研究论文

狗米TiO2胶体光催化-磁絮凝回收 深度处理造纸废水

林英行 陈小泉*

(华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室,广东广州,510640)

摘 要:以纳米TiO₂(Nano-TiO₂)为光催剂、Fe₃O₄/SiO₂(FS)为磁性絮凝剂,提出了一种通过调节pH值来实现Nano-TiO₂磁絮凝回 收及解絮凝释放的回收再利用系统;研究了FS/Nano-TiO₂质量比和相同质量比下Nano-TiO₂浓度对系统絮凝性能的影响,考察了造纸 废水预处理方式对Nano-TiO₂光催化-磁絮凝回收循环光降解性能的影响。结果表明,FS/Nano-TiO₂质量比越大或相同质量比下Nano-TiO₂浓度越高,两者形成的FS/Nano-TiO₂絮凝体的沉降速率越快,越有利于Nano-TiO₂的磁絮凝回收;经浓度为0.6 g/L Nano-TiO₂絮凝 处理后的造纸废水(SBR-T)在光催化降解180 min后,其COD_G、固体悬浮物、浊度及色度分别下降了89.2%、98.2%、99.3%和 99.3%,基本实现造纸废水的深度处理;相较于离心处理的造纸废水(SBR-C)的光催化降解性能(下降了25.2%),SBR-T的光催 化降解性能仅下降了11.4%,表明预先去除废水中的固体悬浮物可减少回收再利用过程中Nano-TiO₂的流失,使系统保持较高的降解 效率。

关键词:纳米TiO₂胶体;Fe₃O₄/SiO₂;光催化;磁性絮凝;造纸废水
 中图分类号:X793
 文献标识码:A
 DOI: 10.11981/j. issn. 1000-6842. 2022. 03. 109

造纸废水中有机污染物种类超过300种,多为难降解、高毒性污染物^[1]。为使造纸废水达标排放,通 常需采用多段处理及多种方法相结合处理,包括物理 法、化学法和生物法等^[2]。目前,生物法由于良好的 经济性及处理效果,成为制浆废水二级处理阶段的主 要选择。相较于传统活性污泥法,序批式活性污泥法 (SBR)作为生物法的一种,具有独特的优势,在造 纸废水处理应用中的发展前景广阔^[3]。

生化法可降解造纸废水中大部分的COD、BOD和 固体悬浮物,但需结合高级氧化法等工艺才能使造纸 废水达标排放^[4]。光催化氧化法作为高级氧化法的一 种,可无选择性处理难降解有机污染物,将其矿化成 无毒或低毒性的小分子物质^[5]。纳米TiO₂(Nano-TiO₂)因低成本、无毒和性能稳定等特点,是目前最 常用的光催化剂^[6],但与其他纳米光催化剂一样,其 存在回收难的问题。传统过滤方法分离和回收 Nano-TiO₂既费时又不经济。有研究倾向于将 Nano-TiO₂固定 在如陶瓷、玻璃和磁性物质等基材上,但这种固定方 式的合成步骤繁琐,成本高昂,而催化剂比表面积的 减少也会抑制其光催化性能,同时产生了传质和光照限制等新问题^[7]。通过加入磁性絮凝剂以及调节溶液的pH值,不仅能够实现Nano-TiO₂重复利用,也能保持Nano-TiO₂高效的光催化活性,具有重要的实际应用意义^[8]。

因此,本研究采用溶胶凝胶法制备了磁性絮凝剂 Fe₃O₄/SiO₂ (FS),通过调节溶液的pH值来改变FS和 Nano-TiO₂的表面电荷,从而实现Nano-TiO₂的回收及 释放;并探讨了pH值、FS/Nano-TiO₂质量比和Nano-TiO₂浓度对絮凝回收性能的影响,以及造纸废水的不 同预处理方式对Nano-TiO₂光催化-磁絮凝回收循环光 降解废水性能的影响。

1 实 验

1.1 实验原料

实验用废水取自广州市某造纸厂经SBR处理后的 造纸废水。废水COD_G为266.82 mg/L, pH值约为7, 固体悬浮物(SS)为163 mg/L, 色度为1925倍, 浊度 为98.6 NTU。

