



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110818015 A

(43)申请公布日 2020.02.21

(21)申请号 201810916203.3

C02F 101/34(2006.01)

(22)申请日 2018.08.13

(71)申请人 中国石油化工股份有限公司

地址 210048 江苏省南京市六合区葛关路
699号

申请人 中石化南京化工研究院有限公司

(72)发明人 杨忠林 丁红霞 季峰崎 赵思远

(74)专利代理机构 南京天翼专利代理有限责任
公司 32112

代理人 汤志武

(51)Int.Cl.

C02F 1/32(2006.01)

C02F 1/72(2006.01)

B01J 23/74(2006.01)

C02F 101/38(2006.01)

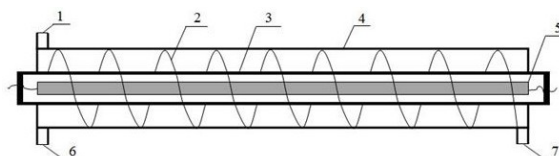
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

光催化氧化处理硝基苯废水的方法

(57)摘要

本发明公开了一种光催化氧化处理硝基苯废水的方法。通过光催化氧化装置的分隔板将紫外光辐射区分割成螺旋环形空间,并在环形空间中填充以不锈钢丝网为载体,掺杂 Ag^+ 和 Fe^{3+} 的纳米 TiO_2 为活性组分的负载型复合纳米 TiO_2 光催化剂,本发明方法可显著提高紫外光的利用效率,同时强化紫外光、催化剂和氧化剂传质,促进废水中硝基苯的去除。本发明工艺简单,硝基苯降解效率高,投资运行成本低,具有显著的经济价值。



1. 一种光催化氧化处理硝基苯废水的方法,其特征在于:将硝基苯废水和过氧化氢连续泵入光催化氧化装置,硝基苯废水在光催化氧化装置的螺旋环形空间内与过氧化氢混合,螺旋环形空间内填充负载型复合纳米 TiO_2 光催化剂,硝基苯废水中有机物在光催化剂、过氧化氢和紫外光作用下催化氧化降解。

2. 根据权利要求1所述光催化氧化处理硝基苯废水的方法,其特征在于所述光催化氧化装置设有硝基苯废水进口、过氧化氢进口、废水排出口、石英套管、不锈钢外套管、螺旋分隔板和紫外灯;螺旋分隔板将石英套管和不锈钢外套筒之间的空间分割成螺旋的环形空间,石英套管内设有紫外灯。

3. 根据权利要求2所述光催化氧化处理硝基苯废水的方法,其特征在于所述不锈钢外套管内壁和螺旋分隔板表面设置有紫外光反射涂层。

4. 根据权利要求2所述光催化氧化处理硝基苯废水的方法,其特征在于所述光催化氧化装置中螺旋环形空间紫外线照射强度为 $100\sim 5000\text{W}/\text{m}^2$ 。

5. 根据权利要求1所述光催化氧化处理硝基苯废水的方法,其特征在于所述负载型复合纳米 TiO_2 光催化剂是以不锈钢丝网为载体,掺杂 Ag^+ 和 Fe^{3+} 的纳米 TiO_2 为活性组分。

6. 根据权利要求5所述光催化氧化处理硝基苯废水的方法,其特征在于所述负载型复合纳米 TiO_2 光催化剂中 Ag^+ 、 Fe^{3+} 和 TiO_2 摩尔比为 $(0.01\sim 1):(0.1\sim 10):100$ 。

7. 根据权利要求1所述光催化氧化处理硝基苯废水的方法,其特征在于所述硝基苯废水中硝基苯浓度小于 $300\text{mg}/\text{L}$,pH值为 $2\sim 10$ 。

8. 根据权利要求1所述光催化氧化处理硝基苯废水的方法,其特征在于所述过氧化氢的加入量为硝基苯废水体积的 $0.01\%\sim 1\%$ 。

9. 根据权利要求1所述光催化氧化处理硝基苯废水的方法,其特征在于所述硝基苯废水在光催化氧化装置中停留时间为 $30\sim 180\text{min}$ 。

光催化氧化处理硝基苯废水的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种光催化氧化处理硝基苯废水的方法,特别是一种利用紫外光在光催化氧化装置中催化剂和过氧化氢作用下,催化氧化处理硝基苯废水的方法。

背景技术

[0002] 硝基苯生产过程中,需要进行碱洗和水洗去除粗硝基苯中的酸和盐,由于硝基苯在水中有一定的溶解度,导致产生大量含硝基苯的废水。硝基苯在水中具有极高的稳定性,由于其密度大于水,进入水体后会沉入水底,长时间保持不变,造成的水体污染会持续相当长的时间。我国对废水中硝基苯的排放有着严格的标准,GB31571-2015《石油化学工业污染物排放标准》中要求排放废水中硝基苯 $\leq 2\text{mg/L}$,因此,研究如何有效降解废水中的硝基苯具有重要意义。

