第 18 卷第 4 期
1998 年 7 月

环 境 科 学 学 报
ACTA SCIENTIAE CIRCUMSTANTIAE

Vol. 18 ,No. 4
July ,1998

生物-光催化反应器系统处理印染废水的研究

赵玉光 * 王宝贞

(哈尔滨建筑大学环境工程系 ,哈尔滨 150001)

李湘中 聂梅生

(香港理工大学土木与结构工程学系) (国家建设部科技司 ,北京 100835)

摘要 实验室规模间歇排放延时曝气(IDEA)生物反应器及 TiO_2 光催化反应器组成的生物-光催化反应器系统 ,处理由 3 种不同工业染料合成的人工配制印染废水. 结果表明 ,此系统能够有效去除印染废水中的生物可降解及不可生物降解的 COD ,且能够将废水完全脱色. 该系统有很高的抗冲击负荷及处理高浓度印染废水的能力.

关键词 印染废水;生物氧化;光催化氧化;二氧化钛.

由印染工艺排出的高浓度(COD)及高色度的废水已经引起严重水环境污染问题 ,虽然对生物氧化工艺处理印染废水已经进行广泛的应用研究和报道[1 ,2] ,但单一生化工艺处理印染废水依然存在 COD 去除率和色度去除率低的限制. 对于用不同的活性污泥工艺处理印染废水 ,BOD 去除率可达到 95 %以上. 但对于 COD 去除率一般只有 40 % —50 % ,对于色度仅有 20 % —30 %的去除率. 间歇排放延时曝气(IDEA)生物反应器是近年成功应用于工业废水处理的一种新型生物氧化工艺[3] ,本研究以此工艺进行了对印染废水进行生化处理的研究. 近年来各国对光催化氧化处理印染废水进行了大量的研究[4 —6]. 本试验在以往研究[7]基础上对生化处理后的印染废水应用以固着在天然沸石上的二氧化钛为催化剂的内循环平板式光催化反应器进行了深度处理的研究. 为了获得对印染废水的完全脱色和高 COD 去处率的效果. 在本研究中二氧化钛光催化氧化工艺和生物氧化工艺组成一个新的生物-光氧化反应系统.

1 实验

印染废水:本研究中的印染废水是由 3 种工业染料仿照实际工艺配方以不同比例配制的模拟印染废水. 这 3 种染料分别为:Cibacvron Red FB 活性染料;Dispersal Yellow C-4R 分散染料和 Solophenyl Orang T4RL 直接染料. 废水中 BOD ∶N ∶P 的质量比调整至 100 ∶5 ∶1. 实验中配制了两种不同 COD 浓度的废水. 其组分见表 1.

表 1 合成印染废水成分组成

Table 1 Characteristics of synthetic dyeing wastewater

废水编号	COD , mg/ L	BOD_5 , mg/ L	活性染料 , mg/ L	分散染料 , mg/ L	直接染料 , mg/ L	色度 * 红	色度 * 黄	pH
Ⅰ	830 —930	320 —390	100	80	80	25	7	≈7
Ⅱ	2600 —3000	700 —900	200	150	150	40	20	≈7

* 色度单位:Lovibond 单位(2. 54cm 石英玻璃比色皿)

* 现在香港理工大学土木与结构工程系

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

二氧化钛催化剂:粉末状二氧化钛为化学纯试剂. 0.8 —1.8mm 天然沸石由澳大利亚天然沸石公司提供. 使用前沸石先在沸水中煮 2h. 二氧化钛固着程序为:在 150mL 蒸馏水中根据实验的需要加入 1.5 或 4.0g 二氧化钛. 超声波振荡 10min 后加入 150g 天然沸石,放入 105 ℃干燥箱中蒸发干燥. 最后在 550 ℃马福炉中烧 0.5h.

