

Study on Nanosized Titania Colloidal Photocatalytic Treatment of SBR Processed Papermaking Wastewater

Xiaoquan Chen¹, Wenhao Shen¹, Cuicui Li¹

State Key Laboratory of Pulp and Paper Engineering, South-China University of Technology, 510640, Guangzhou, China

Email: xqchencn@scut.edu.cn

Abstract: It is difficult that the COD of the biochemical treated papermill effluent is up to the new national standard ($\text{COD} \leq 100 \text{ mg/L}$) due to the complex pollutant constituents in the wastewater. The photocatalytic oxidation technology can be used for advanced treatment of SBR processed paper wastewater. The COD dropped from 300 mg/L to below 100 mg/L after photocatalytic oxidation with nanosized titania colloid under illumination of UV or simulative sunlight. The research results of GC-MS showed that fatty acid, ester of fatty acid and compounds containing aromatic rings all can be photodegraded effectively. But the commercial process of the technique will mainly rely on the usage of sunlight and breaking through the sunlight-catalytic efficiency of pollutants.

Keywords: photocatalytic oxidation; nanosized titania colloid; paper wastewater; advanced treatment

纳米 TiO_2 胶体光催化氧化 SBR 处理后的造纸废水研究

陈小泉¹, 沈文浩¹, 李翠翠¹

华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室, 广州, 中国, 510641

Email: xqchencn@scut.edu.cn

摘要: 造纸废水成分复杂, 生化处理难以使其 COD 达到国家新的排放标准 ($\text{COD} \leq 100 \text{ mg/L}$)。光催化氧化技术是可选择的深度水处理工艺。纳米二氧化钛胶体在紫外光和模拟太阳光催化下都能使 SBR 处理后的造纸废水 COD 从约 300 mg/L 降到 100 mg/L 以下。GC-MS 研究表明, 脂肪酸及其酯类物质和含芳环类物质都能得到较好的降解。但是如果要实现工业化生产还需要充分利用太阳光并在太阳光催化效率方面有大的突破。

关键词: 光催化氧化; 纳米二氧化钛胶体; 造纸废水; 深度处理

1 引言

有机污染物废水光催化处理工艺具有许多优点, 如: 无选择性, 将有机物彻底矿化成二氧化碳和水, 不产生二次污染物, 可以利用太阳能等。造纸废水成分复杂, 并含有较多的芳环类物质, 往往难以被有效生化降解, 尤其是邻苯二甲酸酯类, 大多属于我国重点关注或美国 EPA 重点控制的有机污染物^[1]。据我们调查, 一些造纸企业 SBR 出水的 COD 约在 300 mg/L, 而现在国家颁发的标准对于造纸厂的出水 2011 年以后要求 COD 在 100 mg/L 以下。因此现有的 SBR 法造纸废水处理技术需要结合深度水处理工艺。

光催化氧化是一种良好的废水深度氧化处理工艺, 它所用的催化剂纳米 TiO_2 是一种造纸助剂, 也可

以作为填料使用, 能够改善纸机的运行并提高纸品的质量^[2]。纳米 TiO_2 胶体在一定的 pH 值下会发生絮凝沉降, 如果使用它作为光催化剂可以利用其可沉降分离特点, 沉降层可以直接用于造纸成浆工艺段, 上层清水直接排放或回用。

本论文报道了利用纳米 TiO_2 胶体光催化剂氧化 SBR 处理后的造纸废水的研究结果, GC-MS 研究造纸废水中有机污染物的光催化除去效果, 对紫外灯光源和模拟太阳光源的光催化效果均进行了考察, 并对光催化深度氧化处理造纸废水工业化生产的可行性进行讨论。

2 实验部分

2.1 原料与试剂

造纸废水取自广州某造纸厂废水处理车间出水

资助信息: 广东省重大科技专项计划项目 (2008A090300016)

