

试验研究

壳聚糖材料负载光催化剂处理 印染废水的研究

王琳¹, 刘兴强^{1,2}, 李佩琏¹, 陈泽南¹, 林艳婷¹, 陈雅萍¹

(1. 厦门大学嘉庚学院环境科学与工程学院, 福建 漳州 363105,

2. 河口生态安全与环境健康福建省高校重点实验室, 福建 漳州 363105)

摘要: 将吸附与光催化降解污染物协同效应的理念引入处理有机污染物的研究当中, 将壳聚糖与纳米二氧化钛作为原料, 制取成负载纳米二氧化钛的壳聚糖多孔材料, 并研究其浓度、光催化时间、pH 等因素对模拟废水活性艳红吸附的影响。实验结果表明: 当纳米二氧化钛与壳聚糖投加配比为 1:2、溶液 pH 值=6、反应温度为 20~40 °C、光催化时间为 90 min 时, 壳聚糖负载纳米二氧化钛对活性艳红模拟废水的吸附能力达到 74.2 %。

关键词: 壳聚糖 纳米二氧化钛 有机污染物 吸附 光催化

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1006-8759(2017)04-0026-03

STUDY ON THE TREATMENT OF PRINTING AND DYEING WASTEWATER BY CHITOSAN MATERIAL SUPPORTED PHOTOCATALYST

(WANG Lin¹, LIU Xing-qiang^{1,2}, LI Pei-lian¹, CHEN Ze-nan¹, LIN Yan-ting¹,
CHEN Ya-ping¹)

(1. Department of Environmental Science and Engineering, Tan Kah Kee College
Xiamen University, Zhangzhou 363105, China; 2. Key Laboratory of Estuarine
Ecological Security and Environmental Health, Fujian Province University,
Zhangzhou, 363105, China)

Abstract: In this paper, the concept of synergistic effect of adsorption and photocatalytic degradation of pollutants was introduced into the study of organic pollutants. Chitosan and nano titanium dioxide were used as raw materials to prepare Chitosan porous material loaded with nano titanium dioxide and to study the influence of concentration, the photocatalytic time, pH and other factors on reactive brilliant red. The experimental results show that when the ratio of nano titanium dioxide and chitosan is 1:2, pH=6, the reaction temperature is 20~40 °C and the photocatalytic time is 90min, the adsorption capacity of chitosan supported nano titanium dioxide on reactive brilliant red reached 74.2 %.

Key words: chitosan, nano titanium dioxide, organic pollutants, adsorption, photocatalysis.

收稿日期: 2017-04-16

基金项目: 厦门大学嘉庚学院大学生创新创业训练计划项目 (201613469013); 漳州自然科学基金 (ZZ2013J18), 福建省自然科学基金面上项目 (2015J01062); 福建省教育厅科技研究 A 类科技项目 (JA13354), 福建省高等学校新世纪优秀人才支持计划。

第一作者简介: 王琳 (1996-) 本科生。

染料行业属高污染行业,据统计,我国每生产 1t 染料约排放废水 744m³,在染料的生产以及应用过程当中,大约有 20% 的染料经由废水排放^[1-2]。随着化学纤维织物的发展,印染废水的有机污染物含量不断升高,其碱性大、色度大的特点使印染废水的水质发生很大的变化。处理印染废水的传统工艺达不到处理要求,新型印染废水处理工艺逐步发展起来。

近 30 年来光催化材料的发展吸引了非常多的关注。其中纳米 TiO₂ 是一种新型的光催化剂,具有良好的化学稳定性和热稳定性,安全无毒,光催化无二次污染,被誉为 21 世纪的“绿色环保材料”^[3]。然而二氧化钛也有其应用局限性,如光量子产率低、高温易团聚、分散性差等特点^[4-6]。目前,国内外关于纳米 TiO₂ 光催化剂的改性技术日益完善,但对于在低强度紫外线条件下催化氧化印染废水的研究尚少见报道。

壳聚糖是一种广泛存在于自然界的天然高分子絮凝剂,具有吸附性、生物降解性等特点,且无毒无害、对环境友好,在废水处理方面有广泛的应用前景^[7]。可考虑将二者结合,制备高吸附容量、高效可见光催化性能的新型光催化材料^[8-9]。

