

光催化—光合细菌法处理印染废水的基础性应用研究

马杰¹, 马跃², 胡洪营³, 何亚明⁴

(1. 大连电子研究所, 辽宁 大连 116021; 2. 大连大学亿达建筑设计院, 辽宁 大连 116021;
3. 清华大学科学与工程系, 北京 100084; 4. 北京工商大学化工学院, 北京 100037)

摘要:通过光催化的基础实验, 确定光催化降解染料的工艺条件是: 光源为低压汞灯, 光强为 6.0 mW/cm^2 , 光照时间为 6h, 染料初始浓度为 $50 \sim 80 \text{ mg/L}$, 光催化剂用量为 250 g/L , pH 值为 4.0。通过光催化—光合细菌法和光合细菌法处理印染废水相比较, 两者的 COD_{Cr} 去除率分别为 50% 和 30%。

关键词:光催化; 光合细菌; 印染废水; COD_{Cr} 去除率; 脱色率

中图分类号: X791 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-3770(2004)01-0044-04

本论文基于光催化技术在分解印染废水中大分子和难降解有机物的能力及光合菌法的优点, 并考虑到染料的降解途径, 对光催化—光合细菌法先进技术组合的工艺路线进行了探索性研究。它是以好氧光合菌法为核心, 以光催化工艺为可溶化技术, 目的是寻求一种比利用异养菌更简单、适应性更广的可溶化处理技术, 并探讨此种组合路线处理印染废水的可行性。

1 材料和方法

1.1 实验材料

光合细菌来源: 从天津塘沽海水表层污泥分离培养得到的混合菌。本文简称 2 号菌。

培养基(用蒸馏水配置, g/L): Na_2HPO_4 0.4、 NH_4Cl 1.1、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.214、无水 CaCl_2 0.057、酵母膏 0.05、苹果酸 1、微量元素 1 ml/L , 调 $\text{pH}=7.0$ 。上述培养基采用高压蒸气灭菌, 1.5 磅, 30 min 。

含 TiO_2 颗粒活性炭的来源: 在北京光华木材厂活性炭分厂制得的初样。在本文中简称活性炭。

废水来源与性质: 印染废水取自北京市第三印染厂, 色度为 50, COD_{Cr} 值为 1500 mg/L 左右, pH 值为 7。凯氏氮含量为 0, 总磷含量为 0.172 mg/L 。

1.2 实验方法

2 号菌的扩大培养: 按接种量的 20% 将菌液加入盛有灭菌培养基的锥形瓶中, 再用培养基加满后, 进行厌氧光照培养。光源为钨丝灯泡, 光强为 1500 Lux 左右, 培养温度为 25°C 左右。1~2d 后, 瓶壁内侧粘附红色生长物, 再过 3d 左右, 将布满全瓶。菌液由淡红色变为深红色, 即为培养好的光合细菌。

化学耗氧量(COD_{Cr})的测定: 测定前待测液需经 10000 r/min 离心, 以除去悬浮物及菌体。

pH 值的测定: 利用 PXS-350 型离子计测。

光照实验: 取一定量活性炭入称量瓶, 加入一定体积的染料或废水, 蒙上保鲜膜, 在相应的光源下光照一定时间后, 取出测定液, 经高速离心后, 进行紫外可见光谱测定。

2 实验结果与讨论

2.1 光催化降解基础实验

2.1.1 光源的影响

本实验采用低压汞灯、黑管灯、太阳三种光源, 所发射的紫外谱线的主波长分别是 253.7 nm , 365 nm , $286.0 \sim 400.0 \text{ nm}$ 。

2.1.1.1 不同光源对染料的光降解作用

取浓度为 50 mg/L 的酸性红 G, 移取 10.0 mL

收稿日期: 2003-07-16

放入 $35 \times 25 \text{ mm}$ 的称量瓶中, 蒙上保鲜膜(防止蒸发, 并且保护灯管), 置于低压汞灯、黑管灯、太阳下照 4h, 光强为 1.55 mW/cm^2 。测得的脱色率数据表明, 低压汞灯对酸性红 G 的最大脱色率为 9.7%, 光降解效果不显著, 而太阳、黑管灯对酸性红 G 的光降解作用几乎为零。

