

综述与专论

TiO₂光催化协同及其联合工艺处理制药废水

申春苗, 乔芳清, 李伟星, 解立平

(天津工业大学环境与化学工程学院, 天津工业大学中空纤维膜材料与膜过程省部级共建国家重点实验室培育基地, 天津 300387)

摘要:随着医药行业的飞速发展, 制药废水对人类的健康与生态系统的危害日益加剧, 成为国内外较难处理的废水之一。由于能源的短缺, 光催化这一绿色环保型技术越来越受到人们的关注。本文介绍了处理制药废水的光催化协同处理工艺与光催化联合工艺, 并对各种工艺进行了论述。

关键词: TiO₂光催化; 制药废水; 协同效应; 联合工艺

中图分类号: X787

文献标识码: A

文章编号: 1006-8759(2014)02-0009-04

SYNERGISTIC AND COMBINATION AND PROGRESS IN TiO₂ PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF PHARMACEUTICAL WASTEWATER

SHEN Chun-miao, QIAO Fang-qing, LI Wei-xing, XIE Li-ping

(School of Environmental and Chemical Engineering, Tianjin Polytechnic University, State Key Laboratory of Hollow Fiber Membrane Materials and Processes, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China)

Abstract: With the rapid development of the pharmaceutical industry, pharmaceutical wastewater has become one of the major sources of pollution. Pharmaceutical wastewater has drawn an increasing attention from research institutions and government owing to their increasing deleterious impacts on human health and natural ecosystems. Photocatalytic oxidation is a promising and green technology for treating pharmaceutical wastewater. Synergistic and combination process of photocatalysis were introduced, then the various mentioned processes were discussed.

Keyword: TiO₂ photocatalytic; pharmaceutical wastewater; synergies; combination process

随着制药工业突飞猛进的发展, 其产生的废水也已成为主要的污染源之一。如果制药废水处理不达标而直接排放, 其残余物进入营养链则会造成生态恶化并影响人类健康^[1-2]。由于它对人类与生物以及自然生态系统存在潜在危害, 所以越来越受到研究机构和政府部门的关注^[3]。由于制药废水成分复杂, 具有有机物种类多、水质波动性大、色度深、含盐量高、浊度以及毒性大等特点^[4],

所以制药废水及其残余物即使在微量的情况下也会抑制水体中微生物的活性, 因此采用传统的生物处理工艺很难将这些有机物有效的去除^[5,6,7]。

在高级氧化技术中, 光催化氧化技术以其氧化能力强、无二次污染、温和的反应条件、操作简单、容易控制等优点, 而成为处理难降解有机废水的有效方法^[8]。另外, 此技术在常温常压下进行且分解速度快, 且对降解物质没有严格的要求, 因此在处理制药类废水中有广阔的发展前景。由于制药废水成分的复杂性, 仅传统的光催化氧化技术

对其进行处理很难达到排水要求,因此本文重点归纳了光催化协同工艺与光催化联合工艺对制药废水的处理方法,为光催化技术应用于处理制药废水方面提供了参考价值。

1 光催化处理制药废水的方法

处理制药废水常用的方法主要有物化法、生化法、化学法等,而物化法主要包括混凝沉淀法、气浮法、吸附法、吹脱法、电解法、膜分离法;化学法主要包括催化铁内电解法、臭氧氧化法、Fenton 试剂法、光催化氧化法;生化法主要包括常用的活性污泥法、接触氧化法、深井曝气法、吸附生物降解法(AB 法)、SBR 法、CAST、IC、UFB、UBF 等^[9,10],而以上每种方法均有各自的缺点与不足。因此,人们采用多种方法进行协同或者联用来处理制药废水,结果表明,光催化与各种工艺的协同作用与光催化的联合工艺对制药废水的处理效果较佳。