1 反应原理

1.1 纳米二氧化钛光催化反应机理

TiO₂ 纳米粒子具有能带结构,一般由能量低、填满电子的价带(valence band, VB)和能量高、没有电子的导带(conduction band, CB)组成,价带和导带之间存在禁带。禁带宽度为 3.2 eV,当入射光波长小于或等于 387.5 nm 时,光量子会提供足够的能量,使电子从价带被激发到导带,形成高活性的电子,并在价带上留下空穴,形成电子-空穴对。电子与空气中的氧气发生还原反应,生成超氧离子 ($\cdot\text{O}_2^-$),同时还可以催生羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$);空穴具有很强的反应活性,与表面吸附的水或 OH⁻ 离子反应形成具有强氧化性的羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$)。 $\cdot\text{OH}$ 自由基是水体中存在的最强的氧化剂,可以破坏有机物的 C-C、C-H、C-N、C-O、O-H 和 N-H 键,因而能氧化大多数的有机污染物及部分无机污染物,将其最终降解为 CO₂、H₂O 等无害物质。

1.2 壳聚糖的吸附原理

壳聚糖分子上存在大量的羟基、氨基能吸附水中带负电荷的粒子,与弱碱性阴离子交换作用,对许多重金属离子有良好的螯合作用。其次,壳聚糖为大分子多孔材料,吸附二氧化钛时受范德华力的影响。

2 实验部分

2.1 材料与仪器

药品:壳聚糖,分析纯,合肥精纯科技有限公司;二氧化钛,分析纯,合肥精纯科技有限公司;活性艳红,分析纯,佛山市南海区丽港染化有限公司。

仪器:25 mL 具塞比色管,100 mL 锥形瓶,2 mL、5 mL 和 25 mL 移液管,100 mL 烧杯,100 μL 和 1 mL 移液枪,100 mL 量筒,试管,玻璃棒,吸耳球,胶头滴管。

设备:电热恒温鼓风干燥箱,上海森信实验仪器有限公司;紫外可见分光光度计,上海光谱仪器有限公司;台式恒温振荡器,上海精宏实验设备有限公司;电子天平,北京赛多利斯仪器系统有限公司。

2.2 实验步骤

2.2.1 壳聚糖多孔材料负载纳米 TiO₂ 的药品制备

称取 60 mg 的壳聚糖倒入试管当中;

称取一定量的纳米 TiO₂ 倒入上述试管中;

用 5 mL 移液管移取 3 mL 蒸馏水移入上述试管中,振荡;

将其超声清洗大约 30 min;

将试管中的药品进行抽滤,烘干 3 h 后,得到白色粉末状样品。

2.2.2 测定方法

将 40 mg/L 的活性艳红溶液作为模拟废水,用 25 mL 的移液管移取 25 mL 的活性艳红溶液于 25 mL 比色管当中;

加入一定量的制备样品,振荡,观察现象;

取上清液用紫外可见分光光度计测其吸光度,并记录。

3 结果讨论与分析

3.1 纳米 TiO₂ 投加量的影响

取 5 份 60 mg 壳聚糖于 5 个比色管当中,分别取 15 mg、20 mg、25 mg、30 mg、35 mg 纳米 TiO₂ 制成 4:1、3:1、12:5、2:1、12:7 的样品,将其按序放

入5份25 ml 活性艳红质量浓度为40 mg/L的模拟废水当中,调节pH值为7.0,将其置于太阳光下进行光催化处理,于60 min时取样测定吸光度,结果如图1。

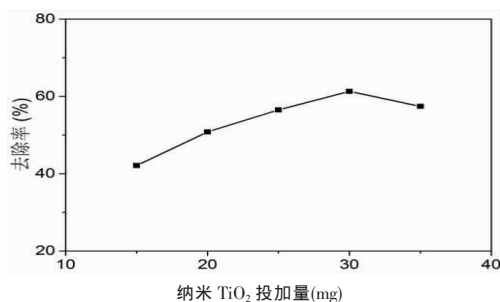


图1 纳米 TiO₂ 投加量对去除率的影响

由图1可知,去除率随纳米二氧化钛投加量的增加先升高后降低,当纳米二氧化钛投加量为30 mg时,去除率达到最高值61.3%,之后开始下降。这可能由于壳聚糖与纳米二氧化钛质量比为2:1时,其吸附量达到饱和,当纳米二氧化钛投加量过多时,分子间存在斥力,沉降时间延长,去除效果降低。故确定纳米二氧化钛投加量为30 mg、壳聚糖与纳米二氧化钛质量比为2:1时,处理40 mg/L的活性艳红模拟废水的效果最佳。