收稿日期: 2022-04-16

基金项目:国家自然科学基金项目(21466000);纳米TiO2胶体对造纸有机污染物光催化降解机理研究(Y1090010)。

作者简介:林英行,男,1996年生;在读硕士研究生;主要研究方向:光催化深度处理造纸废水。

^{*} 通信联系人: 陈小泉, 副教授; 主要研究方向: 纳米纤维素、纳米光催化剂制备及环境保护; E-mail: xqchencn@scut.edu.cn。

1.2 实验试剂

硫酸 (H₂SO₄, 98.3%)、硝酸 (HNO₃, 68%)、重 铬酸钾 (K₂Cr₂O₇)、正硅酸乙酯 (C₈H₂₀O₄Si)、无水乙 醇 (C₂H₆O, 99.7%)、氨水 (NH₃·H₂O, 25%),广州 化学试剂厂;氢氧化钠 (NaOH),福晨 (天津)化学 试剂有限公司;硫酸银 (Ag₂SO₄),上海精细化工材 料研究所;硫酸汞 (Hg₂SO₄),贵州省铜仁银湖化工 有限公司化学试剂厂;磁铁 (Fe₃O₄,粒径 200 nm), 上海麦克林生化科技有限公司。以上试剂均为分析 纯。P25 TiO₂粉末 (P25,粒径 20 nm,比表面积 55.2 m²/g),赢创特种化学上海有限公司;Nano-TiO₂ (粒 径约8 nm,比表面积 284.52 m²/g,固含量 20%),钛 唐科技有限公司;实验用水为实验室自制去离子水。 **1.3** 实验仪器

扫描电子显微镜 (SEM, Merlin, 德国Zeiss);

傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, VERTEX70, 德国 Bruker);纳米粒度电位仪(Zetasizer Nano ZS, 英国 Malvern);紫外-可见分光光度计(UV-Vis, UV-1900, 日本SHIMADZU);消解仪(DRB200,美国HACH); 浊度仪(2100N,美国HACH);光催化氧化降解实验 装置(自制)。

1.4 实验方法

1.4.1 FS的合成

将1.00gFe₃O₄分散到含400mL无水乙醇、100mL 去离子水和12mL氨水的溶液中。超声分散后转移到三 口烧瓶中,逐滴加入2mL正硅酸乙酯,以500 r/min 速度搅拌2h。反应完成后,通过磁铁回收包覆的磁 性粒子,并用去离子水和无水乙醇洗涤,然后在真空 烘箱中于50℃下干燥5h^[9]。

1.4.2 Nano-TiO₂的絮凝沉降实验

将FS与Nano-TiO₂按不同质量比加入到200 mL去

离子水中,调节溶液的pH值为6,然后转移到250 mL 的量筒中,搅拌均匀后静置,开始计时,每隔1 min 记录分层界面的下降距离。

1.4.3 溶液残留 Nano-TiO₂浓度的检测

测试溶液絮凝沉降后的上清液在 250、350 和 400 nm 处的吸光度,与已知浓度的 Nano-TiO₂悬浮液 配置的标准曲线进行比较(见图1),可得出溶液中残 留的 Nano-TiO₂浓度。

1.4.4 水质指标的测试

分别按照 GB 6920—1986《水质 pH 值的测定玻璃 电极法》、GB 11901—1989《水质悬浮物的测定重量 法》、GB 11914—1989《水质化学需氧量的测定重铬 酸盐法》、GB 11903—1989《水质色度的测定铂钴比 色法》、HJ 1075—2019《水质浊度的测定浊度计法》 测定造纸废水 pH 值、SS、COD_G、色度及浊度。

1.4.5 光催化氧化循环降解造纸废水实验

光催化氧化实验:分别量取200 mL经3种不同预处理的造纸废水,包括无处理造纸废水(SBR-P)、5000 r/min离心处理造纸废水(SBR-C)和0.6 g/L Nano-TiO₂絮凝处理造纸废水(SBR-T),与0.6 mL Nano-TiO₂一同加入到自制光催化氧化降解实验装置(功率为24W的紫外光,波长为254 nm),在黑暗中搅拌30 min后,进行紫外光照射,每隔一段时间取样2 mL,静置沉降后,测定其COD_{cc}。

循环降解实验:Nano-TiO₂光催化-磁絮凝回收循 环光降解造纸废水的流程如图2所示。待每次光催化 氧化降解实验结束后,添加0.24gFS,调节废水pH值 为6,并充分搅拌,絮凝回收Nano-TiO₂。然后通过磁 铁将两者形成的絮凝体(FS/Nano-TiO₂絮凝体)从水 中分离,倒出降解完的溶液,重新加入造纸废水,调节 pH值为3以解絮凝释放Nano-TiO₂,搅拌分散,再通过



