水世界-中国城镇水网
www.Chinacitywater.org
水业焦点 | 水业手册 | 企业之窗 | 求职招聘 | 学术论坛
行业论文 | 专家咨询 | 会展信息 | 行业分析 | 下载专区

多相光催化氧化处理焦化废水的研究

刘红， 刘潘
（武汉科技大学化工与资源环境学院，武汉 430081）

摘 要：以 TiO_2 为催化剂，H_2O_2 为氧化剂，在紫外光照射下采用多相光催化氧化法对焦化废水进行处理，探讨了影响 COD 去除率的各种因素，得出了最佳工艺条件。结果表明该法可使焦化厂二沉池废水 COD 从 350.3mg/L 降至 53.1mg/L，COD 去除率可达 84.8%。还发现多相光催化氧化工艺并不适合处理高浓度废水，但通过提高 H_2O_2 的投加量可扩大多相光催化氧化法处理焦化废水的浓度范围。

关键词：焦化废水； 二氧化钛； 多相光催化氧化； 过氧化氢
中图分类号：X75 文献标识码：A 文章编号：1003-6504(2006)02-0103-03

焦化废水的成分十分复杂，以酚为主，还含有多种多环芳香烃和杂环类有机物[1]，这些物质大多对生物有毒、难于降解。许多焦化厂外排水虽经处理，但其中某些有毒有害物质的浓度常难以达到国家允许的排放标准。光催化氧化法是一种新兴的高级氧化技术，通过光激发半导体催化剂产生光生电子和光生空穴，由此引发一系列氧化还原反应降解有机物。本文采用多相光催化氧化法对焦化厂二沉池废水进行深度处理，取得了良好效果。

1 实验部分

1.1 实验仪器及药剂

300W 高压汞灯、PHS-25 型酸度计、GDS-3B 光电式浑浊度仪、AB104-N 型电子分析天平、85-2 型恒温磁力搅拌器、UV-754 分光光度计。锐钛型二氧化钛粉末、H_2O_2（30%）、NaClO、$(NH_4)_2S_2O_8$、$FeSO_4\cdot 6H_2O$，以上药剂均为分析纯。用标准重铬酸钾法测定 COD、UV-754 分光光度计测透光率。

1.2 实验方法

用 500mL 烧杯作为反应容器。先放入一定量的 TiO_2，加入 400mL 水样，然后加入一定量 30%的 H_2O_2 溶液，调 pH 值，放入自制光催化反应器，灯管距水面 55mm，水深 70mm），打开 300W 高压汞灯和磁力搅拌器进行反应。反应一定的时间后，移出反应容器，静置冷却，取上清液测 COD。

2 结果与讨论

2.1 多相光催化氧化的影响因素

2.1.1 不同氧化剂的影响

本实验用常见的三种氧化剂做对比实验，TiO_2 加入量为 150mg/L，氧化剂加入量为 500mg/L，光照时间为 45min。武钢焦化厂经生化处理后的二沉池废水呈黄褐色，pH 值为 6.6，COD 为 350.2mg/L。

从表 1 看出，当氧化剂采用 NaClO 和 $(NH_4)_2S_2O_8$ 时，如果反应完后溶液中仍有氧化性的 ClO^- 和 $S_2O_8^{2-}$ 存在，会使所测得的剩余 COD 值偏低、去除率偏大，然而表 1 中相应的 COD 去除率反而较小，当氧化剂为 H_2O_2 时，COD 去除率最高，并且 H_2O_2 无二次污染问题，故选取 H_2O_2 做氧化剂。

表 1 氧化剂的选择

编号	氧化剂种类	剩余 COD(mg/L)	去除率(%)
1	30%的 H_2O_2	132.1	62.3
2	NaClO	250.9	28.3
3	$(NH_4)_2S_2O_8$	200.9	42.6

2.1.2 pH 值的影响

溶液的 pH 值对光降解效率有较大的影响，本实验中 TiO_2 和氧化剂的加入量及光照时间同上，通过 NaOH 溶液和稀硫酸调节 pH 值。实验结果如图 1。

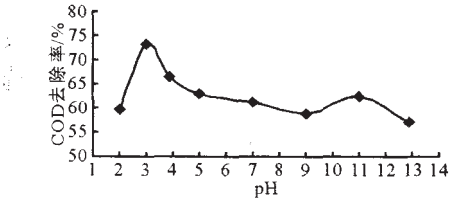

图1 pH值的影响

从图 1 看出，COD 去除率随着 pH 值的变化呈现双峰状，峰值分别出现在 pH=3.0 和 pH=11.0，当 pH 值为 3.0 时 COD 去除率最高。这可能是因为：（1）H_2O_2 在 pH 约为 3.5 的条件下分解成·OH 的效率最高，并且 TiO_2 在水中的等电点约为 pH=6.0，当 pH<6.0 时，TiO_2 颗粒表面质子化，这对光生电子向 TiO_2 表面转移是有利的，可以减少电子-空穴对的简单复合，提高光降解效率。（2）pH 值较高时，因为 OH^- 的大量存在，TiO_2 颗粒表面带负电荷，利于空穴由颗粒内部向表面