1.1 TiO₂ 光催化协同效应

影响光催化降解效率的因素主要有 pH、TiO₂ 投加量、光照反应时间、废水浓度、催化剂种类等^[11],但是,在光催化应用中存在光生着电子-空穴对的复合等诸多问题,因此人们利用 TiO₂ 协同作用来抑制光生电子-空穴对的复合,提高废水的降解率,在处理制药废水中起到了举足轻重的作用。

1.1.1 TiO₂ 光催化协同臭氧

臭氧具有很强的亲电性,不仅能在紫外光的照射下产生·OH,还能捕获 TiO₂ 光催化过程中产生的光生电子而生产·OH,从而抑制了光生电子-空穴对的复合,提高了废水降解率。叶文荣^[12]等人考察了光催化过程中通入臭氧对制药废水降解率的影响,结果显示,仅光催化处理与仅臭氧处理对制药废水中 COD 的去除率分别为 9.7%、58.2%,而光催化/臭氧处理对制药废水的降解率却高达 88.6%,其值远高于二者单独之和,主要是因为臭氧与光催化存在着协同效应,臭氧与光生电子结合而产生更多的·OH,从而提高了废水降解率。

1.1.2 吸附/光催化协同

沸石中含有 TiO₂ 等半导体光催化剂,在紫外灯的照射下会发生光催化分解污染物的反应。沸石具有较大的表面积,因此其吸附能力较强。在反应的初期,由于沸石的吸附作用使污染物聚集,因而沸石表面的废水浓度较高,从而加快了光化学

反应速率。沸石表面吸附的污染物被半导体光催化剂氧化降解之后沸石得到部分再生。因此吸附、催化协同作用不仅提高了降解率,而且沸石也可得到回收与再生,在很大程度上提高了降解率。

1.1.3 TiO₂ 光催化与 Fenton 试剂以及活性炭的协同作用

在 TiO₂/Fenton 试剂/活性炭复合体系中,不仅 TiO₂ 与 Fenton 试剂之间存在着一种协同效应而增强了整个系统光催化降解有机物的效果,TiO₂ 还与活性炭之间产生了协同作用。TiO₂ 光催化在二者共同的作用下,促使制药废水得到很好的降解。张静^[13]等人采用此体系对制药废水进行了研究,初始 COD 浓度为 360mg/L,当 pH=3,[H₂O₂]=12mg/L,[H₂O₂]/[Fe²⁺]=20,活性炭=10g/L 的情况下,光照 2h,COD 值可降低到 100mg/L 以下。由此可见,TiO₂/Fenton 试剂/活性炭复合体系协同处理制药废水效果良好。

1.1.4 活性炭与 TiO₂ 的协同效应

活性炭的加入较大程度上加速了光催化反应的速率。可见,活性炭与 TiO₂ 之间存在着明显的协同作用。颗粒间存在协同效应主要是因为两种颗粒间强烈的作用,即共存条件下两种颗粒间产生了紧密的接触表面,加速了水中有机物向 TiO₂ 表面迁移以及降解,使产物能够迅速从 TiO₂ 颗粒表面脱离。在 TiO₂ 光降解过程中,电子受体在颗粒表面的吸附对光催化反应活性所起的作用比费米能级电位迁移的作用更大,而在反应体系中加入活性炭,可以促进这种作用的发生。

1.1.5 微波协同光催化降解

范继业^[14]等人采用微波与光催化协同对制药废水进行了探究,结果表明,反应 6 h 后,光催化体系 COD 去除率为 61.2%,微波体系对 COD 的去除率为 38.5%,而光催化/微波体系 COD 去除率却高达 75.3%,此降解率远高于两者单独的降解率。由此可知,微波和光催化之间存在着协同效应。微波之所以能促进光催化废水效率的提高主要是因为微波对光催化剂的极化作用大大提高了光生电子的跃迁几率,且在光催化剂表面形成陷阱中心,抑制了光生电子与空穴的复合。可见,微波与光催化并用可大大提高光催化的效率,具有广阔的发展前景。