Fig. 1 (a) UV-Vis spectra of aqueous suspension of Nano-TiO₂ with different concentrations; (b) standard curves drawn according to the spectra in Fig. 1(a)



图2 光催化-磁絮凝回收循环光降解造纸废水流程示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the combined cycle of photocatalysis and magnetic flocculation recovery of Nano-TiO₂ for photodegradation of papermaking wastewater

磁铁吸引FS到容器底部,使其与Nano-TiO₂重新分离, 在下一次光催化氧化降解实验结束后,移除磁铁,调 节pH值=6并搅拌,FS可以再次吸附絮凝的Nano-TiO₂。

2 结果与讨论

2.1 絮凝剂和光催化剂表征分析

2.1.1 Zeta电位分析

等电点(IEP)是表示一个分子表面不带电荷时的 pH值,通过测量Zeta电位来获得。有研究测得Fe₃O₄的 IEP为pH值=7.2^[10],SiO₂的IEP为pH值=2.7^[11]。pH值 对材料Zeta电位的影响如图3(a)所示。由图3(a)可





图 3 (a) pH值对材料Zeta电位的影响; (b) 不同 pH 值下 Nano-TiO₂磁性絮凝实物图

Fig. 3 (a) Effect of pH value on Zeta potential of materials;
(b) physical diagram of magnetic flocculation of Nano-TiO₂ at different pH values (pH value from left to right: 3, 4, 5, 6, 7, 8, and 9)

知,FS的IEP为pH值=3.26,说明Fe₃O₄表面包覆了SiO₂涂层。通过低温液相法得到的Nano-TiO₂的IEP为pH值=6.75,与文献[12]所报道相似。

不同 pH 值下 Nano-TiO₂磁性絮凝回收的实物图如 图 3 (b) 所示(Nano-TiO₂浓度为 0.6 g/L, FS 用量为 0.24 g)。当溶液 pH 值=5、6和7时, FS/Nano-TiO₂絮凝 体沉淀在烧杯底部, pH 值=5和6时, FS和 Nano-TiO₂絮凝 的表面电荷相反,因此彼此由于静电作用,相互吸附 并絮凝沉淀^[13],而 pH 值=7时,FS和 Nano-TiO₂表面 虽然带有相同电荷,但 Nano-TiO₂已经接近 IEP,表面 正电荷非常小,当有足够的絮凝剂吸附在 Nano-TiO₂ 表面,可实现电荷中和,且两者之间的静电排斥可忽 略^[14]。当 pH 值小于 4 和大于 8 时,FS和 Nano-TiO₂表 面带有相同电荷,Nano-TiO₂因电荷相斥而重新分散 到溶液中。因此,通过调节 pH 值可以实现 Nano-TiO₂ 的絮凝回收与释放。

2.1.2 FT-IR分析

P25、Nano-TiO₂、Fe₃O₄和FS的FT-IR 谱图如图4 所示。P25是通过高温气相法制得,制备温度700℃~ 1000℃^[15];而Nano-TiO₂则是通过低温液相法制得, 制备温度100℃。由图4可知,P25的表面羟基吸收峰 相对于Nano-TiO₂更加尖锐,强度较小,表明Nano-TiO₂比P25含有更多的表面羟基,而表面羟基在一定 程度上有利于光催化反应^[11]。Ti—O—Ti键出现在 400~700 cm⁻¹的范围内,其峰值的锐度随制备温度的 升高而增大。此外,Nano-TiO₂表面出现了硫酸根离 子的特征峰(1215、1137、1049 cm⁻¹),这可归因于 其特殊的制备工艺^[16]。

Fe₃O₄的Fe-O特征峰出现在580 cm⁻¹处,且只有



少量的羟基和吸附水的特征峰,说明 Fe_3O_4 表面未经 任何改性。FS的Fe—O特征峰在包覆 SiO_2 后锐度变 小,795 cm⁻¹处的吸收峰归因于Si—O—Si对称振动, 1080~1100 cm⁻¹处的吸收峰归因于Si—O—Si不对称伸 缩振动,说明 SiO_2 成功包覆在 Fe_3O_4 表面。

