

磁载TiO₂光催化剂处理喷漆废水的影响因素及动力学特性*

于常武 刘春怡 周立岱 陈国伟 郭 星
(辽宁工业大学化学与环境工程学院, 辽宁 锦州 121001)

摘要 为探讨光催化技术对喷漆废水的处理能力,采用酸溶胶法制备了既具有较强光催化性能又能够回收的磁载TiO₂光催化剂,研究其在紫外光照射下处理喷漆废水的影响因素及动力学特性。利用扫描电子显微镜(SEM)和X射线衍射(XRD)对光催化剂的微观形貌和结晶特点进行分析,发现磁载TiO₂光催化剂呈球形并具有较好的结晶度。当喷漆废水的COD初始质量浓度为3 280 mg/L、初始pH为9、温度为50℃、光催化剂投加量为6 g/L、光催化时间为480 min时,COD去除率接近80%。光催化降解过程符合准一级动力学,遵循Langmuir-Hinshelwood动力学模型。当喷漆废水COD初始质量浓度为1 300 mg/L时,光催化剂经过6次循环使用,其回收率和COD去除率仍分别可达到85%和82%。

关键词 TiO₂ 磁性 光催化 喷漆废水 动力学

DOI:10.15985/j.cnki.1001-3865.2019.10.001

Influencing infactors and kinetic characteristics of painting wastewater treated by magnetism supported TiO₂ photocatalyst YU Changwu, LIU Chunyi, ZHOU Lidai, CHEN Guowei, GUO Xing, (School of Chemistry and Environmental Engineering, Liaoning University of Technology, Jinzhou Liaoning 121001)

Abstract: In order to research the treatment efficiency of painting wastewater by photocatalytic technology, the magnetism supported TiO₂ photocatalyst with excellent photocatalytic and separable properties was fabricated by acid sol-gel method. The influencing infactors and kinetic characteristics of painting wastewater irradiated by ultraviolet light with the existence of photocatalyst were studied. The microstructure and crystal structure of the photocatalyst were characterized by scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The results indicated that the photocatalyst showed sphericity with superior crystallinity. The removal rate of COD reached 80% when the initial concentration of COD was 3 280 mg/L, the initial pH value was 9, the temperature was 50℃, the dosage of photocatalyst was 6 g/L and the photocatalytic time was 480 min under ultraviolet light. The photocatalytic degradation process followed the Langmuir-Hinshelwood kinetic model and the reaction accorded with the pseudo-first-order reaction kinetics equation. During recycled utilization of 6 times, the recovery rate of photocatalyst and the removal rate of COD were 85% and 82%, respectively, when the initial concentration of COD of painting wastewater was 1 300 mg/L.

Keywords: TiO₂; magnetic; photocatalytic; painting wastewater; kinetics

汽车及其零部件的喷漆环节是汽车工业中排放废水最多的工段之一。随着我国汽车产业的蓬勃发展,汽车及其零部件的喷漆废水已经成为工业有机废水家族中的重要一员。废水一般呈棕红色,带刺激性气味,含有大量的悬浮物和可溶性有机物,如丙烯酸树脂、醋酸丁酯、醋酸乙酯、甲苯、分散剂等,COD和BOD分别在3 000~5 000、100~200 mg/L。研究表明,废水的可生化降解性能差、生态毒性大,对生态环境构成了巨大威胁^[1],如果得不到有效治理,将严重制约我国汽车及其零部件产业的可持续发展。

目前喷漆废水常用的处理技术主要是混凝法、深度化学氧化法和生化法^[2]。混凝法虽然能够去除悬浮物并具有一定脱色能力,但对有机物降解没有明显作用。Fenton等深度化学氧化法处理能力虽然较强,但药剂消耗量较大,氢氧化铁沉淀分离困难。如果采用生化法处理喷漆废水,需前置酸解氧化工艺以提高可生化性,但工艺条件不易控制,处理效果不佳。自1972年以来,发现TiO₂具有良好的光催化能力并且无二次污染的特点后,各国学者在光催化剂的制备和表征方面做了大量的研究工作^[3-5],特别在光催化降

