

TiO₂ 光催化降解焦化废水的研究

徐长城¹, 高原²

(1. 昆明理工大学 环境科学与工程学院, 云南 昆明 650093; 2. 云南省昆明市盘龙区环卫局, 云南 昆明 650041)

摘要: 焦化废水成分复杂、多变, 对环境有较大危害, 是一种很难处理的工业废水, 已经引起了国内外学者广泛关注. 文中选用 TiO₂ 作为光催化剂, 光催化降解焦化废水, 结果表明, TiO₂ 对焦化废水具有显著的光催化降解作用. 通过实验, 考察了焙烧温度、光照时间、溶液初始 pH 值、初始溶液浓度及投加氧化剂等因素对苯酚去除效率的影响, 从而确定处理的最佳处理条件. 最后, 还指出了该技术所需要研究的主要技术方向.

关键词: 污水处理; 光催化; TiO₂; 焦化废水

中图分类号: X506 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-855X(2003)04-0109-04

Study of Degradation of Charring Waste Water by TiO₂ Photocatalyst

XU Chang-cheng¹, GAO Yuan²

(1. Faculty of Environmental Science and Engineering Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

2. Bureau of environment and sanitation in Panlong Distrit, Kunming 650041, China)

Abstract: The constituents of charring waste water are very complicated, which is greatly harmful to the environment and is difficult to deal with. Many researchers have paid an attention to this pollutant. By using TiO₂ as the photocatalyst to treat carbolic acid bearing waste water, it turns out that TiO₂ can treat the charring waste water. Through experiments, the removal efficiencies under different conditions, such as baked temperature, time of light, pH, concentration and oxidant are studied. At last the best conditions of the treatment are ensured. The main developing direction of the technology is pointed out.

Key words: waste water treatment; photocatalysis; TiO₂; charring waste water

0 引言

以半导体作为催化剂催化氧化降解污水中的有机物是一门新兴的环境治理技术, 已经得到了国内外学者的广泛关注. 该技术可以将污水中许多有机物, 诸如卤代脂肪烃、卤代芳烃、有机酸类、染料、硝基芳烃、取代苯胺、多环芳烃、杂环芳烃、杂环化合物、表面活性剂、农药、甚至包括一些低价毒性金属氧化物, 完全矿化为二氧化碳、水和无毒性的氧化物, 整个反应过程操作简单方便, 设备易得, 无二次污染, 具有良好的经济性.

焦化废水是在煤制焦炭、煤气净化和焦化产品回收的过程中, 产生的大量的以含酚为主的高浓度的有机废水. 焦化废水成分复杂、多变, 含有较高浓度的氨氮和许多微生物难以降解的稠环芳烃和杂环化合物, 如吡啶、萘、喹啉、茚等, 对环境有较大危害, 是一种很难处理的工业废水. 所以研究该污水的治理方法是非常必要的.

本文选用 TiO₂ 作为光催化剂, 通过对苯酚溶液处理的实验研究, 证实 TiO₂ 对焦化废水处理的可行性并确定处理的最佳处理条件, 为工艺设计提供设计参数.

收稿日期: 2002-11-09.

第一作者简介: 徐长城(1979~), 男, 在读硕士研究生; 主要研究方向: 区域可持续发展. E-mail: KEKYMAR@etang.

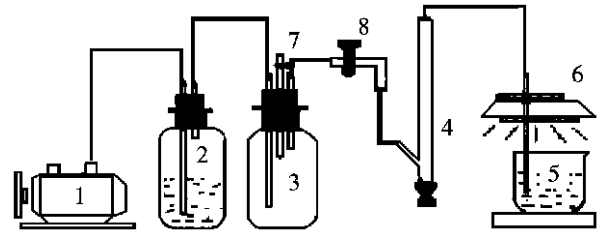
1 试验部分

1.1 实验原料和仪器

TiO₂(平均粒径200 nm, 自制); 苯酚溶液(自制); 721A 型分光光度计(四川分析仪器厂); 全玻璃冷凝固器(500 mL); KDM 型连续可调温电手套(山东, 郓城); GGZ3000 型高压汞灯(300 W, 上海亚明灯泡厂); JJ-1 型电动搅拌器(江苏金坛中大仪器厂)

1.2 实验流程和方法

图1所示为实验的流程图. 实验方法: 用溶胶-凝胶法制得的 TiO₂ 粉末及 TiO₂ 薄膜(玻片为载体)在 550 °C 的高温下焙烧 1 h, 待用. 用苯酚标准中间液和蒸馏水按体积比 1: 50 的比例配成实验用的废水样. 量取定量的苯酚溶液, 加入反应器中, 再向反应器中加入焙烧好的粉末 TiO₂ 催化剂(0.5 g); 打开泵电源向反应器中通入空气几十分钟后取样, 同时记录实验起始时间. 然后打开高压汞灯电源, 紫外灯照射反应液, 并每隔定时取样; 样品离心分离完全后, 取上层清液, 用紫外扫描仪、分光光度剂分析.



