

纳米 TiO₂ 光催化处理城市生活废水的研究

周建敏¹, 牛显春², 农兰平¹

(1. 茂名学院 化学与生命科学学院, 广东 茂名 525000; 2. 茂名学院 化工与环境工程学院, 广东 茂名 525000)

摘要:以纳米 TiO₂ 作为光催化剂, 对城市生活废水进行降解试验研究, 考察了常温下催化剂的用量、光照时间及 pH 值等因素对城市生活废水处理效果的影响, 在筛选出的最佳光催化处理工艺条件下, COD 的降解率达到 91.3%, NH₃-N 的降解率达到 72.4%。

关键词:纳米 TiO₂; 光催化; 降解; 城市生活废水

中图分类号:X703

文献标识码:A

文章编号:1005-3409(2007)05-0035-02

Study of Photocatalytic Degradation from Sewage Water of the City by Using Nanometer TiO₂

ZHOU Jian-min¹, NIU Xian-chun², NONG Lan-ping¹

(1. College of Chemistry and Life Science, Maoming College, Maoming, Guangdong 525000, China;

2. College of Chemistry and Environmental Engineering, Maoming College, Maoming, Guangdong 525000, China)

Abstract: The authors studied on the processing research to sewage water of the city with the catalyst of nanometer TiO₂, inspected that catalyst usage in the room temperature, illumination time and pH value affected treatment of sewage water of the city, to select the best processing conditions of photocatalytic techniques, the degradation rate of COD reached 91.3%, the degradation rate of NH₃-N reached 72.4%.

Key words: nanometer TiO₂; photocatalysis; degradation; sewage water of the city

目前,我国水污染形势十分严峻,流经城市的河段水质超过3类标准而不适合作为生活用水的高达78%,同时50%以上的城市地下水受到不同程度的污染。经近年来的控制、治理,工业废水的排放量已有所减少,但生活废水排放量所占比例已经超过50%,对水体的污染有逐年上升的趋势,正成为水污染的最大“公害”之一。目前我国城市生活废水基本采用物理结合生物方法进行处理,这些方法虽然实用,但也面临着占地面积大,污水处理停留时间长,处理成本相对较高,处理后废水不能回用等问题。因此,在供水水源污染日益严重和对用水水质要求不断提高的形势下,研究结构简单、经济效益好、除污能力强的新型生活污水处理方法势在必行。

大量研究表明利用光催化剂 TiO₂ 处理难降解的含单一有机物的模拟废水,其效果明显^[1,2]。用 TiO₂ 处理含有有机物的废水,具有反应条件温和、能耗低、在紫外光照射或暴露在太阳光下即可发生反应。尤其是光催化剂 TiO₂ 具有催化活性高、氧化能力强、降解速度快、降解无选择性、廉价、无毒、稳定及可以重复使用,所需处理设备结构简单、操作条件容易控制,无二次污染等优点,备受人们关注。目前光催化剂 TiO₂ 处理难降解的有机物理理论方面研究较多,实验方面也只是研究用光催化剂 TiO₂ 处理含单一有机物(苯酚、罗丹明等)的模拟废水。而用光催化剂 TiO₂ 处理实际城市生活废水的报道较少。为此,本研究采用纳米 TiO₂ 对某城市生活废水进行光催化降解处理试验,在常温及一定的光照强度下,改变催化剂的用量、光照时间及 pH 值等试验条件,通过测定生活废水中的 COD 和 NH₃-N 的降解率对 TiO₂ 催化剂的光催化性能进

行评价,从而筛选出最佳的城市废水处理工艺条件。

1 实验材料及方法

1.1 主要仪器及试剂

250 W 高压汞灯(GYZ250),磁力恒速搅拌器(CJJ-78-1,重庆吉祥教学实验设备有限公司),电热恒温水浴锅(HHS-21-6,上海博迅实业有限公司医疗设备厂),电热恒温鼓风干燥箱(GZX-9070MBE,上海博迅实业有限公司医疗设备厂),高温箱式电阻炉(KSW-40-11,上海博迅实业有限公司医疗设备厂),精密 pH 计(PHS-3B,上海精密科学仪器有限公司)。

