

复合纳米 TiO_2 /凹凸棒土表征及降解酿酒工业废水研究

张俊^{1,2}, 曹建新², 张晓峰¹, 吴爱民³

(1. 洛阳理工学院材料科学与工程系, 河南 洛阳 471003; 2. 贵州大学, 贵州 贵阳 550003; 3. 61489 部队, 河南 洛阳 471003)

摘要: 以贵州大方凹凸棒土为载体, 制备复合纳米 TiO_2 /凹凸棒土为光催化剂, 通过 X 射线衍射分析(XRD)、扫描电镜(SEM)和能谱仪(EDS)对复合纳米 TiO_2 /凹凸棒土进行表征, 并用其降解酿酒工业废水。结果表明, 光催化剂经 550 °C 煅烧, 用量 2.2 mg/L, 光照 5 h, 废水 COD 值可降至 287.1 mg/L, 去除率可达 96.7%, 处理后水的 COD 值低于行业排放标准二类水质(COD 为 300 mg/L)的限制。

关键词: 酿酒工业废水; 材料; 纳米 TiO_2 ; 凹凸棒土; 表征

中图分类号: X797 文献标识码: B 文章编号: 1001-9286(2009)05-0133-03

Characterization of Nano TiO_2 -attapulgite and Study of Its Degradation of Wine-making Wastewater

ZHANG Jun^{1,2}, CAO Jian-xin², ZHANG Xiao-feng¹ and WU Ai-min³

(1. Materials Science & Engineering Department of Luoyang Technical Institute, Luoyang, He'nan 471003; 2. Guizhou University, Guiyang, Guizhou 550003; 3. No.61489 Army Unit, Luoyang, He'nan 471003, China)

Abstract: Attapulgite from Dafang in Guizhou was used as carrier for the preparation of Nano TiO_2 /attapulgite as photocatalyst. The characterization of Nano TiO_2 /attapulgite was proceeded through XRD, SEM and EDS and then it was used for the degradation of wine-making wastewater. The results showed that the photocatalyst calcined at 550 °C with its use level as 2.2 mg/L would reduce COD value in wastewater to 287.1 mg/L by 5 h illumination (removal rate was 96.7 %) and the COD value of the treated wastewater was less than the second-grade sewage limit COD value(COD:300 mg/L) of industry discharge standards.

Key words: wine-making wastewater; materials; nanometer TiO_2 ; attapulgite; characterization

凹凸棒土是一种廉价的非金属矿物, 具有较大的比表面积, 并且贵州大方有丰富的热液型凹凸棒土资源。 TiO_2 以其无毒、催化活性高、稳定性好和价格低廉等优点, 被公认为优良的半导体光催化剂^[1]。河南省某酿酒企业生产废水 COD 高达 10000 mg/L 左右, 给环境造成严重污染, 为了减少废水对环境的污染, 本文用复合纳米 TiO_2 /凹凸棒土光催化剂来降解酿酒工业废水, 处理效果良好。

1 材料与方法

1.1 材料、试剂与仪器

凹凸棒土、钛酸四丁酯(分析纯)、乙醇(分析纯)、河南省某酿酒企业生产废水、梯温炉、250 W 高压汞灯、辐照剂、78-1 型磁力加热搅拌器、超声波振荡器。

1.2 实验方法

1.2.1 复合纳米 TiO_2 /凹凸棒土的制备

在 400 mL 的烧杯中放入一定质量的预处理凹凸棒土(来自贵州大方县, 颜色黄色, 凹凸棒土用去离子水洗

涤除去上层漂浮物, 下层泥沙。于 105 °C 烘干至恒重, 放入干燥器内冷却至室温后, 研磨到 100 目以下备用), 然后加入一定量的钛酸四丁酯与乙醇(1 mL:20 mL)的混合溶液, 用 78-1 型磁力加热搅拌器搅拌, 同时用酸式滴定管滴加去离子水(控制去离子水加入方式 <3 mL/min), 搅拌时间为 100 min。然后用烘箱(105 °C)干燥, 最后用马弗炉煅烧到 550 °C(保温 1 h)。