1. 真空泵 2. 洗气瓶 3. 缓冲瓶 4. 皂膜流量剂
5. 烧杯 6. 紫外灯 7. 放空阀 8. 气量调节阀

图1 流程示意图

2 结果与讨论

2.1 焙烧温度的影响

分别在 450 °C, 500 °C, 550 °C, 650 °C 四个温度下进行焙烧玻片, 焙烧 1 h 后待用. 取四个 250 mL 的烧杯, 加入 200 mL 废水样, 然后分别放入四块不同温度下焙烧得到的玻片, 置于高压汞灯下照射 5 h. 比较其对苯酚及 COD 的去除率. 实验结果如表 1.

从表中, 可看出在焙烧温度为 550 °C 时得到的玻片不论是对苯酚光解率还是 COD 的去除率都比其它温度得到的都要高. 这是因为 TiO₂ 晶型对催化活性具有重要作用, 而焙烧温度又对 TiO₂ 的晶型转变起决定性作用. 在 TiO₂ 的三种晶型

表1 焙烧温度对反应的影响

焙烧温度/ °C	450	500	550	600
苯酚光解率/ %	25.7	28.3	42.3	21.9
COD 去除率/ %	19.8	23.1	29.3	17.7

(不定形、锐钛型和金红石型) 中, 金红石型 TiO₂ 有微弱的催化活性, 锐钛型 TiO₂ 具有较高的催化活性, 而以一定比例共存的锐钛型和金红石型的 TiO₂ 的催化活性又高于锐钛型 TiO₂ 的催化活性, 通过控制晶型的转变温度, 可以得到最佳的复配晶型. 取得高的催化活性. 而根据资料显示如果高于某一临界温度, 锐钛型 TiO₂ 将会向金红石型转变. 根据实验结果, 在 550 °C 焙烧得到的玻片对苯酚及 COD 的降解效果最为理想, 而在 600 °C 焙烧得到的玻片的降解效果最差, 可知在 600 °C 下, 金红石型 TiO₂ 大量存在, 由此可推断出在 550 °C 时, TiO₂ 是以复配晶型存在的, 因而显示了较高的催化活性. 其中, 锐钛型 TiO₂ 与金红石型 TiO₂ 究竟按怎样的比例存在才能显示最高的催化活性还有待进一步考证.

2.2 光照时间的影响

在 550 °C 焙烧玻片 1 h, 得到数块 TiO₂ 薄膜玻片待用. 取四个 250 mL 的烧杯, 加入 200 mL 废水样, 依次放入一块焙烧好的玻片, 置于高压汞灯下, 在五个不同时间下照射, 比较其对苯酚光解率的影响. 实验结果如表 2.

根据结果显示, 2 h 的光照时间下, 苯酚的光解率明显比照射 4 h, 5 h, 6 h 时低, 在光照时间大于 5 h 后, 虽然光解率仍依旧增高, 但增高趋平缓. 由此可得出结论, 光照时间越长, 光解率越高, 但

表2 光照时间对反应的影响

光照时间/ h	2	4	5	6
苯酚光解率/ %	26.4	34.2	35.1	35.7

在一定的时间内, 光解率的增高越来越缓慢。

2.3 溶液初始 pH 值的影响

取四个 250 mL 的烧杯, 分别加入 200 mL 废水样, 依次用磷酸和氢氧化钠将溶液的 pH 值调节到 2.0, 4.0, 7.0, 10.0, 然后依次放入一块在 550 °C 下焙烧得到的玻片, 置于高压汞灯前, 照射 5 h, 比较其对苯酚光解率的影响。实验结果如图 2。在 TiO₂ 光催化降解有机物的过程中, 溶液 pH 值对反应动力学影响较为显著。结果表明, pH 值在 7 左右时, 即溶液呈中性时, 光解率较低, 而溶液在呈明显的酸性或碱性时, 光解率则相对较高。这是由于溶液中的有机物与溶解氧先生成基态电荷转移复合物, 在光的作用下, 这种基态转移复合物变成激发态, 其在酸性或碱性环境中易离解成 R⁺ 和 O₂⁻ 自由基, 因此加速了有机物的光氧化。一般情况下, 分散得越好, 受紫外线照射的面积越大, 产生的电子-空穴对越多, 同时空穴迁移到 TiO₂ 表面越多, 光催化活性越好。溶液 pH 值可改变颗粒表面的电荷, 从而改变颗粒在溶液中的分散情况。当溶液的 pH 值接近 TiO₂ 的等电点时, 由于范德华力的作用, 颗粒之间容易团聚形成大颗粒, 这对分散很有利。因而溶液的 pH 值与 TiO₂ 的等电点 pH 值接近时, 有机污染物被 TiO₂ 光催化降解的效率更高。