第一作者:于常武,男,1975年生,博士,副教授,主要从事废水治理技术开发与工艺设计工作。

* 国家自然科学基金青年科学基金资助项目(No.51604145);辽宁省重点研发计划项目(No.2017229009);辽宁省高等学校产业技术研究院项目(No.CYYJY2018008)。

解实际的工业有机废水方面也取得了一定的进展^[6-7],但光催化处理喷漆废水仍缺乏系统的研究。

在充分考虑光催化剂在实际废水治理工艺中可回收利用的基础上,制备一种既易分离回收又具有较高光催化性能的磁载TiO₂光催化剂,采用扫描电子显微镜(SEM)和X射线衍射(XRD)仪对其形貌和晶体特征进行表征,然后以COD去除率为指标,系统考察初始pH、温度、光催化剂投加量和光催化时间等因素对光催化处理喷漆废水的影响,确定最佳工艺参数,并对光催化动力学特性和光催化剂的回收利用能力进行研究,为喷漆废水光催化技术的工业应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

钛酸四丁酯(质量分数为98%)、双氧水(质量分数为30%)、乙醇(质量分数为95%)、聚乙二醇、四水氯化亚铁、氢氧化钠、无水乙醇、盐酸、硝酸、硫酸、硫酸汞、硫酸银、硫酸亚铁铵、邻菲罗啉、重铬酸钾等试剂均为分析纯。

实验所用废水取自辽宁省锦州市某汽车零部件企业全自动喷漆线废水,水样过滤去除漆渣后作为实验用水,清液的COD质量浓度为3 280 mg/L, pH约为8。废水的清液密封备用。

SEM(ZEISS Sigma 500,德国卡尔蔡司公司)、XRD仪(Xpert Pro MPD,荷兰帕纳科公司)、光化学反应仪(DGY-1A,500 W)、光催化剂制备装置(自制)、机械振动超声清洗机(DL-120E)、烘箱(101-OAB)、抽滤真空泵(SHZ-D(Ⅲ))、数显恒温水浴锅(HH4)、真空干燥箱(DZG-403)、磁力加热搅拌器(CJJ78-1)、离心机(CF16RN)、精密增力电动搅拌器(JJ-1)、电子分析天平(MS-TS)等。

1.2 光催化剂的制备

1.2.1 磁性Fe₃O₄的制备

参考文献[8],称取60 g聚乙二醇溶于250 mL的蒸馏水中,超声振荡40 min;然后称取4 g四水氯化亚铁溶于40 mL的蒸馏水中,用玻璃棒搅拌至完全溶解,随后缓慢地加入到配制好的聚乙二醇溶液

中,搅拌混合后加入25 mL低浓度双氧水(由30%双氧水配制),并用氢氧化钠调节溶液pH至碱性。将反应液放入55℃的水浴锅中反应3 h后真空抽滤,同时用蒸馏水和无水乙醇反复冲洗直至上清液清澈透明,过滤物放入80℃的真空干燥箱中干燥12 h,即制得磁性Fe₃O₄。

1.2.2 磁载TiO₂光催化剂的制备

参考文献[9],采用酸溶胶法制备磁载TiO₂光催化剂。称取0.3 g磁性Fe₃O₄粉末于40 mL的蒸馏水中,超声振荡30 min后使其成为混合均匀的黑色磁流体;向500 mL的烧杯中加入8.5 mL钛酸四丁酯和10 mL无水乙醇,并在搅拌条件下同时加入20 mL 1 mol/L硝酸,随后搅拌至反应液呈透明状,将其静置24 h后加入到黑色磁流体中,用氢氧化钠调节溶液pH至中性,放入烘箱中,温度设为100℃,反应3 h后抽滤,液固分离,过滤物用蒸馏水和无水乙醇反复冲洗,再放入烘箱中80℃条件下烘干8 h,即可得到磁载TiO₂光催化剂。