2.1.1.2 不同光源下染料的光催化作用

在 $35 \times 25 \text{ mm}$ 的称量瓶中加入 0.5g 活性炭, 再加入 10.0mL 酸性红 G, 将称量瓶蒙上保鲜膜, 分别置于太阳、低压汞灯和黑管灯照射 4h。太阳和低压汞灯的光强度相同, 均为 1.76 mW/cm^2 , 黑管灯的光强度为 1.54 mW/cm^2 。光照后进行紫外可见光谱测定。结果表明, 对酸性红 G 的脱色率是低压汞灯 > 太阳光 > 黑管灯

2.1.2 光强的影响

取 $35 \times 25 \text{ mm}$ 的称量瓶, 每个加入 0.5g 活性炭, 再加入 10.0mL 50mg/L 的酸性红 G, 盖好称量瓶, 放于低压汞灯下照射 4h, 光强分别为 1.5、3.5 和 6.0 mW/cm^2 。光照后进行紫外可见光谱测定。结果表明, 在所采用的光强范围内, 随光强的增加酸性红 G 的脱色率也随之增加。

2.1.3 光照时间的影响和光催化反应动力学方程

2.1.3.1 光照时间对染料脱色的影响和光催化反应动力学方程

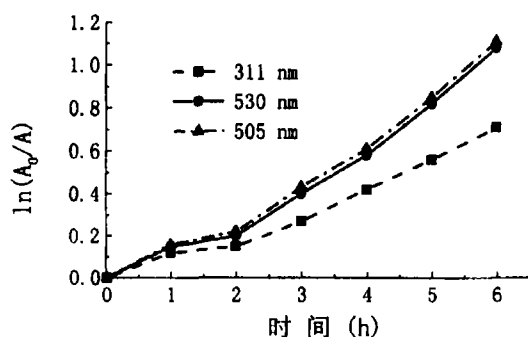


图 1 $\ln(A_0/A)$ 与照射时间 t 关系图

表 1 不同光源下染料 COD_{Cr} 值随照射时间的变化

染料名	光照前 COD_{Cr} 值 (mg/L)		光照后 COD_{Cr} 值 (mg/L)			
	原始值	预吸附 1h	光源	光照时间 (h)		
				2	4	6
酸性红 G	30.4	378.1	黑管灯	381.9	415.2	289.2
			低压汞灯	401.7	415.2	305.2

结果表明, 虽经活性炭吸附 1h, COD_{Cr} 值不仅不减少, 反而比原始值大。经分析认为活性炭可能含有能被 COD_{Cr} 法测得的有机物, 但总的来说 COD_{Cr} 值

取 $35 \times 25 \text{ mm}$ 的称量瓶, 每个加入 0.5g 活性炭、10.0mL 100mg/L 的酸性红 G 后, 盖好称量瓶, 放黑暗处吸附 1h, 取 1 个称量瓶中的染料液离心 10min (3500r/min) 后。绘光照 0h 的紫外可见光谱图。其余放于低压汞灯下照射, 光强为 4.5 mW/cm^2 。

分别照射 1、2、3、4、5、6h 后, 各取出一个称量瓶中的染料液, 离心后绘光谱图。结果表明, 酸性红 G 的峰高随光照时间的增加而减小, 但峰值的波长没发生变化, 脱色率随时间增加而增大。4h 和 6h 分别达到 45% 和 65% 左右。

光催化反应动力学方程: 计算 $\ln(A_0/A)$ 值, A_0 为初始吸光度值, A 为时间是 t 时的吸光度, 结果见图 1。

由图 1 可知, 在 2~6h 范围内 $\ln(A_0/A) \sim t$ 呈线性关系, 相关系数均大于 0.999。反应动力学方程为一级反应。0~2h 不在线上, 可知此阶段主要是吸附而不是光催化起作用。

2.1.3.2 光照时间对染料 COD_{Cr} 去除率的影响

将含 0.5g 活性炭和 10.0mL 50mg/L 染料的称量瓶分别置于黑管灯/低压汞灯光源下, 并分别照射 2、4 和 6h 后, 被照液经 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤, 测 COD_{Cr} 值, 结果见表 1。

