

BiVO₄可见光催化处理成衣水洗废水*

杨家添¹ 陈 渊^{1,2} 刘国聪^{1,2**} 谢祖芳¹ 李朝程¹

(1. 玉林师范学院化学与材料学院, 玉林, 537000; 2. 玉林师范学院新材料研发和化学生物传感技术所, 玉林, 537000)

成衣水洗废水水质波动大、成分复杂,总体上属于含有一定色度、一定量难生物处理物质的纺织有机废水. 因此,治理成衣水洗废水势在必行. BiVO₄作为一种新型可见光催化剂得到了人们的广泛关注,但以 BiVO₄为光催化剂用于模拟废水处理的研究较多,将其应用于成衣水洗废水等实际废水处理的研究还鲜见报道.

本文采用自制的 BiVO₄对成衣水洗废水进行处理,详细考察催化剂用量、空气流量、溶液 pH 值、助氧化剂H₂O₂、光照强度等因素对废水光催化处理的影响,以期为开发成衣水洗废水处理的新工艺提供参考.

1 实验部分

1.1 废水来源

本实验废水取自广西玉林市福绵区某家成衣水洗厂的出水口,水样混浊呈蓝黑色,静置沉淀后取上层水样进行测定,其 COD_{Cr}为 961.97 mg·L⁻¹,pH 值为 6.7,废水在 460 nm 处的吸光度为 0.946.

1.2 成衣水洗废水的处理反应

在自制带有循环水的玻璃反应器中进行成衣水洗废水光催化处理实验. 称取 0.2 g BiVO₄(自制)加入到 100 mL 经静置沉淀后的废水中,避光搅拌 30 min 以达到吸附平衡,空气通入流量为 120 L·h⁻¹,加入助氧化剂H₂O₂ 1.0 mL,然后将其置于 400 W 金属卤化物灯(飞利浦亚明照明有限公司)下进行光催化处理,在实验过程中不断进行磁力搅拌,每隔 30 min 取样 1 次,离心除去催化剂粉末后,取上清液测定其 COD_{Cr}和吸光度.

2 结果与讨论

2.1 催化剂用量对废水光催化处理的影响

BiVO₄光催化剂用量对光催化处理成衣水洗废水的结果如表 1 所示. 从表 1 可以看出,添加催化剂后,成衣水洗废水的 COD_{Cr}去除率明显提高. 不加催化剂时,光照反应 180 min,成衣水洗废水的 COD_{Cr}去除率仅为 50.32%. 废水的 COD_{Cr}去除率随着催化剂用量的增加从 1.0 g·L⁻¹时的 75.85% 增加到 2.0 g·L⁻¹时的 85.17%,但当 BiVO₄光催化剂用量增加至 3.0 g·L⁻¹时,废水的 COD_{Cr}去除率有所下降. 实验中最佳催化剂的用量为 2.0 g·L⁻¹.

2.2 空气流量对光催化处理的影响

空气流量对光催化处理成衣水洗废水的影响如表 2 所示. 从表 2 可以看出,当空气流量为 120 L·h⁻¹时,成衣水洗废水的 COD_{Cr}去除率最高. 当空气流量较大时,氧气含量提高,被吸附在催化剂表面的氧(溶解氧)也越多,对光生电子的俘获效果越好,处理效果得到提高. 但当空气的流量达到一定程度时,氧气在催化剂表面的吸附趋于饱和,此时再增加氧流量,不会再提高处理的效果. 相反,还可能使得氧气与光接触的几率降低,降低其作为氧化剂的作用,使 COD_{Cr}去除率下降. 因此,实验中选取空气流量为 120 L·h⁻¹.

表 1 BiVO₄用量对废水 COD_{Cr}去除率的影响/%

处理时间 /min	BiVO ₄ 用量/(g·L ⁻¹)				
	0	1.0	2.0	3.0	4.0
0	0	0	0	0	0
30	15.55	28.28	30.64	27.39	26.95
60	26.64	53.95	55.74	52.44	52.64
90	32.48	58.82	66.56	65.84	55.51
120	42.44	59.77	83.36	69.46	55.95
150	48.62	70.03	84.81	73.3	56.39
180	50.32	75.85	85.17	77.6	57.05

表 2 空气流量对废水 COD_{Cr}去除率的影响/%

处理时间 /min	空气流量/(L·h ⁻¹)			
	0	60	120	180
0	0	0	0	0
30	27.10	28.44	30.64	27.05
60	38.91	43.78	55.74	40.57
90	39.59	48.67	66.56	46.76
120	46.38	53.02	83.36	50.72
150	46.83	60.11	84.81	58.11
180	55.43	62.89	85.17	59.82

2011 年 3 月 9 日收稿.

* 广西教育厅科研项目(No. 200808 LX406);玉林师范学院重点科研项目(No. 2010YJZD13,2011YJZD14)资助.

