

LiF-Doped TiO₂ Catalyze Molasses Alcohol Wastewater

Chunlin CAI, Wenqing QIN, Guanzhou QIU

School of Resources Processing and Bioengineering, central south university Changsha, 410083, China

Email caichunlin@163.com

Abstract: LiF-doped TiO₂ had been prepared in sol-gel method, its diameter was about 20~30nm, the contents of anatase nano TiO₂ were more than 80%. Influence of several factors were studied for molasses alcohol waste water degradation by ultrasonic cavitation. The results show that the decolorization rate of molasses alcohol wastewater reached 99% by using TiO₂ and ultrasound under the following conditions: ultrasonic frequency 40kHz, ultrasonic power 50W, amount of TiO₂ 950mg/L, temperature 20°C, initial concentration of COD (chemical oxygen demand) 500mg/L, ultrasound irradiation time 45min.

Keywords: TiO₂; ultrasonic; molasses alcohol wastewater; degradation

氟化锂掺杂二氧化钛催化糖蜜酒精废水

蔡春林 覃文庆 邱冠周

(中南大学资源加工与生物学院, 长沙, 410083)

摘要: 采用溶胶-凝胶法制得的氟化锂掺杂二氧化钛催化剂, 获得了粒径为20-30纳米之间锐钛型掺杂二氧化钛, 其中锐钛型含量80%以上。研究了多种因素对糖蜜有机废水的超声降解反应的影响。结果表明, 在纳米锐钛型TiO₂的作用下, 糖蜜酒精废水的超声降解最佳工艺条件为: 在超声波频率40 kHz、输出功率50W、催化剂用量950mg/L、pH为8、温度为20°C, 糖蜜酒精废水初始COD浓度为500mg/L超声波照射时间为45min, 糖蜜酒精废水的脱色率即可达到99%以上。

关键词: 二氧化钛; 超声波; 糖蜜酒精废水; 降解

1 引言

糖蜜酒精废水由于COD含量高、成分复杂, 是很难降解的有机废水, 是制约糖厂持续发展的瓶颈, 为解决此难题, 近年来研究开发了多种处理方法, 但由于糖蜜酒精废水的组分复杂, 难以降解, 所以尚未有一种高效, 低成本的处理方法。近年来兴起的半导体多相光催化技术在有机废水处理方面受到了人们的普遍关注。科学家发现光照半导体电极具有分解水的功能, 特别是在陆续报道了在紫外线照射下水体系可使各种难降解有机化合物降解以来, 光催化降解作为一种有效的污染处理方法引起了广泛的重视^[1-5], 在众多的半导体光催化剂材料中, 纳米TiO₂因其化学性质稳定、工艺简单, 成本低, 催化氧化能力强可以在常温常压下氧化分解结构稳定的有机物而且无二次污染的优点而倍受青睐。在紫外光的照射下, TiO₂与H₂O产生具有极强氧化能力的·OH自由基, 最终可使糖蜜酒精废水完全降解生成CO₂和H₂O^[6-10]。

2 实验部分

糖蜜酒精废水浓度分析采用紫外分光光度测定法, 在烧杯中加入糖蜜酒精废水, 然后改变掺杂纳米TiO₂的加入量、超声波的频率和功率、温度以及取样时间,

对糖蜜酒精废水进行透光率测定, 以此来测定在超声波作用下TiO₂粉末的催化性能。

3 试验工艺

在烧杯中加入一定浓度的糖蜜酒精废水溶液, 然后加入掺杂的纳米TiO₂, 恒温保持废水温度, 外加一定频率的超声波, 通过加入稀盐酸和氢氧化钠调节溶液的pH, 通过改变超声波对糖蜜酒精废水的照射时间, 以及糖蜜酒精废水初始浓度、TiO₂的加入量、溶液初始pH值、体系温度、超声波频率和超声波功率, 分别得到了这些因素对糖蜜酒精废水降解率的影响, 所得结果见图1-图5。

3 讨论部分

3.1 超声波照射时间对糖蜜酒精废水脱色率的影响

在自制的玻璃容器中加入COD浓度为500mg/L的糖蜜酒精废水溶液1L, 然后加入950mg/L经过活化的掺杂的TiO₂, 恒温保持废水温度20°C, 外加40kHz频率的超声波, 调节溶液的pH为8, 改变超声波对糖蜜酒精废水的照射时间, 所得结果如图3所示。由图1可以看出, 在超声波和掺杂TiO₂的联合作用下, 糖蜜酒精废水的

脱色率快速大幅度上升, 最初的10分钟就达到了40%, 说明掺杂TiO₂对糖蜜酒精废水的超声降解具有强的催化作用。这是因为在最初照射时间里, 超声波的传递具有束射性强和易于聚焦集中能量的特点, 通过它与传声媒质的相互作用, 有机反应物和反应产物在二氧化钛表面的扩散速度加快, 催化化学反应过程受到影响; 另一方面超声空化效应所产生的高温高压及自由基可直接氧化有机废水, 因此联合降解糖蜜有机废水中的 $\cdot\text{OH}$ 自由基的数量急剧增加, 氧化能力增强, 脱色效果增大, 随着时间的增加, 糖蜜酒精废水中累积产生的 $\cdot\text{OH}$ 自由基的数量虽然越来越多。