实验过程:为了比较生物-光催化反应器系统的性能. 本研究共分 4 个阶段进行,第一阶段为表 1 中第 I 类废水单独由生物反应器处理;第二阶段为第 I 类废水单独由二氧化钛光催化氧化反应器处理;第三阶段为第 I 类废水在无回流状态下的生物-光催化反应器系统中处理;第四阶段为表 1 中两种废水分别由在生物与光催化反应器之间有不同的回流比的生物-光催化反应器系统进行处理.

实验流程:图 1 为生物-光催化反应器系统的流程图. 印染废水首先经过生物反应器处理,然后泵入光催化反应器中进一步处理,根据处理程度的需要,在生物与光催化反应器之间可以调整回流的比例. 以达到所要求的处理效果.

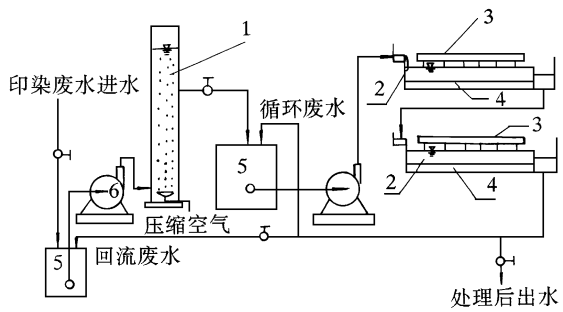


图 1 生物-光催化反应器系统流程图

1. IDEA 生物反应器;2. 光催化氧化反应器;3. 紫外光源
4. 二氧化钛催化剂;5. 储水槽;6. 蠕动泵

Fig. 1 Schematic diagram of the bio-photoreactor system

实验设备及操作条件:本研究中共制作 3 套如图 1 所示的实验设备同时运转,间歇式延时生物反应器主体为内径 10cm 的有机玻璃管,总高为 100cm. 如图 1 所示. 废水以 1L/d 的流量从每个反应器的底部泵入生化反应器,其水力停留时间(HRT)为 3 天. 曝气和沉淀的时间比例由定时器控制在 5∶1. 生物反应器具体操作步骤为:曝气 10h →沉淀 2h →排放上清液 0.5L →继续曝气. 在实验的第一阶段,3 个 IDEA 生物反应器的污泥龄(SRT)分别控制在 10,20 和 30d. 在第三和第四阶段所有 IDEA 生物反应器 SRT 均控制在 20d. 每个 IDEA 生物反应器在收集实验数据前均进行了两个月以上的培养驯化.

本研究中采用了内循环平板式光催化反应器,每个反应器的规格为 60cm ×8cm ×3cm(长 ×宽 ×高)的有机玻璃制品. 反应器内部的循环水由蠕动泵完成. 循环水量为 100 —300L/min. 根据以往的研究结果,光敏催化剂选定为粉末状的二氧化钛固着在 0.8 —1.8mm 天然沸石上. 且每个光催化反应器的底部平铺着 150g 天然沸石固着 4g 二氧化钛(第三阶段的对比实验除外). 在每个光催化反应器的上部装有一个主光源为 365nm 的近紫外线灯管(T10,20W). 灯管位于水面上 1.5cm 时提供的光照强度为 30W/m^2;当灯管位于水面上 3.0cm 时提供的光照强度为 20W/m^2. 如图 1 所示每组生物-光催化反应器系统有两个光催化反应器串联运行.

分析方法:废水的色度由 Tintometer 色度计(EAF900 型)测定,并表示为直接从仪表中读得的红色和黄色读数. 紫外光强度由近紫外光强度计(Blak-Ray Longwave Meter, J-221),测定波长为 365nm. COD、BOD、溶解氧、pH 和 MLVSS 依据标准方法进行,其分析频率为每周至少两次.

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

2　结果及讨论

2.1　第一试验阶段

表 2 给出了不同 SRT 的 IDEA 生物反应器处理印染废水的性能. 由表 2 可以看出在延时曝气的条件下第 3 号反应器(HRT = 30d)获得了最高的 COD 去除率. 但最高的 BOD 去除率是在第 2 号反应器(HRT = 20d)中获得的. 每个生物反应器对黄色色度的去除率均为 14 %. 一般认为,活性染料是一种不易生物降解的有机染料,而废水的红色主要来源于活性染料,因而导致每个生物反应器对废水的红色处理能力甚低.