1.2.2 表征方法

采用日本理学公司生产的 D/max-2200 型 X 射线衍射仪分析复合纳米 TiO_2 /凹凸棒土和预处理凹凸棒土的矿物组成。采用美国生产的 KYKV-1008B 扫描电子显微镜分析复合纳米 TiO_2 /凹凸棒土的形貌和 INCA 型能谱仪(EDS)分析材料表面化学成分。

1.2.3 实验方法

在降解实验前, 先将酿酒工业废水沉淀, 过滤, 除去废水中大颗粒的固形物, 然后称取一定量的经 550 °C 煅烧(保温 1 h)的纳米 TiO_2 /凹凸棒土光催化剂加入到装

收稿日期: 2009-01-12

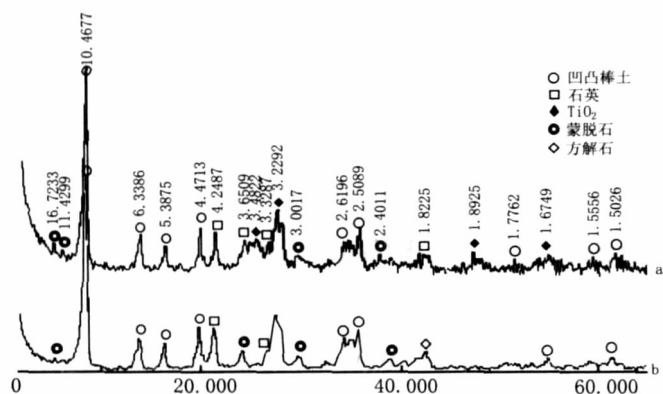
作者简介: 张俊(1981-), 女, 硕士研究生, 研究方向是纳米材料处理废水。

有废水的烧杯中,放入超声波振荡器振荡一定时间后,用 250 W 高压汞灯(365 nm,2700 mW/cm²)光照 5 h,过滤,取样,测定其 COD 值^[2]。

2 结果与分析

2.1 复合纳米 TiO₂/凹凸棒土的 XRD 分析

预处理凹凸棒土及复合纳米 TiO₂/凹凸棒土的 XRD 分析,结果见图 1。



(a 复合纳米 TiO₂/凹凸棒土, b 预处理凹凸棒土)

图 1 预处理凹凸棒土与复合纳米 TiO₂/凹凸棒土 XRD 图

由图 1 可知,与预处理凹凸棒土比较:复合纳米 TiO₂/凹凸棒土除含有凹凸棒土($d=10.4677\text{Å}$, 4.4713Å , 2.6196Å)、石英($d=3.3287\text{Å}$, 4.2487Å , 1.8225Å)、蒙脱石($d=16.7233\text{Å}$, 3.0017Å , 2.4011Å)、非晶质等,明显含有锐钛矿 TiO₂($d=3.4822\text{Å}$, 1.8925Å , 1.6749Å)和少量金红石相 TiO₂,预处理凹凸棒土本身也含有部分金红石相 TiO₂。结果表明,纳米 TiO₂/凹凸棒土负载的主要是锐钛矿型的纳米 TiO₂,其凹凸棒土的衍射峰被 TiO₂的衍射峰所覆盖,因此可以认为纳米 TiO₂颗粒均匀地分布在凹凸棒土的表面上。

2.2 复合纳米 TiO₂/凹凸棒土 SEM 分析

采用 SEM 分析复合纳米 TiO₂/凹凸棒土的显微结构,结合 EDS 分析其元素组成,其结果见图 2、图 3。

从图 2、图 3 的预处理凹凸棒土和纳米 TiO₂/凹凸棒土 SEM 图比较可以看出:在凹凸棒土松散纤维状表面有均匀分散的白色纳米 TiO₂颗粒,并且纳米 TiO₂颗粒镶嵌在凹凸棒土纤维状表面。由图 2、图 3 的预处理凹凸棒土和纳米 TiO₂/凹凸棒土 EDS 图可知:预处理凹凸棒土主要由 Si、Al、O、Fe、Mg 等元素组成,其中 Si、Al、O 元素含量较高,与 XRD 谱中观察到的预处理凹凸棒土主晶相与石英一致,在其上负载 TiO₂后,出现 Ti 元素高峰,而 Si、Al、Fe 等元素峰高明显下降。

