

负载型多元光催化剂在焦化废水深度处理COD方面的应用

侯润欣¹ 郝千鹏² 陈国超³

1 河北省尚义县环境保护局 2 河北省尚义县利通排水中心 3 唐山三友化工股份有限公司

DOI:10.32629/eep.v2i1.96

[摘要] 实验选用廉价的粘土砖作为载体,Fe、Sm、Yb改性的TiO₂为光催化剂,采用浸渍提拉法制得负载型多元光催化剂,实现了催化剂的回收及重复利用。负载型多元光催化剂具有一定的寿命和较好的负载牢固性,可用于焦化废水深度处理。探讨了COD降解率的影响因素,并确定了负载型多元光催化剂应用于光催化降解焦化废水中COD的最佳工艺条件。在pH为中性条件下,当催化剂负载量为1.4g;光照时间为6h;反应温度为50℃;催化剂焙烧温度为550℃时,COD降解率最高可达45.68%。之后运用絮凝-光催化法处理后的焦化废水达到了工业循环冷却水处理设计规范(GB50050-2007)指标,可以作为工业冷却水进行再利用。

[关键词] 负载; 光催化; COD; 深度处理

焦化废水是在煤高温干馏、煤制焦炭、煤气净化、化工产品精制与回收过程中产生的高浓度、难降解、有毒的工业废水。经过生化和混凝沉淀处理的焦化废水有机物、悬浮物、硬度、含盐量和油等指标仍然比较高,必须采用有效的深度处理工艺去除才能将其回用作循环冷却水^[1]。目前国内外关于二氧化钛光催化降解模拟废水中污染物的研究已有一定的进展,然而对具有一定应用价值的实际废水中COD的降解研究还很少^[2-3]。TiO₂光催化剂技术应用于焦化废水深度处理具有广阔的前景,有望成为处理效果好、运行费用低的实用性技术。

1 实验部分

1.1 实验废水来源

实验所用焦化废水取自某焦化厂污水处理站经生化处理的焦化废水,初始COD浓度为129.7mg/L。

1.2 负载型多元光催化剂的制备

称取一定量Fe-Sm-Yb改性TiO₂粉体于烧杯中,加入少量的无水乙醇,搅拌均匀后放入粘土砖块,一定时间后取出,自然风干后再次放入,如此反复数次待溶液被完全吸附后取出,自然风干后放入马弗炉在500℃下焙烧2h,制得负载型多元光催化剂。

2 结果与讨论

2.1 负载型多元光催化剂的重复利用率与再生性能

取10mg/L的苯酚水溶液400mL于圆柱形反应器中(图1),投加负载量为1.25g的负载型多元光催化剂,在室温、pH中性条件下,调节紫外灯距废水液面12cm,在无光条件下搅拌30min后打开紫外灯进行光催化反应6h,采用高锰酸钾法测定反应前后COD,并计算降解率。将负载型多元光催化剂连续多次用于光催化降解反应,当催化剂使用15次之后,降解率降低到10%左右时,重新焙烧后将其用于光催化实验并考察其活性。如图2所示,该负载型多元光催化剂随着光催化实验进行次数的增加,光催化剂活性有所下降,在使用8次之前活性降低幅度小,表明其可重复应用8次。由图2可知,催化剂重新

