

纳米 TiO_2 对酿酒工业废水的降解作用

陈前林^{1,2,3}, 王龙现², 吴建青^{*1}

(1.华南理工大学, 广东 广州 510640; 2.贵州大学, 贵州 贵阳 550003;

3.贵州省材料技术创新基地, 贵州 贵阳 550014)

摘要: 以钛酸丁酯为原料, 用醇盐水解法制备出具有较强光催化活性的纳米 TiO_2 粉体, 该粉体可有效去除酿酒工业废水中的 COD; 高浓度的酿酒工业废水经纳米 TiO_2 二次降解后, 其 COD 值可降至 601 mg/L, 去除率达 90 % 以上, 处理后水的 COD 值低于行业排放标准三类水质 (COD: 1000 mg/L) 的限值。

关键词: 纳米 TiO_2 ; 酿酒工业废水; 降解

中图分类号: X797; TS261 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-9286(2006)03-0021-03

The Degradation of Wine Industry Waste Sewage by Nanometer TiO_2

CHEN Qian-lin^{1,2,3}, WANG Long-xian² and WU Jian-qing¹

(1.South China Technology Institute, Guangzhou, Guangdong 510640; 2. Guizhou University, Guiyang, Guizhou

550003; 3. Guizhou Materials Technology Innovation Base, Guiyang, Guizhou 550014, China)

Abstract: Butyl titanate was used as raw materials to produce nanometer TiO_2 powder with strong photocatalysis activity by alkoxide hydrolysis method. Such powder could effectively eliminate COD in wine industry waste sewage. COD value of high concentration wine industry waste sewage treated by quadratic degradation by nanometer TiO_2 dropped to 601mg/L with the removal rate above 90 %. And COD value of the treated sewage was less than the third-grade sewage limit COD value of industry discharge standards. (Tran. by YUE Yang)

Key words: nanometer TiO_2 ; wine industry waste sewage; degradation

自 1972 年 Fujishima 和 Honda 首先报道了用氧化钛作为光催化剂分解水制备氢气^[1]以来, Frank 和 Bard 在 1977 年用氧化钛作光催化剂氧化 CN^- 为 OCN^- , 开创了用光催化剂处理污水的先河^[2]。纳米 TiO_2 由于量子尺寸效应, 光催化活性更高, 光电化学性质更稳定, 不仅能降解环境中的有害有机物、氧化去除大气中的氮氧化物和有毒气体, 而且还具有杀菌、除臭、自清洁等功能。因此, 纳米 TiO_2 可广泛用于污水处理、空气净化、抗菌自洁陶瓷、玻璃等很多领域, 近年来已成为国际上研究的一个热点^[3~5]。

酿酒工业排放的废水主要是含有大量固形物的高浓度有机废水, 其化学耗氧量(COD)高达 10000~20000 mg/L, 为了减少废水对环境的污染, 目前酿酒企业常采用厌氧-好氧相结合的处理方法、生物法处理或用絮凝法处理工艺等对其进行处理^[6~8]。但上述处理方法有的

耗时长、有的成本较高, 为了寻求一种耗时短、处理成本又相对较低的方法, 本研究充分利用纳米 TiO_2 的光催化活性来对酿酒工业废水的降解作用进行了实验研究。

1 实验材料与方法

1.1 实验用材料及仪器

无水乙醇, 钛酸丁酯, 某酿酒厂的工业废水, 梯温炉, 250 W 高压汞灯, 辐照计。

1.2 实验方法

本实验以钛酸丁酯为原料, 用乙醇将钛酸丁酯稀释后, 在强力搅拌下缓慢地将乙醇与钛酸丁酯的混合液滴加入去离子水中来制备纳米 TiO_2 的前驱体^[3]。该前驱体经 110 °C 干燥和在 600 °C 下保温 15 min 热处理后, 分别用 TEM 和 X-ray 衍射分析对其形貌和晶相组成进行观察和分析, 并将 600 °C 热处理后的纳米 TiO_2 用于酿

基金项目: 本项目得到贵州省科技厅基金(20052089)、贵州省教育厅基金(2004207)的资助。

收稿日期: 2005-12-29

作者简介: 陈前林, 男, 博士研究生, 副教授。

通讯作者: 吴建青, 教授, 华南理工大学材料学院。

酒工业废水的降解实验。在降解实验前先将废水沉淀过滤,以除去水中大颗粒的固形物,然后按比例将制备出来的纳米 TiO_2 粉体加入到配制好的污水中,用 365 nm , 2700 mW/cm^2 的光照 3 h 进行一次降解,然后在相同的条件下将一次降解后的废水过滤后再加入纳米 TiO_2 粉体进行二次降解实验,同时在相同强度的光照下加入 1.7% 的纳米 TiO_2 粉体对过滤后的高浓度废水原液照射 8 h ,并测定上述实验降解前后废水的 COD 值。

