

TiO₂/ACF 光催化降解苯酚的动态试验研究

贾国正, 张 勇, 张显球, 储菲菲

(南京师范大学 动力工程学院, 江苏 南京 210042)

[摘要] 利用 TiO₂/ACF 以主波长为 254 nm 的紫外灯为光源, 光催化氧化反应器内的苯酚溶液, 考察了动态条件下苯酚的去除效果. 结果表明: 设计、制作的光催化氧化反应器优化了水力条件, 强化了光源利用; 在动态条件下, TiO₂/ACF 光催化氧化去除苯酚主要影响因素有溶液 pH、光强、废水流速、水力停留时间 (HRT)、通氧条件等. 在苯酚初始浓度为 40 mg/L, 废水 pH = 7.5, 反应器内紫外灯光强为 1.75 W/L, 起搅拌、充氧作用的空气量 $Q = 2.6 \text{ mL}/(\text{min} \cdot \text{L})$, 苯酚废水流量为 0.05 L/min, 即废水在反应器中的 HRT 约为 7.67 h 时, 苯酚去除率可达 91%, COD 去除率约为 79%.

[关键词] 二氧化钛, 活性炭纤维 (ACF), 光催化反应器, 苯酚

[中图分类号] TQ 032 [文献标识码] A [文章编号] 1672-1292(2009)02-0052-04

Dynamic Experimental Research on Photocatalytic Degradation of Phenol in Waste Water Using TiO₂/ACF

Jia Guozheng Zhang Yong Zhang Xianqiu Chu Feifei

(School of Power Engineering Nanjing Normal University, Nanjing 210042, China)

Abstract By making use of titanium dioxide film and activated carbon fibre (TiO₂/ACF), 254 nm UV-ray was used as the light sources to decompose photocatalytically aqueous phenol solution of 40 mg/L over TiO₂ film, thus the photocatalytic effect of phenol was analyzed. The result showed that the designed and made photocatalytic reactor optimized hydrodynamic conditions and strengthened the utilization of illuminant and that under dynamic condition five main factors that impacted photocatalytic degradation effects of TiO₂/ACF were studied, namely pH, power of ultraviolet, velocity of water, HRT, and concentration of oxygen. It was found that the TiO₂ film exhibited a degradation efficiency of 91% for phenol and a removal rate of 79% for COD after 7.67 h, while the condition of pH = 7.5, the concentration of phenol is 40 mg/L, power of ultraviolet light is 1.75 W/L, and air quantity is 2.6 mL/(min · L).

Key words titanium dioxide film (TiO₂), activated carbon fibre (ACF), photocatalytic reactor, phenol

光催化氧化水中有机污染物具有能耗低、操作简便等优点, 因而日益受到人们的重视. 在光照射后二氧化钛不发生光腐蚀, 耐酸碱性好, 化学性质稳定, 对生物无毒性, 且能有效地降解各种有机污染物, 因而成为颇具前景的环境净化剂^[1-4].

员汝胜等^[5]研究了以环氧树脂作为 TiO₂ 与活性炭纤维 (ACF) 之间联结的前驱体制得 TiO₂/ACF 复合体, 考察采用 365 nm 的高压汞灯光催化降解苯酚的效果. 贾国正等^[6]研究了以硫酸钛为原料, 通过水解法在 ACF 上制备了 TiO₂ 薄膜, 并考察了不同条件下 TiO₂/ACF 对苯酚的去除效果, 结果表明: 当溶液 pH = 7.5, 苯酚浓度为 40 mg/L, 紫外灯光照强度为 1.75 W/L 时, TiO₂/ACF 光催化降解苯酚 4 h 后, 苯酚去除率可达 88.2%. 本文在前期研究的基础上, 主要探讨在自行设计的光催化反应器中, TiO₂/ACF 光催化氧化去除苯酚废水的效果, 以期对 TiO₂/ACF 光催化氧化技术的付诸实践有一定的指导意义.

1 试验设备与方法

1.1 试验设备

反应器的工艺设计^[7]是根据处理水的流量和对其中发生的反应所要求的完成程度来求出它的容积.

收稿日期: 2008-12-22

基金项目: 江苏省环境工程重点实验室开放基金 (KF2008005) 资助项目.

