

# 多孔吸附光催化复合材料处理含甲基汞 废水研究

胡龙志, 江 晖, 曾庆文, 罗正维, 耿文华\*, 韦 萍  
(南京工业大学生物与制药工程学院, 江苏 南京 211816)

**摘要:** 利用多孔吸附光催化复合材料处理含  $\text{CH}_3\text{-Hg}^+$  废水。通过单因素实验, 探究降解甲基汞 ( $\text{CH}_3\text{-Hg}^+$ ) 的最佳条件, 研究二氧化钛光催化剂降解汞污染物的机制。结果表明: 多孔吸附光催化复合材料的质量浓度为  $10 \text{ g/L}$ , 紫外光源照射, 光照强度设置为  $168 \text{ mW/cm}^2$ , 不添加甲醇溶液, 设置反应  $\text{pH} = 7$ , 反应  $60 \text{ min}$  达到平衡, 此时多孔吸附光催化复合材料对  $\text{CH}_3\text{-Hg}^+$  的降解吸附能力达到最大,  $\text{CH}_3\text{-Hg}^+$  去除率达到  $100.00\%$ 。

**关键词:** 含  $\text{CH}_3\text{-Hg}^+$  废水; 光催化反应; 多孔吸附光催化复合材料

中图分类号: O647.3; X703

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)10-0112-04

## Porous absorbing photocatalyst for treatment of methylmercury-containing wastewater

HU Long-zhi, JIANG Hui, ZENG Qing-wen, LUO Zheng-wei, GENG Wen-hua\*, WEI Ping  
(College of Biotechnology and Pharmaceutical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China)

**Abstract:** The methylmercury-containing wastewater is treated by the porous absorbing photocatalyst. The optimal experiment condition of degradation of  $\text{CH}_3\text{-Hg}^+$  is investigated by single-factor experiments. The results show that the best removal efficiency of  $\text{CH}_3\text{-Hg}^+$  is about  $100\%$  under the following conditions: 60 minutes of UV irradiation, 7.0 of pH, about  $168 \text{ mW/cm}^2$  of light intensity, without methanol and  $10 \text{ g/L}$  of porous absorbing photocatalyst. The mechanism of the degradation of mercury-containing wastewater by the porous absorbing photocatalyst is also proposed.

**Key words:** methylmercury-containing wastewater; photocatalytic reaction; porous absorbing photocatalyst

有机汞是汞污染物的衍生物, 其毒性远大于金属汞和无机汞, 主要毒害神经系统, 破坏蛋白质和核酸, 且在自然界中难以降解或被生物分解, 具有持有性、易迁移性、高度的生物富集性和高生物毒性等。

有机汞降解是汞元素地球循环中一个最重要过程, 但缺少有关甲基汞在生态系统中的科学定量和分布影响的统计。通过同位素 ( $\text{CH}_3\text{-}^{201}\text{Hg}^+$ ) 方法研究佛罗里达大沼泽地中  $\text{CH}_3\text{-Hg}^+$  在湿地的降解行为。通过实验结果与现场监测数据结合发现, 光波长影响甲基汞的降解反应, 其中紫外光线起到重要作用, 而沼泽地中较高的有机物的浓度也会影响甲基汞的降解效率<sup>[1]</sup>。1975年, Gage 报道称铜盐和抗坏血酸的混合物对甲基汞和苯基汞有降解效果<sup>[2]</sup>。Inoko 等<sup>[3]</sup>在1981年的研究报道中阐述: 紫外光对水溶液中甲基汞的降解能力最大。最近的研究发现, 在几个酶促或光化学反应氧化反应体系中, 利用活性氧对甲基汞和乙基汞脱烷基化, 如羟基自由基 ( $\cdot\text{OH}$ ) 和次氯酸, 可将甲基汞和乙基汞脱烷基

化成无机汞。由此推测, 在空气和水中, 通过活性氧诱导发生甲基汞和乙基汞光降解<sup>[4-7]</sup>。

笔者探讨了去除含  $\text{CH}_3\text{-Hg}^+$  的最佳实验条件, 将多孔吸附光催化复合材料应用于含有甲基汞 ( $\text{CH}_3\text{-Hg}^+$ ) 实验室模拟废水的处理中进行光催化还原实验, 将汞污染物转化成单质汞 ( $\text{Hg}^0$ ), 并吸附到多孔吸附光催化复合材料上, 以达到去除汞污染物。