1.2 光催化联合工艺处理制药废水

由于制药废水的浓度较大,仅光催化技术对其处理很难达到预期效果,尤其是在人们对环境的要求越来越高以及排放标准提高的前提下。而且多项研究已经表明,联合不同的水处理技术来处理制药废水已经呈现出较为明显的优势,而光催化联合工艺以其能耗小、操作简单等特点而成为处理制药废水中很重要的工艺。

1.2.1 MBR-TiO₂ 悬浮态光催化氧化

选择光催化作为后续处理工艺主要是因为在其过程中产生的·OH 对其降解的污染物没有选择性,能够使前处理中产生的副产物与未知有害物质完全矿化。因此提出了膜生物反应与光催化组合的联合处理工艺。膜生物反应器(简称 MBR)能够去除水中的悬浮固体、微污染物等物质,提高了紫外线穿透能力的同时避免了光屏蔽与悬浮粒子的散射,为废水提供更强的紫外线照射强度,进而提高废水的降解率。此外,用 MBR 来代替传统的活性污泥系统更能进一步提高生物适应能力的潜力,尤其是在水力停留时间较长时。2011 年 G. Laera 等人^[15]采用 MBR(Membrane Bio-Reactor)与 TiO₂ 悬浮态光催化氧化联合工艺循环系统对含有 10 mg/L 的立痛定(Carbamazepine CBZ)的模拟工业制药废水进行了降解,结果表明,MBR 能够去除大部分的化学需氧量 COD,而光催化氧化能够降解 CBZ,采用循环比例为 4:1 时能够去除高达 95% 的 CBZ。出水 COD 的减少,污泥产量的增加以及微生物的呼吸测试表明,大部分的氧化产物能被生物降解而没有影响微生物的活性。这种工艺对于处理难生物降解制药废水有良好的发展前景。

1.2.2 TiO₂ 光催化氧化-SBR 联合工艺

将 TiO₂ 光催化氧化技术与 SBR 生物处理技术联合应用于处理制药废水,可以通过光催化反应预处理调节水质,矿化废水中大量难生物降解的大分子有机物,使之变成小分子物质、CO₂ 和水,提高废水的可生化性^[16,17],降低原废水的毒性,为后续生物处理提供适宜的水质,并且使污泥的活性得到足够保证;同时光催化预处理可以去除一定量的 COD,从而降低原废水的负荷,降低生物处理的冲击负荷,并且 SBR 后续处理可以充分发挥传统生物处理工艺对 COD 去除能力强的优势,改善出水水质。由于原制药废水毒性大,有机物含量高,如果先对其进行生物处理,则会影响微生物

的活性,而使 SBR 出水 COD 去除率降低,而且光催化工艺的预处理可提高废水的可生化性这一功能在后续得不到体现。2011 年 Emad S. Elmolla^[18]等人首次采用 TiO₂ 光催化氧化与 SBR 联合工艺对含有阿莫西林和邻氯青霉素的抗生素废水进行了处理,在光催化降解阶段,TiO₂ 与 H₂O₂ 的最佳用量分别是 1000 与 250mg/L,在最佳的 TiO₂ 与 H₂O₂ 用量以及 pH=5 的情况下,经 HPLC 检测,30min 反应后,两者均能被完全降解,COD 也得到一定程度的去除;在 SBR 降解阶段,水力停留时间从 24h 增加到 48h 时,能够明显的改善 SBR 出水情况。在最佳的操作条件下(TiO₂ 为 1000mg/L, H₂O₂ 为 250mg/L 以及 pH=5,光照时间 5h,水力停留时间为 48h),光催化-SBR 联合工艺对 COD 的去除率达到 57%,最终出水 COD 为 236mg/L,仍然低于 100mg/L 的排水要求,基于以上结果,运用此联合工艺处理含有阿莫西林和邻氯青霉素的抗生素废水是有限的。2008 年徐高田^[19]课题组采用偶联剂法制备了纳米 TiO₂,并运用光催化氧化-SBR 联合工艺来处理实际制药废水,结果表明,在第一阶段的最佳操作条件为,TiO₂ 与 H₂O₂ 的添加量分别为 54.8 与 0.5mg/L,紫外照射时间为 4h;在 SBR 处理期间,沉淀与曝气时间分别为 1 h 与 4h,最佳曝气强度为 1.25m³/L,HRT 为 26h 以上时,光催化氧化-SBR 工艺对 COD、BOD 以及 SS 的去除率分别达到 87.66%、88.59%、61.09%。可见,根据水质情况来决定光催化-SBR 联合工艺处理制药废水的可行性视水质情况而定。