焙烧后,即使用次数为16次时,COD降解率大幅度提高,表明重新焙烧可以实现催化剂的再生。

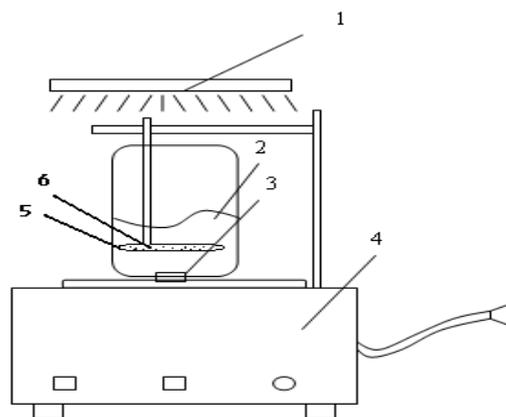


图1 反应装置图

1-250W 高压汞灯; 2-圆柱形反应器; 3-搅拌子; 4-集热式磁力加热搅拌器; 5-不锈钢板; 6-负载型多元光催化剂。

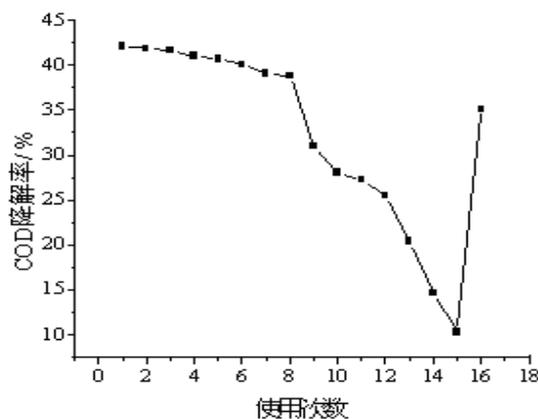


图2 负载型多元光催化剂活性变化图

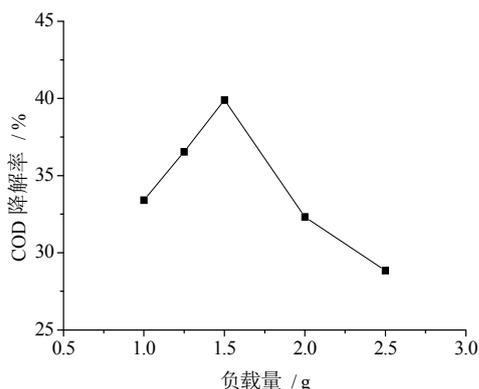


图3 负载量与 COD 降解率的关系

2.2 催化剂负载量对 COD 处理效果的影响

在相同的焙烧温度 500℃ 下, 制备不同负载量 (1.0g~2.5g) 的负载型多元光催化剂, 以经生化处理后的焦化废水为降解对象, 进行光催化反应。取 400mL 焦化废水于圆柱形反应器, 调节紫外灯与焦化废水液面距离为 12cm, 在无光条件下搅拌 30min 后打开紫外灯, 之后在室温下进行光催化反应 6h。采用高锰酸钾法测定降解前后焦化废水的 COD 值, 并计算 COD 降解率。由图 3 可知, 负载量为 1.5g 时, COD 的降解效果最好, 降解率为 39.90%。负载量的大小直接影响光催化体系中反应活性位的多少, 进而影响催化剂的光催化性能。

2.3 光照时间对 COD 处理效果的影响

制备负载量为 1.5g 的负载型多元光催化剂, 取 400mL 焦化废水于圆柱形反应器, 调节紫外灯与焦化废水液面距离为 12cm, 在无光条件下搅拌 30min 后打开紫外灯, 之后在室温下进行光催化反应, 每隔 2h 取样分析一次。采用高锰酸钾法测定降解前后焦化废水的 COD 值, 并计算 COD 降解率, 绘制光照时间与 COD 降解率关系曲线图。

2.4 pH 值对 COD 处理效果的影响

利用 H₂SO₄ 和 NaOH 调整焦化废水的 pH 值, 研究 pH 值对 COD 降解率的影响。加入负载量为 1.5g 的负载型多元光催化剂, 调节紫外灯与焦化废水液面距离为 12cm, 在无光条件下搅拌 30min 后打开紫外灯, 之后在室温下进行光催化反应 6h。