2.1.3 SEM分析

Nano-TiO₂的 SEM 图如图 5(a) 所示,其原始粒径即一次粒径约为8 nm。由于过大的比表面能会导致体系不稳定,细小的晶粒会通过弱的相互作用结合形成

二次粒径^[17],为30~150 nm,总体分散性较好。Fe₃O₄的 SEM 图如图 5(b)所示,其由球形和方形等结构的 粒子组成,粒径 200~300 nm,颗粒表面不平整,部分 团聚,可能是表面没经过任何改性,导致 Fe₃O₄分散 性较差。FS 的 SEM 图如图 5(c)所示,相对于 Fe₃O₄, FS 表面变得光滑,粒径增大,表面出现一层致密的 涂层,说明 SiO₂成功包覆在 Fe₃O₄表面上。FS/Nano-TiO₂絮凝体的 SEM 图如图 5(d)所示,FS 原本光滑的 表面结合了大量的 Nano-TiO₂,形成了尺寸更大的絮 凝体,这有助于其在溶液中快速沉淀或更加容易被磁 性吸引。

2.2 Nano-TiO₂絮凝性能分析

2.2.1 FS/Nano-TiO₂质量比对磁性絮凝体沉降速率的影响及Nano-TiO,残留分析

FS/Nano-TiO₂质量比对FS/Nano-TiO₂絮凝体沉降 速率的影响如图6(a)所示。Nano-TiO₂在接近IEP时, 其稳定性会被破坏,开始絮凝团聚,但其絮凝过程缓 慢,且在形成界面后,上层清液仍有细小白色絮体残 留,需经过很长的时间才能完全沉淀,与加入FS相 比,其絮凝体十分松散。调节pH值并加入FS后,由于 静电吸附作用,体系中可快速形成FS/Nano-TiO₂絮凝



图 5 (a) Nano-TiO₂、(b) Fe₃O₄、(c) FS、(d) FS/Nano-TiO₂絮凝体 SEM 图 Fig. 5 SEM images of (a) Nano-TiO₂, (b) Fe₃O₄, (c) FS, and (d) FS/Nano-TiO₂ flocs



(c)两种不同FS/Nano-TiO2质量比的FS/Nano-TiO2絮凝体磁性回收实物图 图6 FS/Nano-TiO2质量比不同的FS/Nano-TiO2絮凝体絮凝沉降性能分析

Fig. 6 Analysis of flocculation and sedimentation performance of FS/Nano-TiO₂ flocs with different mass ratio of FS and Nano-TiO₂

体并沉降,且其前5min平均沉降速率随FS/Nano-TiO₂ 质量比增大而提高,在FS/Nano-TiO₂质量比为1.5:1时 的沉降速率增幅最大,沉降速率为25.09 mm/min。

FS/Nano-TiO,质量比对Nano-TiO,回收性能的影响 如图6(b)所示。由图6(b)可知,不同FS/Nano-TiO₂质 量比下,Nano-TiO2回收率都能达到99%以上。根据 静电诱导絮凝机理可知,表面带正电的Nano-TiO,被 吸附到表面带负电的FS上后会发生电荷中和,在电 荷中和时,可忽略FS表面上Nano-TiO2颗粒之间的静电 排斥,因此可以不断吸附 Nano-TiO,并凝聚成更大的 絮凝体^[18]。但较低FS/Nano-TiO,质量比不利于磁性回 收,过多的Nano-TiO2结合会降低FS/Nano-TiO2絮凝体 的磁性强度,分离时,在磁力作用下,FS/Nano-TiO₂ 絮凝体会相互摩擦,结合力较弱的Nano-TiO,会被重新 释放。由图6(c)可知, FS/Nano-TiO,质量比为1.5:1 时,经底部磁铁吸引,FS/Nano-TiO,絮凝体被固定在 烧杯底部,没有白色絮体析出(左图);而FS/Nano-TiO,质量比为0.5:1时,FS/Nano-TiO,絮凝体在附加磁 性后,有大量白色的絮体从FS表面脱离(右图),表明 在固液分离后会损失部分Nano-TiO₂。因此,根据沉降性能及成本考虑,FS/Nano-TiO₂质量比为1.5:1最佳。 2.2.2 Nano-TiO₂浓度对FS/Nano-TiO₂絮凝体絮凝沉降性能的影响