1.3 实验方法

最佳工艺条件筛选实验:取250 mL三角烧瓶若干,分别加入100 mL水样,COD质量浓度3 280 mg/L,调节pH,再加入一定量的光催化剂,置于光化学反应仪中,设定一定温度,打开紫外灯,反应一定时间后,液固分离,清液检测COD浓度。工艺条件确定顺序为初始pH、温度、光催化剂投加量和光催化时间。确定最佳初始pH时,设定光催化剂投加量为2 g/L,温度为20℃,光催化时间为240 min。确定最佳温度、光催化剂投加量以及光催化时间时,除变量因素外,已筛选过的因素采用最佳条件,其余沿用以上默认条件。光催化影响因素的实验水平见表1。

光催化动力学实验:在最佳工艺条件下,开展3种COD初始质量浓度(1 300、2 000、3 280 mg/L)喷漆废水的光催化动力学实验。

磁回收性能实验:在最佳工艺条件下,用磁载TiO₂光催化剂处理COD初始质量浓度为1 300 mg/L的喷漆废水,重复循环使用6次,检测COD浓度并计算去除率;每次反应完成后用磁铁对光催化剂进行分离回收,烘干后称量并计算光催化剂回收率。

表1 光催化影响因素的实验水平
Table 1 Experiential levels of influencing factor of photocatalyst

影响因素	1	2	3	4	5	6	7	8
初始pH	3	4	5	6	7	8	9	10
温度/℃	20	30	40	50	60	70		
光催化剂投加量/(g·L ⁻¹)	1	2	3	4	5	6	7	8
光催化时间/min	60	120	180	240	300	360	420	480

1.4 样品表征

用SEM对样品的微观形貌进行分析表征;用XRD对样品的晶体结构进行分析表征。XRD分析条件为:室温,Cu靶K α 辐射,波长0.154 06 nm,扫描范围5°~80°,步长0.02°,扫描速度10°/min。

1.5 评价指标及计算方法

光催化剂处理喷漆废水的效果评价以COD去除率为技术指标。COD测定参照《水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法》(HJ 828—2017)。pH测定采用玻璃电极法。测定过程实行质量控制。

2 结果与讨论

2.1 SEM分析

磁载TiO₂光催化剂的SEM照片如图1所示。光催化剂颗粒的平均直径约为50 nm,呈球形,大部分白色TiO₂晶体附着在黑色的Fe₃O₄表面,磁性Fe₃O₄负载了TiO₂,形成了包覆式结构。

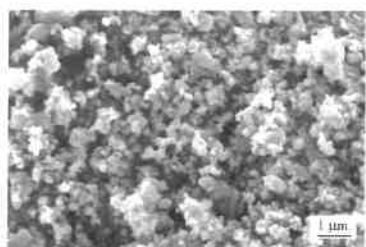


图1 磁载TiO₂光催化剂的SEM照片
Fig.1 SEM image of magnetism supported TiO₂ photocatalyst

2.2 XRD分析

磁载TiO₂光催化剂的XRD图谱如图2所示。与成熟的TiO₂商业催化剂P₂₅的XRD图谱对比表明,磁载TiO₂光催化剂在2 θ 为35.5°、54.1°和62.7°处的衍射峰对应着立方晶系Fe₃O₄的(311)、(422)和(440)晶面处的衍射峰,2 θ 为25.3°、37.8°、48.0°、

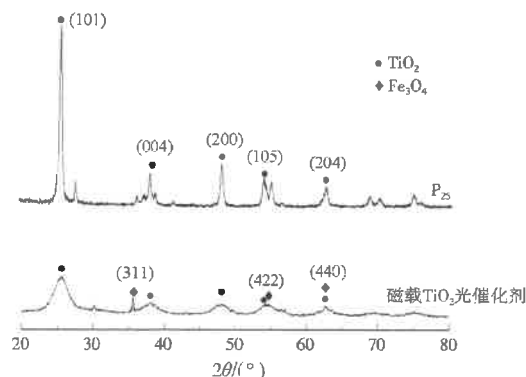


图2 P₂₅与磁载TiO₂光催化剂的XRD图谱
Fig.2 XRD patterns of P₂₅ and magnetism supported TiO₂ photocatalyst

