TiO_2光催化氧化深度处理焦化废水试验研究

张 垒[1]，王丽娜[1]，王凯军[2]，刘 霞[2]，吴高明[1]，黄建阳[1]，吴 英[3]

（1. 武钢研究院，湖北 武汉 430080；2. 武汉平煤武钢联合焦化公司，湖北 武汉 430082；
3. 武钢烧结厂，湖北 武汉 430082）

摘 要：开展了采用 TiO_2 为光催化剂、紫外灯光源，对焦化废水进行光催化降解的研究，主要探讨了光照反应时间、TiO_2 投加量、溶液 pH 值等因素对焦化废水 TOC 去除率的影响，并对光催化氧化机理进行探讨。结果表明：TiO_2 光催化氧化对焦化废水 TOC 去除效果明显，在光照反应时间 3.5 h，TiO_2 投加量 4.0 g/L，溶液 pH 值为 6.3，TOC 去除率超过 49 %。

关键词：焦化废水；光催化氧化；TOC 去除率

中图分类号：X703.1 **文献标识码**：A **文章编号**：1008-4371(2014)04-0030-03

Experimental study of advanced treatment of coking wastewater using TiO_2 photocatalytic oxidation

ZHANG Lei[1], WANG Li'na[1], WANG Kaijun[2], LIU Xia[2],
WU Gaoming[1], HUANG Jianyang[1], WU Ying[3]

(1. Research and Development Center of WISCO, Wuhan 430080, China;
2. Wuhan Pingmei WISCO United Coking Chemical Co. Ltd., Wuhan 430082, China;
3. The Sintering Plant of WISCO, Wuhan 430082, China)

Abstract: TiO_2 as photocatalyst and UV light source was used to conduct the photocatalytic degradation for coking wastewater. The effects of irradiation reaction time, TiO_2 dosage and initial pH in solution on TOC removal rate of wastewater were investigated, and the mechanism of photocatalyst was also discussed. The results showed that photocatalytic oxidation process was effective for the TOC removal of coking wastewater, and TOC removal rate could reach more than 49 % under the conditions of irradiation time 3.5 h, TiO_2 dosage 4.0 g/L, and initial pH 6.3.

Key words: coking wastewater; photocatalytic oxidation; TOC removal rate

炼焦工业、煤气净化及焦化化产回收产生的各类废水，含有高浓度酚氰化合物、氨氮、硫化物、盐类等有毒有害物质，是一种典型的难降解难生化有机废水[1-3]。目前国内焦化厂大多采用基于 A^2/O、A/O/O、O/A/O、A^2/O^2 等低成本生物脱氮工艺处理焦化废水，但出水的各项指标尤其是 COD 难以达到一级排放标准。《炼焦化学工业污染物排放标准》(GB 16171－2012)规定，2015 年 1 月 1 日起，现有企业将执行新建企业水污染物排放浓度限值，加快对现有企业技术升级改造，实施焦化废水深度处理，以满足新国标要求成为发展趋势。近年来，以 TiO_2 为光催化剂的光催化氧化技术在工业废水处理中得以广泛应用[3-5]。

1 实验部分

1.1 实验材料

试验用水取自某焦化公司生化外排水，该废水经过 O/A/O 生化处理和混凝沉淀处理后，主

基金项目：国家科技支撑计划课题(2012BAC02B04)

作者简介：张 垒(1978-)，男，高级工程师，博士，从事废水处理及资源化技术研究

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

要水质参数见表 1。

表 1　焦化外排水水质

项目	pH 值	COD/(mg·L⁻¹)	BOD_5/(mg·L⁻¹)	ρ(NH_3-N)/(mg·L⁻¹)	ρ(TN)/(mg·L⁻¹)
原水指标	6.3	101±10	23±5	3.7	85
排放标准	6～9	≤80	≤20	≤10	≤20

注：污水排放标准参见 GB 16171-2012(新建企业水污染物排放浓度限值)