## 1 实验材料与方法

### 1.1 光催化反应及设备

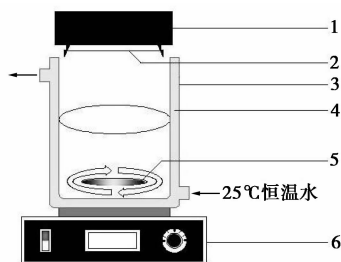
光催化反应光源为北京中教金源科技有限公司生产的氙灯光源, 通过更换滤光片来调节光源波长。反应装置为自制的玻璃夹套式反应器, 使用水浴锅的恒温水, 维持实验环境温度在  $25^\circ\text{C}$  左右, 反应器外层用铝箔纸包覆, 以避免氙灯光源泄露或其他光源的影响。反应器的有效体积为  $250 \text{ mL}$ , 通过磁力搅拌让多孔吸附光催化复合材料均匀接受光照。光

收稿日期: 2014-05-29

基金项目: 江苏省自然科学基金 (BK2011808); 江苏省高校自然科学基金项目 (10KJB61005); 教育部留学回国人员科研启动基金 (教外司留 [2011]1568 号); 南京工业大学青年教师学术基金 (39707003)

作者简介: 胡龙志 (1988-), 男, 硕士生, 研究方向为环境生物技术, lwgzsl@126.com; 耿文华 (1971-), 男, 博士, 教授, 研究方向为环境科学与工程, gengwenhua@njtech.edu.cn。

催化反应设备如图1所示。



1—光源;2—滤光片;3—玻璃夹套式反应器;  
4—循环水;5—转子;6—磁力搅拌器

图1 光催化反应装置

## 1.2 实验方法

$\text{CH}_3\text{-Hg}^+$  降解吸附实验:采用多孔吸附光催化复合材料,利用多孔吸附光催化复合材料对  $\text{CH}_3\text{-Hg}^+$  进行降解试验。恒温水浴锅温度设置为  $25^\circ\text{C}$ ,用作水循环系统,保持实验环境维持在  $25^\circ\text{C}$ ,反应光源为氙灯光源,通过更换滤光片来选择实验光源波长。在  $100\text{ mL}$  质量浓度为  $30\ \mu\text{g/L}$  的  $\text{CH}_3\text{-Hg}^+$  溶液中添加  $1.00\text{ g}$  多孔吸附光催化复合材料,在氙灯光源照射下反应,每次取样  $1\text{ mL}$ ,通过设置单因素实验,分别考查不同光源、光照强度、 $\text{pH}$  和反应时间对吸附降解  $\text{CH}_3\text{-Hg}^+$  的影响。

## 1.3 测试方法<sup>[8]</sup>

(1)载流为体积分数为  $5\%$  的盐酸;还原剂为  $2\text{ g/L}$  硼氢化钾和  $2\text{ g/L}$  氢氧化钠溶液;流动相为  $5\%$  甲醇、 $4.62\text{ g/L}$  乙酸铵和  $1.2\text{ g/L}$  半胱氨酸溶液。

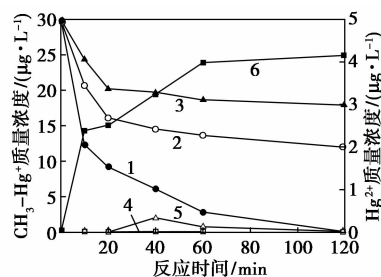
(2) $\text{CH}_3\text{-Hg}^+$  检测:反应液中剩余  $\text{CH}_3\text{-Hg}^+$  和  $\text{Hg}^{2+}$  量采用高效液相与冷原子荧光光谱联用仪(LC-AFS9600型,北京海光仪器公司生产)测定,该方法可以同时检测不同形态汞。高效液相色谱的条件:MP  $\text{C}_{18}$  分析柱( $4.6\text{ mm} \times 150\text{ mm}$ , Agela Technologies Venusil);流动相为  $5\%$  的甲醇、 $4.62\text{ g/L}$  的乙酸铵和  $1.20\text{ g/L}$  的  $L$ -半胱氨酸;流速设置为  $1\text{ mL/min}$ ;进样体积为  $100\ \mu\text{L}$ 。原子荧光光谱的条件:汞灯电流为  $30\text{ mA}$ ;负高压为  $300\text{ V}$ ;载气流速为  $400\text{ mL/min}$ ;载流为体积比为  $5\%$  的盐酸;还原剂为  $2\text{ g/L}$  的硼氢化钾和  $2\text{ g/L}$  的氢氧化钠混合溶液;测定方式:火焰法。