3.2 温度对活性艳红去除率的影响

取3份25 ml、40 mg/L的活性艳红分别放入3个100 mL锥形瓶中,将3份纳米二氧化钛/壳聚糖投加量为30mg/60mg制成的样品分别放入上述3个锥形瓶当中,调节pH值为7.0,再把锥形瓶放于恒温振荡器中,设定转速120 r/min,温度为20℃、40℃、60℃,振荡30min后取出,将其置于太阳光下进行光催化处理,于60 min时取样测定吸光度,结果如图2。

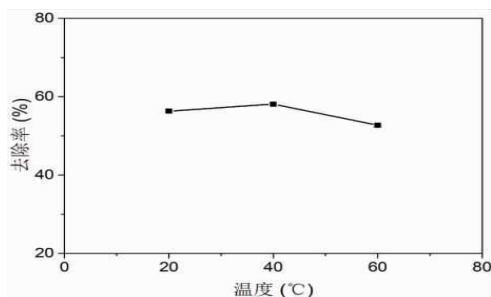


图2 温度对活性艳红去除率的影响

由图2可知,当温度为20℃、40℃、60℃时,去除率从56.3%升高到58.1%随后降低到52.7%,去除率变化不大,故确定温度变化对处理40

mg/L的活性艳红模拟废水的效果影响不大。

3.3 溶液的pH值对废水处理效果的影响

取5份25 ml、40 mg/L的活性艳红分别放入5个试管当中,向其中分别加入纳米二氧化钛/壳聚糖投加量为30 mg/60 mg制成的样品,分别调节pH值为5.0、6.0、7.0、8.0、9.0,振荡,将其置于太阳光下进行光催化处理,于60 min时取样测定吸光度,结果如图3。

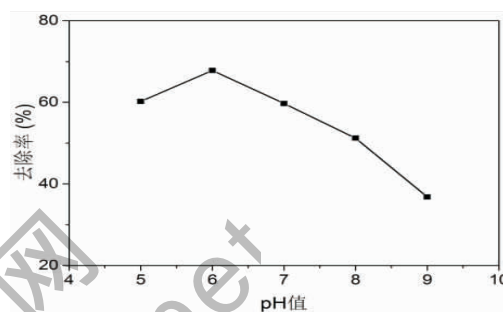


图3 溶液的pH值对活性艳红去除率的影响

由图3可知,在酸性条件下,即pH值小于7时,去除率随pH值的升高先升高后减小,pH值=6时,去除率达到最高值为67.8%;在碱性条件下,即pH值大于7时,去除率随pH值的升高而降低。这是因为二氧化钛为偏酸性的氧化物,在酸性条件下较为稳定,活性较大,去除率较高;故确定pH值为6时,处理40 mg/L的活性艳红模拟废水的效果最佳。

4.4 光催化反应时间的影响

取1份25 mL、40 mg/L的活性艳红放入试管中,向其中加入纳米二氧化钛/壳聚糖投加量为30 mg/60mg制成的样品,调节pH值为7.0,将其置于太阳光下进行光催化处理,分别于30 min、60 min、90 min、120 min、150 min时取样测定吸光度,结果如图4。

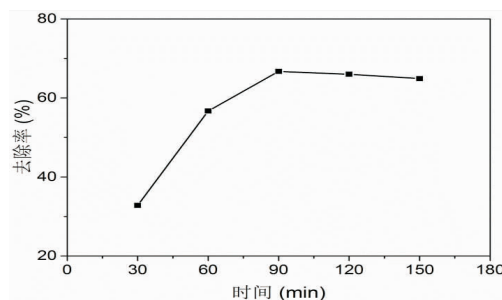


图4 光催化反应时间对活性艳红去除率的影响

经当地环保局环境监测站监测,污水站出口(入网口)废水中 pH 值、化学需氧量、五日生化需氧量和动植物油油的浓度均达到 GB8978-1996《污水综合排放标准》表 4 三级排放标准,氨氮和总磷的浓度均达到 DB33-887-2013《工业企业废水氨、磷污染物间接排放限值》标准。通过改造后处理系统可以承受一定浓度范围废水负荷的冲击,实现废水处理工程的稳定达标。2014 年起开始改造,随后废水处理设施投入运行。2015 年案例项目通过了建设项目竣工环境保护设施验收。

