

光催化降解硝基 C 酸废水的实验研究

曹金丽, 王玉萍, 彭盘英

(南京师范大学 化学与环境科学学院, 江苏 南京 210097)

[摘要] 以 $\text{TiO}_2\text{-P}_{25}$ 作为光催化剂, 250 W 高压汞灯为光源, 对硝基 C 酸废水和预处理后的废水进行了光催化降解实验, 研究了初始浓度和酸度、溶液的 pH 值、催化剂用量以及外加氧化剂用量等因素对有机物降解效果的影响. 结果表明, 溶液的初始浓度和酸度、pH 值、催化剂用量以及外加氧化剂用量等对硝基 C 酸废水的降解效果影响较大. 预处理前的废水 COD 为 2050 mg/L, 酸度 (以 H_2SO_4 计) 为 31.2 g/L, 初始 pH 为 0.26, 催化剂用量为 0.3 g/150 mL, 外加氧化剂 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 量为 0.5 g/150 mL, 紫外光照射 4 h 去除率为 41.3%; 预处理后的废水 COD 为 518 mg/L, 酸度 26.5 g/L, 初始 pH 为 0.75, 当催化剂 $\text{TiO}_2\text{-P}_{25}$ 用量为 0.1 g/150 mL 溶液时, 光照 4 h 去除率达到 68.4%.

[关键词] 硝基 C 酸废水, 光催化氧化, TiO_2

[中图分类号] X 703 [文献标识码] B [文章编号] 1672-1292(2009)02-0056-05

Experimental Study on Photo Catalytic Degradation of Nitro-C Acid Wastewater

Cao Jinli Wang Yuping Peng Panying

(School of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China)

Abstract Photocatalysis degradations of nitro-C acid wastewater and the nitro-C acid wastewater after pretreatment were studied by $\text{TiO}_2\text{-P}_{25}$ as photocatalyst and a 250W mercury lamp of high pressure as light source. The effects of initial chemical oxygen demand (COD) and acidity, initial pH, and the amount of $\text{TiO}_2\text{-P}_{25}$ and additional oxidant amount on the removal efficiency of organic of solution were investigated, and the results showed that these factors had a great influence on the removal efficiency of organic of solution. The removal efficiency of nitro-C acid under UV-light illuminated 4 h is 41.3% with initial COD of 2050 mg/L, acidity of 31.2 g/L, pH of 0.26, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ dosage of 0.5 g, $\text{TiO}_2\text{-P}_{25}$ dosage of 0.3 g/150 mL, and the removal efficiency of nitro-C acid after pretreatment under UV-light illuminated 4 h comes to 68.4% with 518 mg/L of initial COD, 26.5 g/L of acidity, 0.75 of initial pH, when $\text{TiO}_2\text{-P}_{25}$ dosage is 0.3 g/150 mL.

Key words nitro-C acid wastewater, photocatalytic degradation, TiO_2

2-硝基萘-4,8-二磺酸又称硝基 C 酸, 是一种染料中间体, 经还原可得 2-萘胺-4,8-二磺酸 (氨基 C 酸), 可用于合成活性染料、直接耐晒染料, 如活性黄 X-RG、活性橙 K-2GN、直接耐晒兰 B2RL 等^[1]. 硝基 C 酸废水是其生产工艺中产生的一股废水, 该废水组分复杂、浓度高、色泽深、毒性大、酸性强、生物难降解^[2]. 李启良等采用活性炭与 H_2O_2 对氨基 C 酸废水进行了催化氧化处理, 其中活性炭兼具吸附和催化双重作用, 取得良好的氧化脱色效果, 但活性炭用量较大, 且需要活化处理^[3]. 对于硝基 C 酸废水, 王叶思等用正辛醇萃取的方法对其进行了预处理, 回收了废酸, 大大降低了废水的 COD 值^[2], 但对于该废水的深度处理方法未见报道.

目前用光催化氧化技术处理有机废水已成为国内外研究的热点, 它具有常温常压下就可进行、能使有机物彻底矿化、费用低、无二次污染等优点, 是一种有潜力和发展前途的废水末端处理技术^[4]. 光催化氧化技术是去除水中低含量有机污染物的有效手段, 从经济角度考虑, 对于高浓度污染物, 可先应用其他处

收稿日期: 2008-09-22

基金项目: 江苏省教育厅自然科学研究指导性计划 (01KJ610011) 和南京师范大学“211 工程”三期重点学科建设资助项目.