池, COD 值为 286.3mg/L, pH 值为 7.62。纳米 TiO_2 胶体自制, 平均粒径 30 nm, 大部分为锐钛矿型晶体, 固含量 22 %, 使用时配制成一定的浓度。所用试剂均为化学纯与分析纯, GC-MS 分析使用相关试剂为色谱纯。

2.2 SBR 生化处理后的造纸废水光催化反应

光催化反应在自制光催化反应器中进行。紫外灯或模拟太阳光的金卤灯置于通有冷却水的玻璃夹套中, 反应池底部设有环形鼓泡器, 通入恒流量的空气。水样体积为 600 ml。紫外灯功率为 15 W (佛山市华星光电实业有限公司), 主要输出波长 253.7 nm, 冷却水外层外侧光照强度为 5420 - 7760 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ (UV-B 型紫外辐照计, 北京师范大学光电仪器厂)。

模拟太阳光源采用陶瓷金卤灯 (广东雪莱特光电科技股份有限公司), 灯功率为 35 W 和 70 W, 发光波长 380 nm - 780 nm, 35 W 金卤灯光照强度 366 - 6070 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ (冷水夹套外侧, 与污水接触处各点的光照强度值范围), 70 W 金卤灯光源光照强度 873 - 10280 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 。

2.3 光催化处理前后水样 GC-MS 分析

2.3.1 水样 GC-MS 分析预处理过程

在 3000 rpm 转速下离心分离水样 20 min, 除去细小纤维和大颗粒物; 取 10 ml 水样, 加入 2 ml 含有 5 μg 十七烷酸 (内标物) 的甲基叔丁基醚 (MTBE), 用手缓慢振荡 2 min 后, 经 1500 rpm 转速离心分离 5 min, 用吸管将 MTBE 相吸出; 重复萃取 2 次, 将萃取液合并; 用 N_2 气吹扫萃取液, 使 MTBE 蒸发, 干燥萃取出的物质; 向干燥后的萃取物中滴加 100 μl 的吡啶溶剂、以及 100 μl 的 N-O-双- (三甲基硅烷基) 三氟乙酰 (BSTFA) 和 50 μl 的三甲基氯代硅烷 (TMCS) 作为硅烷化试剂, 在 70 $^\circ\text{C}$ 下保温 20 min, 供 GC-MS 分析用。

2.3.2 水样 GC-MS 分析条件

色谱柱为 HP-5 毛细管柱 (30 m $\times$ 0.25 mm), 载气为高纯 N_2 , 流量为 1 ml/min, 进样量 1 μl , 分流比为 5: 1, 进样口温度为 250 $^\circ\text{C}$, 升温程序如下:

120 $^\circ\text{C}$ (1min) $\xrightarrow{7^\circ\text{C}/\text{min}}$ 230 $^\circ\text{C}$ $\xrightarrow{10^\circ\text{C}/\text{min}}$ 290 $^\circ\text{C}$ (2min)

质谱条件: 电离方式 EI, 电子轰击能量 70 eV, 电子轰击电压为 1.3 kV, 离子源温度 230 $^\circ\text{C}$, 质量扫描范围为 33~450 amu, 溶剂延迟 3 min, 检索谱库为

Nist2.0 质谱库。

2.3.3 水样光催化处理前后污染物成分去除率计算

利用 GC-MS 谱中各组分与内标物峰面积来计算其去除率, 计算式如式 (1) 所示。

$$R(\%) = 1 - \frac{(A_i/A_0)_{\text{处理前}}}{(A_i/A_0)_{\text{处理后}}} \times k \times 100\% \quad (1)$$

其中, $R\%$ — 污水水样中某有机物质 i 经光催化反应后的去除率; A_i — GC-MS 谱图中某有机物质 i 的峰的积分面积; A_0 — GC-MS 谱图中内标物质的峰的积分面积; k — 光催化反应后与反应前两次 GC-MS 分析所使用的内标物质的量的比值。下标“处理前”和“处理后”分别表示 SBR 生化处理后污水在光催化深度氧化处理前和处理后的水样。