[0003] 硝基苯类化合物化学性能稳定,苯环较难开环降解,常规的废水处理方法包括生物降解法、化学氧化法、电化学法、吸附法、萃取法等,但上述方法均存在运行成本高、反应周期长、处理效果不佳等缺点。

[0004] 光催化氧化技术利用光激发氧化将 O_2 、 H_2O_2 等氧化剂与光辐射相结合。所用光主要为紫外光,包括uv- H_2O_2 、uv- O_2 等工艺,可以用于处理污水中难降解物质,具有处理效果好,工艺简单的特点。

[0005] 张蕾等在《Ti/Cu交联累托石光催化氧化处理硝基苯废水研究》中以钛酸丁酯为钛源,掺杂铜(CuCl_2)制备交联剂。制得柱状Ti/Cu交联累托石,结合其吸附特性并通过其在光催化氧化条件下处理含硝基苯有机废水。在 $\text{pH}=9$,交联累托石用量为 30 g/L ,一根 20 W 紫外灯光辐照 2 h 的处理条件下,硝基苯由 73.81 mg/L 降至 3.17 mg/L ,去除率达到 95.71% ,用其处理含硝基苯工业废水,COD去除率为 83.73% ,由 4800 mg/L 降至 530.4 mg/L ,硝基苯去除率达 92.31% ,由 10.32 mg/L 降至 0.79 mg/L 。

[0006] 董娅玮等在《掺杂纳米 TiO_2 光催化氧化处理硝基苯废水研究》中采用溶胶-凝胶法制备的系列金属离子掺杂纳米 TiO_2 为催化剂,在紫外光照射下对硝基苯废水进行光催化降解。实验结果表明,光催化氧化处理硝基苯废水的效果依次为,铜掺杂纳米 TiO_2 、铁掺杂纳米 TiO_2 、铬掺杂纳米 TiO_2 、商品纳米 TiO_2 。铜掺杂纳米 TiO_2 光催化氧化处理硝基苯废水的最佳条件为:合成废水 pH 为 3.0 ,铜掺杂纳米 TiO_2 用量为 7.5g/L 废水,用 30W 紫外灯在搅拌条件下光照 4 h ,废水的硝基苯含量由 100 mg/L 降至 2.59 mg/L ,去除率达到 97.41% 。

[0007] 卢正希在《含钛矿物光催化降解硝基苯废水》中研究了不同含钛矿物光催化降解硝基苯,在最佳反应条件下:温度为 40°C ,光催化剂选择高钛渣, $\text{pH}=7$,光源为氙灯,光照 180min 时硝基苯的降解率达到 42.8% 。加入次氯酸钠、高锰酸钾和双氧水,硝基苯的降解率有所提高,加入双氧水光催化 360min ,硝基苯的降解率达到 97.2% 。

[0008] 张立眉等在《银镍共掺催化剂光催化氧化硝基苯废水》中,研究在紫外光辐射下,以负载于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上的银镍共掺 TiO_2 为催化剂、 H_2O_2 为氧化剂的催化氧化体系处理硝基苯废水。结果表明,对于 $100\text{ mL } 250\text{ mg/L}$ 的硝基苯废水,当 $\text{pH}=3$, $30\%\text{H}_2\text{O}_2$ 投加体积为 2.0 mL ,反

应温度为60℃,光照强度为70 W,催化剂投加量为0.5 g,反应时间为50 min时,该体系对废水中硝基苯的去除率可达到99.3%,COD去除率为69%。

[0009] 上述研究中将光催化氧化技术应用于硝基苯废水处理均取得一定的效果,但也存在催化氧化时间长、紫外光利用率低、处理效率低、催化剂回收难等缺点,因此,开发新型硝基苯废水光催化氧化处理技术具有广阔的应用前景。

发明内容

[0010] 针对现有光催化氧化技术处理硝基苯废水反应时间长、紫外光利用率低、催化剂回收难得问题,本发明的目的在于提供一种光催化氧化装置及固定在装置中的负载型光催化剂,实现紫外光的高效利用,同时强化紫外光、催化剂和氧化剂传质,从而提高废水中硝基苯的去除率。

[0011] 本发明采用的技术方案是:光催化氧化处理硝基苯废水的方法,其特征在于:将硝基苯废水和过氧化氢连续泵入光催化氧化装置,硝基苯废水在光催化氧化装置的螺旋环形空间内与过氧化氢混合,螺旋的环形空间内填充负载型复合纳米TiO₂光催化剂,硝基苯废水中有机物在光催化剂、过氧化氢和紫外光作用下催化氧化降解。