## 2 结果与讨论

### 2.1 光源的影响

称取多孔吸附光催化复合材料  $1.0\text{ g}$ ,置于

$100\text{ mL}$  反应液中,选择  $25^\circ\text{C}$  水浴锅水作为实验循环水,更换滤光片,分别在紫外光、日光和  $\lambda \geq 400\text{ nm}$  光源照射反应,光照强度设置为  $80\text{ mW/cm}^2$ ,设置反应记录时间为  $10、20、40、60、120\text{ min}$ ,对  $\text{CH}_3\text{-Hg}^+$  进行降解吸附实验,结果如图2所示。比较3种光源的反应结果,紫外光源对甲基汞的降解效果最好,仅有少量的  $\text{Hg}^{2+}$  检出。紫外光源中的光电子具有更高的能量,能够达到二氧化钛的带隙能,激活光催化剂的氧化还原能力,光催化剂氧化甲基汞( $\text{CH}_3\text{-Hg}^+$ )成无机汞( $\text{Hg}^{2+}$ ),这个过程比较缓慢,而  $\text{Hg}^{2+}$  被还原成单质汞( $\text{Hg}^0$ )可以迅速完成反应。太阳光和  $\lambda \geq 400\text{ nm}$  的光源对甲基汞的降解能力较低。太阳光和  $\lambda \geq 400\text{ nm}$  的光源照射时,  $\text{CH}_3\text{-Hg}^+$  浓度有所下降,而明显有  $\text{Hg}^{2+}$  检出,这是因为在光源照射作用下,水中产生一些具有氧化作用的基团,如羟基自由基和超氧离子自由基等,这些具有强氧化作用的基团可与  $\text{CH}_3\text{-Hg}^+$  结合发生氧化反应生成  $\text{Hg}^{2+}$ ,而太阳光中有紫外光线,可将生成  $\text{Hg}^{2+}$  还原成  $\text{Hg}^0$ ,所以  $\text{Hg}^{2+}$  最终全被还原成  $\text{Hg}^0$ 。而  $\lambda \geq 400\text{ nm}$  光电子不能提供给光催化剂足够的能量,不能将  $\text{Hg}^{2+}$  还原成  $\text{Hg}^0$ ,除了部分被多孔载体吸附,氧化分解得到的  $\text{Hg}^{2+}$  呈现上升的趋势。综合以上实验结果,选择紫外光源作为降解  $\text{CH}_3\text{-Hg}^+$  实验光源。



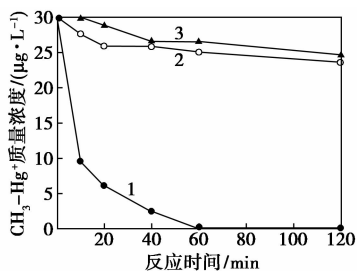
1—UV( $\text{CH}_3\text{-Hg}^+$ );2—太阳光( $\text{CH}_3\text{-Hg}^+$ );  
3— $\lambda \geq 400\text{ nm}$ ( $\text{CH}_3\text{-Hg}^+$ );4—UV( $\text{Hg}^{2+}$ );  
5—太阳光( $\text{Hg}^{2+}$ );6— $\lambda \geq 400\text{ nm}$ ( $\text{Hg}^{2+}$ )

图2 光源的影响

### 2.2 甲醇添加量的影响

称取多孔吸附光催化复合材料  $1.0\text{ g}$ ,分别量取含有  $0\%、5\%$  和  $10\%$  的甲醇  $100\text{ mL}$  反应液,选择  $25^\circ\text{C}$  水浴锅水作为实验循环水,紫外光源照射,光照强度设置为  $80\text{ mW/cm}^2$ ,设置反应记录时间为  $10、20、40、60、120\text{ min}$ ,对  $\text{CH}_3\text{-Hg}^+$  进行降解吸附实验,结果如图3所示。添加甲醇后,多孔吸附光催化复合材料对  $\text{CH}_3\text{-Hg}^+$  的降解能力明显下降,甲醇的