2.5 反应温度对 COD 处理效果的影响

温度是光催化氧化反应中重要的影响因素之一。取 400mL 焦化废水于圆柱形反应器, 加入负载量为 1.5g 的负载型多元光催化剂, 调节紫外灯与焦化废水液面距离为 12cm, 在无光条件下搅拌 30min 后打开紫外灯, 之后在设置好的反应温度下进行光催化反应 4.5h, 测定相应的 COD 降解率, 绘制反应温度与 COD 降解率关系曲线图。当反应温度为 50℃ 时, COD 降解率最高, 降解效果最好。这可能与反应速率常数等因素有关。

3 正交实验结果分析

在单因素实验的基础上, 以正交表 L₉(3⁴) 进行正交实验, 选择影响因素为: 负载量、光照时间、反应温度、催化剂焙烧温度。实验结果以 COD 降解率表示。实验结果见表 1, 结果表

明, 最主要的影响因素是负载量和焙烧温度。最优工艺组合条件为: 负载量 1.4g; 光照时间 6h; 温度 50℃; 焙烧温度 550℃。在此最佳工艺条件下光催化降解焦化废水, COD 降解率可达 45.68%。

表 1 正交试验结果与分析

水平	因素	负载量 / g	光照时间 / h	反应温度 / °C	焙烧温度 / °C	COD 降解率 / %
1		1.4	4	45	450	19.71
2		1.4	5	50	500	36.14
3		1.4	6	55	550	40.86
4		1.5	4	50	550	22.38
5		1.5	5	55	450	10.12
6		1.5	6	45	500	20.53
7		1.6	4	55	500	10.98
8		1.6	5	45	550	15.90
9		1.6	6	50	450	6.94
K ₁		96.71	53.07	56.14	36.77	
K ₂		53.03	62.16	65.46	67.65	
K ₃		33.82	68.33	61.96	79.14	
k ₁		32.24	17.69	18.71	12.26	
k ₂		17.68	20.72	21.82	22.55	
k ₃		11.27	22.78	20.65	26.38	
R		20.97	5.09	3.11	14.12	

4 絮凝-光催化联合法对焦化废水 COD 的深度处理

向烧杯中加入 600mL 经生化二级处理后的焦化废水, 用吸量管向其中加入 1mL 聚丙烯酰胺 (质量分数为 0.5%) 絮凝剂, 搅拌均匀后静置 3h, 取 400mL 上清液于圆柱形反应器, 并进行 6h 光催化实验, 采用高锰酸钾法测定絮凝前后及光催化反应后 COD, 实验结果表明, 运用絮凝-光催化联合法对焦化废水进行深度处理后, COD 降解率可达 80.42%。实验表明, 处理后的焦化废水达到了工业循环冷却水处理设计规范 (GB50050-2007) 指标, 可以作为循环冷却水再利用。

5 结论

应用廉价粘土砖块做载体制备了负载型多元光催化剂, 在焦化废水深度处理实验中, 负载型多元光催化剂可重复利用 8 次。催化剂活性可以通过重新焙烧提高, 重新焙烧可以实现催化剂的再生。通过单因素及正交实验得到了最佳工艺条件: 负载量 1.4g; 光照时间 6h; 温度 50℃; 焙烧温度 550℃。在最佳工艺条件下光催化降解焦化废水, COD 降解率可达 45.68%。运用絮凝-光催化联合法处理后的焦化废水达到了工业循环冷却水处理设计规范 (GB50050-2007) 指标, 可以作为循环冷却水再利用。

[参考文献]

- [1] 赵海东, 刘旭东, 迟赫. 负载型 TiO₂ 光催化去除氨氮的研究[J]. 辽宁化工, 2009, 38(11): 783-785.
- [2] 郝丽娟, 张瑛洁, 杨文慧, 等. 高铁酸钾 UV-vis/TiO₂ 协同氧化效应的研究[J]. 工业水处理, 2007, 27(12): 56-58.
- [3] 刘正锋, 刘守新, 李晓辉, 等. 吸附剂负载 TiO₂ 光催化研究进展[J]. 化学通报, 2016, 71(10): 755-764.