3 结果与讨论

3.1 紫外光源光催化氧化 SBR 处理后造纸废水

3.1.1 pH 值对光催化效果的影响

将经过生化处理后造纸废水分别在 pH 值为 3、5、7、9、11 条件下进行光催化处理, 反应时间 6 小时; 催化剂用量 0.5 g/L, pH 值对 COD 去除率的影响如图 1 所示。由图可知, 在 pH 值为 3 时光催化效果最好。原因是当溶液处于酸性条件时, TiO_2 粒子表面带正电荷 (Ti-OH_2^+), 可以很好的与水分子及自由羟基发生吸附, 生成强氧化性的羟基自由基。同时, 水中带有负电性的有机物和悬浮物质也会吸附到 Ti-OH_2^+ 上, 有利于发生氧化反应^[3]。另一方面, 在中性及碱性条件下, TiO_2 颗粒本身的团聚会使光催化剂的比表面积减少, 使光催化处理效果变差。

对于造纸废水的光催化处理, 酸度越大效果越好, 但是太高会导致调整酸度的投药量过大, 反应体系对设备的腐蚀也增大, 因此, 在本研究中取 pH=3。

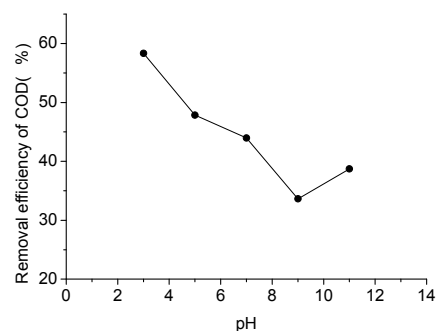


Figure 1. Effect of pH on removal efficiency of COD
图 1. pH 值对水样 COD 去除率的影响

3.1.2 TiO₂ 用量对光催化效果的影响

图 2 是当采用紫外光源时, 催化剂用量对水样 COD 除去率的影响, 反应时间 6 小时; pH=3。随着纳米 TiO₂ 用量增大, COD 去除率逐渐增大, 但当用量超过 0.5 g/L 时, 去除率反而逐渐下降。在光催化反应中, 催化剂的投加量较少时, 光吸收率低, 有效光子不能完全转化为化学能, 产生的 $\cdot\text{OH}$ 也较少。适当增加催化剂的用量会产生较多的 e^-/h^+ , 增强光催化作用。但是用量过多时, 纳米 TiO₂ 悬浮液的分散状况变差, 易产生沉降, 其光催化活性不能得到充分发挥; 另一方面, $\cdot\text{OH}$ 的产生速度过快, e^-/h^+ 会发生自身复合, 氧化能力反而降低。同时, 过量的催化剂也会迫使 TiO₂ 悬浮体系发生光散射, 影响透光率, 不利于光催化反应。在本光催化反应体系中, 催化剂的最佳用量为 0.5 g/L。

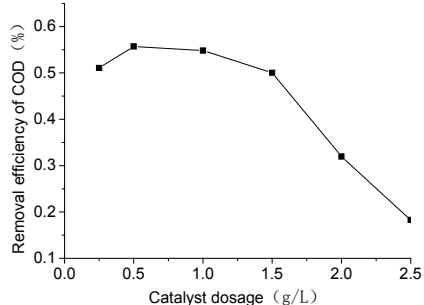


Figure 2. Effect of catalyst dosage on removal efficiency of COD
图 2. 催化剂用量对 COD 除去率的影响

3.1.3 光照时间对光催化效果的影响

紫外灯光照时间对 COD 除去率的影响如表 1。催化剂用量 0.5 g/L, pH=3。由表 1 的数据可以看出, 初始阶段 COD 去除率变化十分明显, 但反应超过 6 小时后, COD 减小变缓。一般光催化氧化反应遵循 Langmuir - Hinshelwood 模型, 反应速率与污水中有机物含量成线性比例关系, 有机物初始浓度越高, 反应