** 通讯联系人, E-mail: gcl_109@163.com

2.3 溶液的 pH 值对光催化处理过程的影响

溶液的 pH 值对光催化处理成衣水洗废水的影响如表 3 所示. 从表 3 可以看出,在中性和偏酸条件下废水的 COD_{Cr}去除率都较高,当 pH=6.7(废水的自然 pH 值)时 COD_{Cr}去除率最高,达到 85.17%,而当溶液为碱性时 COD_{Cr}去除率较低. 考虑到排放标准要求出水 pH 值在 6—9 之间,本试验采用在废水的自然 pH 值(pH=6.7)下进行处理反应.

2.4 助氧化剂H₂O₂用量对光催化处理过程的影响

表 4 是助氧化剂H₂O₂用量对光催化处理成衣水洗废水的影响. 由表 4 可知,不加H₂O₂时,光照反应 180 min,成衣水洗废水的 COD_{Cr}去除率为 57.99%,随着H₂O₂的加入及用量的增加,废水的 COD_{Cr}去除率逐渐增大,但并不是H₂O₂量越大,COD_{Cr}去除效果就越好. 当H₂O₂的加入量占废水体积的 1.0% 即 1.0 mL 时,其去除效果最佳,COD_{Cr}去除率达到 85.17%,但继续增加H₂O₂用量时,废水 COD_{Cr}去除率反而下降. 因此,选用 1.0 mL H₂O₂为宜.

表 3 pH 值对废水 COD _{Cr} 去除率的影响/%						表 4 H ₂ O ₂ 的加入量对废水 COD _{Cr} 去除率的影响/%					
处理时间 /min	pH					处理时间 /min	H ₂ O ₂ 加入量/mL				
	4.0	5.0	6.7	8.0	11.0		0	0.5	1.0	1.5	2.0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
30	46.77	50.11	30.64	24.91	28.05	30	27.08	28.13	30.64	29.89	28.33
60	74.19	68.67	55.74	47.98	50.81	60	45.17	46.34	55.74	50.11	49.95
90	76.96	72.93	66.56	48.99	53.13	90	46.94	47.26	66.56	54.74	52.56
120	78.34	77.63	83.36	54.49	55.68	120	51.68	53.68	83.36	61.05	56.32
150	82.77	81.11	84.81	55.56	57.54	150	55.01	56.10	84.81	61.68	57.14
180	84.13	82.95	85.17	59.4	63.34	180	57.99	62.96	85.17	74.52	68.17

2.5 光照强度对光催化处理的影响

表 5 是光照强度对光催化处理成衣水洗废水的影响. 由表 5 可知,当光照距离从 9 cm 的增加到 11 cm 时,废水 COD_{Cr}去除率增大. 表明减弱光照强度有利于处理反应进行,但当光照距离从 13 cm 增加到 15 cm 时,废水 COD_{Cr}去除率降低. 因此,本试验的光照距离以 11 cm 为宜.

表 5 光照强度对废水 COD _{Cr} 去除率的影响/%							
光照高度/cm	处理时间/min						
	0	30	60	90	120	150	180
9	0	28.33	53.78	61.77	70.19	75.59	78.19
11	0	30.64	55.74	66.56	83.36	84.81	85.17
13	0	29.30	54.96	62.04	75.00	78.70	81.09
15	0	28.15	52.37	60.34	65.09	70.91	76.08

在上述最佳条件下,对成衣水洗废水的脱色率进行了研究,未添加催化剂时的废水脱色率 180 min 后仅为 82.53%,而用 BiVO₄进行光催化剂处理时,吸光度得到大幅度的降低,经 180 min 光催化反应后,成衣水洗废水的脱色率达到 97.55%,溶液几乎无颜色. 对所得的成衣水洗废水处理 COD_{Cr}去除数据进行一级动力学拟合,即按 $-\ln(c/c_0) = kt$ 进行拟合,得到成衣水洗废水 COD_{Cr}去除的表观动力学方程为: $-\ln(c/c_0) = 0.01283t + 0.0015$ ($R^2 = 0.99453$). 在相同条件下,不加催化剂,进行空白对照实验的动力学拟合,获得成衣水洗废水光催化处理 COD_{Cr}去除的表观动力学方程为: $-\ln(c/c_0) = 0.00435t + 0.02238$ ($R^2 = 0.99311$),上述两个过程的 R^2 均接近 1,可认为上述两个反应均为一级反应,反应速率常数分别为 0.01283 min⁻¹、0.00435 min⁻¹. 添加 BiVO₄催化剂进行反应后,反应速率常数增加了 2.95 倍,说明水热制备的单斜晶系 BiVO₄晶体对成衣水洗废水 COD_{Cr}去除过程起到了明显的催化作用.

3 结论

BiVO₄具有较高的可见光处理成衣水洗废水效率. 在 400 W 金属卤化物灯离液面 11 cm 照射反应 180 min 的条件下,当 BiVO₄添加量为 2.0 g·L⁻¹,通氧量为 120 L·h⁻¹,助氧化剂H₂O₂添加量为 1%,废水自然 pH 值时,成衣水洗废水的 COD_{Cr}去除率为 85.17%,脱色率为 97.55%. 其过程符合一级动力学反应,反应速率常数为 0.01283 min⁻¹,是未加催化剂时(0.00435 min⁻¹)的 2.95 倍.