试剂：NaOH、HCl、Ag_2SO_4、$HgSO_4$、$K_2Cr_2O_7$、TiO_2粉末(锐钛矿型)，分析纯；溶液均用二次蒸馏水配制。

1.2　实验装置

光催化氧化降解试验在自制的间歇式反应器中进行，总体积 1 L，见图 1 所示。实验装置材料采用有机玻璃，用 20 W 紫外灯(波长为 254 nm)作为光源，悬挂于反应器中间。每次向反应器中泵入 500 mL 的废水及定量的 TiO_2粉末，同时，启动鼓风机向反应器底部鼓入 150 L/h 空气，确保 TiO_2粒子悬浮于溶液中。室温下打开光源照射一段时间后，定时取样，样品用滤膜过滤，滤液做水质分析。

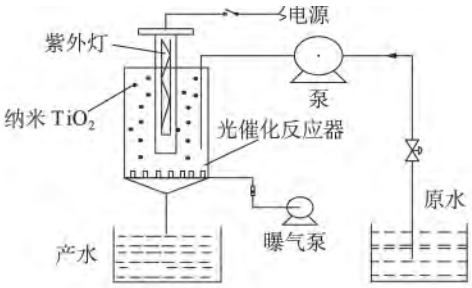

图 1　试验装置

1.3　分析方法

TOC 采用燃烧氧化-NDIR 法(Analytikjena Multi N/C 2100 TOC 分析仪)、COD 用重铬酸钾法(COD-571 型分析仪)、pH 值用玻璃电极法(PHS-3B 型精密 pH 计)、UV 光谱的测定用 SHIMADZU UV2450 型紫外可见分光光度计，NH_3-N、BOD_5 等分析参照《水和废水分析方法》[6]。

2　结果与讨论

2.1　反应时间对 TOC 去除率的影响

图 2 反映了溶液 pH 值为 6.3、TiO_2投加量为 2 g/L 时，反应时间与废水 TOC 去除率的关系。从图 2 可以看出，TOC 去除率随反应时间先增大而后稍微下降，当反应时间为 3.5 h 时，TOC 去除率达到最大值，此时 TOC 去除率为 41.2%。一般而言，反应时间越长，光降解作用和光催化作用会产生越多的羟基自由基[·OH]等氧化物，更有利于污染物被氧化降解；但反应时间越长，可能由于焦化废水中存在失活物质导致 TiO_2 催化剂活性下降[7-8]。为了进一步验证试验数据，对焦化废水在不同光反应时间进行了紫外扫描谱图分析，由图 3 可见，随着光照反应时间的延长，废水中吸光度减小，说明废水中的有机物得以降解，同时，吸收强度也随着光照反应时间的延长而降幅减小，这与上述试验数据保持一致。

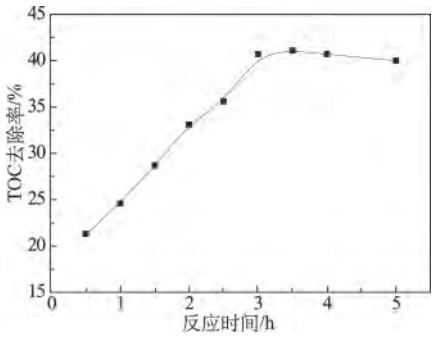

图 2　反应时间对 TOC 去除率的影响

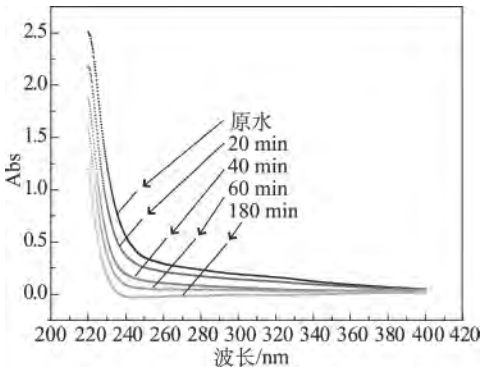

图 3　焦化废水在处理过程中 UV 光谱变化

2.2　TiO_2投加量对 TOC 去除率的影响

图 4 反映了溶液 pH 值为 6.3、反应时间为 2 h条件下，TiO_2投加量与 TOC 去除率的关系。从图 4 可以看出，TOC 去除率先随 TiO_2投加量的增大而增大，当 TiO_2投加量大于 4 g/L 后，继续增大 TiO_2投加量，TOC 去除率反而呈下降趋势。文献表明[7,9]，当 TiO_2投加量过少时，光降解反应占主导，光催化反应优势不明显；当 TiO_2投加量过多时，溶液中悬浮的 TiO_2颗粒遮挡了紫外光的透射，不利于反应的进行，反而导致 TOC 去除率下降。