作者简介：刘红（1964-），女，副教授，硕士，主要从事工业水处理研究，（电话）027-86481028，（电子信箱）rickle000@sina.com。

的迁移，但是随着 pH 上升，H_2O_2 的异裂分解会占主要地位，形成过羟基阴离子，所以在碱性区域也会存在一个峰，但是比酸性区域的峰低。故氧化的最佳 pH 值选取为 3.0。

2.1.3 氧化剂投加量的影响

TiO_2 加入量为 150mg/L，光照时间为 45min，使用 30%的 H_2O_2，反应前调 pH 为3.0，实验结果如图 2。

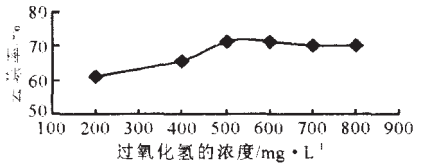

图2 氧化剂投加量的影响

加入少量 H_2O_2 能显著提高光催化降解效率，但过量的 H_2O_2 却有消极影响。这是因为过量的 H_2O_2 对·OH 有清除作用，故选取最佳氧化剂投加量为 500mg/L。

2.1.4 光照时间的选取

TiO_2 加入量为 150mg/L，30%的 H_2O_2 加入量为 500mg/L，反应前调 pH3.0。光照时间影响实验结果如图 3。

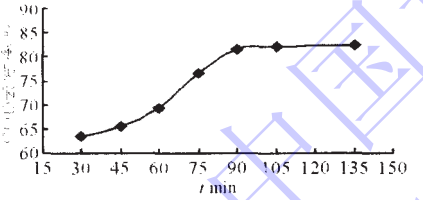

图3 光照时间的影响

图 3 看出，光照时间对 COD 去除率影响显著，随着光照时间增加，COD 去除率也增加，但 90min 后增加缓慢。因为随着光照时间的增加，照射到催化剂表面的光量子数增多，因而使更多的半导体电子被激发产生高能的电子- 空穴对。从节约能耗的角度选取最佳光照时间为 90min。

2.1.5 二氧化钛投加量的确定

30%的 H_2O_2 加入量和 pH 同上，光照时间为 90min。结果如图 4。

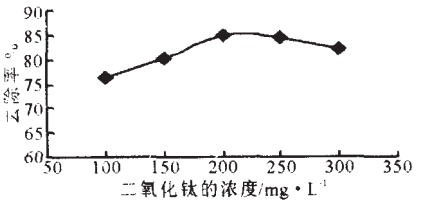

图4 二氧化钛投加量的影响

图 4 看出，二氧化钛的投加量有一个最佳值，高于或低于这个最佳值，COD 去除率都会降低。二氧化钛的投加量过少时，有效光子就不能完全转化为化学能；投加量过多时，就会造成光散射，降低光反应效率，此外，还会导致二氧化钛发生聚集，减少反应的活性位。故选取最佳二氧化钛投加量为 200mg/L。

2.1.6 原水浓度对处理效果的影响

研究[2-4]发现水中溶解有机物多相光催化氧化反应动力学会受到有机物初始浓度的影响。即使其他条件均相同，反应速度（r_s）也会随有机物的初始浓度（Cso）增大而减小。

取武钢焦化厂均和池废水稀释一定倍数，30%的 H_2O_2 加入量为 500mg/L，TiO_2 加入量为 200mg/L，光照时间为 90min，反应前调 pH 为3.0，实验结果如表 2。

表 2 原水浓度对处理效果的影响

稀释倍数	处理前 COD（mg/L）	处理后 COD（mg/L）	COD 去除率（%）
20	90.8	11.5	87.3
15	121.0	15.3	87.4
10	181.5	122.6	32.5
5	363.1	290.4	20.0
1	1815.4	1915.7	-0.055

表 2 看出，随着原水浓度的增加，COD 去除率急剧下降，对 COD 为 1815.4 的高浓度废水的去除率甚至为负值。光催化氧化可能分为两步，第一步将大分子有机物氧化成小分子有机物，第二步再将小分子有机物完全矿化。焦化废水中含有的大分子物质如联苯、三联苯、吩噻嗪、咔唑、吲哚和喹啉等，它们被强氧化性的·OH 氧化为多个小分子的中间产物时就导致了去除率出现负值。所以多相光催化氧化工艺并不适合处理高浓度废水。

2.2 处理工艺

2.2.1 二氧化钛沉降实验

本实验对象为武钢焦化厂二沉池废水经光催化氧化反应后的乳白色悬浊液，反应在上述最佳条件下进行，反应后 pH 为 3.3，每间隔 30min 取上清液，用浊度仪测其浊度。结果如图 5。

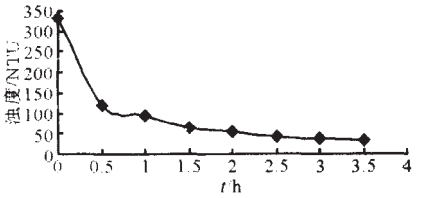

图5 二氧化钛沉降曲线

图 5 看出，前 1.5h 浊度下降迅速，1.5h 时为 63.4NTU。沉降 2.5h 后，上清液清澈透明，TiO_2 基本沉降完全，上清液排放，沉淀的 TiO_2 可回收重复使用。因此在光催化氧化反应后应增加沉淀工艺，用以降低出水浊度和回收 TiO_2。