通讯联系人: 贾国正, 讲师, 研究方向: 水处理技术. E-mail: jjian0510@163.com

本试验所要研究的是光催化反应过程的规律, 因此对于反应器的设计需要考虑的主要因素为工艺操作的应用性、光源的利用率、反应器内部光催化剂的安置, 以及配流的均匀性等。

本试验设计、制作的光催化反应器构造如图 1 所示, 由进水阀 1 进水区 2 曝气装置 4 出水区 7 出水阀 8 盖板 9 光源 15 及反应区等组成。光催化氧化反应器用有机玻璃(壁厚 2mm)制成, 外形尺寸: 550mm × 150mm × 330mm, 盖板尺寸: 600mm × 150mm, 在反应器盖板的中线处沿长度方向均匀开有 7 个 $\Phi 17\text{mm}$ 的小孔 10 便于紫外灯管安置及进气搅拌、供氧。进水区主体是距离反应器左侧板 50mm 的进水隔板 12 起均匀布水与消能作用, 该板下部距离反应器底部 5mm 和 10mm 处均匀设有两排 $\Phi 2\text{mm}$ 的潜水配水孔 3。出水区主体是距离反应器右侧板 50mm 的出水隔板 13 该板上部设锯齿形溢流堰 11, 溢流堰严格水平, 既可保证水流均匀, 又可控制反应器水位。光源部分由石英套管 5 和紫外灯管 6 组成。通过反应器盖板固定的浸没式柱状光源沿水流方向均匀设置, 光源利用率较高, 光照强度可调节。反应区内壁均匀固定光催化氧化剂(TIO_2/ACF) 14 光-固-液-气接触充分。含酚废水通过潜水配水孔进入反应区, 在曝气装置的搅拌作用下, 水流与反应器四壁均匀固定的 TIO_2/ACF 接触频率高, 沿水流方向均匀设置的浸没式柱状光源辐射一定强度的紫外线, 激发 TIO_2/ACF 产生电子与空穴, 电子与空穴和 H_2O 、曝气装置提供的充足 O_2 反应形成 $\cdot\text{O}_2^-$ 、 $\cdot\text{OH}$ 等活性自由基, 活性自由基将废水中的酚类等有机污染物氧化分解, 降解后的水由溢流堰进入出水区, 从出水阀排出。

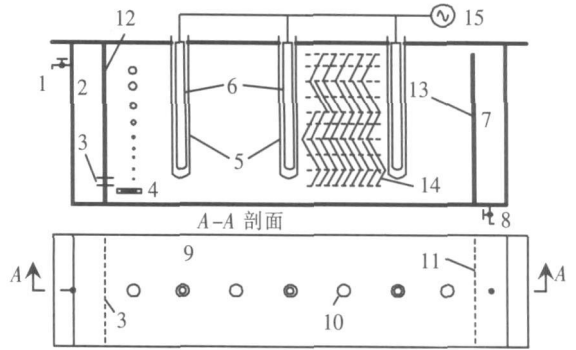


图 1 光催化氧化反应器构造示意图

Fig.1 Schematics of photocatalytic reactor

1.2 试验方法

在溶液槽内配制初始浓度 40mg/L, pH = 7.5 的苯酚废水; 在固定有 TIO_2/ACF 的反应器内, 将 254 nm 紫外灯光强调整为 1.75 W/L, 采用流量 $Q = 2.6\text{ mL}/(\text{min} \cdot \text{L})$ 的空气对溶液进行搅拌、充氧的条件下, 苯酚废水从溶液槽流出, 分别以 0.20 0.15 0.10 和 0.05 L/min 的流量通过反应器, 与废水流量相对应, 此时废水在反应器内的停留时间 (HRT) 分别为 1.92 2.56 3.83 7.67 h, 考察动态条件下 TIO_2/ACF 光催化氧化苯酚废水的效果, 以及废水 COD 的去除率。用 4-氨基安替比林分光光度法测定水体中的苯酚浓度。