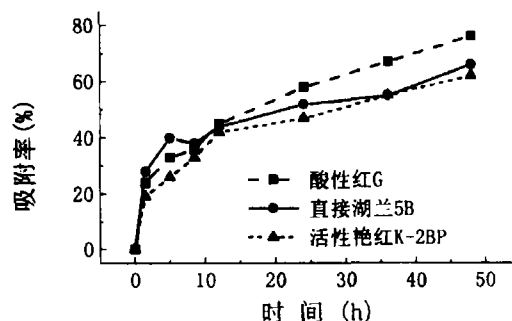


图 2 三种染料 40℃ 时的吸附曲线

在光照期间出现峰值。这说明光催化降解是将染料的偶氮键断裂。

2.1.4 染料初始浓度的影响

实验用酸性红 G 染料,浓度分别为 355、216、79mg/L,在 35×25mm 的称量瓶中加入 0.5g 活性炭,再分别加入 25.0mL 上述浓度的溶液,将称量瓶蒙上保鲜膜,置于低压汞灯照射 4h,光强为 4.5mW/cm²,光照后进行紫外可见光谱测定,结果见表 2。

表 2 低压汞灯下酸性红 G 的
初始浓度对其脱色率的影响(%)

吸收波长 λ(nm)	浓度 (mg/L)		
	355	216	79
530.0	18.4	28.8	47.4
505.0	18.6	28.9	48.8
311.5	16.8	27.1	46.3

由表 5 可知,在所试验的浓度范围内,酸性红 G 的脱色率随其浓度的降低而增大。

2.1.5 光催化剂的吸附影响

在 35×25mm 的称量瓶内,各加入 0.5g 活性炭、10.0mL 50mg/L 的染料后放于 4℃ 冰箱内,不同时间后,取出被吸附液,测其相应的可见光谱中最大吸收波长处的吸光度。绘成的吸附曲线见图 2。

由图 2 可知,3 种染料的吸附速度很慢,久久不能达平衡。吸附率从 1h 的 20% 到 48h 的 60%~70%,且曲线还在继续向上增,因此原实验方案用 1h 预吸平衡是不够的,事实上,在随后的光催化降解过程中吸附还在继续进行。考虑到实际使用时,无须将各种作用分开,所以可不采用长时间的预吸附平衡步骤。

2.1.6 光催化剂用量的影响

表 3 光催化剂用量对印染废水
COD_{Cr} 去除率的影响

活性炭量 (g/10mL)	0.05	0.15	0.25	0.35
废水样的原始 COD _{Cr} 值 (mg/L)	1502			
废水样 COD _{Cr} 值 (mg/L)	904	988	1012	1148
蒸馏水样 COD _{Cr} 值 (mg/L)	120	330	500	660
废水样的净 COD _{Cr} 值 (mg/L)	784	658	512	488
COD _{Cr} 值去除率 (%)	47.8	56.2	65.9	67.5

取 35×25mm 的称量瓶 4 个,分别加活性炭 0.05、0.15、0.25 和 0.35g,再加 COD_{Cr} 为 1502mg/L 的废水 10.0mL,调 pH=4.0,在低压汞灯下光照 4h 后,测得的 COD_{Cr} 值及色度列于表 3。考虑到不同量活性炭可能给出不同量 COD 值,作废水样同时,又作了用蒸馏水代替废水的另 4 个样,操作步骤均相同。求 COD 去除率时以蒸馏水样测得的值为空白值。

结果表明,随活性炭量增加,COD_{Cr} 去除率增大,原因是随活性炭量增加,光催化剂 TiO₂ 量也增加,因而吸附量和光催化作用增加。从降低废水处理成本和活性炭增至一定量时,其 COD_{Cr} 去除率增加速度变慢,以色度去除率考虑,选用每 10mL 废水加活性炭 0.25g 为宜。

2.1.7 pH 值的影响

由于 pH 对不同染料的影响不同,本实验采用了印染废水作受试液。取 5 个 35×25mm 称量瓶,分别加入 0.25g 活性炭、废水 10.0mL (COD_{Cr} 为 1502mg/L),其 pH 值分别调至 2.0、4.0、6.0、8.0、10.0。光照 4h 后,测 COD_{Cr} 值及色度,结果见表 4。

表 4 pH 值对印染废水 COD_{Cr} 值
去除率和色度的影响

pH	2.0	4.0	6.0	8.0	10.0
COD _{Cr} 值 (mg/L)	1016	1000	1040	1280	1432
COD _{Cr} 去除率 (%)	32.4	33.4	30.8	14.8	4.7
色 度 (倍)	30	30	30	40	40