表 2　IDEA 生物反应器的性能 *

Table 2　The performance of the IDEA bioreactor

反应器编号	1	2	3
HRT,d	3	3	3
SRT,d	10	20	30
MLVSS,g/L	0.62—0.67	0.73—0.76	0.97—1.02
出水 COD,mg/L	335—358	310—340	302—336
COD 去除率,%	58.9—59.9	61—62.5	61.8—63.6
出水 BOD_5,mg/L	24—27	22.8—23.8	24—26.4
BOD_5去除率,%	92.8—92.9	93.2—94	92.8—93
出水红色色度 * *	25	25	25
出水黄色色度 * *	6.0	6.0	6.0
pH	7.32—7.38	7.21—7.35	7.35—7.42

* 进水水质见表 1.　* * 色度单位:Lovibond 单位

2.2　第二试验阶段

印染废水未经过任何预处理直接进行二氧化钛光催化氧化的研究. 其试验条件和结果绘于图 2 中. 从试验数据中可以看到以二氧化钛为催化剂,在 365nm 波长的照射下可以完全氧化废水中的各种染料,使废水至完全脱色. 但由于废水中有机物含量较高,要获得废水至完全脱色,COD 小于 90mg/L 和 BOD 小于 40mg/L 时需要 200 至 250h 的反应时间,这显然在实际应用中是难以接受的.

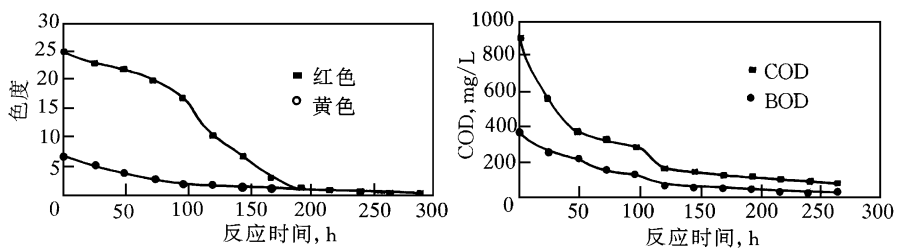


图 2　废水由二氧化钛光催化反应器直接处理过程

(光照面积 = 480cm^2;废水量 = 1.2L;光照强度 = 30W/m^2;
循环水量 = 200mL/min;催化剂量 1.5 g TiO_2 固着在 150 g 天然沸石上)

Fig. 2　Decolorization of raw dyeing wastewater by photoreactor

2.3　第三试验阶段

本阶段试验是一套简单的生物与光催化反应器的串联系统(无生物与光氧化器之间的回

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

流). 根据第一阶段的试验结果. 在以后的试验中 IDEA 生物反应器的 SRT 均控制在 20d. 当这个系统只用一个光催化反应器的时候,所提供的光照面积为 480cm^3. 当每个系统有两个光催化反应器串联使用时所提供的光照面积为 960cm^2. 废水经过生化处理以后,经过了不同光照强度、光照面积和催化剂量的各种条件的光催化氧化试验研究. 其试验结果分别示于图 3 和图 4 之中. 从图 3 中可以看出当催化剂为 4.0g、光照强度为 30W/ m^2 时所需使废水完全脱色的时间比在 1.5g 和光照强度为 20W/ m^2 时缩短近一半. 由此可见光照强度和催化剂的剂量均是影响二氧化钛光催化反应的重要因素. 对比第二阶段试验研究结果. 使经过生化处理后的废水达到完全脱色的时间仅是处理未经过生化处理废水所需要时间的 20 %左右. 图 4 是在一个系统中使用两级光催化反应的处理效果. 在光照面积加大一倍时,其废水完全脱色的时间缩短了近 40 %. 从图 4 可以看到,在二氧化钛催化反应过程中,当 COD 随着反应时间降低时,BOD 的数值随着反应时间而上升. 这表明在光催化氧化反应能够将印染废水中的难生物降解的组分分解为较容易降解的物质. 从反应过程的 pH 曲线也可以看到这一点. 当反应开始后废水 pH 值略有下降,这是因为光催化氧化反应将有机染料降解为低级脂肪酸的缘故.