2.3 催化剂用量对酿酒工业废水的降解效率

纳米 TiO₂/凹凸棒土光催化剂经 550 °C 煅烧(保温

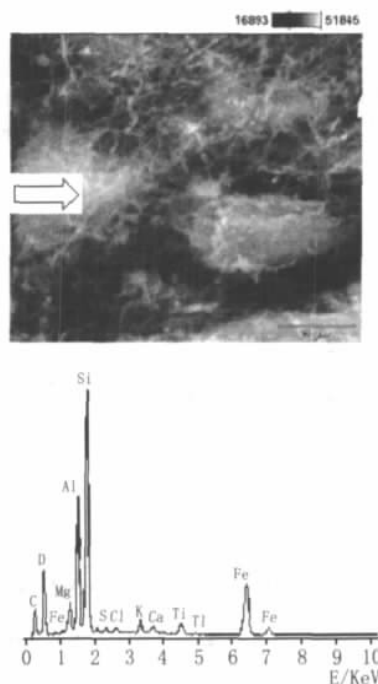


图 2 预处理凹凸棒土 SEM 和 EDS 图

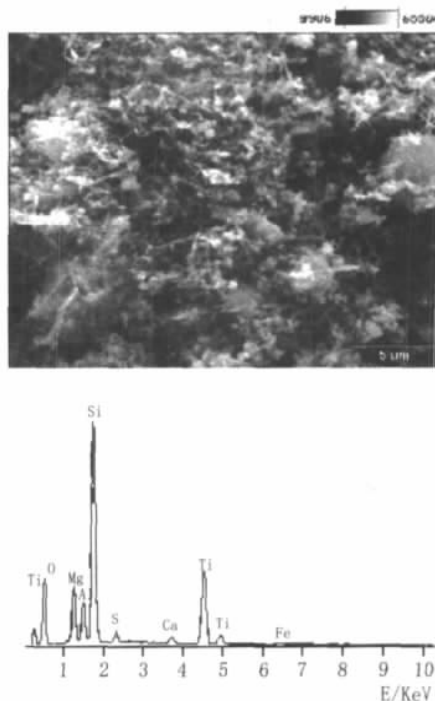


图 3 纳米 TiO₂/凹凸棒土 SEM 和 EDS 图

1 h),光照 5 h,对酿酒工业废水降解的效果见表 1。

从表 1 可知,复合纳米 TiO₂/凹凸棒土对酿酒工业废水 COD 的去除率随着其加入量的增加而增加,但当加入量从 1.8 mg/L 到 2.2 mg/L 时,其废水中 COD 的去除率增加比较缓慢,但加入到 2.5 mg/L 时,废水中 COD 的去除率反而下降。

2.4 复合纳米 TiO₂/凹凸棒土降解酿酒工业废水的机理分析

表1 纳米 TiO₂/凹凸棒土对酿酒工业废水的降解效果

加量(mg/L)	废水 COD 值(mg/L)	COD 的去除率(%)
0	8700	—
0.5	6646.8	23.6
1.0	4567.5	47.5
1.5	1365.9	84.3
1.8	365.4	95.8
2.0	330.6	96.2
2.2	287.1	96.7
2.5	435	95.0
3.0	496	94.3

锐钛型纳米 TiO₂ 具有优良的光催化活性,其在能量大于 3.2 eV 的光照下,纳米 TiO₂ 产生光生电子(e⁻)和空穴(h⁺),空穴与水反应生成羟基自由基(OH[·]),而光生电子与氧和水等反应生成活性氧的超氧离子(O₂⁻)和过氧化氢(H₂O₂),超氧离子和过氧化氢具有很强的氧化性能,能将酿酒工业废水中的部分有机物氧化为二氧化碳和水^[3~4],凹凸棒土由于具有多孔结构,具有良好的吸附性能,能吸附废水中的有机物,TiO₂ 的光催化性和凹凸棒土的吸附性结合使酿酒工业废水达到了行业排放标准的二级标准(300 mg/L),当光催化剂投入量过多时,可能引起光线散射,凹凸棒土表面吸附过多有机物,引起光线屏蔽,光利用率降低,COD 的去除率下降。

3 结论

(上接第 132 页)

表7 优化结果以及贡献率

序号	因素	水平	值(%)	贡献值
1	接种量	1	8	1.13
2	硫酸铵	1	0.6	0.734
3	磷酸二氢钾	4	0.25	0.557
4	七水硫酸镁	3	0.03	0.727