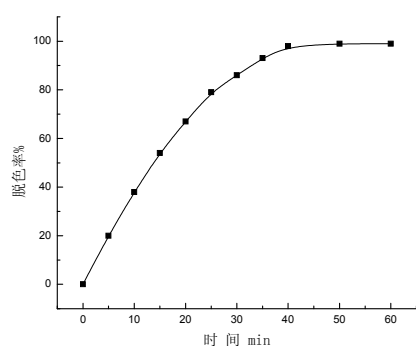


Fig 1 Influence of ultrasonic irradiation time on decolorization ratio

图1 超声波照射时间对废水脱色率的影响

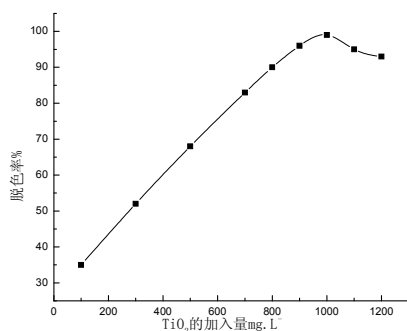


Fig 2 Influence of amount of TiO₂ adding on decolorization ratio
图2 TiO₂的加入量对废水脱色率的影响

3.2 掺杂的 TiO₂ 的加入量对糖蜜酒精废水脱色率的影响

在烧杯中加入COD浓度为500mg/L的糖蜜酒精废水溶液, 然后加入不同用量的掺杂的纳米TiO₂, 恒温

保持废水温度20℃, 外加40kHz频率的超声波, 调节溶液的pH到8, 超声波对糖蜜酒精废水的照射时间为50分钟, 所得结果如图2所示, TiO₂的加入量从100mg/L逐渐增加到950mg/L时, 废水的降解脱色率显著提高; 加入量超过950 mg/L以后降解率开始降低, 是因为当TiO₂加入量增加时, 溶液中产生的 $\cdot\text{OH}$ 自由基也增加, 但当TiO₂加入量超过临界值时, 由于TiO₂之间的相互屏蔽导致超声波不能被吸收利用率降低, 从而导致糖蜜酒精废水的脱色降解率下降。

3.3 溶液初始 pH 值对掺杂的纳米二氧化钛催化糖蜜酒精废水脱色率的影响

在其他条件不变的情况下, 改变糖蜜酒精废水的pH, 所得结果如图3所示:

由图3可以看出, 溶液pH值浓度的变化对TiO₂催化降解糖蜜酒精废水的效果有明显影响。TiO₂超声降解能力随pH值的增高而增大。Hoffmann机理认为, OH⁻可以充当价带空穴的捕获剂, 氘同位素实验和ESR研究也证明OH⁻捕获空穴后形成氧化性极强的 $\cdot\text{OH}$ 自由基。因此, 碱性溶液中过多的OH⁻在超声波作用下产生了较多的 $\cdot\text{OH}$ 自由基。另外, 较高的pH值使TiO₂催化剂表面带有负电荷, 有利于对糖蜜酒精废水的吸附。