通讯联系人: 王玉萍, 副教授, 研究方向: 环境监测、工业“三废”处理及资源化实用技术. E-mail: wangyuping@njnu.edu.cn

理手段降低其含量,最后用光催化技术将剩余的污染物去除^[5]. 目前主要报道的光催化技术是其应用于酚类化合物^[6]、农药^[7]、染料废水^[8]等的模拟废水体系,对于实际废水尤其是强酸性的实际废水体系的报道很少.

本研究以硝基 C 酸废水为对象,采用悬浮态 TiO_2 对硝基 C 酸废水和经预处理后的硝基 C 酸废水,在 250W 的高压汞灯下进行光催化降解实验,研究了初始浓度、溶液的 pH 值、外加氧化剂用量以及催化剂用量等因素对实际废水降解效果的影响.

1 实验部分

1.1 实验试剂及仪器

试剂: $\text{TiO}_2\text{-P}_{25}$ (进口), 过硫酸钾 (分析纯), 硝基 C 酸废水由某工厂提供.

仪器: 紫外-可见分光光度计 (Cary5000型, 美国 Varian 公司), 离心机 (FulgorTDL-5B 型), 250W 高压汞灯 (南京电子管厂).

1.2 实验方法

光催化降解实验采用自制的夹套式反应器,以 250W 高压汞灯为光源. 光源离溶液液面的距离为 15 cm 左右. 取一定浓度的硝基 C 酸溶液 150 mL 倒入玻璃反应容器中,加入一定量的催化剂粉体后先让悬浮液在避光条件下激烈搅拌,充分接触达到吸附平衡,打开光源开始光催化反应,每隔 1 h 取出少量溶液,离心分离后取上层清液在紫外-可见分光光度计上测定溶液的吸光度. 废水中有机物的最大吸收波长为 231 nm,用 $D = \frac{(c_0 - c_t)}{c_0} \times 100\%$ (c_0 为初始浓度, c_t 为不同反应时间的浓度)

计算硝基 C 酸溶液的去除率.

具体实验装置如图 1 所示.

2 结果与讨论

2.1 水样的性质

硝基 C 酸废水及预处理后废水的主要性质如表 1 所示^[2].

表 1 硝基 C 酸废水的主要性质

Table 1 Property of nitro-C acid wastewater

类别	$\text{COD}_{\text{Cr}} / (\text{mg/L})$	酸度 (以 H_2SO_4 计) $/ (\text{g/L})$	外观
原废水	82 000	625. 2	红棕色
预处理后废水	7 700	530. 2	浅褐色

由表 1 可以看出,原废水与预处理后的废水是有机物含量不同的废水,预处理方法为正辛醇萃取处理,可参考文献 [2]. 相比较原废水,预处理后的废水中有机物被大量回收,酸度及外观也发生了一定的变化. 采用这两种废水为研究对象,更利于比较预处理前后硝基 C 酸废水的降解效果.

2.2 不同初始浓度对光催化效果的影响

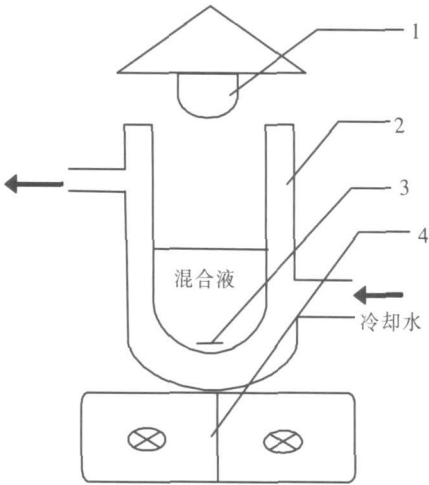
从表 1 中可以看出,硝基 C 酸废水不仅 COD 浓度高,酸度也非常高,而光催化技术是处理低含量有机污染物的有效手段^[5],同时溶液酸度高也影响催化剂的活性. 取一定量的硝基 C 酸废水配置溶液初始浓度如表 2 所示.

表 2 硝基 C 酸废水的初始浓度

Table 2 Initial concentration of nitro-C acid wastewater

水样标号	1	2	3	4	5
COD 值 $/ (\text{mg/L})$	8 200	4 100	1 540	770	385
酸度 (以 H_2SO_4 计) $/ (\text{g/L})$	62. 5	31. 2	106. 0	53. 0	26. 5

注: 1、2 为未经过预处理的硝基 C 酸废水, 3、4、5 为预处理后的硝基 C 酸废水.