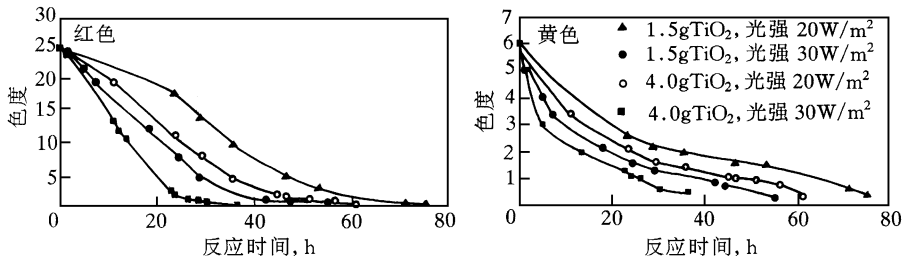


图 3 生化处理后印染废水的光催化反应脱色过程

(光照面积 = 480cm^2;废水量 = 1.2L;循环水量 = 200mL/ min;天然沸石 150g)

Fig. 3 Decolorization of dyeing wastewater

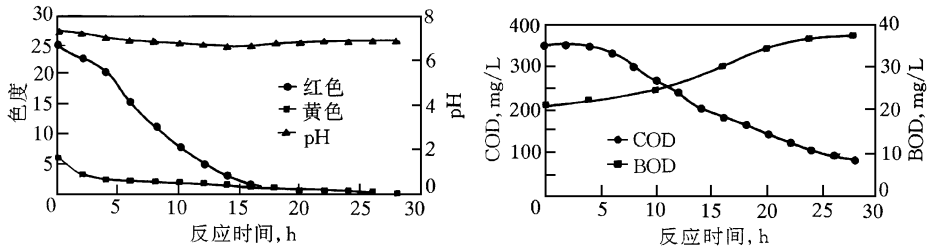


图 4 印染废水光催化氧化过程及 COD 和 BOD 的变化

(光照面积 = 96cm^2;废水量 = 1.2L;循环水量 = 200mL/ min)

Fig. 4 Variation of COD and BOD during the photocatalytic reaction

2.4 第四试验阶段

在本试验阶段中,印染废水经过具有在光催化反应器和生物反应器之间不同回流比(0 — 150 %)的生物-光催化反应器系统处理. 其不同条件试验的结果分别列于表 3、图 5 和表 4 中.

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

试验结果表明,具有回流水的生物-光催化反应器系统的最终出水 BOD 较没有回流水的系统出水可降低 5 —10mg/ L. 此外具有回流水系统的最大优越性在于能够抵抗较大的冲击负荷和处理高浓度的印染废水. 图 5 绘出了本研究系统抵抗冲击负荷的条件试验结果. 当试验中的一天进水 COD 的幅度被提高 3 倍后. IDEA 生化反应器出水 COD 依据不同的回流比(50 % —150 %)较正常运行只提高了 1. 9 —1. 5 倍,出水的 BOD 几乎没有任何变化,且系统运行在一天之后即可恢复正常. 与之形成对比的是没有回流水的反应系统的 IDEA 生物反应器出水 COD 和 BOD 都有较大的变化以及系统需要 4d 才能恢复正常运行.