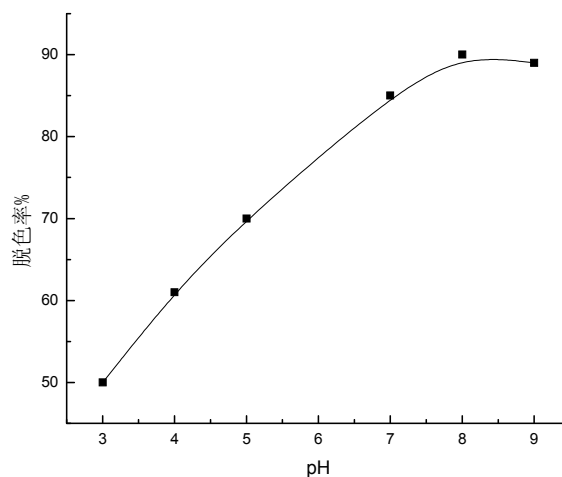


Fig 3 Influence of changing pH on decolorization ratio
图3 pH对废水TiO₂脱色率的影响

3.4 温度对纳米二氧化钛催化糖蜜酒精废水脱色率的影响

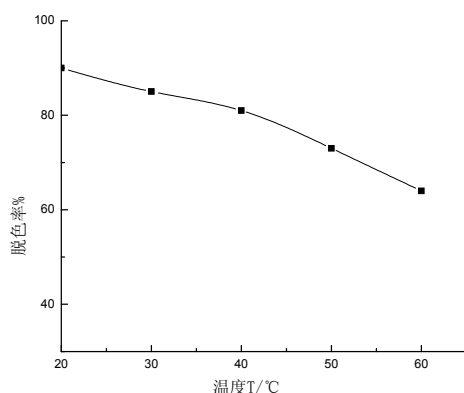


Fig 4 Influence of temperature on degradation ratio

图4 温度对废水TiO₂脱色率的影响

在其他条件不变的情况下,改变糖蜜酒精废水的温度,所得结果如图4所示,由图4可以看出随着温度的升高,糖蜜酒精废水降解脱色率下降。这是由于提高温度,气体溶解度降低,使超声波空化产生的微气泡来不及长大就离开了糖蜜酒精废水,削弱了空化效应,减少了自由基与废水接触的时间。

3.5 糖蜜酒精废水初始浓度对脱色率的影响

在其他条件不变的情况下,改变糖蜜酒精废水的COD浓度,所得结果如图5所示。由图5可以看出,当糖蜜酒精废水COD初始浓度从100mg/L增加到600mg/L时,其降解脱色率开始呈现增大趋势。但当浓度达500mg/L继续增大时,其降解率反而开始下降,这可能是初始浓度较低时,糖蜜酒精废水中的有机物被TiO₂表面所吸附,溶液中的有机物浓度较低,产生的自由基与有机物接触的机会较少。进一步增大糖蜜酒精废水COD浓度,则TiO₂表面吸附量逐渐达到饱和,糖蜜酒精废水中的有机物浓度相对过剩。

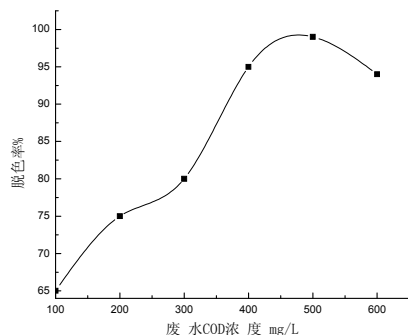


Fig 5 Influence of changing COD on decolorization ratio

图 5 废水COD浓度对TiO₂脱色率的影响

4 结论

a 纳米二氧化钛在超声波联合作用下,随着超声波照射时间的延长,废水脱色率增大;

b 糖蜜酒精废水中添加950mg/L的纳米二氧化钛时、废水温度为20℃、超声波照射时间为45分钟、pH为8、废水COD浓度为500mg/L、超声波频率为40kHz功率为50w时,糖蜜酒精废水脱色率为99%。

References (参考文献)

- [1] Ruppert G, Bauer R and Heisler G J. The photo-fenton reaction An effective photochemical wastewater Treatment process[J]. J Photochem Photobiol, A: Chem, 1993, 73: 75-78
- [2] WANG Jun, PAN Zhi-jun, ZHANG Zhao-hong. Study on ultrasonic degradation of methylparathion pesticide in Presence of nano anatase TiO₂ catalyst. Acta Scientiae Circumstantiae, 2005, 25(6): 761-766
- 王君, 潘志军, 张朝红等. 纳米锐钛型TiO₂催化超声降解甲基对硫磷农药的研究. 环境科学学报, 2005, 25(6): 761-766
- [3] German M, Hoffman M R. Photocatalytic degradation of pentachlorophenol on TiO₂ particles: identification of intermediates and mechanisms of reaction [J]. Environ Sci Technol, 1993, 27: 1661-1689
- [4] Pramaur E, Vincenti M, Augugliaro V, et al. Photocatalytic degradation of monuron in aqueous TiO₂ dispersions [J]. Environ Sci Technol, 1993, 27: 1790-1795
- [5] Xing H, Wang Y Z. Development of the heterogeneous photocatalytic reactor in water treatment [J]. Environ Sci, 2001, 22(4): 123-127
- [6] Youn C O, Yun B, William S J. Isotope studies of photocatalysis TiO₂-mediated degradation of dimethyl phenylphosphonate [J]. J Photochem and Photobiol A: Chem, 2003, 161: 69-77
- [7] Dong R A, Chang W H. Photoassisted titanium dioxide mediated degradation of organophosphorus pesticides by hydrogen peroxide [J]. J Photochem and Photobiol A: Chem, 1997, 107: 239-244
- [8] Fu M, Gao Y, Wang X H, et al. Experimental study on degradation of aniline solution by ultrasonic wave [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2002, 22(3): 402-404
- [9] Manickam S, Aniruddha B P. Wastewater treatment: a novel energy efficient hydrodynamic cavitation technique [J]. Ultrason Sonochem, 2002, 9: 123-131
- [10] MIAO Li-li, WANG Shui-li. Study on Preparation Technology of Nanometer Titanium Dioxide. Nanoscience & Nanotechnology, 2006, 5: 47-51
- 苗利利, 王水利. 纳米二氧化钛制备工艺的研究. 纳米科技, 2006, 5: 47-51