(1.光源,2.冷却水,3.磁力搅拌子,4.磁力搅拌器)

图 1 光催化反应装置

Fig.1 Diagram of photo catalytic degradation

在表 2 所述溶液中依次投加催化剂 0.1 g/150 mL, 以 250W 高压汞灯为光源进行光催化降解实验, 研究初始浓度对溶液中有有机物去除率的影响, 结果如图 2 所示.

从图 2 可以看出, TiO_2 光催化对硝基 C 酸废水有一定的去除效果, 随着反应时间增加, 废水的去除率逐渐增加. 结合表 2 和图 2 可以发现, 酸度相当的 2 号和 5 号水样, 降解效率受浓度影响很大. 主要是由于未经预处理的硝基 C 酸废水组分复杂、浓度高, 溶液去除率低; 而预处理后的硝基 C 酸废水, 由于在预处理过程中回收了大量有机物, 大幅度降低了废水的 COD 值^[2], 去除率明显提高了. 从 3 号、4 号、5 号水样的降解情况可以看出, 酸度和浓度降低的同时, 去除率逐渐增加. 因此, 反应物的初始浓度和酸度与 TiO_2 对硝基 C 酸的光催化去除率影响较大, 对于高浓度的污染物, 应先用其他处理手段降低其含量, 最后用光催化技术将剩余的污染物去除^[5].

2.3 溶液 pH 值对光催化效果的影响

光催化反应体系中, 溶液 pH 是影响有机物光催化降解的重要因素^[9]. TiO_2 是两性氧化物, 在水中, P_{25} 的等电点大约是 $pH = 6.0$ ^[10]. 溶液 pH 可改变催化剂表面的带电性质, 影响有机物的吸附行为, 进而影响有机物的光降解率. 硝基 C 酸废水为强酸性, 酸度值较高, 主要是由于硫酸的存在, pH 值小于 1.0 调节其 pH 需消耗大量碱液, 同时过高的酸度也不利于光催化降解, 因此分别选择了表 2 中 2 号和 5 号水样作为研究对象, 研究溶液 pH 值对光催化效果的影响.

在硝基 C 酸废水中加入催化剂 P_{25} 0.1 g/150 mL, 调节溶液初始 pH 值, 在 250W 高压汞灯下光催化反应 4 h 研究溶液 pH 值对有机物去除率的影响, 结果如图 3 所示.

图 3 中, 曲线 1 和 2 是 2 号水样即原硝基 C 酸废水的降解曲线, 3 和 4 是 5 号水样即预处理后硝基 C 酸废水的降解曲线. 从图中可以看出, pH 值小即酸性大, 硝基 C 酸废水具有更好的降解效果. 在酸性条件下, 硝基 C 酸中含有两个带有负电荷的磺酸基团, 而 TiO_2 表面带有正电荷, 有利于硝基 C 酸向 TiO_2 表面迁移和吸附.

此外, 由于溶液 pH 值可以改变 TiO_2 颗粒表面的电荷, 从而改变颗粒在溶液中的分散情况. 当溶液 pH 值接近 TiO_2 等电点时, 由于范德华力的作用, 颗粒之间容易团聚形成大颗粒; 当溶液 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^[11]. 因此, 当硝基 C 酸溶液 pH 为 0.26(溶液原始 pH 值)时比溶液 pH 为 3.36 时更远离 TiO_2 等电点, 催化剂分散效果更好, 降解效率也更高; 同理, 预处理后的硝基 C 酸溶液 pH 为 0.75(溶液原始 pH 值)时的降解效率要高于 pH 为 3.05 时. 通常情况下, 催化剂分散得越好, 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 表面越多, 光催化活性越高^[10, 12]. 因此, 酸性条件更有利于光催化降解, 硝基 C 酸废水的原始 pH 值是光催化降解的最佳 pH.

2.4 外加氧化剂量对光催化效果的影响

从以上实验研究结果可以看出, 原硝基 C 酸废水的去除率很低, 为提高其降解率, 本研究采用了外加氧化剂的方法. 由于氧化剂是有效的导带电子俘获剂, 可阻止电子与空穴的简单复合, 保证光催化反应的有效进行, 因此在溶液中加入无机氧化物可以提高光催化的速率和效率. 常用的外加氧化剂有 IO_4^- 、 $S_2O_8^{2-}$ 、 BiO_3^- 、 CD_3^- 、 H_2O_2 等^[9, 13, 14]. 其中 $S_2O_8^{2-}$ 在废水处理中比 H_2O_2 更有效, 因为 $S_2O_8^{2-}$ 除了可以阻