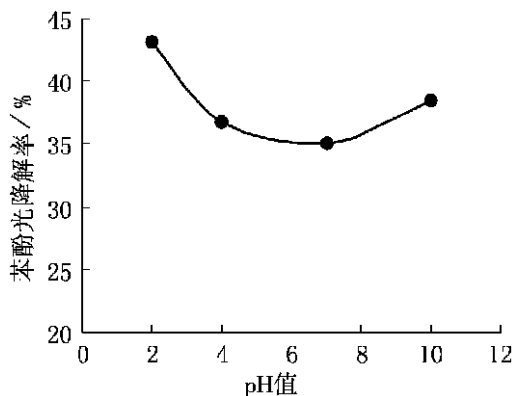


图2 pH 值与苯酚光降解率的关系

研究表明, 不同有机物的降解有不同的最佳 pH 值。因此在实际的水处理工作中, 对最佳 pH 值的探讨很重要。在本实验中, 根据实验结果可知, TiO₂ 的等电点 pH 值应在 2.0 左右。

2.4 不同初始溶液浓度的影响

取五个 250 mL 的烧杯, 加入已配好的不同浓度的苯酚溶液当作废水样, 苯酚溶液的浓度依次是 20 mg/L, 30 mg/L, 40 mg/L, 60 mg/L, 80 mg/L。然后依次放入在 550 °C 焙烧得到的玻片, 置于高压汞灯下, 照射 5 h。比较其对苯酚光解率的影响。实验结果如表 3。

表3 不同初始溶液浓度对反应的影响

初始溶液浓度/mg·L ⁻¹	20	30	45	60	80
光解率/%	64.2	53.8	48.7	40.2	35.1

由表 3 可看出, 苯酚溶液初始浓度低光解率高, 说明光催化技术是处理有机污染物的有效手段, 这恰恰就是其他传统的水处理方法中

存在的较大的缺陷。对于高浓度污染物, 先应用其它手段降低其含量, 最后用光催化技术将剩余的污染物去除, 这样水处理的效果就可明显改善。

2.5 投加氧化剂的影响

取四个 250 mL 的烧杯, 分别加入 200 mL 废水样(废水样苯酚浓度为 35 mg/L), 然后依次再加入 2 mL, 3 mL, 4 mL, 5 mL 的 H₂O₂ 后, 放入在 550 °C 焙烧得到的玻片, 置于高压汞灯下, 照射 5 h, 比较其对苯酚光解率的影响。实验结果如表 4。

表4 投加氧化剂对反应的影响

投加氧化剂的量/mL	2	3	4	5
光解率/%	45.8	57.4	71.6	80.1

从表 4 可看出, 投加氧化剂后苯酚的光解率明显比没有投加氧化剂时高, 并且随着氧化剂投加量的增加苯酚的光解率也随之增高。H₂O₂ 是一种很强的氧化剂, 它分解产生的氧吸附在 TiO₂ 表面。当光照时, 吸附在 TiO₂ 表面的氧通过俘获电子形成过氧离子, 阻止电子与空穴的复合, 有利于提高 TiO₂ 的催化活性, 并且在 H₂O₂ 的降解过程中, 它还起着催化产生 OH· 自由基的作用, 从而大大提高了苯酚的光解率。

当光照时, 吸附在 TiO₂ 表面的氧通过俘获电子形成过氧离子, 阻止电子与空穴的复合, 有利于提高 TiO₂ 的催化活性, 并且在 H₂O₂ 的降解过程中, 它还起着催化产生 OH· 自由基的作用, 从而大大提高了苯酚的光解率。

3 结论与展望

本文在大量的实验基础上, 得到以下一些结论:

- 1) 用溶胶-凝胶法制备 TiO_2 薄膜时, 最佳焙烧温度为 550°C , 焙烧时间为 60 min 左右.
- 2) 在用 TiO_2 膜或粉末处理废水时, 高压汞灯作为光源照射 5 h 光催化降解效果较好.
- 3) TiO_2 在降解废水中有机物的过程中, 溶液 pH 值对降解效果影响较大, 不同的有机物的降解有不同的最佳 pH 值.
- 4) 废水初始溶液浓度 TiO_2 降解水中有机物的影响也较为显著, 一般初始溶液浓度低则降解效率高, 这表明 TiO_2 对去除废水中的有机物有较好的去除效果.