54.0°和62.7°处也出现了(101)、(004)、(200)、(105)及(204)晶面的衍射峰,这说明制备的光催化剂由锐钛矿型TiO₂和立方晶系Fe₃O₄构成,样品具有较好的结晶度。

2.3 光催化处理喷漆废水的最佳工艺条件

各因素对磁载TiO₂光催化剂处理喷漆废水的影响见图3。由图3可见,初始pH对喷漆废水中的有机物降解具有重要作用。随着初始pH增大,COD去除率呈现了先减小后增大的特征。当初始pH上升到9~10时COD去除率最大。原因在于体系的pH影响了TiO₂表面电荷的特性。当体系的初始pH为6时,光催化剂表面呈电中性,对有机物的吸附性能最差,从而影响了光催化效果;当体系偏酸或偏碱时,TiO₂表面带有正电荷或负电荷,可以吸附废水中带有电荷的有机物或者其水解的中间产物,进而对有机物进行光催化作用^[10-11]。当体系偏碱时,更有利于光催化降解处理该喷漆废水。综合COD去除率及调碱成本,光催化处理喷漆废水的最佳初始pH确定为9。

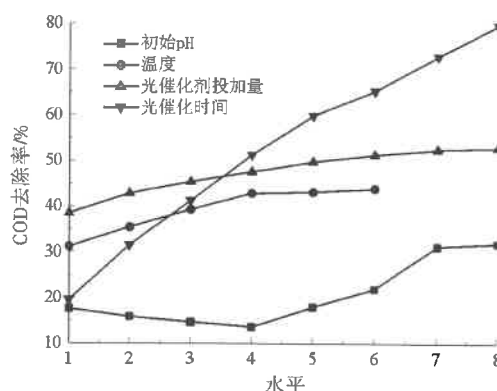


图3 各因素对磁载TiO₂光催化剂处理喷漆废水的影响
Fig.3 Effect of different factors on painting wastewater treated by magnetism supported TiO₂ photocatalyst

光催化时的温度对喷漆废水中COD去除率具有一定影响,COD去除率随温度的升高逐渐增大。当温度上升到50℃时,COD去除率趋于稳定。其一,随着温度的逐渐上升,光催化剂半导体表面的电荷发生高速移动,产生大量的光生电子和空穴对,提高了其光催化活性;其二,高温使光催化剂获得更高的能量,提高了其与有机物发生有效碰撞的频率^[12]。但是,光催化剂本身有其活性温度范围,温度过高后会使光催化剂的活性降低,从而影响了有机物的降解。综合COD去除率及能耗,光催化处理喷漆废水的最佳温度确定为50℃。

随着光催化剂投加量的增加,光催化处理喷漆

废水中有机物的能力也逐渐增强。当光催化剂投加量为 6 g/L 时, COD 去除率达到 51.2%。随着光催化剂投加量的继续增加, 喷漆废水中 COD 的去除率增加幅度放缓。光催化剂投加量增大, 在光催化反应的过程中能产生更多 $\cdot\text{OH}$, 促使喷漆废水中更多的有机物被催化氧化。但是, 当光催化剂投加量过大时, 会导致其在喷漆废水中分散不均匀, 透光率降低, 所以 COD 去除率增加幅度不大^[13]。因此, 确定最佳光催化剂投加量为 6 g/L。

光催化时间是对光催化处理喷漆废水影响最显著的因素, 光催化时间与 COD 去除率呈现正相关关系。原因在于光催化时间延长, 增加了光催化剂与有机物碰撞的概率, 更多的有机物可以被吸附并被催化降解^[14-15]。但是, 光催化处理含有多组分有机物的喷漆废水时, 比处理仅含单一组分有机物(如甲基橙^[16]、苯酚^[17]等)的废水需要更长的光催化时间, 这也与光催化降解实际河道黑臭水体时的情况一致^[18]。本研究中, 当光催化处理喷漆废水达到 480 min 时, COD 去除率接近 80%, 显示了磁载 TiO_2 光催化剂良好的光催化性能。因此, 确定最佳光催化时间为 480 min。探索能更快速光催化处理含有多组分有机物的废水的光催化剂还需要投入更多的研究。