1.2.3 电絮凝-TiO₂ 光催化氧化

随着电化学技术的发展,电凝法处理废水也备受人们的关注。此工艺具有设备小、占地少、运行管理简单、COD 去除率高等优点。此工艺以金属为阳极,在直流电的作用下,阳极被溶蚀,而产生 Mⁿ⁺,然后水解成为各种羟基络合物或形成高分子聚合物,这些物质会通过表面作用和电荷来吸附有机物质,使废水中的胶态杂质、悬浮杂质凝聚沉淀而分离。此外,带电的污染物颗粒在阴极阳极形成的电场中发生泳动,其部分电荷被电极中和而促使其脱稳聚沉。废水进行电解絮凝处理时,不仅对胶态杂质及悬浮杂质有凝聚沉淀作用,而且由于阳极的氧化作用和阴极的还原作用,能去除水中多种污染物。另外,电絮凝不需要再令外添加其他的试剂,避免了二次污染。但是电絮凝之后的

废水中仍然存在难降解物质, 需要采用其他工艺对其进行进一步降解。Noboru Hioka^[20]等人采用电絮凝-光催化对含蛋白胨残余物高的制药废水进行了研究, 在电絮凝阶段采用的离子电极为12.50cm×2.50cm×0.10cm, 电流密度为763Am⁻², 电絮凝时间为90min, 溶液初始pH为6.0, 经过电絮凝之后, 大部分溶解性有机物与悬浮物以及胶体被去除, 浊度与COD的去除率分别达到91%、86%。电絮凝之后, 难降解有机物仍然残留在废水中。在光催化阶段, UV/TiO₂/H₂O₂ 体系中, 溶液pH为3.0, 光照射4h, TiO₂ 与H₂O₂ 的浓度分别为0.25g/L、10mmol/L, 对有机物与无机物均有很高的去除率。比如, 工厂排出水的COD值为1753mg/L, 经电絮凝之后其值下降为160mg/L, 而经电絮凝与光催化联合工艺处理后其值下降为50mg/L, 由此可知, 多相光催化工艺能把残余在废水中的难降解有机物质矿化分解成小分子物质。总之, 此联合工艺能有效促进水的净化, 而且应用于实际废水处理中的潜力很大。

2 结语

光催化氧化技术作为一种新型环保水处理技术, 越来越受到人们的关注。虽然TiO₂ 光催化协同作用以及光催化联合工艺会促进光催化效率的提高。但是, 此技术到目前为止仅停留在实验室研究阶段, 要将此技术应用到实践中, 还需要做大量深入的研究工作, 比如, 研发适用于工程实用的高效率光催化反应器, 高效率催化剂的制备, 光催化的协同工艺的扩展以及联合工艺的开发等。并且, 已有研究表明用太阳光来代替紫外灯在降解废水方面能达到节能的目的。