Nano-TiO₂浓度对FS/Nano-TiO₂絮凝体絮凝沉降性 能的影响如图7(a)所示。由图7(a)可知,当Nano-TiO₂ 浓度为0.2 g/L时,絮凝沉降效果很差,没有清晰的界 面出现,经过20 min沉降,仅有少部分FS/Nano-TiO₂ 絮凝体沉淀,大部分仍悬浮在溶液中(如图7(b)所 示)。其原因是Nano-TiO₂浓度较低时形成的絮凝体太 小,重力作用不足以让其快速沉降,需相当长时间才 能完全沉降。当Nano-TiO₂浓度为0.6 g/L时,FS/Nano-TiO₂絮凝体沉降速率相对于Nano-TiO₂浓度 0.4 g/L时 提高显著,继续提高Nano-TiO₂浓度,絮凝体沉降速 率增幅不明显。此外,Nano-TiO₂浓度越大,20 min时 沉降的絮凝体的体积也更大。

综上,Nano-TiO₂浓度通常取决于降解某种物质时的最佳浓度,浓度越大越有利于磁性絮凝沉降, 当其浓度过低时,可以在充分搅拌后,直接在底部





用磁铁吸引,使漂浮的絮凝体更快被收集,从而实 现固液分离。

2.2.3 Nano-TiO₂的磁性絮凝回收及反絮凝释放性能研究

对浓度为0.1 g/L的Nano-TiO₂悬浮液进行磁性絮 凝回收及解絮凝释放的循环测试,以溶液中残留的Nano-TiO₂浓度(*C*)与其初始浓度(*C*₀)的比值作为 测试指标,循环次数为5次,结果如图8(a)所示。从 图8(a)可知,在5次循环结束时,重新释放的Nano-TiO₂浓度只有初始的85.7%,一部分原因是Nano-TiO₂ 还被吸附在FS表面没有释放,而主要原因则是每次 絮凝和解絮凝操作,溶液都需要进行酸碱度调节,会 稀释溶液,导致在每次循环后的Nano-TiO₂浓度变小。 但每次絮凝回收后,上清液残留的Nano-TiO₂浓度都 接近于0,这与图6(b)的结果一致。

图 8(b) 是一个循环过程的实物图。回收前, Nano-TiO₂在溶液中有着良好的稳定性及分散性;回 收时,加入FS并调节pH值为6,絮凝沉淀后,通过 磁铁可以实现固液分离;释放时,调节pH值为3,充 分搅拌,通过磁铁可将FS和Nano-TiO₂分离,Nano-TiO₂重新分散在水溶液中,并恢复其原来的分散性。 因此,在溶剂为去离子水及没有其他杂质干扰时,对 Nano-TiO₂进行5次絮凝及解絮凝循环操作,其絮凝性 能基本保持不变。

2.3 Nano-TiO₂磁性絮凝循环处理造纸废水性能分析 2.3.1 造纸废水预处理对 Nano-TiO₂光催化氧化降解 性能的影响

Nano-TiO₂光催化氧化降解不同预处理造纸废水的效果如图9所示。由图9可知,3种预处理造纸废水的光催化氧化降解都基本遵循Langmuir-Hinshelwood模型,反应速率随着污染物浓度的降低而降低^[19],其中前30 min的造纸废水COD_{cr}降解幅度较大,反应30 min时取出的Nano-TiO₂呈淡黄色黏稠状,而反应180 min后取出的Nano-TiO,则恢复其纯白色的胶体状



图8 Nano-TiO,磁絮凝回收及释放性能研究

Fig. 8 Study on magnetic flocculation recovery and release properties of Nano-TiO2



图9 不同预处理对Nano-TiO₂光催化氧化降解 造纸废水性能的影响



态,因此除了正常的光催化氧化降解之外,COD_G的降低一部分是Nano-TiO₂与造纸废水中的部分污染物相互凝聚沉淀所导致。

造纸废水经过不同处理后的水质指标见表1。由表1可知,SBR-P呈中性,其COD_G、SS、浊度和色度分别为266.8 mg/L、163 mg/L、98.6 NTU和1925倍。结合图9可知,SBR-P在光催化氧化降解180 min后的COD_G仍然很高,而经过预处理去除大部分SS后的