[0012] 一般地,所述光催化氧化装置设有硝基苯废水进口、过氧化氢进口、废水排出口、石英套管、不锈钢外套管、螺旋分隔板和紫外灯;螺旋分隔板将石英套管和不锈钢外套筒之间的空间分割成螺旋的环形空间,石英套管内设有紫外灯。

[0013] 所述光催化氧化装置中不锈钢外套管内壁和螺旋分隔板表面设置有紫外光反射涂层。

[0014] 所述光催化氧化装置中螺旋的环形空间紫外线照射强度为(100~5000)W/m²。

[0015] 所述负载型复合纳米TiO₂光催化剂是以不锈钢丝网为载体,掺杂Ag⁺和Fe³⁺的纳米TiO₂为活性组分。

[0016] 所述负载型复合纳米TiO₂光催化剂,其中Ag⁺、Fe³⁺和TiO₂摩尔比为(0.01~1):(0.1~10):100。

[0017] 所述硝基苯废水中硝基苯浓度小于300mg/L,pH值为2~10。

[0018] 所述过氧化氢的加入量为硝基苯废水体积的0.01%~1%。

[0019] 所述硝基苯废水在光催化氧化装置中停留时间为(30~180)min。

[0020] 与现有技术相比,本发明的特点是:(1)以不锈钢丝网为载体制备的负载型复合纳米TiO₂光催化剂,具有较好的透光性和稳定性,有利于废水和紫外光的流动,固定在催化氧化装置中,减少了催化剂的回收;(2)不锈钢外套管内壁和螺旋分隔板表面设置紫外光反射涂层,提高了紫外光的利用率;(3)螺旋分隔板分割出的螺旋环形空间可强化紫外光、催化剂和氧化剂传质,从而提高废水中硝基苯的去除率;(4)该技术操作简单,运行成本低,硝基苯去除效率高。

附图说明

[0021] 图1为本发明实施例中光催化氧化装置的结构示意图。

[0022] 图中,1—硝基苯废水进口;2—螺旋分隔板;3—石英套管;4—不锈钢外套筒;5—紫外灯;6—过氧化氢进口;7—废水排出口。

具体实施方式

[0023] 下面通过实施例对本发明的实质特点和显著效果做进一步说明,但并不因此而限制本发明的内容。

实施例

[0024] 以下实施例中提供的光催化氧化装置,参考附图1。该装置住哟啊包括硝基苯废水进口(1)、过氧化氢进口(6)、废水排出口(7)、石英套管(3)、不锈钢外套管(4)、螺旋分隔板(2)和紫外灯(5);螺旋分隔板(2)将石英套管(3)和不锈钢外套筒(4)之间的空间分割成螺旋的环形空间,石英套管(3)内设有紫外灯(5)。光催化氧化装置中不锈钢外套管(4)内壁和螺旋分隔板(2)表面设置有紫外光反射涂层。螺旋环形空间填充以不锈钢丝网为载体,掺杂 Ag^+ 和 Fe^{3+} 的纳米 TiO_2 为活性组分的负载型复合纳米 TiO_2 光催化剂。

[0025] 实施例中光催化氧化处理硝基苯废水均在该光催化氧化装置中进行,不同之处为紫外线照射强度和螺旋环形空间中填充的催化剂组成不同。

[0026] 实施例1

将硝基苯废水(COD为800mg/L,硝基苯含量30mg/L,pH值为6)由硝基苯废水进口(1)加入到光催化氧化装置,紫外线照射强度为 $(100)\text{W}/\text{m}^2$, Ag^+ 、 Fe^{3+} 、 TiO_2 摩尔比为0.01:3:100;30%过氧化氢按照硝基苯废水进料体积的0.05%由过氧化氢进口(6)连续加入,硝基苯废水在光催化氧化装置中停留时间为60min。

[0027] 硝基苯废水经过光催化氧化处理后COD为50mg/L,硝基苯含量为0mg/L。

[0028] 实施例2

将硝基苯废水(COD为1500mg/L,硝基苯含量100mg/L,pH值为5)由硝基苯废水进口(1)加入到光催化氧化装置,紫外线照射强度为 $1000\text{W}/\text{m}^2$, Ag^+ 、 Fe^{3+} 、 TiO_2 摩尔比为0.05:8:100;30%过氧化氢按照硝基苯废水进料体积的0.2%由过氧化氢进口(6)连续加入,硝基苯废水在光催化氧化装置中停留时间为80min。

[0029] 硝基苯废水经过光催化氧化处理后COD为54mg/L,硝基苯含量为0mg/L。

[0030] 实施例3

将硝基苯废水(COD为3000mg/L,硝基苯含量250mg/L,pH值为7)由硝基苯废水进口(1)加入到光催化氧化装置,紫外线照射强度为 $4000\text{W}/\text{m}^2$, Ag^+ 、 Fe^{3+} 、 TiO_2 摩尔比为0.5:10:100;30%过氧化氢按照硝基苯废水进料体积的1%由过氧化氢进口(6)连续加入,硝基苯废水在光催化氧化装置中停留时间为120min。