钛酸四正丁酯(简称 TNB)(C. P.)上海化学实验试剂厂;无水乙醇(A. R.),广州市东红化工厂;二次蒸馏水;HNO₃(A. R.),广州市东红化工厂;pH 试纸。实验用的废水,来自经浮选后的某城市生活废水,废水中 COD_{Cr} 为 300 mg/L, NH₃-N 含量为 30 mg/L, pH 为 6.0~9.0。

1.2 纳米 TiO₂ 的制备

以钛酸正丁酯为原料的溶胶凝胶法制备 TiO₂,在单因素实验的基础上设计正交试验,优化出制备 TiO₂ 工艺条件为:TNB:C₂H₅OH=1:5(体积比),TNB:H₂O=2:1(体积比),煅烧温度为 400℃,煅烧时间 4 h,得到白色 TiO₂ 粉末。

1.3 试验方法

本实验采用自己设计的反应器,以高压汞灯为光源,距离反应器 50 cm 处,照度为 10 000 lx,反应容器放置于磁力搅拌器上方,保证反应物质通过搅拌处于均匀状态。在一定的紫外光照射及常温下(30℃),改变 pH 值、光照时间和纳

收稿日期:2006-08-10

基金项目:2003 年茂名学院科学研究基金资助项目

作者简介:周建敏(1965-),女,副教授,在职研究生,主要从事纳米技术、化学分析等研究。

米 TiO_2 的用量,通过测定反应前后 COD 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 等指标,考察纳米 TiO_2 光催化法对城市生活废水的处理效果,以及最佳反应条件。COD 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 样品采用未经过处理的某城市生活废水。

COD 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的降解试验:各取废水样 600 ml 作光催化降解处理试验,每隔一定时间取样,用高速离心机分离处理后废水,采用国家标准分析重铬酸钾法和纳氏试剂分光光度法对处理前后的废水进行 COD 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的测定。

2 实验结果与讨论

2.1 催化剂投加量对城市生活废水 COD 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 降解的影响

