energy, 2008, 82(8): 706-713.

[11] GAYA U I, ABDULLAH A H. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems[J]. J Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2008, 9(1): 1-12.

[12] AGUSTINA T E, ANG H M, VAREEK V K. A review of synergistic effect of photocatalysis and ozonation on wastewater treatment[J]. J Photochem and Photobiology C: Photochem Rev, 2005, 6(4): 264-273.

[13] FUJISHIMA A, RAO T N, TRYK D A. Titanium dioxide photocatalysis[J]. J Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2000, 1(1): 1-21.

[14] KONSTANTINOU I K, ALBANIS T A. TiO_2 - assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review[J]. Appl Catal B: Environ, 2004, 49(1): 1-14.