[0031] 硝基苯废水经过光催化氧化处理后COD为68mg/L,硝基苯含量为1.2mg/L。

[0032] 实施例4

将硝基苯废水(COD为1200mg/L,硝基苯含量90mg/L,pH值为2)由硝基苯废水进口(1)加入到光催化氧化装置,紫外线照射强度为 $1000\text{W}/\text{m}^2$, Ag^+ 、 Fe^{3+} 、 TiO_2 摩尔比为0.05:1:100;30%过氧化氢按照硝基苯废水进料体积的0.08%由过氧化氢进口(6)连续加入,硝基苯废水在光催化氧化装置中停留时间为30min。

[0033] 硝基苯废水经过光催化氧化处理后COD为60mg/L,硝基苯含量为0.5mg/L。

[0034] 实施例5

将硝基苯废水(COD为2000mg/L,硝基苯含量50mg/L,pH值为6)由硝基苯废水进口(1)加入到光催化氧化装置,紫外线照射强度为5000W/m²,Ag⁺、Fe³⁺、TiO₂摩尔比为0.03:0.5~10:100;30%过氧化氢按照硝基苯废水进料体积的0.06%由过氧化氢进口(6)连续加入,硝基苯废水在光催化氧化装置中停留时间为30min。

[0035] 硝基苯废水经过光催化氧化处理后COD为50mg/L,硝基苯含量为0mg/L。

[0036] 实施例6

将硝基苯废水(COD为3000mg/L,硝基苯含量300mg/L,pH值为10)由硝基苯废水进口(1)加入到光催化氧化装置,紫外线照射强度为3000W/m²,Ag⁺、Fe³⁺、TiO₂摩尔比为0.6:3:100;30%过氧化氢按照硝基苯废水进料体积的1%由过氧化氢进口(6)连续加入,硝基苯废水在光催化氧化装置中停留时间为180min。

[0037] 硝基苯废水经过光催化氧化处理后COD为70mg/L,硝基苯含量为1.0mg/L。

[0038] 实施例7

将硝基苯废水(COD为1000mg/L,硝基苯含量10mg/L,pH值为5)由硝基苯废水进口(1)加入到光催化氧化装置,紫外线照射强度为3000W/m²,Ag⁺、Fe³⁺、TiO₂摩尔比为0.08:5:100;30%过氧化氢按照硝基苯废水进料体积的0.1%由过氧化氢进口(6)连续加入,硝基苯废水在光催化氧化装置中停留时间为80min。

[0039] 硝基苯废水经过光催化氧化处理后COD为56mg/L,硝基苯含量为0mg/L。

[0040] 实施例8

将硝基苯废水(COD为2200mg/L,硝基苯含量75mg/L,pH值为7)由硝基苯废水进口(1)加入到光催化氧化装置,紫外线照射强度为2500W/m²,Ag⁺、Fe³⁺、TiO₂摩尔比为0.08:4:100;30%过氧化氢按照硝基苯废水进料体积的0.5由过氧化氢进口(6)连续加入,硝基苯废水在光催化氧化装置中停留时间为60min。

[0041] 硝基苯废水经过光催化氧化处理后COD为52mg/L,硝基苯含量为0mg/L。

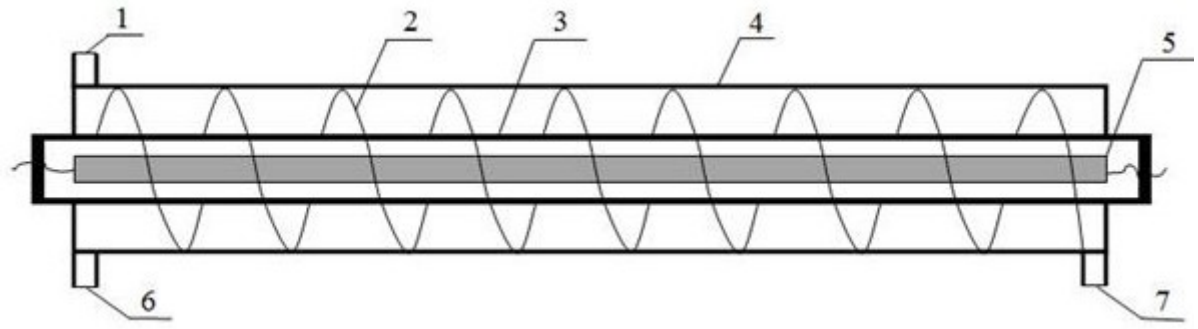


图1