催化剂投加量的多少会直接影响到光催化降解反应的速率,催化剂过多或过少都不利于降解反应的进行。从图 1 和图

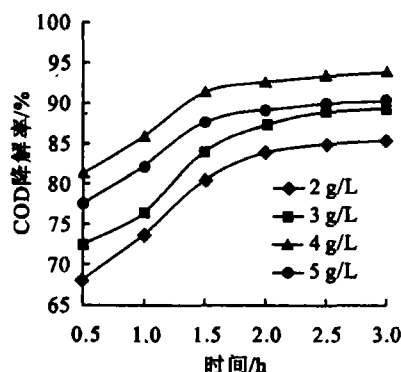


图1 催化剂用量和光照时间对COD降解的影响

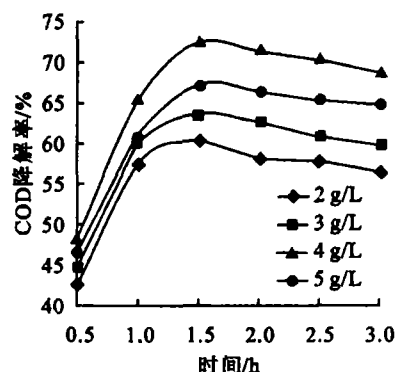


图2 催化剂用量和光照时间对氨氮降解的影响

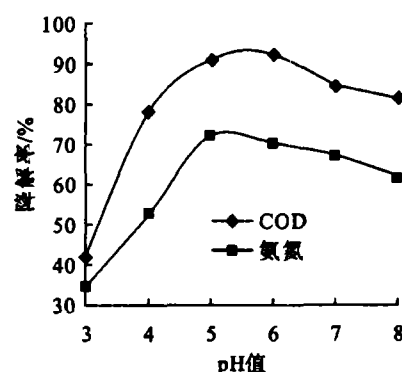


图3 pH对COD和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 降解的影响

2.2 光催化时间对城市生活废水 COD 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 降解的影响

一般情况下,延长光照时间,废水中污染物的降解率也增加,但到一定程度后,降解率趋于平缓。从图 1 和图 2 可以看出,COD 在 0~1 h 内降解较为缓慢,1~1.5 h 后,降解率迅速增加到 90% 以上,光照 1.5~3 h 降解率变化不大,说明反应已接近平衡,最佳光照时间为 1.5 h; $\text{NH}_3\text{-N}$ 在光照半小时后,降解率已达 40% 以上,1.5 h 后降解率最高达到 72.4%,但继续增加光照时间, $\text{NH}_3\text{-N}$ 的降解率呈下降趋势。因此,最佳光照时间为 1.5 h。

2.3 pH 值对城市生活废水 COD 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 降解的影响

在催化剂用量、温度等相同条件下,改变城市生活废水的 pH 值,光照 1.5 h 观察 COD 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的降解变化情况,所得的废水 pH 值对 COD 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 降解率的影响见图 3。由图 3 可知,pH 值从 3~5 降解率依次增大,在 5~6 时达到最大降解率,此后降解率随着 pH 值的增大而下降。这是因为 pH 值较小时, TiO_2 的表面所带正电荷增加,不容易吸附城市废水中的有机物和氨氮,不利于降解反应的进行。同时 COD 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 催化降解还取决于 TiO_2 颗粒的分散度,由于 TiO_2 颗粒分散得越好,受紫外线照射的面积越大,产生的电子/空穴越多,同时空穴迁移到 TiO_2 表面的越多,光催化活性就越高。因此溶液的 pH 值能改变颗粒表面的电荷,从而改变颗粒在溶液中的分散情况^[3]。 TiO_2 的等电点 pH 值为 3.0,当溶液 pH 值接近 TiO_2 等电点时,由于范德华引力的作用,颗粒之间容易团聚形成大颗粒。因此,当悬浮液 pH 值远离等电点 pH 值时,由于颗粒相互间的排

斥力,其在溶液中分散很好^[4]。此时,有机污染物被 TiO_2 光催化降解的效率更高。从图 3 可看出,pH 为中性或弱酸性时反应溶液中 COD 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的浓度下降很快,利于降解。因此,最佳 pH 在 5~6 时光催化效果最好。

改变催化剂的投加量对光降解反应的影响在于:催化剂投加量过小,不能在有效时间内完全降解城市生活废水中的 COD 和 $\text{NH}_3\text{-N}$;投加量过大不但会造成催化剂的浪费,而且在反应过程中过量的催化剂还可能造成对光的散射作用,影响光解反应效率。

3 结 论

(1)研究了在常温及一定的光照强度下,改变催化剂的用量、光照时间及 pH 值等试验条件对 TiO_2 催化剂的光催化性能的影响。筛选出最佳的城市废水处理工艺条件是每升废水中加入纳米 TiO_2 量为 4 g,光照 1.5 h,pH 值在 5~6,废水中 COD 的含量由原来的 300 mg/L 下降到 26.1 mg/L,降解率达 91.3%; $\text{NH}_3\text{-N}$ 的含量由原来的 30 mg/L 下降到 8.3 mg/L,降解率达 72.4%。

(2)采用纳米 TiO_2 处理城市生活废水,工艺简单、无污染和处理时间较短,并可在常温常压下进行,为今后处理城市生活废水提供了新的处理方法。

参考文献:

- [1] 陈非力,刘晓国. 太阳能光催化降解法去除水中罗丹明染料的研究[J]. 化工环保,1997,17(1):3-5.
- [2] Yan Jiang, Shawn Decker, Cathy Mohs, et al. Catalytic solid state reactions on the surface of nanoscale metal oxide particles[J]. Journal of Catalysis, 1998, 180: 24-35.
- [3] 钟目规. 陶瓷微滤膜过滤微米、亚微米级颗粒体系的基础研究和应用开发[D]. 南京:南京化工大学,1998.
- [4] 江红,戴春爱. 纳米光催化降解技术在污水处理方面的研究进展[J]. 北方交通大学学报,2003,27(6):101-105.