参考文献

- [1] Kumar. A, Xagorarakis. I. Human health risk assessment of pharmaceuticals in water: an uncertainty analysis for meprobamate, carbamazepine and phenytoin[J]. Top. Appl. Phys., 2010, 57 (2-3): 146-156.
- [2] Web. S, Termes. T, Gibert. M. K. Indirect human exposure to pharmaceuticals via drinking water [J]. Toxicol. Lett., 2003, 142 (34): 15-167.
- [3] Meng. N.C, Bo.J.Giuseppe. L. Evaluating the photodegradation of Carbamazepine in a sequential batch photoreactor system: Impacts of effluent organic matter and inorganic ions [J]. Bioresour. Technol., 2002, 23(34):67-72.
- [4] Cincinatti.O.Guides to Pollution Prevention: The Pharmaceutical Industry[J]. Environ. Prog., 1991, 23(78):5-9.
- [5] Xing. Z. P, Sun D.Z.Treatment of antibiotic fermentation wastewater by combined polyferric sulfate coagulation, Fenton and sedimentation process [J]. Hazard. Mater., 2009, 3(74):23-29.
- [6] Li.S, Li.X,Wang.D. Membrane (RO-UF) filtration for antibiotic wastewater treatment and recovery of antibiotics [J]. Sep. Purif. Technol., 2004, 34 (31):109-114.
- [7]Yasemin.K,Gamze.E, Ilda.V. The treatment of pharmaceutical wastewater using in a submerged membrane bioreactor under different sludge retention times [J]. Bioresour. Technol., 2001, 23(3):4024-4029.
- [8]董永春,何陆春,李春辉,等.活性染料的太阳光催化脱色降解[J].四川大学学报,工程科学版,2005,34(7):49-53.
- [9] 赵阳, 孙体昌. 制药废水处理技术及研究进展 [J]. 绿色科技, 2010, 11(6):75-78.
- [10] 李宇庆,马楫,钱国恩. 制药废水处理技术进展[J].工业水处理, 2009, 12(29):5-7.
- [11] 廖禹东,张宁. TiO₂ 光催化降解制药废水的研究进展[J]. 广东化工, 2006, 4 (33):3-5,8.
- [12] 叶文荣. 光催化协同臭氧深度处理高浓度制药废水 [J]. 广东化工, 2011, 16(39):108-110.
- [13]张静,沈迅伟,张春永,袁春伟. TiO₂ 和活性炭协同处理制药废水的研究[J]. 水处理技术, 2004, 6(30):372-374.
- [14] 范继业,张静,高冬婷,等.TiO₂ 光催化剂负载及微波协同催化降解制药废水的研究[J]. 水处理技术, 2012, 3(32) 39-42.
- [15] Laera. G, Chong M.N, Bo.J.A. An integrated MBR-TiO₂ photocatalysis process for the removal of Carbamazepine from simulated pharmaceutical industrial effluent [J]. Bioresour. Technol., 2011, 102 (2):7012-7015.
- [16] Josef. K, Georg. W, Hana. M, Jarom??r. J. Photocatalytic degradation of model organic pollutants on an immobilized particulate TiO₂ layer Roles of adsorption processes and mechanistic complexity [J]. Appl. Catal. B, 2006, 64 (34):290-301.
- [17]Tania.V, Heather.M,Coleman.R. Amal. The effect of pH on UV-based advanced oxidation technologies -1,4-Dioxane degradation[J]. J. Hazard. Mater., 2010, 182 (5) :75-79.
- [18] Emad.S, Malay. C. The feasibility of using combined TiO₂ photocatalysis-SBR process for antibiotic wastewater treatment [J]. Desalination. 2011, 272 (3): 218-224.
- [19] 徐高田, 秦哲, 校华, 等. 纳米 TiO₂ 光催化-SBR 联合工艺处理制药废水[J]. 环境科学, 2008, 7(28):1314-1319.
- [20] Marcela.B, Angela.C. R. Combined electrocoagulation and TiO₂ photoassisted treatment applied to wastewater effluents from pharmaceutical and cosmetic industries [J]. J. Hazard. Mater., 2009, 162 (23): 448-454.