2.3　溶液 pH 值对 TOC 去除率的影响

溶液的pH值对光催化剂的表面电荷，被氧

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

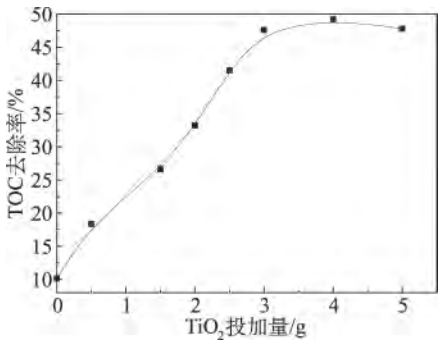

图 4 TiO_2 投加量对 TOC 去除率的影响

化物质的离子化状态及对表面被吸附物质均有重要影响[5]。实验中，分别用 2 mol/L HCL 溶液和 NaOH 固体粉末将溶液调节成不同 pH 值，并考察在 TiO_2 投加量为 3.5，反应时间 4 h 条件下，溶液 pH 值对 TOC 去除率的影响，结果见图 5。

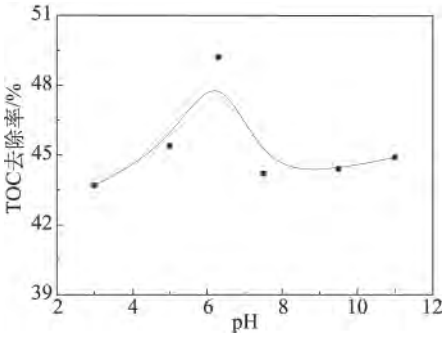

图 5 pH 值对 TOC 去除率的影响

从图 5 中可以看出，溶液的 pH 值对焦化废水 TOC 去除率影响较大。TOC 的去除率随着 pH 值的增大而增大，当溶液 pH 值为 6.3 时，TOC 去除率最大值为 49.2 %；当溶液 pH 值继续增大，TOC 的去除率迅速减小，然后再增大。文献[10]表明，TiO_2 表面零电荷点在 pH 值为6.2。

按照如下反应式：

$$TiOH + H^+ \leftrightarrow TiOH_2^+ \quad (1)$$

$$TiOH + OH^- \leftrightarrow TiO^- + H_2O \quad (2)$$

在酸性条件下（pH<6.2），TiO_2 表面是正电荷；在碱性环境中（pH >7），TiO_2 表面是负电荷[11]。由于焦化废水中含有大量的酚类及带有羟基有机物，这类物质水化后带有负电荷，在低 pH 区域（pH<7），正负电荷之间的静电吸引，利于 TiO_2 表面形成羟基自由基[·OH]的氧化，导致 TOC 的去除率达到最大值；然而，紫外光对 TiO_2 表面产生羟基自由基[·OH]的影响是复杂的，在碱性条件（pH >8），有可能溶液中 OH^- 浓度足够大，更易于与 TiO_2 表面吸附，产生更多的羟基自由基[·OH]，有助于 TOC 的去除[8]。