Table 1. Effect of illumination time on removal efficiency of COD
表 1. 光照时间对 SBR 生化后水样 COD 除去率的影响

时间 (h)	COD (mg/L)	COD 除去率 (%)
0h	286.3	0
6	126.7	55.75
12	114.5	60.01
18	107.9	62.31
24	110.2	61.51
30	100.2	65.00
36	95.4	66.68
42	87	69.61
48	83.3	70.90

速率越大。反应起始段污染物浓度大, COD 去除率也大。当光催化深度处理 36 小时, COD 值从 286.3 mg/L 降至 95.4 mg/L, 水质已符合新的造纸废水排放要求。

3.2 模拟太阳光源光催化氧化 SBR 处理后的造纸废水

模拟太阳光进行光催化反应水样的 COD 值统计于表 2, pH=3.0, 光催化剂用量为 0.5 g/L。数据表明功率高的灯降解率大, 但并不成正比比例关系。70 W 金卤灯 48 小时 COD 降解率 (62.68 %) 比紫外灯光源的降解率 (70.90 %) 略低, 但是相差不大。因此, 当用纳米 TiO₂ 胶体做光催化剂时, 太阳光是可以利用的。

Table 2. Photocatalytic treatment of SBR processed paper wastewater with simulative sunlight
表 2. 模拟太阳光光催化处理 SBR 生化后造纸废水

时间 (h)	35W 金卤灯		70W 金卤灯	
	COD 值 (mg/L)	COD 除去率 (%)	COD 值 (mg/L)	COD 除去率 (%)
0	286.30	0.00	286.30	0
3	193.88	32.28	183.35	35.96
6	183.29	35.98	158.21	44.74
12	172.35	39.80	141.60	50.54
18	164.91	42.40	141.78	50.48
24	155.23	45.78	132.21	53.82
30	149.33	47.84	120.30	57.98
36	148.88	48.00	120.48	57.92
42	132.27	53.80	107.82	62.34
48	123.45	56.88	106.85	62.68

3.3 SBR 处理后的造纸废水光催化深度氧化前后 GC-MS 分析

光催化处理 (pH=3; 催化剂用量 0.5 g/L; 时间 48 小时) 前后的水样萃取物经过 GC-MS 毛细管柱程序升温分析, 总离子流色谱图如图 3-A 和图 3-B, 具体各成分的除去率见表 3。分析结果显示光催化法对 SBR 生化后造纸废水的深度处理效果较好。脂肪酸类物质的 COD 去除率在 62.24 %-83.03 %之间, 其中亚油酸已被完全去除, 可能一部分被光催化去除, 另一部分在处理过程中发生加氢反应, 转化为油酸或硬脂酸。氢枞酸及其衍生物 7-氧-脱氢枞酸、7、15-二羟基脱氢枞酸、7-氧-15-羟基-脱氢枞酸的去除率也比较高。而酯类物质如邻苯二甲酸二(6-甲基)庚酯、单硬脂酸甘

油酯的降解率分别为 67.71%、69.31%。

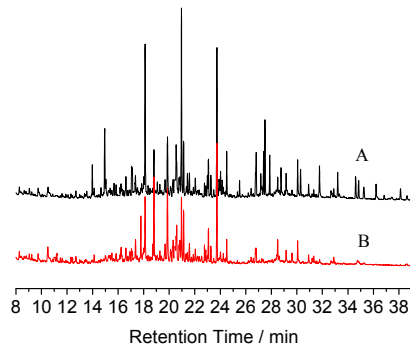


Figure 3. GC-MS total ion chromatograms of before (A) and after (B) photocatalytic treatment of water sample
图 3.水样光催化处理前后 GC-MS 总离子色谱图