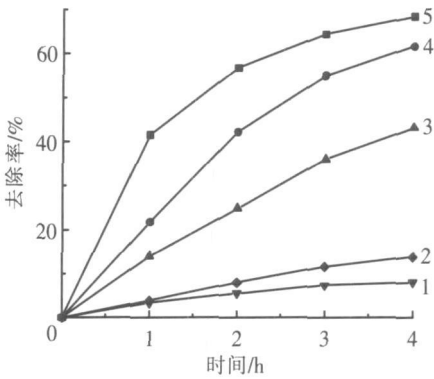


图 2 COD 初始浓度对废水降解效率的影响
Fig.2 Effects of initial COD concentrations on degradation rate of nitro-C acid wastewater

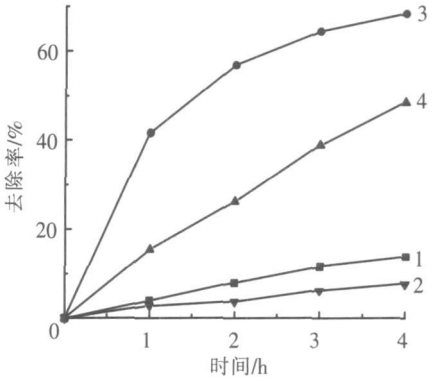
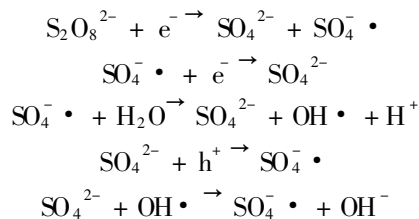


图 3 pH 对废水降解效果的影响
Fig.3 Effects of initial solution pH values on degradation rate of nitro-C acid wastewater

止电子与空穴的复合、提高 $\text{OH}\cdot$ 浓度外,还能产生另一种氧化物,硫酸根自由基 $\text{SO}_4^-\cdot$ 可以加速中间产物的氧化^[14]。

在初始浓度为 $2\ 050\text{ mg/L}$ 的原硝基 C 酸废水 ($\text{pH} = 0.26$) 中加入催化剂 $\text{P}_{25}\ 0.3\text{ g}/150\text{ mL}$, 分别加入不同量的 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 在 250 W 高压汞灯下光催化反应 4 h 研究氧化剂加入量对废水有机物去除率的影响, 结果如图 4 所示。

由图 4 可以看出, 加入 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 有助于提高光催化效率, 催化活性随 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 加入量的增加而增加。当氧化剂 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 用量为 0.5 g 时, 催化活性最高, 对硝基 C 酸废水的降解效率达到 41.3% , 进一步增加 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的量, 催化活性反而下降。这是因为 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 既是电子受体又是 $\text{OH}\cdot$ 的清除剂。 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度低时, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 作为电子受体, 产生硫酸根自由基 $\text{SO}_4^-\cdot$, 能有效降低 TiO_2 表面电子-空穴的重新复合, 有助于产生强氧化能力的 $\text{OH}\cdot$, 从而增加催化活性; 但 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度过高时, 由 $\text{SO}_4^-\cdot$ 产生的 SO_4^{2-} 即会与 $\text{OH}\cdot$ 反应生成 $\text{SO}_4^-\cdot$ 和 OH^- , $\text{SO}_4^-\cdot$ 的氧化性能小于 $\text{OH}\cdot$, 过量的 SO_4^{2-} 降低了光催化活性^[14-16]。反应式如下所示:



2.5 催化剂用量对光催化效果的影响

取初始浓度为 $2\ 050\text{ mg/L}$ 的原硝基 C 酸废水 ($\text{pH} = 0.26$) 150 mL , 加入 $0.5\text{ g}\ \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 再分别加入不同量的催化剂 P_{25} , 以 250 W 高压汞灯为光源, 光催化反应 4 h , 结果如图 5 所示。