2.4 光催化氧化机理探讨

光催化氧化的机理是以半导体的能带理论为基础的。TiO_2 是一种禁宽带能为 3.0～3.2 eV 的半导体，在波长小于 380 nm 的光照射下，价带上的电子跃迁能够产生空穴-电子对[5]。产生的电子-空穴电子对可以与水溶液中的 H_2O，OH^- 或 O_2 产生羟基自由基[·OH]、超氧基负离子[$\cdot O_2^-$]和 H_2O_2。这些强氧化剂能无选择性的氧化溶液中各种有机物，并最终使之矿化分解成 CO_2 和 H_2O[4]。TiO_2 光催化氧化链式反应路径可归纳如下[4,9,12]：

$$TiO_2 + hv \rightarrow TiO_2(e^- + h^+) \quad (3)$$

$$h^- + OH^- \rightarrow \cdot OH \quad (4)$$

$$e^- + O_2 \rightarrow \cdot O_2^- \quad (5)$$

$$\cdot O_2^- + H^+ \rightarrow O_2H \quad (6)$$

$$2 \cdot O_2H + H^+ \rightarrow O_2 + H_2O_2 \quad (7)$$

$$H_2O_2 + \cdot O_2^- \rightarrow \cdot OH + OH^- + O_2 \quad (8)$$

$$\cdot OH(h^+) + Organics \rightarrow \cdots \rightarrow CO_2 + H_2O \quad (9)$$

3 结 语

采用 TiO_2 光催化氧化法深度处理焦化废水，在光源、曝气强度一定的条件下，讨论了工艺参数对 TOC 去除率的影响，确定了各个工艺参数最佳组合，即光照反应时间 3.5 h、TiO_2 投加量 4.0 g/L、溶液 pH 值为 6.3，TOC 去除率达到了 49.2 %。TiO_2 光催化氧化法对焦化废水中的有机物有较好的去除效果，但该催化剂工程应用成本太高。因此，探索开发高效经济的催化剂，使焦化废水的处理向高效率、低成本、易操作的方向发展，仍为未来研究的重点。

[参 考 文 献]

[1] 张 垒，段爱民，王丽娜，等. 流化床三维电极电催化氧化深度处理焦化废水[J]. 生态环境学报，2012，21(2)：370-374.

[2] 张 垒，王丽娜，刘 璞，等. 三维电极组合 Fenton 试剂处理焦化废水效果分析[J]. 煤炭科学技术，2012，40(11)：115-119.

[3] 肖俊霞，吴贤格. 焦化废水外排水的 TiO_2 光催化氧化深度处理及有机物组分分析[J]. 环境科学研究，2009，22(9)：1049-1055.

[4] Tsuyoshi Ochiai, Akira Fujishima. Photoelectrochemical properties of TiO_2 photocatalyst and its applications for environmental purification[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2012, 13 (4): 247-262.

（下转第 58 页）

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

显改善，具有良好的耐腐蚀性能、涂装性能，并且满足欧盟 ROHS 环保指令要求。

4 结 语

日本企业在自润滑镀层钢板的开发上起步较早，并且长期在自润滑镀层钢板的市场上占据绝对优势。国内除宝钢、马钢已经具备批量生产自润滑镀层钢板的能力外，攀钢也于近几年开始了自润滑镀层钢板的试制工作。据市场反馈，约 90 %的终端客户目前仍不接受国内产品，仍然需要大量进口来满足该行业发展的需求。宝钢、马钢、攀钢等钢厂正不断进行技术改进，企图打破国外技术垄断。

武钢现有的热镀锌和电镀锌产线均具备在线涂覆设备，只需控制好烘干时的板温，均可满足自润滑镀层钢板的上线条件，无需进行大的技改投资。在研发方面，武钢具备部分研制条件和性能检测手段。现阶段，武钢开发自润滑镀层钢板主要欠缺的生产条件是涂层配方设计以及涂料配比，且钢板润滑性过高容易造成机组传动适应问题，造成划伤、亮点等其他质量问题。因此，武钢可以首先考虑解决机组辊系和传动控制对低摩擦系数产品的适应问题，并尽快与后处理厂家共同开发研制出自润滑镀层钢板产品的涂料配方及涂料配比，满足生产试制条件。

[参 考 文 献]

[1] Hiroshi Irie, Takayuki Yamamoto, Hiroo Shige. Properties of "R2 Coat" lubricant film coated steel sheets for automobiles[J]. Kobe Steel Engineering Reports, 2002, 20(3): 35-38.

[2] Michitaka Sakurai. 最新 Ni 基无机润滑膜合金化镀层钢板的性能[J]. NKK 季报, 1998(6): 15-20.