结果表明,pH 值为 4.0 时,COD_{Cr} 去除率较大,故以后处理时调 pH=4.0。

2.2 印染废水处理技术组合研究

2.2.1 无可溶化处理的光合细菌法处理印染废水探讨

在两个 500mL 锥形瓶中加 400mL 废水,调 pH=7.0 后,加 0.1% 酵母膏、2 号菌 5~6g/L (湿重),光照通气培养 96h。过程中 COD_{Cr} 值及色度的变化表明,未经可溶化处理,2 号光合细菌处理印染废水的 COD_{Cr} 总去除率最高为 33.4%,色度为 47,且出水 COD_{Cr} 值仍高达 1500mg/L 以上。

2.2.2 光催化—光合细菌组合法处理印染废水探讨

2.2.2.1 处理条件的选择

①光源的选择:光催化技术基础实验表明,从总的光降解率来说,低压汞灯最好,太阳光其次,黑管灯最次。但太阳能是最廉价的。所以本实验采用太阳光。②光照时间的选择:虽基础实验已表明,光照 4h 时 COD_{Cr} 值出现峰值,但在冬季太阳能不如低压汞灯强,露天照射时温度仅为 ±1℃,因此采用 6h。③pH 和光催化剂用量按基础实验结果,取 pH=4.0,活性炭用量为 0.25g/10mL 废水。

2.2.2.2 处理结果

在两个不锈钢盆中各加 11.25g 活性炭,再加入 pH=4.0 的印染废水 450mL,蒙好保鲜膜置于平均

光强为 $1.5\text{mW}/\text{cm}^2$ 的太阳光下照射 6h(预吸附 1h)。然后用倾斜法将废水倒出,调废水 pH 值为 7.0,加入湿光合细菌 $5\sim 6\text{g}/\text{L}$,光强为 1500lux 左

右处理一定时间。同时作不光照条件下活性炭吸附 7h 后光合细菌处理的实验。处理过程中定时测 COD_{Cr} 值及色度,结果见表 5。

表 5 光催化—光合细菌组合法处理印染废水

处 理 结 果	原废水	光催化	吸 附	光 合 细 菌							
				光催化处理时间 (h)				吸附后处理时间 (h)			
				24	48	72	96	24	48	72	96
COD_{Cr} 值 (mg/L)	1308	948	1164	628	628	608	600	952	948	608	596
色 度 (倍)	40	25	35	10	10	10	10	15	15	10	10
去除率 (%)		27.5	11.0	52.0	52.0	53.5	54.1	27.2	27.5	53.5	54.5

由表 5 可知,光催化—光合细菌组合处理效果优于吸附—光合细菌组合处理。主要是 COD_{Cr} 去除速度快。光催化预处理后,光合菌处理 24h 即达 52.0%,而吸附预处理后,经 24h 仅达 27.5%,在预处理阶段光催化优于吸附,这主要是因为光催化预处理包含有光催化+吸附+(光降解)。

3 结 论

通过光催化的基础实验,确定光催化降解染料

的工艺条件是:光源为低压汞灯,光强为 $6.0\text{mW}/\text{cm}^2$,光照时间为 6h,染料初始浓度为 $50\sim 80\text{mg}/\text{L}$,光催化剂量为 $250\text{g}/\text{L}$,pH 值为 4.0。通过光催化—光合细菌法和光合细菌法处理印染废水相比较,得出前者的 COD_{Cr} 的去除率为 52%,后者的 COD_{Cr} 去除率为 27.5%,该法有一定的应用潜力。

STUDIES ON APPLICATION OF PHOTOCATALYSIS—PHOTOSYNTHETIC BACTERIA TO TREATMENT OF PRINTING AND DYEING WASTEWATER

MA Jie¹, MA Yue², HU Hong-ying³, HE Ya-ming⁴

(1. Dalian Electronics Research Institute, Dalian, 116021, China;

2. Architectural Designing Institute Dalian University, Dalian 116021, China;

3. Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China;

4. College of Chemical Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100037, China)

Abstract: Through a basic experiment of photocatalysis, the technological conditions of photocatalysis degradable dye are as follows: light source: low potential lamp; light intensity: $6.0\text{mW}/\text{cm}^2$; exposure time: six hours; initial dye concentration: $50\sim 80\text{mg}/\text{L}$; amount of photocatalyst: $250\text{g}/\text{L}$; pH: 4.0. We compare the two methods for printing and dyeing wastewater treatment: photocatalysis—photosynthesis bacteria and photosynthesis bacteria were compared. The remove rate of COD_{Cr} for the former is about 50% while 30% for the latter.

Key words: photocatalysis; photosynthetic bacteria; printing and dyeing wastewater; COD_{Cr} reduction; decoloring rate