

固相光催化法处理实际印染废水的研究

钟建军^{*1} 朱智飞² 符宁¹ 陈永春¹

(1. 电子科技大学中山学院 广东 中山 528402; 2. 广东工业大学轻化学院 广州 510090)

【摘要】利用正交设计法和自制的固定床光催化反应器对实际印染废水的处理进行了研究,探讨了去除色度和COD_{Cr}的最佳条件,实验表明,固定床光催化氧化能有效降低实际印染废水的COD_{Cr}和色度,在300 W紫外光灯照射下,pH值为6和光照时间120 min时,适当投加H₂O₂其去除效果明显。

关键词 正交设计; 印染废水; 固相法; 光催化氧化

中图分类号 X791 文献标识码 A

Study on Fixed Bed Photocatalytic Oxidation Degradation of Real Dyeing-Wastewater

Zhong Jianjun¹ Zhu Zhifei² Fu Ning¹ Chen Yongchun¹

(1. Zhongshan College, UEST of China Guangdong Zhongshan 528402;

2. Faculty of Chemical Engineering and Light Industry, Guangdong University of Technology Guangzhou 510090)

Abstract In this paper, the disposal of real dyeing-wastewater was studied by the use of table designing and fixed bed reactor, and gained the optimal condition to remove COD_{Cr} and color, including light intensity, the beginning pH, time, concentration of H₂O₂. The results showed that COD_{Cr} and color of real dyeing-wastewater was reduced effectively by fixed bed reactor. The optimum conditions of treatment were determined to be: UV irradiation time 120 min; pH=6; 300 W high-pressure mercury vapour lamp; proper adding H₂O₂.

Key words table designing; real dyeing-wastewater; fixed phase; photocatalyticoxidation

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

自制的光催化反应器;微型泵(深圳市吉力源机电设备有限公司);TL-IA型污水COD速测仪(河北承德市华通环保仪器厂);721型分光光度计(上海市第三分析仪器厂);PHS-25型pH计(上海雷磁仪器厂);300 W高压汞灯(上海飞利浦亚明灯泡厂);JB-3型定时恒温磁力搅拌器(上海雷磁仪器厂新泾分厂)。

TiO₂(工业级,锐钛矿型广州钛白粉厂);2~3 mm的玻璃珠;邻苯二甲酸氢甲(AR,北京化工厂);专用氧化剂、专用催化剂(承德市华通环保仪器厂);HgSO₄(AR,贵州铜仁化学试剂厂);H₂O₂(30%,GB,天津东方化工厂);NaOH(CP);H₂SO₄(CP);无有机物二次蒸馏水;无水乙醇(AR,天津市河东区红岩试剂厂);铁筛网;马沸炉。

2003年9月1日收稿

* 男 32岁 硕士 讲师 主要从事废水处理和精细化学品方面的研究

1.2 实验方法

在100 ml蒸馏水中加入3.5 g TiO_2 充分搅拌30 min,再把玻璃珠(用无水乙醇和蒸馏水充分洗干净后干燥)投入其中继续搅拌30 min,然后通过铁筛网过滤并自然风干,把滤液搅拌20 min后再次往玻璃珠上淋洒,自然风干后在马沸炉里(500)焙烧3 h^[1, 2]。把玻璃珠装载在固定床反应器中,利用泵循环废水,调节出水流量以保持液面高度(不低于玻璃珠的高度),先打开冷却水,调节反应时间再开启汞灯预热6 min光照开始,待反应后取液分析。

1.3 实验条件的安排

动力学及有关研究表明反应时间、初始pH值、 H_2O_2 浓度、光照强度对光催化降解效果影响较大^[3, 4],且各因素间相互影响。对各因素进行全面的考察,本实验在其他条件确定的情况下,对以上四因素采用正交试验法进行四水平的正交实验,以探明各个因素之间相互影响的关系及各自的显著程度,初步确定了处理该类废水的最佳工艺参数。正交实验条件安排如表1所示。

表1 实验因素和水平表

序号	光照强度/W	初始pH值	光照时间/min	H_2O_2 投加量/ml
1	300	3	120	0.02
2	300	6	90	0.06
3	500	9	60	0.04
4	500	11	30	0.08

1.4 分析方法

采用催化快速测定法测定光催化降解前后的 COD_{Cr} 值;采用稀释倍数法测定废水的色度。

2 实验结果

实验结果如表2所示,可以看出以下5点:

1) 对 COD_{Cr} 去除率影响因素显著性先后顺序为:pH值 > 光照时间 > H_2O_2 投加量 > 光照强度;对脱色率影响因素先后顺序也是:pH值 > 光照时间 > H_2O_2 加量 > 光照强度。但在实验过程中可明显看出废水脱色较 COD_{Cr} 去除快,在评价光解反应效果时以 COD_{Cr} 去除率为主要指标,脱色率为参考指标。

2) 对于光强,可看出两者的效果很接近,从经济方面考虑,应选用300 W的灯,而pH值是需要严格控制的,尤其是当pH值为11时,无论对去除 COD_{Cr} 还是脱色都很不利,因为废水中的污染物与 OH^- 形成了一种更稳定的物质。

3) 对于去除 COD_{Cr} ,pH值为3时最佳,但pH值为6时也很接近它的效果,从工业方面和废水本身考虑,应选pH值为6时。根据光催化氧化的反应机理,在低pH值条件下, OH^- 易通过 H^+ 与被吸附的 O_2 -系列结合,在形成 H_2O_2 的基础上进一步反应生成。

4) 反应时间对于脱色率是随着时间的增长一直增大的。而对于 COD_{Cr} 却出现中间反常现象,因为有机物分解需要一定时间,光照时间太短,不能分解完全。有色染料的发色团和助色团先被破坏,生成了许多小分子有机物更易被重铬酸钾氧化,使得 COD_{Cr} 的去除率出现波动。

5) 至于 H_2O_2 ,它的最佳值出现在0.06 ml,加入一定量的 H_2O_2 能提高处理率,但当超过0.06 ml时,反而下降,这是因为 H_2O_2 是良好的电子捕获剂,但过量的 H_2O_2 也是 OH^- 的消除剂。

3 结 论

固定床光催化氧化能有效降低实际印染废水的 COD_{Cr} ,尤其可有效用于实际印染废水的脱色。光强的改变对处理效果有一定的影响,从经济和实际方面考虑,应选用300 W灯。pH值对处理效果影响很大,需严格

控制在6左右,光照时间应调节到120 min左右。 H_2O_2 的投加能大大提高光解效果,但超过一定的值后反而会下降。

表2 正交实验结果表

	因素水平				结果	
	光照强度/W	初始pH值	光照时间/min	H_2O_2 投加量/ml	CODcr 去除率/(%)	脱色率/(%)
1	300	3	120	0.02	61.7	87.1
2	300	6	90	0.06	46.5	84.6
3	300	9	60	0.04	46.1	80.7
4	300	11	30	0.08	6.3	8.1
5	500	3	60	0.08	51.9	76.9
6	500	6	30	0.04	37.6	67.2
7	500	9	120	0.06	58.1	82.9
8	500	11	90	0.02	5.6	32.8
9	500	3	30	0.06	39.0	68.0
10	500	6	60	0.02	48.8	83.0
11	500	9	90	0.08	47.2	79.6
12	500	11	120	0.04	5.4	45.8
13	300	3	90	0.04	49.7	75.5
14	300	6	120	0.08	64.7	87.7
15	300	9	30	0.02	41.9	70.7
16	300	1	60	0.06	49.7	75.2
K_1	3.138	2.023	1.962	1.580		
K_2	3.464	1.976	1.457	1.933		
K_3		1.933	1.554	1.388	$\Sigma Ki=1.651$	
K_4		0.670	1.629	1.701		
G_1		3.075	3.091	2.736		
G_2	5.203	3.225	2.780	3.107		
G_3	5.855	3.139	2.692	2.692	$\Sigma Gi=2.765$	
G_4		1.619	2.495	2.523		

参 考 文 献

- [1] 贺 飞, 唐怀军, 赵文宽, 等. 纳米 TiO_2 光催化剂负载技术研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2001, 2(2): 47-56
- [2] 黄艳娥. TiO_2 光催化剂固定化技术[J]. 河北理工学院学报, 2001, 23(2): 74-77
- [3] zhu H, zhang M P, Xia Z F, *et al.* Titanium dioxide mediatea photocatalytic degradation of monocroto-phos wat[J]. Res. 1995, 29(12): 2 681-2 688
- [4] 崔 朋, 范益群, 徐南平, 等. TiO_2 负载膜的制备. 表征及光催化性能[J]. 催化学报, 2000, 21(5): 494-496

编辑 孙晓丹