2.4 光催化动力学

为进一步研究磁载 TiO_2 光催化剂处理喷漆废水有机物的光催化动力学特性, 开展了光催化 3 种不同 COD 初始质量浓度喷漆废水的动力学实验, 结果见图 4。

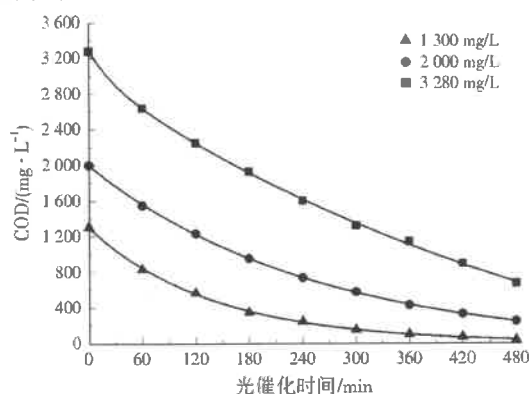


图4 不同 COD 初始质量浓度喷漆废水随光催化时间的降解曲线

Fig.4 Degradation curves of painting wastewater under different initial COD concentration with photocatalytic time

当喷漆废水 COD 初始为 1 300 mg/L, 光催化时间达到 360 min 时, COD 可以降到 100 mg/L 以下, 达到了《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)

的一级标准(100 mg/L)。这表明磁载 TiO_2 光催化剂应用于光降解处理实际喷漆废水时, 适宜的 COD 初始质量浓度最好控制在 1 300 mg/L 以下。对于 COD 初始质量浓度高于 1 300 mg/L 的喷漆废水, 处理后的尾水如果要达到 GB 8978—1996 一级标准则需更长的光催化时间。

光催化反应动力学一般符合准一级动力学反应, 遵循 Langmuir-Hinshelwood 动力学模型(L-H 模型)^[19], 该模型可以简化为式(1)^[20-21]:

$$-\frac{dC_t}{dt} = k^* C_t \quad (1)$$

式中: C_t 为 t 时刻 COD 质量浓度, mg/L; t 为光催化时间, min; k^* 为表观速率常数, min^{-1} 。

式(1)积分后可以写为式(2)^[22]:

$$\ln(C_0/C_t) = k^* t \quad (2)$$

式中: C_0 为 COD 初始质量浓度, mg/L。

如光催化动力学遵循 L-H 模型, 则 $\ln(C_0/C_t)$ 与 t 的一次拟合曲线应接近直线。

磁载 TiO_2 光催化剂处理喷漆废水的 $\ln(C_0/C_t)$ 与 t 的拟合曲线如图 5 所示。

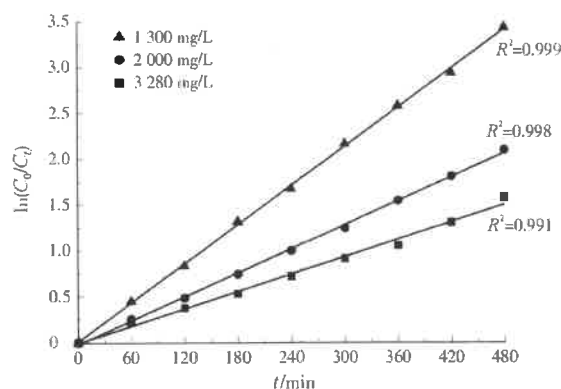


图5 3种 COD 初始质量浓度条件下 $\ln(C_0/C_t)$ 与 t 的拟合曲线

Fig.5 Fitting curves of $\ln(C_0/C_t)$ and t under 3 kinds of initial COD concentrations