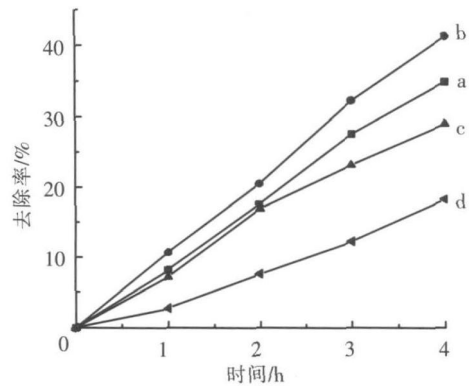
从图 5 可以看出, 随着催化剂用量的增加, 去除率反而下降。催化剂用量为 $0.3\text{ g}/150\text{ mL}$ 溶液时, 降解效率达到 41.3% ; 催化剂用量为 $0.5\text{ g}/150\text{ mL}$ 溶液时, 降解效率为 31.7% ; 催化剂用量为 $0.1\text{ g}/150\text{ mL}$ 溶液时, 降解效率只有 23.5% 。这是因为过高的催化剂量浓度会使溶液中悬浮颗粒浓度大大增加, 从而使紫外光的透过率降低, 影响了催化剂对光照能量的吸收, 从而降低了催化效果^[6]。

此外, 对硝基 C 酸废水做了可生化性研究, 发现原硝基 C 酸废水的 BOD/COD 值只有 0.001 , 预处理后的废水再经过光催化降解, 其 BOD/COD 值可达 0.3 由此可见经过光催化降解提高了废水的可生化性。

3 结 论

(1) 光催化氧化技术对于硝基 C 酸废水具有一定的去除效果。溶液的酸度和浓度、 pH 值、外加氧化剂量及催化剂用量对光催化降解效率的影响较大。经过光催化降解后, 硝基 C 酸废水达到可生化处理的要求。因此, 光催化氧化技术可以作为生物处理的前处理手段之一。

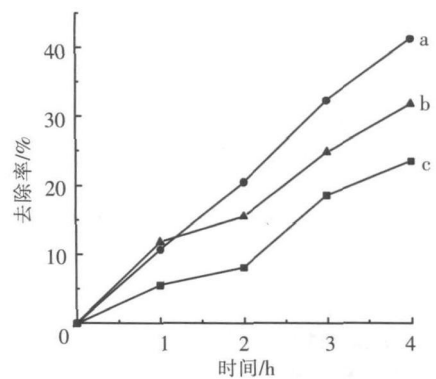
(2) 预处理前的废水 COD 为 $2\ 050\text{ mg/L}$, 酸度 (以 H_2SO_4 计) 为 31.2 g/L , 初始 pH 为 0.26 催化剂用



(a.0.3 g, b.0.5 g, c.0.8 g, d.0.0 g)

图 4 外加氧化剂用量对废水降解效果的影响

Fig.4 Effects of additional oxidant amounts on degradation rate of nitro-C acid wastewater



(a.0.3 g, b.0.5 g, c.0.1 g)

图 5 催化剂用量对原废水降解效果的影响

Fig.5 Effects of amounts of P_{25} on degradation rate of nitro-C acid wastewater

量为 0.3 g/150 mL, 外加氧化剂 $K_2S_2O_8$ 量为 0.5 g/150 mL, 紫外光照射 4 h 去除率为 41.3%; 预处理后的废水 COD 为 518 mg/L, 酸度 26.5 g/L, 初始 pH 为 0.75, 当催化剂 TiO_2-P_{25} 用量为 0.1 g/150 mL 溶液时, 光照 4 h 去除率达到 68.4%。

[参考文献] (References)