5.253 μmol/g·min,平均值为 5.222 μmol/g·min。结果表明,通过 Taguchi 试验设计法优化,纤维素酶活从优化前的 3.128 μmol/g·min 提高到了 5.222 μmol/g·min。

3 结论

用 Taguchi 方法对降解稻草产纤维素酶进行了优化,找出了对实验影响最显著的因素为接种量,并推断出实验条件的最佳化趋势。得出接种量为 8%,硫酸铵、磷酸二氢钾、七水硫酸镁的添加量分别为 0.6%、0.25% 和 0.03% 时,所产纤维素酶活达到最大。通过验证性实验得出 Taguchi 方法是一个比较可靠有效的优化方法。

参考文献:

- [1] 邓虹.发展甘薯燃料乙醇产业的原料有效供给对策[J].农业科技管理,2008,27(1):29-31.
- [2] 钱伯章.我国燃料乙醇产业发展现状及前景[J].太阳能,2007,(8):7-9.

3.1 通过 XRD 分析,凹凸棒土负载的主要是锐钛矿相的纳米 TiO₂ 和部分金红石相 TiO₂。

3.2 预处理凹凸棒土和纳米 TiO₂/凹凸棒土 SEM 图比较可以看出,在凹凸棒土松散纤维状表面有均匀分散的白色纳米 TiO₂ 颗粒,并且纳米 TiO₂ 颗粒镶嵌在凹凸棒土纤维状表面。

3.3 在光照条件下,利用复合纳米 TiO₂/凹凸棒土可以有效地去除酿酒工业废水的 COD,其 COD 可以降到 287.1 mg/L,去除率达 96.7%,可以实现高浓度酿酒工业废水的达标排放。

参考文献:

- [1] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W, et al. Environment applications of semiconductor Photocatalysis [J]. Chem. Rev., 1995, 95(1): 69.
- [2] 杨波, 杨淑华, 等. 废水中 COD 快速测定的研究[J]. 沈阳化工学院学报, 2003, 17(2): 110-113.
- [3] Yanghee Kim, Minjoong Yoon. TiO₂/Y-Zeolite encapsulating intramolecular charge transfer molecules: a new photocatalyst for photoreduction of methyl orange in aqueous medium [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2001, (168): 257-263.
- [4] 陈前林, 王龙现, 吴建青. 纳米 TiO₂ 对酿酒工业废水的降解作用[J]. 酿酒科技, 2006, (3): 57-61.
- [3] 王晓娟, 王斌, 冯浩, 李志义. 木质纤维素类生物质制备生物乙醇研究进展[J]. 石油与天然气化工, 2007, (6): 452-456.
- [4] KRISHNA H S, JANARDHAN R T, CHOWDARY G V. Simultaneous saccharification and fermentation of lignocellulosic wastes to ethanol using a thermotolerant yeast [J]. Bioresource Technol, 2001, 97(2): 193-196.
- [5] 辛婷, 张兴, 谢逸萍, 等. 影响稻草降解及其产纤维素酶的几个关键性因素[J]. 粮油加工, 2008, (10): 117-120.
- [6] 施夏蓉, 杨聪斌, 洪清华. 基于 Taguchi 和 ANOVA 方法的 HPLC 中药成分检测实验优化设计[J]. 海峡药学, 2008, 20(8): 45-47.
- [7] K. Krishna Prasad, S. Venkata Mohan, R. Sreenivas Rao. Laccase production by Pleurotus ostreatus 1804: Optimization of submerged culture conditions by Taguchi DOE methodology[J]. Biochemical Engineering, 2005, 24: 17-26.
- [8] K. Yasotha, M. K. Aroua, K. B. Ramachandran, I. K. P. Tan. Recovery of medium-chain-length polyhydroxyalkanoates (PHAs) through enzymatic digestion treatments and ultrafiltration[J]. Biochemical Engineering, 2006, 30: 260-268.
- [9] Ghose TK. Measurement of cellulase activities[J]. Pure Appl Chem, 1987, 59: 257-268.
- [10] 吴邵亮, 刘欣梅, 阎子峰. Taguchi 设计法铈锆固溶体的优化合成[J]. 分子催化, 2008, 22(1): 61-64.