表1 造纸废水经过不同处理后的水质指标 Table 1 Water quality index parameters of papermaking wastewater after different treatment

| 废水 | $\text{COD}_{Cr}/\text{mg}\boldsymbol{\cdot}\text{L}^{-1}$ | pH值 | 色度/倍 | $SS/mg \boldsymbol{\cdot} L^{-1}$ | 浊度/NTU |
|----------|--|-------|------|-----------------------------------|--------|
| SBR-P | 266.82 | 7.74 | 1925 | 163 | 98.6 |
| SBR-C | 143.58 | 7.63 | 520 | 26 | 15.7 |
| SBR-T | 109.08 | 7.05 | 205 | 9 | 2.52 |
| SBR-T光催化 | 28 70 | 6 1 4 | 12 | 2 | 0.72 |
| 氧化降解后 | 28.79 | 0.14 | 15 | 3 | 0.75 |

SBR-C和SBR-T,其在光催化氧化降解后出水的COD_G较低。通常废水中SS都含有大量难降解物质, 且易与Nano-TiO₂结合,不仅影响Nano-TiO₂的分散性,还会导致其出现中毒失活的现象^[20],从而影响系统的光催化氧化降解效果、Nano-TiO₂回收以及重复利用等性能。

在光催化氧化降解180 min 后,相较于SBR-P, SBR-T光催化氧化降解出水的COD_{cr}、色度、SS和浊 度分别降低了89.2%、99.3%、98.2%和99.3%,基本 达到了深度处理造纸废水的目的。

2.3.2 光催化-磁絮凝回收循环光降解SBR-C和SBR-T 的性能分析

Nano-TiO₂光催化-磁絮凝回收循环光降解SBR-C 的效果如图10(a)所示。离心处理可去除废水中大部 分的SS,但经过一段时间静置后,溶解在废水中的部 分污染物又会重新凝聚形成SS。有研究证实,水中天 然悬浮固体的存在对于磁絮凝是一种竞争性干扰,对 其实际应用存在很大限制^[21]。因此,对SBR-C进行 絮凝及解絮凝操作时,由于SS干扰,会不可避免损 失部分Nano-TiO₂。经过5次循环降解后,其COD_G降 解率从78.3%降至58.6%,系统光催化氧化降解性能 下降了25.2%。

Nano-TiO₂光催化-磁絮凝回收循环光降解SBR-T 的效果如图10(b)所示。絮凝处理可大幅降低造纸废 水中SS等水质指标,更有利于废水的深度处理,且 造纸废水中会与Nano-TiO₂结合的表面带负电的SS已 被预先除去,在后续过程中可以很大程度上避免SS 的干扰,从而减少Nano-TiO₂流失。经过5次循环降解 后,其COD_G降解率从73.6%降至65.2%,系统光催化 氧化降解性能仅下降了11.4%。



Fig. 10 Papermaking wastewater performance after photocatalysis and magnetic flocculation recovery of Nano-TiO₂ combined with cyclic photodegradation

3 结 论

本研究采用溶胶凝胶法制备了磁性絮凝剂 Fe₃O₄/ SiO₂(FS),通过调节溶液 pH值来改变FS和TiO₂的表 面电荷,从而实现纳米TiO₂(Nano-TiO₂)的回收及释 放;并探讨了 pH值、FS/Nano-TiO₂质量比和 Nano-TiO₂浓度对磁絮凝回收性能的影响,以及造纸废水的 不同预处理方式对 Nano-TiO₂磁絮凝回收循环光催化 氧化降解造纸废水性能的影响。

3.1 通过调节 pH 值可实现 Nano-TiO₂的磁絮凝回收 及解絮凝释放,不同 FS/Nano-TiO₂质量比下,Nano-TiO₂回收率都能达到99%,但高质量比的絮凝体絮凝 沉降速率更快,且在磁性回收过程中不会释放 Nano-TiO₂;而相同 FS/Nano-TiO₂质量比下,Nano-TiO₂浓度 越高,越有利于絮凝体的自然沉降。

3.2 Nano-TiO₂在去离子水中经过5次回收和释放后, 系统依然保持良好的絮凝性能,每次回收率都能达到 99%,而在释放 Nano-TiO₂并通过磁性分离出FS后, Nano-TiO₂能重新分散在溶液中,从而进行下一次的 光催化氧化降解。

3.3 经过絮凝处理的造纸废水(SBR-T),固体悬浮物 去除率达94.5%,且在经过5个循环降解后,相较于 离心处理的造纸废水(SBR-C)的光催化氧化降解性能 下降了25.2%,SBR-T的光催化氧化降解性能仅下降 了11.4%,因此,预处理可降低造纸废水的固体悬浮 物等指标,有利于保持Nano-TiO₂在多次循环使用后的 光催化性能。