2 结果与讨论

用醇盐水解法制备出的前驱体经 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥和 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 下保温 15 min 热处理后,样品形貌的 TEM 照片见图 1 和图 2,X-ray 衍射图片见图 3。

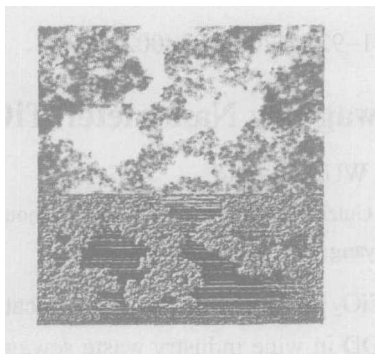


图 1 干燥后 TiO_2 的 TEM 照片

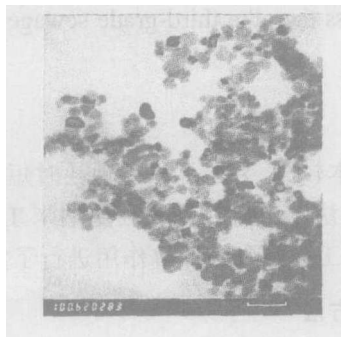


图 2 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 烧后 TiO_2 的 TEM 照片

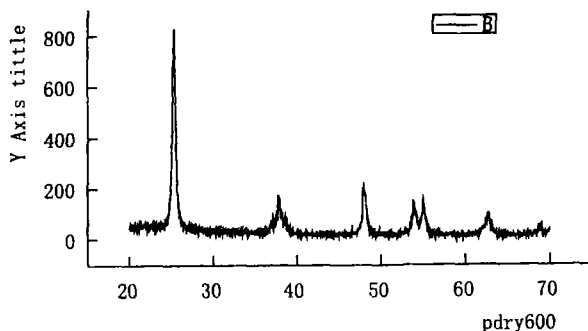


图 3 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 烧后 TiO_2 的 XRD 图

图 1 和图 2 显示,无论样品是经过干燥还是经过 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 处理,其粒径均小于 100 nm (图中的标尺长度为 100 nm);同时图 3 的 X-ray 衍射图显示,实验样品经在

$600\text{ }^\circ\text{C}$ 下保温 15 min 热处理后,其晶相为光催化活性很强的锐钛矿相。当用 1.7% 的上述锐钛矿型纳米 TiO_2 粉体对过滤后的高浓度废水原液照射 8 h 降解后,原液的 COD 从 15250 mg/L 降至 4770 mg/L ,COD 的去除率为 68.7% ;同时用纳米 TiO_2 粉体对酿酒工业废水进行 3 h 降解,降解前后废水的 COD 值见表 1。

表 1 纳米 TiO_2 对酿酒工业废水的降解效果 (%)

项 目		TiO ₂ 加入量(%)			
		0	0.5	1.1	1.7
一次降解后的废水	COD 值(mg/L)	15250	12630	9900	8720
	COD 的去除率	—	17.2	35.1	42.8
二次降解后的废水	COD 值(mg/L)	8690	4050	870	601
	COD 的去除率	—	73.4	94.3	96.1

从表 1 可知,锐钛矿型纳米 TiO_2 对酿酒工业废水 COD 的去除率随着其加入量的增加而增加,但当 TiO_2 加入量从 1.1% 升到 1.7% 时,其对废水中 COD 去除率的提高就不是很显著;同时 TiO_2 对低浓度废水的 COD 去除率比高浓度的高。锐钛矿纳米 TiO_2 能在一定程度上去除酿酒工业废水中的 COD 是因为 TiO_2 具有光催化性能:纳米 TiO_2 在能量大于 3.2 eV 的光照下, TiO_2 产生光生电子(e^-)和空穴(h^+),空穴与水反应生成羟基自由基($\text{OH}^\cdot$),而光生电子与氧和水等反应生成活性氧的超氧离子($\text{O}_2^{\cdot-}$)和过氧化氢(H_2O_2);具有很强氧化性能的超氧离子和过氧化氢能将酿酒工业废水中的部分有机物氧化成水和二氧化碳。

在同一强度的光照下,随着酿酒工业废水中纳米 TiO_2 加入量的增加,参加光催化反应的 TiO_2 的量亦增加,因此其对废水中 COD 的去除率亦增加;但当纳米 TiO_2 用量从 1.1% 增加到 1.7% 时,可能由于 TiO_2 加入量过多,造成了光的散射,而使光的能量不能充分被利用,最终导致光催化反应速率的降低,因而此时 TiO_2 加入量的增加对废水中 COD 去除率的提高不是很显著。