5) 投加氧化剂对降解过程也有显著的影响, 投加氧化剂后处理效率明显比没有投加时高得多.

TiO_2 光催化氧化技术在水中的有机污染物种类多、浓度高或用其它技术方法很难降解时, 有着其他传统技术难以比拟的技术优势. 尤其是近几年高效率的光催化剂的研制和光电结合的催化方法技术的研究和应用, 使得光催化技术在水净化领域中的应用有着更为良好的市场前景和经济效益. 但要使 TiO_2 光催化降解焦化废水技术具有工业应用价值, 还应在以下几个方面的研究:

1) 反应机理和反应动力学尚需进一步研究. 在光催化氧化降解反应的过程中, 其影响因素是复杂的, 各种影响因素都有待进一步实验验证, 反应动力学若能够综合各种因素的影响, 则将对光催化反应的研究起到很大的推动作用.

2) 寻找更高效的光催化剂. 现有的光催化剂所能提供的反应活性仍很不理想, 为提高反应效率, 将催化剂颗粒超细化、悬浮或改性.

3) 催化剂的分离与回收. 该问题的解决已成为光催化氧化技术转向工业化应用的一个迫切需要.

4) 超细且易分散的光催化剂的制备及能耗高效的光催化反应器的设计.

5) 低耗高效的光源. 在太阳能下不能方便地利用之前, 寻找一种合适的光源对光催化反应会有一定的促进作用.

参考文献:

- [1] 高铁, 钱朝勇. TiO_2 光催化氧化水中有机物进展[J]. 工业水处理, 2000, 20(4): 10~13.
- [2] 张梅, 等. 纳米 TiO_2 ——一种性能良好的光催化剂[J]. 化工新型材料, 1999, 28(4): 11~13.
- [3] 姚超, 朱毅青, 成庆堂, 顾立新. 纳米 TiO_2 粉体的制备方法和发展趋势[J]. 现代化工, 2000, 20(7): 20~24.
- [4] 王亚明, 等. 有机废水催化氧化处理的研究进展[J]. 化工环保, 1999, 19(3): 145~147.
- [5] 江立文, 李耀中, 周岳溪, 邱熔处. 负载型 TiO_2 固定相催化氧化固定化技术研究[J]. 工业水处理, 2000, 20(9): 8~10.
- [6] 黄汉生. 日本 TiO_2 光催化剂环境净化技术开发动向[J]. 现代化工, 1998, 18(12): 39~42.
- [7] 张汝冰, 等. 均匀沉淀法制备纳米 TiO_2 及其在环保方面的应用[J]. 环境化学, 1999, 18(6): 597~583.
- [8] 张龙力, 杨国华. TiO_2 光催化剂载体加载工艺研究[J]. 化工新型材料, 2000, 28(8): 36~45.
- [9] 钟理, 张浩. 催化氧化法降解废水过程[J]. 现代化工, 1999, 19(5): 16~19.
- [10] 胡春, 王怡中, 汤鸿霄. TiO_2 光催化氧化苯酚动力学研究[J]. 环境科学, 1997, 18(4): 1~4.
- [11] 胡春, 王怡中. TiO_2 陶瓷光催化剂制备与催化活性[J]. 环境科学, 2000, 21(3): 71~73.
- [12] 郭建辉. 用生物脱氮技术工艺处理焦化废水[J]. 现代化工, 2001, 21(3): 48~49.
- [13] 刘鹤年. 厌氧/好氧生物脱氮—絮凝法处理焦化废水[J]. 化工环保, 1995, 15(6): 343~346.
- [14] 赵建夫. 我国焦化废水处理进展[J]. 化工环保, 1992, 12(3): 141~146.
- [15] 黄艳娥, 据行松. 纳米 TiO_2 光催化降解水中有机污染物的研究[J]. 现代化工, 2001, 21(4): 45~48.
- [16] 高伟, 吴凤清, 罗至素, 富菊霞, 王德军, 徐宝琨. TiO_2 晶型与光催化活性关系的研究[J]. 高等学校化学学报, 2001, 22(4): 660~662.