2 结果与分析

2.1 停留时间 (HRT) 对苯酚去除率及 COD 的影响

当苯酚废水以不同流速通过固定有 TIO_2/ACF 的反应器时, 在反应器出口处记录流出液中苯酚去除率和 COD 去除率, 如图 2 所示。

由图 2 可知, 随着苯酚废水流量的逐渐减小, 即废水在反应器内停留时间的延长, 流出液中苯酚残留浓度逐渐降低, 苯酚去除率逐渐增大, 出水 COD 去除率也逐渐增大, COD 去除率曲线与苯酚去除率曲线基本一致。

由于苯酚的光催化氧化反应过程中会产生含苯环的中间体、脂肪酸等有机物, 其深度矿化的产物是二氧化碳和水。COD 能反映出大多数有机污染物的含量, 包括苯酚、含苯环的中间体、二醛、脂肪酸等。而吸光度的大小主体是反映苯酚和一部分有色中间产物。因此, 在 HRT 相同的情况下, COD 去除率低于苯酚去除率。

由图 2 可知, 当苯酚废水流量为 0.20 L/min 即 HRT = 1.92 h 时, 废水中苯酚去除率与 COD 去除率相差较小, 分别约为 34% 和 31%。主要是因为在该流

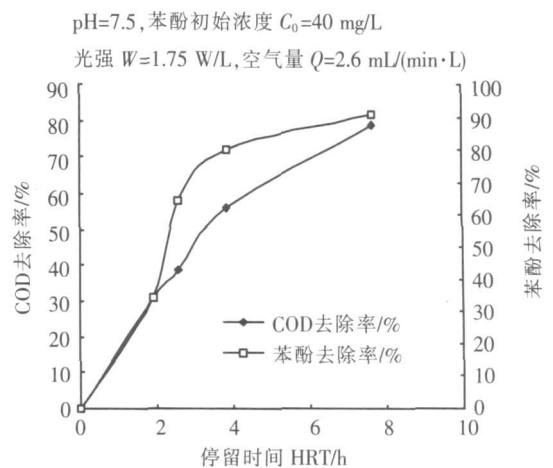


图 2 溶液中 COD 去除率与苯酚去除率比较图

Fig.2 Comparison between the degradation efficiency for phenol and the removal rate for COD

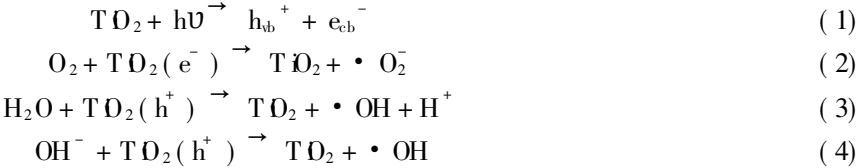
量下, 废水在反应器中的停留时间较短, 而光催化氧化反应的初始阶段, TiO_2/ACF 的吸附去除苯酚占主体地位, 少量的活性自由基将部分苯酚氧化为中间产物, 所以, COD 去除率与苯酚去除率接近, 但是前者比后者低; 此后, 活性自由基逐渐增多, 但是 TiO_2/ACF 光催化氧化苯酚的初期生成物干扰苯酚的测定过程, 因此, 两种去除率仍然接近. 当苯酚废水流量增大到 $0.15\text{ L}/(\text{m in})$ 时, 即 $\text{HRT} = 2.56\text{ h}$, TiO_2/ACF 光催化氧化去除苯酚逐渐占主体地位, 而光催化氧化初期的中间产物也逐渐减少, 即影响苯酚测定过程的中间产物逐渐减少, 但是后续中间产物大量存在, 而这些中间产物能够通过 COD 测定出来, 因此苯酚去除率与 COD 去除率的差距渐渐拉大, 分别约为 64% 和 39% . 随着流量进一步增大, HRT 进一步延长, 苯酚与中间产物一起被氧化去除, 苯酚去除率与 COD 去除率的差距逐渐缩小, 当苯酚废水流量为 $0.05\text{ L}/(\text{m in})$ 时, 废水在反应器中的 HRT 约为 7.67 h , 流出液中苯酚残留浓度只有 $3.6\text{ mg}/\text{L}$, 此时苯酚去除率达 91% , 残留苯酚浓度不影响后续生物处理, COD 去除率约为 79% , 此时 COD 去除率仍然比苯酚去除率小, 主要是因为不影响苯酚测定的中间产物在 COD 测定值中体现出来.