表 3　生物-光催化氧化反应器系统处理印染废水效果 *

Table 3　The performancen of bio-photoreactor system

系统编号	0#	1#	2#	3#
回流率(回流水量/进水量),%	0	50	100	150
光照反应时间,h	24	28	30	36
光催化反应器废水量,L	1. 0	1. 5	2. 0	2. 5
生化反应器出水 COD,mg/ L	310 —340	250 —286	217 —234	161 —171
生化反应器出水 BOD,mg/ L	22. 8 —23. 8	18. 6 —21. 4	15. 5 —16. 2	13. 7 —15. 0
生化反应器出水色度 * *	25(R),6(Y)	19(R),3. 5(Y)	16(R),3. 5(Y)	13(R),3. 5(Y)
系统出水 COD,mg/ L	78 —80	81 —84	76 —84	81 —87
系统出水 BOD,mg/ L	36 —37	30. 5 —34. 5	32. 6 —34. 9	29. 2 —33. 5
COD 去除率,%	90. 4 —91	90. 2 —90. 8	90. 8 —91. 3	90. 2 —91. 6
BOD_5 去除率,%	88. 8 —90. 4	90. 4 —91. 2	89. 9 —91. 2	90. 8 —91. 3
系统出水色度 * *	0. 2(R,Y)	0. 2(R,Y)	0. 2(R,Y)	0. 2(R,Y)

*进水水质见表 1　* *色度单位:Lovibond 单位,2. 54cm 石英玻璃比色皿

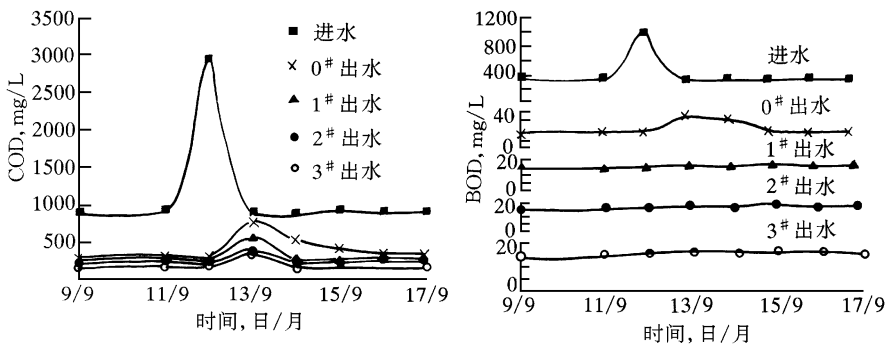


图 5　生物光催化反应器系统冲击负荷试验结果

Fig. 5　The results of shock loading test for the bio-photoreactior system

由于具有回流水的生物-光催化反应器系统能够稀释高浓度印染废水中对微生物有毒物质的浓度,此系统对处理高浓度印染废水显示出了较大的优越性. 表 4 为处理进水 COD 浓度为 3000mg/ L 的合成印染废水的研究结果,试验结果表明,这种废水已经使单独的生物反应器

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

处理不能正常运行,而在此系统中仍能获得高于 95 %的 COD 和 BOD 的去除率. 生物-光催化反应器系统处理印染废水的另一个优越性是出水水质好(无色,悬浮物小于 10mg/ L ,pH≈7) ,经过处理的印染废水可回用于印染工艺中,从而解决印染废水对工厂周围水环境污染的难题.

表 4 生物-光催化反应器系统处理高浓度印染废水性能 *

Table 4 The performance of bio-photoreactor system treated high concentration dyeing wastewater

系统编号	1#	2#	3#
回流率(回流水量/ 进水量) , %	50	100	150
光照反应时间 ,h	32	36	44
光催化反应器废水量 ,L	1. 5	2. 0	2. 5
生化反应器出水 COD ,mg/ L	334 —374	253 —308	233 —294
生化反应器出水 BOD ,mg/ L	24. 8 —29. 3	19. 3 —20. 3	14. 9 —18. 8
生化反应器出水色度 * *	24(R) ;5. 1(Y)	22(R) ;4. 1(Y)	21(R) ;4. 0(Y)
系统出水 COD ,mg/ L	79 —83	78 —84	80 —88
系统出水 BOD ,mg/ L	34. 7 —39. 4	30. 4 —40. 3	29. 4 —35. 3
COD 去除率 , %	96. 9 —97. 1	96. 9 —97. 2	97. 0 —97. 1
BOD_5 去除率 , %	95. 5 —95. 8	95. 6 —95. 8	96 —96. 5
系统出水色度 * *	0. 2(R , Y)	0. 2(R , Y)	0. 2(R , Y)