参考文献

- [1] 朱灿灿, 冯启明, 章哲韵, 等. 造纸废水处理现状及方法以及研究进展[J]. 造纸装备及材料, 2017, 46(3): 30-33.
 ZHU C C, FENG Q M, ZHANG Z Y, et al. Present situation, methods and research progress of papermaking wastewater treatment[J].
 Papermaking Equipment and Materials, 2017, 46(3): 30-33.
- [2] 雷利荣,李友明. 臭氧及催化臭氧氧化法处理制浆废水的研究 进展[J]. 中国造纸, 2013, 32(5): 55-61.
 LEILR, LIYM. Research Progress on treatment of pulping wastewater by ozone and Catalytic Ozonation [J]. China Pulp & Paper, 2013, 32(5): 55-61.
- [3] 韩志诚. SBR 污水生化技术在造纸废水处理中的应用[J]. 造纸 装备及材料, 2017, 46(3): 25-29.
 HAN Z C. Application of SBR wastewater biochemical technology in papermaking wastewater treatment [J]. Papermaking Equipment and Materials, 2017, 46(3): 25-29.
- [4] 周 浪. Al₂O₃负载ZnO催化臭氧氧化处理造纸废水的研究[J].
 中国造纸学报, 2020, 35(3): 65-69.
 ZHOU L. Study on treatment of papermaking wastewater by catalytic

ozonation of ZnO supported on $Al_2O_3[J]$. Transactions of China Pulp and Paper, 2020, 35(3): 65-69.

- [5] WANG S Z, WANG J L. Activation of peroxymonosulfate by sludgederived biochar for the degradation of triclosan in water and wastewater[J]. Chem Eng J, 2019, 356: 350-358.
- [6] 徐家通,陈小泉,朱红玲.纳米α-Fe₂O₃/TiO₂光催化剂的制备及 其光催化性能研究[J].化工新型材料,2020,48(3):197-202.
 XU J T, CHEN X Q, ZHU H L. Preparation and photocatalytic properties of nano α-Fe₂O₃/TiO₂ photocatalyst [J]. New Chemical Materials, 2020, 48(3): 197-202.
- [7] KALAN R E, YAPARATNE S, AMIRBAHMAN A, et al. P25 titanium dioxide coated magnetic particles: Preparation, characterization and photocatalytic activity [J]. New Chemical Materials, 2016, 187: 249-258.
- [8] BAKHTEEVA I A, MEDVEDEVA I V, FILINKOVA M S, et al. Magnetic sedimentation of nonmagnetic TiO₂ nanoparticles in water by heteroaggregation with Fe-based nanoparticles[J]. Sep Purif Technol, 2019, 218: 159-163.
- [9] SULTANA S, AMIRBAHMAN A, TRIPP C P. A method to produce robust magnetic particles coated with TiO₂ nano particulates [J]. Appl Catal B-Environ, 2020, DOI: 10.1016/j. apcatb. 2020.118935.
- [10] ZIELINSKA-JUREK A, BIELAN Z, DUDZIAK S, et al. Design and Application of Magnetic Photocatalysts for Water Treatment. The Effect of Particle Charge on Surface Functionality [J]. Catalysts, 2017, DOI: 10. 3390/catal7120360.
- [11] 樊 晔, 王俏瑶, 方 云. 高亲水性纳米二氧化硅颗粒稳定范德 华乳液[J]. 精细化工, 2021, 38(8): 1570-1575.
 FAN Y, WANG X Y, FANG Y. Highly hydrophilic nano silica particles stabilized Fan Dehua emulsion [J]. Fine Chemicals, 2021, 38(8): 1570-1575.
- [12] 沈文浩,刘天龙,李翠翠,等. TiO₂胶体光催化降解罗丹明B染料[J]. 环境工程学报, 2012, 6(6): 1863-1870.
 SEHN W H, LIU T L, LI C C, et al. Photocatalytic degradation of Rhodamine B dye by TiO₂ colloid [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2012, 6(6): 1863-1870.
- [13] YEAP S P, SUM J Y, TOH P Y. S Separation of Nano-scaled Particles by Flocculation [J]. Chemical Engineering & Technology, 2021, 44(3): 378-386.
- [14] KLEIMANN J, GEHIN-DELVAL C, AUWETER H, et al. Superstoichiometric charge neutralization in particle-polyelectrolyte systems[J]. Langmuir, 2005, 21(8): 3688-3698.
- [15] 姚 超,朱毅青,成庆堂,等.纳米级二氧化钛粉体的制备方法 和发展趋势[J].现代化工,2000(7):20-22,24.
 YAO C, ZHU Y Q, CHENG Q T, et al. Preparation methods and development trend of nano titanium dioxide powder [J]. Modern Chemical Industry, 2000(7): 20-22, 24.
- [16] 陈小泉,李宗任,沈文浩,等.以工业钛液为原料低成本制备锐钛 矿型纳米二氧化钛(英文)[J]. 硅酸盐学报,2010(2):2021-2025.
 CHEN X Q, LI Z R, SHEN W H, et al. Preparation of anatase nano titanium dioxide from industrial titanium solution at low cost [J].
 Journal of the Chinese Ceramic Society, 2010(2): 2021-2025.
- [17] XU Z, LIU H, TONG X, et al. A low operating temperature and