由此可见, 苯酚废水流量越小, 废水在反应器内停留时间越长, 废水中苯酚去除率越高, COD 去除率也越高. 当苯酚废水流量为 $0.05\text{ L}/(\text{m in})$ 时, 废水在反应器中的 HRT 约为 7.67 h , 流出液 COD 测定值为 $22\text{ mg}/\text{L}$. 就 COD 值而言, 符合污水综合排放标准 (GB8978—1996).

2.2 通氧条件对 TiO_2/ACF 光催化活性的影响

空气搅拌、充氧的条件对 TiO_2/ACF 光催化氧化苯酚废水的影响效果如图 3 所示.

由图 3 可知, 当采用流量 $Q = 2.6\text{ mL}/(\text{m in} \cdot \text{L})$ 的空气对溶液进行搅拌、充氧时, TiO_2/ACF 光催化氧化去除苯酚的效果比不通氧时的光催化氧化效果好, 即通氧条件下的溶液 COD 去除率要高于未通氧条件下的去除率. 这是因为在光催化氧化反应过程中, 氧气主要有两方面的作用: 一是氧气作为电子捕获剂, 氧分子捕获一个电子后形成超氧离子自由基 $\cdot\text{O}_2^-$, 该活性自由基有很强的氧化性, 且被捕获的电子比自由电子稳定; 二是在光照条件下, 氧气能将苯酚部分氧化, 部分氧化后的产物比苯酚更易降解. 在氧气相对不足的条件, 光催化反应中, 光生空穴的氧化作用起着主导作用. 光生空穴能与水分子和羟基结合形成羟基自由基 $\cdot\text{OH}$, 它的化学性质非常活泼, 有很强的氧化性. 由于室温下氧在水溶液中的溶解度小, 只有 $8\text{ mg}/\text{L}$ 左右, 在不通氧气的条件下, 溶液中的氧气补充主要通过大气复氧进行, 随着反应的进行, 溶液中氧气不断消耗, TiO_2/ACF 光催化氧化反应就会在氧相对不足的条件下进行. 当氧气相对不足时, 由紫外光激发大量迁移到 TiO_2 表面的电子不能及时、快速地被捕获, 这不仅不能产生大量的活性自由基 $\cdot\text{O}_2^-$, 而且大量电子的存在会使得电子与空穴复合的几率大大增加, 从而影响 TiO_2/ACF 的光催化活性. 相关反应式如下:



由图 3 发现, 废水在反应器内停留时间 (HRT) 比较短, 即在苯酚废水流量比较小时, 通氧条件对于 TiO_2/ACF 光催化氧化去除苯酚的影响效果不太明显, 如当 $\text{HRT} = 1.92\text{ h}$, 废水流量为 $0.20\text{ L}/(\text{m in})$ 时, 通氧条件下的 COD 去除率约为 31% , 未通氧条件下的 COD 去除率约为 29% . 主要是因为光催化氧化反应的初始阶段, TiO_2/ACF 的吸附去除苯酚占主体地位, 少量的活性自由基将部分苯酚氧化为中间产物, 从而在废水流量低, 即 HRT 较短时, 通氧条件对 TiO_2/ACF 光催化氧化影响效果小. 当 $\text{HRT} = 2.56\text{ h}$, 苯酚废水流量增大到 $0.15\text{ L}/(\text{m in})$ 时, 虽然 TiO_2/ACF 光催化氧化去除苯酚逐渐占主体地位, 但是耗氧量比较小, 因而是否通氧对 TiO_2/ACF 光催化氧化苯酚的影响也不大. 随着 HRT 进一步延长, 废水流量进一步减小, 耗氧

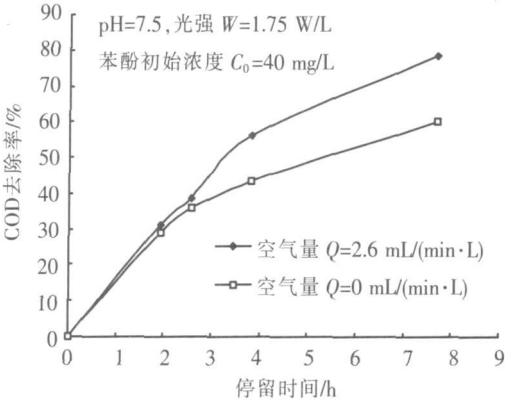


图 3 通氧条件对 TiO_2/ACF 光催化效果影响
Fig.3 Influence of oxygen quantity on the photocatalytic degradation efficiency for phenol using TiO_2/ACF