[3] 曹 曙. NKK 开发出高润滑性合金化热镀锌钢板 PZA-N[J]. 上海金属, 1999(3): 50-52.

[4] 韦 行. 日本 JFE 开发出汽车用高润滑 GA 钢板 JAZ[J]. 上海金属, 2009(2): 59.

[5] 刘相华, 王国栋. 有机涂层钢板的涂覆工艺和设备[J]. 轧钢, 2000(3): 50-52.

[6] Masaharu Jitsukawa, Masaaki Yamashita. Advanced coated steel sheets with excellent functions to satisfy ecological requirements [J]. NKK TECHNICAL REVIEW, 2003(88): 58.

[7] 朱文英. 日本开发无铬表面处理钢板的进展[J]. 上海金属. 2005(1): 50-53.

[8] 岩井正敏, 中野博昭. 化学处理性优良的润滑钢板及其制造方法: 日本, CN 1177020A[P]. 1998-03-25.

[9] YAMAJI Takafumi. Chromate-Free Coated Steel Sheets For Electrical Appliances "ECO FRONTIER JN" [J]. JFE TECHNICAL REPORT. 2005(6):79.

[10] 铃木杏子. "RIVER ZINC FS" 润滑钢板的开发[J]. 川崎制铁技报, 1991, 23(4): 340-345.

[11] 堺尾形浩行. 良好导电性的自润滑钢板"RIVER ZINC FE" [J]. 川崎制铁技报, 1995, 27(3): 60-62.

[12] 金命燮, 具幸敏. 润滑钢板: 韩国, CN 1213411A[P]. 1999-04-07.

[13] 温乃盟, 郑建平. 一种润滑性电镀锌钢板及其生产方法: 中国, CN 101660164A[P]. 2010-03-03.

[14] 杨兴亮, 赵云龙, 刘 劼. 一种镀锌钢板用润滑涂料、自润滑镀锌钢板及其生产方法: 中国, CN 103102790A[P]. 2013-05-15.

[15] 张千峰, 张振海, 汪亚楠. 一种自润滑钝化液及其涂覆的热镀锌自润滑涂层钢板: 中国, CN 103289569 A[P]. 2013-09-16.

(收稿日期:2014-03-05)

(上接第 32 页)

[5] Hyunwoong Park, Yiseul Park, Wooyul Kim, et al. Surface modification of TiO_2 photocatalyst for environmental applications[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology C:Photochemistry Reviews, 2013,15: 1-20.

[6] 国家环保局,《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 4 版. 北京:中国环境科学出版社,2002.

[7] 肖俊霞,吴贤格. 焦化废水外排水的 TiO_2 光催化氧化深度处理及有机物组分分析[J]. 环境科学研究,2009,22(9): 1049-1055.

[8] T. E. Agustina, H. M. Ang, V. K. Pareek. Treatment of winery wastewater using a photocatalytic/photolytic reactor [J]. Chemical Engineering Journal, 2008,135 (1-2) :151-156.

[9] Kim TS, Kim JK, Choi K, et al. Degradation mechanism and the toxicity assessment in TiO_2 photocatalysis and photolysis of parathion[J]. Chemosphere, 2006,62(6) :926-933.

[10] Chou Jung-Chuan, Liao Lan-Pin. Study on pH at the point of zero charge of TiO_2 pH ionsensitive field effect transistor made by the sputtering method[J]. Thin Solid Films, 2005,476 (1): 157-161.

[11] F. Shahrezaei, Yadollah Mansouri, Ali Akbar Lorestani Zinatizadeh ,et al. Process modeling and kinetic evaluation of petroleum refinery wastewater treatment in a photocatalytic reactor using TiO_2 nanoparticles[J]. Powder Technology , 2012,221:203-212.

[12] Hou Hongmei,Miyafuji Hisashi,Saka Shiro. Photocatalytic activities and mechanism of the supercritically treated TiO_2-activated carbon compositions on decomposition of acetaldehyde[J]. Journal of Materials Science,2006,41(24):8295-8300.

(收稿日期:2014-01-17)

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net