质量分数越高,其降解效率就越低。相反,在没有甲醇的情况下,CH<sub>3</sub>-Hg<sup>+</sup>较迅速被氧化还原成 Hg<sup>0</sup>。这是因为甲醇是小分子有机物,在与甲基汞竞争光催化活性部位时,优先被光催化剂吸附进行氧化还原反应,甲醇质量分数越高,抑制 CH<sub>3</sub>-Hg<sup>+</sup>与光催化剂结合反应的能力就越强;而实验并未检测到 Hg<sup>2+</sup>,说明甲醇并不影响 Hg<sup>2+</sup>与电子结合还原成 Hg<sup>0</sup>。从图 3 中还可看出,光催化剂氧化还原甲醇反应速率比较缓慢。所以,在水中含有有机物时,极大地抑制了光催化剂降解 CH<sub>3</sub>-Hg<sup>+</sup>能力。实验室环境下,选择不添加甲醇进行 CH<sub>3</sub>-Hg<sup>+</sup>降解实验。

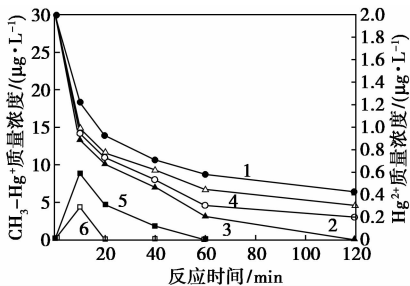


1—0% 甲醇 (CH<sub>3</sub>-Hg<sup>+</sup>); 2—5% 甲醇 (CH<sub>3</sub>-Hg<sup>+</sup>);  
3—10% 甲醇 (CH<sub>3</sub>-Hg<sup>+</sup>)

图 3 甲醇质量分数的影响

### 2.3 pH 的影响

称取多孔吸附光催化复合材料 1.0 g,不添加甲醇,量取 100 mL 反应液,选择 25℃ 水浴锅水作为实验循环水,光照强度设置为 80 mW/cm<sup>2</sup>,选择紫外光源照射,pH 设置为 2、4、7、10,反应记录时间为 10、20、40、60、120 min,对 CH<sub>3</sub>-Hg<sup>+</sup>进行降解吸附实验,实验结果如图 4 所示。pH 从 2 到 7 时,甲基汞的降解效率上升明显,且有少量的 Hg<sup>2+</sup>检出,随着 pH 上升,最终 Hg<sup>2+</sup>均被还原成 Hg<sup>0</sup>。pH 较小时,H<sup>+</sup>浓度较高,一定程度上和 CH<sub>3</sub>-Hg<sup>+</sup>竞争吸附到光催化剂的表面,H<sup>+</sup>优先吸附到光催化剂表面,



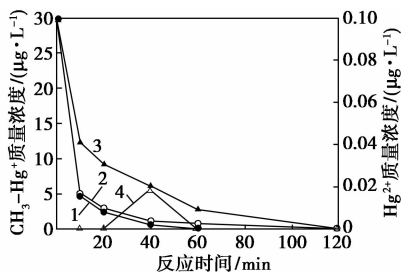
1—pH = 2 (CH<sub>3</sub>-Hg<sup>+</sup>); 2—pH = 4 (CH<sub>3</sub>-Hg<sup>+</sup>);  
3—pH = 7 (CH<sub>3</sub>-Hg<sup>+</sup>); 4—pH = 10 (CH<sub>3</sub>-Hg<sup>+</sup>);  
5—pH = 2 (Hg<sup>2+</sup>); 6—pH = 4 (Hg<sup>2+</sup>)

图 4 pH 的影响

从而降低了降解 CH<sub>3</sub>-Hg<sup>+</sup>的能力,随着 pH 的上升,H<sup>+</sup>浓度开始下降,其对 CH<sub>3</sub>-Hg<sup>+</sup>的抑制能力有所下降,CH<sub>3</sub>-Hg<sup>+</sup>的降解效率上升明显,当 pH = 7 时,光催化剂降解 CH<sub>3</sub>-Hg<sup>+</sup>的能力达到最大。所以光催化反应降解汞实验中 pH 应选择 7。