量也进一步增大,通氧条件对 T O_2 /ACF光催化氧化去除苯酚的影响效果逐渐明显,当 $\text{HRT} = 7.67\text{ h}$,废水流量为 0.05 L/m in 时,通氧条件下的 COD去除率约为 79%,未通氧条件下的 COD去除率约为 60%.

由此可见,通氧条件对 T O_2 /ACF光催化氧化去除苯酚有影响,影响效果的大小与废水在反应器内停留时间有关,HRT 越长,影响越大.

3 结 论

(1) 反应器进水区采用淹没孔口,出水区采用溢流堰,保证配流均匀.反应器内壁固定 T O_2 /ACF,与水流接触频率高;浸没式柱状光源沿水流方向均匀设置,光源利用率较高,光照强度可调节.反应器内水流状态、光催化剂布置、光源利用等合理、科学.

(2) T O_2 /ACF光催化氧化去除苯酚有较好的效果.在苯酚初始浓度为 40 mg/L ,废水 $\text{pH} = 7.5$ 反应器内紫外灯光强为 1.75 W/L ,起搅拌、充氧作用的空气量 $Q = 2.6\text{ mL/(min}\cdot\text{L)}$ 时,在苯酚废水流量为 0.05 L/m in ,即当 HRT 约为 7.67 h 时,苯酚去除率可达 91%,残留苯酚浓度不影响后续生物处理, COD去除率约为 79%.

[参考文献] (References)

- [1] Fujishima A, Rao T N, Tryk D A. Titanium dioxide photocatalysis[J]. J Photochem Photobiol C: photochem Rev, 2000, 1 (1): 1-21.
- [2] Khodja A A, Sehili T, Pilichowski J, et al. Photocatalytic degradation of 2-phenylphenol on T O_2 and ZnO in aqueous suspensions[J]. J Photochem Photobiol A: Chem, 2001, 141: 231-239.
- [3] Burrows H D, Canle L M, Santaballa J A, et al. Reaction pathways and mechanisms of photodegradation of pesticides[J]. J Photochem Photobiol B: Biol, 2002, 67(2): 71-108.
- [4] 王玉萍,彭盘英,丁海燕,等. 活性炭负载 T O_2 光催化降解 1-萘胺[J]. 应用化学, 2005, 22(4): 417-421.
Wang Yuping, Peng Panyong, Ding Haiyan, et al. Photocatalytic degradation of 1-naphthylamine by active carbon supported T O_2 [J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2005, 22(4): 417-421. (in Chinese)
- [5] 员汝胜,郑经堂,关蓉波,等. T O_2 在微孔型活性炭纤维上的固载及其对苯酚的光催化降解[J]. 新型炭材料, 2005, 20(1): 45-50.
Yuan Rusheng, Zheng Jingtang, Guan Rongbo, et al. Immobilization of T O_2 on microporous activated carbon fibers and their photodegradation performance for phenol[J]. New Carbon Materials, 2005, 20(1): 45-50. (in Chinese)
- [6] 贾国正,张林生,王力友,等. 活性炭纤维负载 T O_2 光催化降解苯酚的研究[J]. 南京师范大学学报:工程技术版, 2007, 7(2): 41-44.
Jia Guozheng, Zhang Linsheng, Wang Liyou, et al. Photocatalytic degradation of phenol in waste water using supported titanium dioxide on activated carbon fibre[J]. Journal of Nanjing Normal University: Engineering and Technology Edition, 2007, 7(2): 41-44. (in Chinese)
- [7] 许保玖,龙腾锐. 当代给水与废水处理原理[M]. 北京:高等教育出版社, 2000.
Xu Baojiu, Long Tengrui. Contemporary Principles of Water and Wastewater Treatment[M]. Beijing: Higher Education Press, 2000. (in Chinese)

[责任编辑: 严海琳]