5 结论与建议

本提升方案针对案例单位生产废水水质、水量特点,采用隔油+芬顿氧化+沉淀+厌氧+好氧+二沉的处理工艺流程,废水处理过程中合理利用了水中的 H^+ 和 H_2O_2 ,加入亚铁盐组成有效的芬顿氧化系统,使废水中的组分得到充分利用。经处理,污水能达到《污水综合排放标准》(GB8978-1996) 三级排放标准。本项目总投资估算 150 万元,其中土建投资 50 万元,环保设备投资约 100 万元。年削减 COD_{Cr} 排放量为 260 吨以上。

在确定废水处理工艺和环保设施改造提升的

过程中,要注重结合生产工艺及废水本身的特点,合理选择废水处理工艺流程和设备型式、结构和材料,既要降低工程造价,又要保证设备安全可靠、节能环保。要从场地布置与方案确定、设计、施工、工程管理、运行、维护等多方面着手,发挥废水处理自身优势,创建环保设备效率高,故障率低,使用寿命长,运行维护简单,工程造价合理的新格局。

通过试运行,采用芬顿氧化法处理效率高、处理效果明显。但也存在一些问题,由于废水有机物浓度太高,要消耗大量的亚铁,废水处理的污泥量较大。要彻底解决污水及污泥的问题,要从源头上减少有机物的产生,实现清洁生产。

参考文献

- [1]李湘. Fenton 试剂氧化降解含甲醛废水研究. 化学工程师, 2006, (4):14-16.
- [2]王罗春等. Fenton 试剂处理难降解有机废水及其应用. 环境保护科学, 2001, 27(6):11-14.
- [3]陈传好等. Fenton 试剂处理废水中各影响因子的作用机制. 环境科学, 2000, 21(3):180-183.
- [4]张良林,徐晓军,郭建. 均相 Fenton 氧化-混凝法强化处理印染废水[J]. 化工环保, 2006, 6(1):38-40.

(上接第 28 页)

由图 4 可知,光催化时间小于 90 min 时,去除率随时间的增加明显升高,在 90 min 时达到最高值 66.7%;90 min 以后,去除率不再升高且没有明显的变化。故确定光催化反应时间为 90 min 时,处理 40 mg/L 的活性艳红模拟废水的效果最佳。

结论

在实验室模拟处理印染废水的研究中,我们利用壳聚糖和纳米二氧化钛制成的样品来处理印染废水中的有机污染物,其中设定了多项影响因素例如废水 pH 值、光催化时间,反应温度,纳米二氧化钛投加量等条件,分别做单因素实验,得到最佳处理效果。在时间、成本等各方面的考虑下,我们得到的优化工艺为:纳米二氧化钛/壳聚糖投加量为 30 mg/60 mg 制成的样品,在 pH=6、反应温度为 20~40 ℃、光催化时间为 90 min 时,处理

40 mg/L 的活性艳红模拟废水的效果最佳。

参考文献

- [1]赵雪,何瑾馨,展义臻. 印染废水处理技术的研究进展[J]. 化学工业与工程技术, 2009, 30(2):38-42.
- [2]华登峰. 壳聚糖、硫酸铝、聚铝对印染废水脱色处理的对比[J]. 青岛大学学报, 2004, 19(3):23-29.
- [3]李勇,郭晓玲,王向东,秦婉芳. 掺杂纳米 TiO₂ 可见光催化材料的研究进展[J]. 印染助剂, 2010, 27(4):8-12.
- [4]Carolina E. Zubietau, Paula V. Messina, et al. Reaction dyes removal by porous TiO₂-chitosan materials [J]. Hazardous Materials, 2008, 152:765-777
- [5]吴峰,蔡继业. 壳聚糖/纳米 TiO₂ 杂化材料的制备及抗菌性能表征[J]. 高分子材料科学与工程, 2008, 24(3):148-151
- [6]彭湘红,杜金萍,程德翔. 纳米二氧化钛/壳聚糖复合膜的光催化性能[J]. 化学与生物工程, 2008, 25(5):13-15
- [7]高扬,韩利华. 壳聚糖在废水处理中的应用研究进展[J]. 化工技术与开发, 2013, 42(2):45-48
- [8]李志军,王红英. 纳米二氧化钛的性质及应用进展[J]. 牙膏工业, 2006, 3: 48-51.
- [9]郭肖青,曲丽君,黄聿华. 壳聚糖树脂的制备及对印染废水的吸附性研究[J]. 印染助剂, 2010, 27(6):26-28.