### 2.4 光照强度的影响

称取多孔吸附光催化复合材料 1.0 g,量取 100 mL 反应液,选择 25℃ 水浴锅水作为实验循环水,选择紫外光源照射,光照强度选择 80、145、168 mW/cm<sup>2</sup>,反应记录时间为 10、20、40、60、120 min,对 CH<sub>3</sub>-Hg<sup>+</sup>进行降解吸附实验,实验结果如图 5 所示。随着氙灯光照强度的增加,多孔吸附光催化复合材料对 CH<sub>3</sub>-Hg<sup>+</sup>的降解能力随之增加,光照强度从 80 mW/cm<sup>2</sup>增强到 145 mW/cm<sup>2</sup>,CH<sub>3</sub>-Hg<sup>+</sup>的降解速率明显加快,当光照强度从 145 mW/cm<sup>2</sup>增强至 168 mW/cm<sup>2</sup>,CH<sub>3</sub>-Hg<sup>+</sup>降解量未有明显上升。光催化降解 CH<sub>3</sub>-Hg<sup>+</sup>过程是光电子不断撞击 CH<sub>3</sub>-Hg<sup>+</sup>键,提供足够的能量促使 CH<sub>3</sub>-Hg<sup>+</sup>键断裂的过程。随着光照强度的增大,单位面积内光电子的数量增加,增加了光电子撞击 CH<sub>3</sub>-Hg<sup>+</sup>键的频率。当灯电流增加到一定程度时,光电子撞击断裂 CH<sub>3</sub>-Hg<sup>+</sup>键的频率增加缓慢,所以,当光照强度从 145 mW/cm<sup>2</sup>增强至 168 mW/cm<sup>2</sup>时,CH<sub>3</sub>-Hg<sup>+</sup>的降解率没有明显提高。所以,CH<sub>3</sub>-Hg<sup>+</sup>降解实验选择紫外氙灯光源灯强度为 168 mW/cm<sup>2</sup>。



1—80 mW·cm<sup>2</sup> (CH<sub>3</sub>-Hg<sup>+</sup>); 2—145 mW·cm<sup>2</sup> (CH<sub>3</sub>-Hg<sup>+</sup>);  
3—168 mW·cm<sup>2</sup> (CH<sub>3</sub>-Hg<sup>+</sup>); 4—80 mW·cm<sup>2</sup> (Hg<sup>2+</sup>)

图 5 光照强度的影响

## 3 CH<sub>3</sub>-Hg<sup>+</sup>氧化还原反应机制

多孔吸附光催化复合材料降解 CH<sub>3</sub>-Hg<sup>+</sup>氧化还原机制如图 6 所示。与 Hg<sup>2+</sup>仅发生还原反应不同,CH<sub>3</sub>-Hg<sup>+</sup>先进行氧化反应,将 CH<sub>3</sub>-Hg<sup>+</sup>氧化成 Hg<sup>2+</sup>,再按照无机汞的反应机制进行反应。CH<sub>3</sub>-Hg<sup>+</sup>先吸附在多孔吸附光催化复合材料表面,紫外

光照射,光电子给  $\text{TiO}_2$  提供足够的能量,达到了  $\text{TiO}_2$  的带隙能,促使 1 个电子( $e^-$ )从价带跃迁到导带,同时在价带里面产生 1 个光生空穴( $h^+$ )。光生空穴具有较强的氧化性,水分子结合到光生空穴上,被光生空穴氧化成羟基自由基和氢离子;光电子不断撞击  $\text{CH}_3-\text{Hg}^+$  键,并提供足够的能量促使  $\text{CH}_3-\text{Hg}^+$  键断裂;甲基与羟基离子结合到光生空穴,发生氧化反应分解成二氧化碳和水,整个过程,甲基汞被氧化成  $\text{Hg}^{2+}$ 、二氧化碳和水。 $\text{Hg}^{2+}$  吸附到多孔吸附光催化复合材料表面,接受跃迁到导带上的电子,发生还原反应, $\text{Hg}^{2+}$  接受 2 个光生电子,还原生成零价的  $\text{Hg}^0$ 。 $\text{Hg}^0$  吸附在催化剂表面以及多孔载体的孔道中,达到去除汞污染物的目的。利用多孔吸附光催化复合材料降解汞污染物的机制可用化学式来表达:

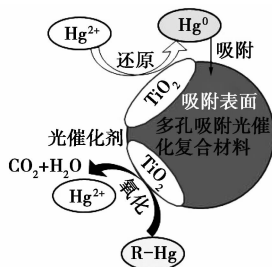
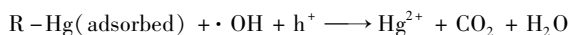
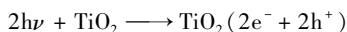


图 6  $\text{CH}_3-\text{Hg}^+$  氧化还原反应机理

## 4 小结

在紫外光照条件下,多孔吸附光催化复合材料成功地将  $\text{CH}_3-\text{Hg}^+$  氧化还原成  $\text{Hg}^0$  并吸附在其表