high performance sensor for H_2S detection based on α -Fe₂O₃/TiO₂ heterojunction nanoparticles composite[J]. Journal of Materials Science, 2019, 30(13): 12695-12709.

- [18] YEAP S P, SUM J Y, TOH P Y. Separation of Nano-scaled Particles by Flocculation[J]. Chemical Engineering & Technology, 2021, 44(3): 378-86.
- [19] 张洪鑫,陈小泉.纳米TiO₂胶体絮凝-光催化氧化-砂滤深度处理 造纸废水研究[J].中国造纸,2013,32(2):30-35.
 ZHANG H X, CHEN X Q. Nano TiO₂ Study on advanced treatment of papermaking wastewater by colloidal flocculation photocatalytic oxi-

dation sand filtration[J]. China Pulp & Paper, 2013, 32(2): 30-35.

[21] LESHUK T, HOLMES A, RANATUNGA D, et al. Magnetic flocculation for nanoparticle separation and catalyst recycling[J]. Environmental Science Nano, 2018, 5(2): 509-519.

Study on Advanced Treatment of Papermaking Wastewater by Nano-TiO₂ Photocatalysis-Magnetic Flocculation Recovery

LIN Yinghang CHEN Xiaoquan*

(State Key Laboratory of Pulp and Paper Engineering, South China University of Technology,

Guangzhou, Guangdong Province, 510640)

(*E-mail: xqchencn@scut. edu. cn)

Abstract: With Nano-TiO₂ (Nano-TiO₂) as the photo catalyst and Fe_3O_4/SiO_2 (FS) as the magnetic flocculant, a recovery and reuse system for Nano-TiO₂ magnetic flocculation recovery and deflocculation release was proposed by adjusting the pH value. The effects of mass ratio of FS and Nano-TiO₂ and Nano-TiO₂ concentration under same mass ratio on the flocculation performance of the system were studied, and the effect of papermaking wastewater pretreatment on the degradation performance of the cyclic photocatalytic system was investigated. The results show that the higher the mass ratio of FS and Nano-TiO₂ or the greater the concentration of Nano-TiO₂ under the same ratio, the faster the sedimentation rate of the flocs formed by the two materials, the more conducive to the magnetic recovery of Nano-TiO₂. After treated by flocculation with 0.6 g/L Nano-TiO₂ and photocatalytic degradation for 180 min, the COD_G, suspended solids, turbidity, and chroma of papermaking wastewater (SBR-T) decreased by 89. 2%, 98. 2%, 99. 3% and 99. 3%, respectively, basically realizing advanced treatment of papermaking wastewater. Compared with the centrifugally treated papermaking wastewater (SBR-C) with a decrease in photocatalytic degradation performance by 25. 2%, the photocatalytic degradation performance of SBR-T decreased by merely 11. 4%; indicating that the pre-removal of suspended solids in wastewater can reduce the loss of Nano-TiO₂ in the recycling process so that the system maintains high degradation efficiency. Keywords: Nano-TiO₂ colloid; Fe₃O₄/SiO₃; photocatalysis; magnetic flocculation; papermaking wastewater

(责任编辑:陈丽卿)

 ^[20] 吴世斌.光电-多相光催化复合氧化深度处理造纸污水与中试系统研究[D]. 广州:华南理工大学, 2015.
 WUSB. Study on advanced treatment of papermaking wastewater by photoelectric heterogeneous photocatalytic composite oxidation and pilot system[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2015.