当用锐钛矿型纳米 TiO_2 处理高浓度酿酒工业废水时,由于高浓度废水的颜色较深,对照射光子具有很强的吸收作用,从而使照射到纳米 TiO_2 的光强度减弱;同时由于纳米 TiO_2 的光催化氧化反应为一级反应,反应速率与废水中有机物的初始浓度成反比,因此在实验条件下对废水中 COD 的去除率不高。当用锐钛矿型纳米 TiO_2 处理经一次降解后浓度不太高的酿酒工业废水时,由于其颜色较浅,废水对光子的吸收作用减弱,且废水中有机物的初始浓度不太高,因此在较短的时间内就能大大降低废水中的 COD 值。在实验条件下,高浓度的酿酒工业废水经纳米 TiO_2 二次降解后,其 COD 值可降到 $600\sim 870\text{ mg/L}$,低于行业排放标准三类水质 1000 mg/L 的限值。

3 结论

在光照条件下,利用锐钛矿型纳米 TiO₂ 的光催化氧化反应,可有效去除酿酒工业废水中的 COD;高浓度的酿酒工业废水经纳米 TiO₂ 一次降解,其 COD 的去除率较低,但采用二次降解的方法,COD 可降到 601 mg/L,去除率达 90 %以上,可实现高浓度酿酒工业废水的达标排放。

参考文献:

- [1] Fujishima A, Honda K, Electrochemical photocatalysis of water at a semiconductor electrode[J]. Nature. 1972, 238:37-38.
- [2] Frank S N, Bard A J. Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solution at TiO₂ power[J]. J Am.Chem. Soc. 1977,99:303-304.
- [3] Ozer RR and Ferry JL, Kinetic probes of the mechanism of

polyoxometalate-mediated photocatalytic oxidation of chlorinated organics[J]. J.Phys.Chem.B.2000,104:9444-9448.

- [4] Wolfrum EJ, Huang J, et al. Photocatalytic oxidation of bacteria, bacterial and fungal spores, and model biofilm components to carbon dioxide on titanium dioxide-coated surfaces[J]. J. Environ. Sci. Technol. 2002,36:3412-3419.
- [5] Einaga H, Futamura S, et al, Heterogeneous photocatalytic oxidation of benzene, toluene, cyclohexene and cyclohexane in humidified air: comparison of decomposition behavior on photoirradiated TiO₂ catalyst[J]. J. Appl. Catal. 2002,38:215-225.
- [6] 杨涛,方德华等,紫色非硫细菌的培养及处理酿酒废水的研究[J].环境科学与技术,2003,12(增刊):69-71.
- [7] 黄武,水解酸化-UASB 处理高浓度酿酒废水[J].环境工程,2001,(5):50-51.
- [8] 王萍,硫酸铝-聚丙烯酰胺法降低酿酒废水中 BOD COD 值的研究[J].青岛大学学报,2001,(4):34-36.

"贵州茅台科技联合基金"协议签订仪式在贵阳举行



签字仪式会场

本刊讯:"贵州茅台科技联合基金"协议签订仪式于2006年2月27日在贵阳举行。这是继茅台集团2004年在全国设立"茅台科研基金"之后,经贵州省政府批准,贵州省政企联手推进国酒茅台可持续发展而采取的重大战略举措。出席签订仪式的有:省政府副省长张群山和省、市有关单位负责人及新闻媒体近100人。

该基金是省政府根据茅台的发展和贵州的实际决定设立的,其中,省科技厅出资200万元、茅台集团出资800万元。

在"贵州茅台科技联合基金"签订仪式上,副省长张群山在讲话中指出,该基金的设立,是深入贯彻落实全国科技大会精神、实施我省科技中长期发展规划纲要、促进科技事业发展、体现政府引导作用和企业创新主体作用有机结合的具有现实意义的一件大事。

茅台集团作为我省国民经济的重要增长点和主要经济支柱之一,要进一步深化科技改革,大力推进科技进步和创新,用高新适用技术改造传统工艺、走新型工业化道路,做好酒的文章,走出酒的天地,继而推动我省经济社会的发展。

该基金的设立,将引导和鼓励科技工作者对茅台酒产业化发展中的重大科技项目进行攻关,激发人力资源的创新



茅台集团董事长季克良致辞



贵州省副省长张群山讲话

活力,加快科技成果向生产力的转化。

茅台集团董事长季克良在致词中说,继承创新、勇于探索是茅台的核心价值观之一。数十年来,茅台人对技术进步的追求从未停止过,并取得了一定的成果。茅台酒的科研从粗犷阶段到精确科学阶段,从感官辨别到理性分析,是一个从必然王国向自由王国过渡的渐进过程。茅台酒有很多奥秘没有破解,需要研究的内容很多。我们分析它,研究它,将会更好地稳定和提高茅台酒的质量,更好地为茅台酒的生产服务,为优化茅台酒酿造工艺提供科技支撑,为自主创新的民族品牌作出新的贡献。

贵州省科技厅、中国贵州茅台酒厂有限公司的代表共同在设立"贵州茅台科技联合基金"的相关协议上签了字。并签署了"茅台酒香气香味特征及功能组分研究"和"茅台原产地域及原料基地环境特点与选址研究"两项基金启动项目,标志"贵州茅台科技联合基金"正式启动。(晓莹)



贵州省科技厅、茅台集团代表签字