- [1] 章婷曦, 孙媛媛, 李国栋. 染料中间体废水中硝基 C 酸的测定 [J]. 南京师大学报: 自然科学版, 2002, 25(1): 113-115.
Zhang Tingxi, Sun Yuanyuan, Li Guodong. Determination of 2-nitronaphthalene-4, 8-disulfonic acid in dye intermediate wastewater [J]. Journal of Nanjing Normal University: Natural Science Edition, 2002, 25(1): 113-115. (in Chinese)
- [2] 王叶思, 王玉萍, 沈燕, 等. 正辛醇萃取处理硝基 C 酸废水的研究 [J]. 南京师范大学学报: 工程技术版, 2007, 7(3): 56-59.
Wang Yesi, Wang Yuping, Shen Yan, et al. Study on nitro-C acid wastewater treatment by n-octanol extraction [J]. Journal of Nanjing Normal University: Engineering and Technology Edition, 2007, 7(3): 56-59. (in Chinese)
- [3] 李启良, 陈建林, 杨凯. 活性炭- H_2O_2 催化氧化处理氨基 C 酸工业废水的研究 [J]. 南京大学学报: 自然科学版, 2003, 39(3): 446-450.
Li Qiliang, Chen Jianlin, Yang Kai. Treatment of wastewater from dye intermediate Amine C acid manufacturing process with activated carbon-hydrogen peroxide method [J]. Journal of Nanjing University: Natural Sciences Edition, 2003, 39(3): 446-450. (in Chinese)
- [4] Hoffman M R, Martin S T, Choi W, et al. Applications of semiconductor photocatalysis [J]. Chem Rev, 1995, 95: 69-96
- [5] 周广阔, 冯贵颖. R Mo 掺杂 TiO_2 光催化剂降解苯酚的研究 [J]. 西北农业学报, 2006, 15(6): 85-89.
Zhou Guangkuo, Feng Guiying. Photocatalytic oxidation of phenol in water by Mo B-doped TiO_2 /AC nanocomposite [J]. Acta Agricultrae Boreali-Occidentalis Sinica, 2006, 15(6): 85-89. (in Chinese)
- [6] 柯小伟, 张丹丹, 朱振中, 等. 2,4-二氯苯酚的光催化降解 [J]. 江南大学学报: 自然科学版, 2006, 5(5): 597-601.
Ke Xiaowei, Zhang Dandan, Zhu Zhenzhong, et al. Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenol [J]. Journal of Southern Yangtze University: Natural Science Edition, 2006, 5(5): 597-601. (in Chinese)
- [7] 周作明, 杨仁斌, 龚道新, 等. 含三唑磷农药废水的光降解研究 [J]. 湖南农业大学学报, 2005, 31(2): 210-212.
Zhou Zuoming, Yang Renbin, Gong Daoxin, et al. On the photolysis of triazophos in water [J]. Journal of Hunan Agricultural University: Natural Sciences Edition, 2005, 31(2): 210-212. (in Chinese)
- [8] 王仪春, 陈建林, 杨凯, 等. 载银 TiO_2 可见光降解活性蓝染料废水研究 [J]. 环境科学与技术, 2006, 29(11): 86-89.
Wang Yichun, Chen Jianlin, Yang Kai, et al. Photocatalytic degradation of active-blue dye in aqueous solution with Ag-baded TiO_2 [J]. Environmental Science and Technology, 2006, 29(11): 86-89. (in Chinese)
- [9] 冯晓静, 吕爱杰, 蒋文强, 等. TiO_2 光催化处理苯胺废水影响因素的研究 [J]. 山东轻工业学院学报, 2006, 20(3): 5-7.
Feng Xiaojing, L Aijie, Jiang Wenqiang, et al. The research of the influencing factors in photocatalytic oxidation reaction in aniline wastewater treatment [J]. Journal of Shandong Institute of Light Industry, 2006, 20(3): 5-7. (in Chinese)
- [10] Janus M, Morawski A W. New method of improving photocatalytic activity of commercial degussa P_{25} for azo dyes decomposition [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2007, 75: 118-123
- [11] 黄艳娥, 琚行松. 纳米二氧化钛光催化降解水中有机污染物的研究 [J]. 现代化工, 2001, 21(4): 45-48.
Huang Yane, Ju Xingsong. Study on photocatalytic degradation of organic pollutants in water by using nanometer titanium dioxide [J]. Modern Chemical Industry, 2001, 21(4): 45-48. (in Chinese)
- [12] 胡春, 王怡中, 汤鸿霄. 多相光催化氧化的理论与实践发展 [J]. 环境科学进展, 1995, 3(1): 55-64.
Hu Chun, Wang Yizhong, Tang Hongxiao. Theory and practices in heterogeneous photocatalytic oxidation [J]. Advances in Environmental Science, 1995, 3(1): 55-64. (in Chinese)
- [13] Coln G, Hidalgo M C, Navio JA. Photocatalytic deactivation of commercial TiO_2 samples during simultaneous photo-reduction of $Cr(VI)$ and photo-oxidation of salicylic acid [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2001, 138: 79-85.
- [14] Akhmad Syoufian, Kenichi Nakashima. Degradation of methylene blue in aqueous dispersion of hollow titania photocatalyst. Optimization of reaction by peroxydisulfate electron scavenger [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2007, 313: 213-218.
- [15] Suzuko Yanazaki, Toshiemori, Takuro Kato, et al. Photocatalytic degradation of 4-tert-octylphenol in water and the effect of peroxydisulfate as additives [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2008, 199: 330-335.
- [16] Qourzal S, Barka N, Tamim M, et al. Photodegradation of 2-naphthol in water by artificial light illumination using TiO_2 photocatalyst. Identification of intermediates and the reaction pathway [J]. Applied Catalysis A: General, 2008, 334: 386-393.

[责任编辑: 严海琳]