Table 3. Photocatalytic removal efficiencies of pollutants in the water sample
表 3.水样光催化深度处理污染物的除去率

序号	有机物名称	保留时间 (min)	除去率(%)
1	十二烷酸	12.996	62.24
2	对羟基苯丙醇	15.240	50.41
3	十四醇	15.38	68.01
4	对苯二甲酸	15.842	66.40
5	十四烷酸	17.12	81.76
6	十五烷酸	19.069	80.35
7	十六烷酸	20.959	83.03
8	十七烷酸 (内标)	22.796	—
9	亚油酸	23.913	100.00
10	油酸	24.026	78.32
11	硬脂酸	24.514	79.83
12	脱氢枞酸	26.818	86.02
13	邻苯二甲酸二(6-甲基)庚酯	29.159	67.71
14	7-氧-脱氢枞酸	30.067	72.58
15	7、15-二羟基脱氢枞酸	31.725	97.40
16	7-氧-15-羟基-脱氢枞酸	32.736	71.36
17	单硬脂酸甘油酯	32.891	69.31
18	二十四烷酸	33.681	66.94

3.4 造纸废水纳米二氧化钛胶体光催化氧化深度处理工业化可行性

如果采用电光源光催化深度处理造纸废水，即使

不计催化剂与催化剂分离成本，经粗略计算每吨需要数十元的电费成本，要工业化生产也是不可能的事。当然可以通过利用太阳光来降低成本。表 4 是广州地区 2009 年 9 月中旬日照光强度的记录，上午 8: 00 至下午 4: 00 光强度在 890-6590 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 之间，与模拟太阳光的 35 W 金卤灯的光照强度 (366-6070 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$) 相当。参照后者的光催化能力，如果仅利用太阳光深度光催化处理 SBR 后的造纸废水，COD 降到 100 mg/L 以下，需光照 48 小时以上。由于造纸废水的量，太大的光催化处理时间需要巨大的面积。因此，要实现光催化技术在造纸废水处理中的应用还需要极大地提高光催化效果与可见光的利用率。

Table 4.Sunlight intensity in Guangzhou District ($\mu\text{W}/\text{cm}^2$)
表 4. 广州地区日照光强度 ($\mu\text{W}/\text{cm}^2$)

时间	9 号 小雨	11 号 晴	16 号 晴	20 号 晴
8:00	890	3750	3511	3000
10:00	1324	4902	4964	3990
12:00	1913	6590	6410	6234
14:00	1404	5004	6840	6300
16:00	905	2830	2900	2768

4 结论

造纸废水的 SBR 生化处理难以达到国家新颁布的废水排放标准，利用纳米 TiO_2 胶体光催化氧化进一步深度处理可以使 COD 降至 100 mg/L 以下，紫外光源与模拟太阳光源都可以达到这一目标，最佳光催化反应条件是：pH=3，催化剂浓度 0.5 g/L。GC-MS 研究显示，水样中的脂肪酸、脂肪酸酯和含芳环类有机污染物都能够得到较好的降解。但是这一工艺如果工业化生产必须充分利用太阳光，并使其光催化效率有大的突破。

References(参考文献)

- [1] <http://www.jyu.edu.cn/huaxue/kejian/shuiwurankzgc/jxkj/cha2/c hatwo2.htm>
- [2] CHEN Xiaoquan, SHEN Wenhao, LIU Huanbin, KOU Xunli, Study on removal of dissolved and colloidal substances in deinked pulp by dual-component system retention aids containing nanosized TiO_2 colloid[J], *Appita Journal*, 2009, 62(5), P345-349
- [3] RODRIGUES A. C., BOROSKI M., SHINADA N. S., et al., Treatment of paper and paper mill wastewater by coagulation-flocculation followed by heterogeneous photocataysis[J], *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry*, 2008, 194, P1-10