中国城镇水网 www.chinacitywater.org

2.2.2 对比实验

实验用几种不同的光氧化工艺与多相光催化氧化工艺进行对比（表3）。氧化剂均为30%的H_2O_2，其加入量为500mg/L，光照时间为90min，TiO_2加入量为200mg/L，$FeSO_4 \cdot 7H_2O$加入量为125mg/L，$[Fe^{2+}]:[H_2O_2]=1:10$，UV/Fenton[5]工艺反应前不调pH，其他工艺反应前调pH为3.0。絮凝剂投加方法为：先加含硼聚硅铝铁250mg/L，然后调pH为7.0，以120r/min的速度快搅1min，再以60r/min的速度慢搅5min，静置30min，取上层清液测COD。

表3 不同的处理工艺

编号	工艺	剩余COD(mg/L)	去除率(%)
1	UV/H_2O_2	195.4	44.2
2	UV/H_2O_2+絮凝	171.5	51.0
3	UV/TiO_2	101.6	71.0
4	UV/TiO_2/H_2O_2	53.1	84.8
5	UV/Fenton	121.1	65.4
6	UV/Fenton+絮凝	109.5	68.7

表3看出，氧化剂加入量相同时，多相光催化氧化工艺处理效果最好。因为在TiO_2水悬浮液中，H_2O_2主要是作为电子俘获剂来抑制电子与空穴的简单复合，同时也产生强氧化性的HO·来氧化有机物。而在UV/H_2O_2工艺、UV/Fenton工艺中，主要依靠H_2O_2在紫外光作用下均裂生成强氧化性的·OH来氧化有机物。

2.2.3 对较高浓度废水处理工艺的改进

有机物初始浓度的影响说明：反应中间产物可能会影响光催化氧化技术的应用。本实验通过加大H_2O_2投加量来改进较高浓度废水的处理工艺。取均和池废水稀释一定的倍数，TiO_2加入量为200mg/L，光照时间为90min，反应前调pH为3.0，通过加大H_2O_2投加量可以对COD为605.1mg/L的原水达到较好的处理效果。增加H_2O_2投加量为3.0g/L处理稀释3倍后的均和池废水，使其COD从605.1mg/L降至72.8mg/L，COD去除率可达88.0%。这可能是因为较高浓度的H_2O_2在紫外光作用下产生较高浓度的·OH，使有机物的降解速率增加。

但加大H_2O_2的投加量不但增加了处理成本，而且对设备腐蚀加剧，因此多相光催化氧化工艺并不适合处理高浓度废水。把光催化氧化技术作为预处理或后处理与絮凝、生物处理等工艺方法相结合，产生高效、经济的联用技术可达到优劣互补的目的。

3 结论

（1）用多相光催化氧化法处理焦化厂二沉池废水是一种有效的处理方法，最佳条件工艺条件为：30%的H_2O_2投加量为0.5g/L，二氧化钛投加量为200mg/L，光照时间为90min，反应前调pH为3.0。

（2）该法可使焦化厂二沉池废水COD从350.3mg/L降至53.1mg/L，COD的去除率可达84.8%，处理后的出水无色无味，可直接排放或回收利用，不产生二次污染。

（3）多相光催化氧化工艺并不适合处理高浓度废水，但通过提高H_2O_2的投加量可扩大多相光催化氧化法处理焦化废水的浓度范围，增加H_2O_2投加量为3.0g/L处理稀释3倍后的均和池废水，使其COD从605.1mg/L降至72.8mg/L，COD的去除率可达88.0%。

（4）氧化剂加入量相同时，UV/H_2O_2工艺、UV/TiO_2工艺、UV/Fenton工艺和UV/TiO_2/H_2O_2工艺中，UV/TiO_2/H_2O_2工艺处理效果最好。

[参考文献]

[1] 何苗，张晓健，顾夏声，等. 杂环化合物好氧生物降解性能的研究[J]. 中国环境科学，1997.

[2] Hong C S, Wang Y, Bush B. The Role of Metal Ion Dopants in Quantumsized TiO_2 [J]. Chemosphere, 1998, 36: 1653-1667.

[3] Hatipoglu N San, A Kocturk G, Cinar Z. Degradation of Trace Amount of Organohologen Solvent in Water [J]. J. Photochem, Photobiol, A: Chem., 2001, 139: 225-232.

[4] Okamoto Ken-ichi, Yamamoto Y, Tanaka H, et al. Correlation Between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics[J]. Bull.Chem.Soc.Jpn., 1985, 58: 2023-2028.

[5] 刘红，周志辉，吴克明. 试剂催化氧化-混凝法处理焦化废水的实验研究[J]. 环境科学与技术，2004,(2).

（收稿 2004-10-19；修回 2005-01-20）

中国城镇水网 www.chinacitywater.org