面。量取质量浓度为  $30 \mu\text{g}/\text{L}$  的反应液  $100 \text{ mL}$ , 添加  $1.00 \text{ g}$  的多孔吸附光催化复合材料, 调紫外光源照射, 光照强度设置为  $168 \text{ mW}/\text{cm}^2$ , 不添加甲醇溶液, 设置反应 pH 为 7, 反应  $60 \text{ min}$  达到平衡, 此时多孔吸附光催化复合材料对  $\text{CH}_3-\text{Hg}^+$  的降解吸附能力达到最大,  $\text{CH}_3-\text{Hg}^+$  去除率达到  $100.00\%$ 。多孔吸附光催化复合材料对含  $\text{CH}_3-\text{Hg}^+$  废水有显著的降解吸附效果, 紫外光源照射下反应  $60 \text{ min}$  达到平衡, 废水所含  $\text{CH}_3-\text{Hg}^+$  被完全氧化还原成  $\text{Hg}^0$  并被吸附在复合材料表面。

## 参考文献

- [1] Li Y, Mao Y, Liu G, *et al.* Degradation of methylmercury and its effects on mercury distribution and cycling in the Florida Everglades [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(17): 6661 - 6666.
- [2] Gage J C. Mechanisms for the biodegradation of organic mercury compounds: The actions of ascorbate and of soluble proteins [J]. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 1975, 32(2): 225 - 238.
- [3] Inoko M. Studies on the photochemical decomposition of organomercurials—methylmercury(II) chloride [J]. *Environmental Pollution Series B, Chemical and Physical*, 1981, 2(1): 3 - 10.
- [4] Suda I, Totoki S, Takahashi H. Degradation of methyl and ethyl mercury into inorganic mercury by oxygen free radical-producing systems: Involvement of hydroxyl radical [J]. *Archives of Toxicology*, 1991, 65(2): 129 - 134.
- [5] Norseth T, Clarkson T W. Studies on, the biotransformation of 203Hg-labeled methyl mercury chloride in rats [J]. *Archives of Environmental Health: An International Journal*, 1970, 21(6): 717 - 727.
- [6] Freeman B A, Crapo J D. Biology of disease: Free radicals and tissue injury [J]. *Laboratory Investigation; A Journal of Technical Methods and Pathology*, 1982, 47(5): 412 - 426.
- [7] Norseth T. Biotransformation of methyl mercuric salts in germ free rats [J]. *Acta Pharmacologica Et Toxicologica*, 1971, 30(3/4): 172 - 176.
- [8] 袁洁, 罗海英, 洗燕萍, 等. 高效液相色谱串联原子荧光光度计法测定鱼肉中甲基汞, 乙基汞和苯基汞 [J]. *现代食品科技*, 2009, 25(7): 838 - 840. ■

## 中国石油开启国产乙烯技术新时代

2014年9月23日,集团公司“大型乙烯装置工业化成套技术开发”重大科技专项验收评估会在北京召开。记者获悉,中国石油开发成功具有自主知识产权的大型乙烯成套工艺技术,在大庆石化年120万吨乙烯改扩建工程成功应用,结束国内乙烯技术长期依靠引进的历史。

“大型乙烯装置工业化成套技术开发”重大科技专项2008年立项以来,寰球工程公司、大庆石化公司、石油化工研究院和清华大学等单位联合攻关,开发出大型乙烯装置成套工艺技术,打破国外专利商在乙烯领域的垄断,多项核心技术填补国内空白。大庆石化年120万吨乙烯改扩建项目于2012年10月一次开车成功,并于2013年顺利通过72h满负荷性能考核。

截至目前,这套装置已平稳运行近两年,双烯收率、综合能耗以及裂解炉热效率等技术指标均达到国际先进水平。

大乙烯专项还实现国内大型乙烯裂解炉计算及工程设计的突破以及配套系列催化剂的工业化应用,并开发出国内首套裂解产物预测软件。中国石油已成为国内首个实现乙烯成套技术自主开发应用成功的企业,也是开发成功目前国内规模最大乙烯裂解炉的企业,使中国成为世界上第4个具有乙烯成套技术的国家。历时5年联合攻关,大乙烯重大科技专项顺利完成,实现集团公司攻克下游炼化关键技术瓶颈的重要突破,标志着我国已全面掌握具有自主知识产权的大型乙烯技术。(张力)