由图 5 可知, 喷漆废水 3 种 COD 初始浓度条件下的 $\ln(C_0/C_t)$ 与 t 的拟合方程的 R^2 均大于 0.99, 这表明磁载 TiO_2 光催化剂处理喷漆废水遵循 L-H 模型。喷漆废水 COD 初始为 3 280、2 000、1 300 mg/L 时, 表观速率常数分别为 0.003 1、0.004 3、0.007 1 min^{-1} , 半衰期分别为 223、161、98 min, 呈现出随着喷漆废水 COD 初始浓度降低, 表观速率常数增大, 半衰期缩短的规律。出现该规律的原因在于当光催化剂投加量一定时, 其比表面积也一定, 因此有机物浓度越低, 光催化剂的处理负荷也就越小, 致使光催化表观速率常数增大, 半衰期缩短^[23]。

2.5 磁回收性能

COD 去除率和光催化剂回收率如图 6 所示。

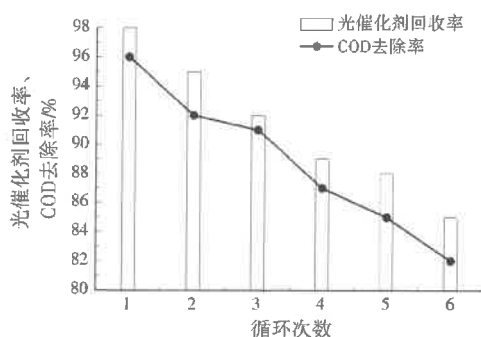


图6 磁载TiO₂光催化剂的磁回收和COD去除性能

Fig.6 Recovery and photocatalytic performance of magnetism supported TiO₂ photocatalyst

经过6次光催化实验,光催化剂回收率仍可以达到85%,COD去除率达到82%,这表明磁载TiO₂光催化剂处理实际的喷漆废水时,具有良好的光催化能力和回收性能。

3 结论

(1) 磁载TiO₂光催化剂对喷漆废水有机物的光催化降解受体系初始pH、温度、光催化剂投加量和光催化时间的影响,最佳反应条件为pH=9、50℃、光催化剂投加量6g/L、光催化时间480min。

(2) 磁载TiO₂光催化剂对喷漆废水有机物的降解过程符合准一级动力学反应,遵循L-H模型,随COD初始浓度降低,表现速率常数增大,半衰期缩短。

(3) 磁载TiO₂光催化剂处理喷漆废水的COD初始质量浓度建议控制在1300mg/L以下,在最佳光催化反应条件下,尾水COD可低于100mg/L,达到GB 8978—1996的一级标准;对于COD初始质量浓度高于1300mg/L的喷漆废水,处理后的尾水如果要达到一级排放标准需更长的光催化时间。

参考文献:

- [1] ALLEN N S, VISHNYAKOV V, KELLY P J, et al. Characterisation and photocatalytic assessment of TiO₂ nano-polymorphs: influence of crystallite size and influence of thermal treatment on paint coatings and dye fading kinetics[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2019, 126(3): 131-142.
- [2] WANG N, ZHENG T, ZHANG G. A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2015, 4(1): 762-787.
- [3] YAHYA N, AZIZ F, JAMALUDIN N A, et al. A review of integrated photocatalyst adsorbents for wastewater treatment[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2018, 6(6): 7411-7425.
- [4] IBRAHIM M M, GAYA U I. Synthesis of eosin Y-sensitized Ag-TiO₂ nano-hybrid for optimized photocatalytic degradation of aqueous caffeine[J]. Journal of the Chilean Chemical Society, 2019, 64(1): 4275-4284.
- [5] JIANG L B, YUAN X Z, ZENG G M, et al. Metal-free efficient photocatalyst for stable visible-light photocatalytic degradation of refractory pollutant[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 221(2): 715-725.
- [6] 陈宜菲, 邱昱, 孟永德, 等. TiO₂/石墨烯应用于Cr(VI)和苯酚复合体系的光催化研究[J]. 环境污染与防治, 2019, 41(2): 196-200.
- [7] NASIRIAN M, MEHRVAR M. Photocatalytic degradation of aqueous Methyl Orange using nitrogen-doped TiO₂ photocatalyst prepared by novel method of ultraviolet-assisted thermal synthesis[J]. Journal of Environmental Sciences, 2018, 66(4): 81-93.
- [8] 吴光锐, 王德军, 侯亚璐, 等. Fe₃O₄/MnO₂磁性复合氧化物催化剂的制备及性能[J]. 复合材料学报, 2019, 36(1): 147-158.
- [9] SUN Q, HONG Y, LIU Q H, et al. Synergistic operation of photocatalytic degradation and Fenton process by magnetic Fe₃O₄ loaded TiO₂[J]. Applied Surface Science, 2018, 430(2): 399-406.
- [10] KHUZWAYO Z S P, CHIRWA E M N. Analysis of catalyst photo-oxidation selectivity in the degradation of polyorganochlorinated pollutants in batch systems using UV and UV/TiO₂[J]. South African Journal of Chemical Engineering, 2017, 23(1): 17-25.
- [11] YE Y, BRUNING H, LIU W, et al. Effect of dissolved natural organic matter on the photocatalytic micropollutant removal performance of TiO₂ nanotube array[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2019, 371(2): 216-222.
- [12] 刘学军, 苏冰野, 谭昭怡, 等. 放射性洗涤废水的SDBS光催化降解研究[J]. 化学研究与应用, 2019, 31(1): 153-159.
- [13] 张凯龙, 施妙艳, 倪貌貌, 等. 优化内嵌式Ce掺杂ZnO光催化降解罗丹明B[J]. 中国环境科学, 2019, 39(4): 1447-1455.
- [14] PARRINO F, DE PASQUALE C, PALMISANO L. Influence of surface-related phenomena on mechanism, selectivity, and conversion of TiO₂-induced photocatalytic reactions[J]. ChemSusChem, 2019, 12(3): 589-602.
- [15] MORISAWA S, FURUKAWA M, TATEISHI I, et al. Photocatalytic degradation of Linuron in aqueous solution with nanosized TiO₂ under sunlight irradiation[J]. Studies in Science and Technology, 2018, 7(2): 119-122.
- [16] ISLAM M T, JING H, YANG T, et al. Fullerene stabilized gold nanoparticles supported on titanium dioxide for enhanced photocatalytic degradation of methyl orange and catalytic reduction of 4-nitrophenol[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2018, 6(4): 3827-3836.
- [17] SÁNCHEZ RODRÍGUEZ D, MEDRANO M G M, REMITA H, et al. Photocatalytic properties of BiOCl-TiO₂ composites for phenol photodegradation[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2018, 6(2): 1601-1612.
- [18] 金庆峰, 杨文革, 李雷. 石墨烯光催化网新技术在江阴市河道治理中的应用[J]. 江苏水利, 2018, 39(4): 58-60.
- [19] NOSAKA Y, NOSAKA A Y. Langmuir-Hinshelwood and light-intensity dependence analyses of photocatalytic oxidation rates by two-dimensional-ladder kinetic simulation[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2018, 122(50): 28748-28756.
- [20] 阳海, 魏宏庆, 胡乐天, 等. 单偶氮染料AY17的光催化降解动力学及机制[J]. 环境科学, 2016, 37(8): 3086-3093.
- [21] 李明洁, 喻泽斌, 陈颖, 等. TiO₂光催化降解PFOA的反应动力学及机制研究[J]. 环境科学, 2014, 35(7): 2612-2619.
- [22] 梁钊, 李子富, 周晓琴, 等. 氮掺杂二氧化钛光催化氧化降解污水中四环素[J]. 环境工程, 2019, 37(3): 92-97.
- [23] 周颜霞, 甘小蓉, 薛红波, 等. Fe₂O₃/TiO₂负载膨胀珍珠岩光催化降解罗丹明B[J]. 环境科学研究, 2017, 30(12): 1961-1969.

编辑:徐婷婷 (收稿日期:2019-03-03)