*进水水质见表 1 中第 II类废水; * *色度单位:Lovibond 单位,2. 54cm 石英玻璃比色皿

2. 5 催化剂的寿命 由于二氧化钛不溶于水,当二氧化钛固着非常牢固时,催化剂的使用寿命是非常长的. 在本研究中 3 个光催化反应器均进行了 500h 以上的实验,其氧化效率没有明显的变化. 因此本研究采用的以固着在天然沸石上的二氧化钛为催化剂的内循环平板式光催化反应器具有广泛的应用开发前景的.

3 结论

通过生物-光催化反应器系统对两类含有 3 种不同工业染料的合成印染废水的试验研究,可以得到以下结论:

1. 二氧化钛光催化氧化是在生化工艺之后对印染废水进行进一步深度处理的高效工艺.

2. IDEA 生物反应器和二氧化钛光催化反应器组成的生物-光催化反应器系统能够有效地降解印染废水中各种染料,使废水完全脱色,且能获得高于 90 %以上的 COD 去除率.

3. 在生物反应器于光催化反应器之间有回流水的生物-光催化反应器系统对印染废水的冲击负荷有较大的抵抗能力.

4. 由于光催化反应器的出水回流至生物反应器可以稀释印染废水中对微生物有毒的物质,生物-光催化反应器系统可以处理高浓度的印染废水. 当进水 COD 浓度为 3000mg/ L 时,可以获得高于 95 %以上的 COD 和 BOD 的去除率,且可使废水完全脱色.

5. 生物光催化反应器系统处理后的印染废水可以进一步研究,回用于印染工艺.

参 考 文 献

1 胡淑筠. 纺织工业废水处理最新进展. 见:给水与废水国际会议论文集. 北京:中国建筑工业出版社,1994 :480 —487

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

2 Poonam N, Roger M. Selection of a substratum for composting biofilm system of a textile-effluent decolourizating bacteria. Biotechnology Letters, 1995, 17(9):993—996
3 Harris S, Battye-Smith W. Full scale demonstration of biological nutrient removal using the IDEA system. Proc Second Aust Conf on Biological Nutrient Removal from Wastewater, 4—6 Oct, 1994: 311—515
4 Reeves, Ohlhausen R, Sloan D. Photocatalytic destruction of organic dyes in aqueous TiO_2 suspensions using concentrated simulated and natural solar energy. Solar Energy, 1992, 48(6):413—420
5 Matthews W. Potooxidative degradation of coloured organic in water using supported catalysts TiO_2 on sand. Water Research, 25(10):1169—1176
6 Davis J, Gainer J L, Neal G O. Photocatalytic decolorization of wastewater dyes. Water Env Res, 1994, 66(1):50—53
7 Li X Z, Zhang M. Decolorization and biodegradability of dyeing wastewater treated by a TiO_2-sensitized photooxidation process. Proceedings of LAWQ 18th Biennial International Conference, Singapore, 23—28 June, 1996:41—47

TREATMENT OF DYEING WASTEWATER BY A BIO-PHOTOREACTOR

Zhao Yuguang, Wang Baozhen

(Dept of Environ Eng, Harbin Univ of Architecture and Eng, Harbin 150001)

Li Xangzhong

(Dept of Civil and Structure Eng, The Hong Kong Polytechnic Univ, Hong Kong)

Nie Meisheng

(Bureau of Sci & Tech Development, Ministry of Construction, Beijing)

ABSTRACT Synthetic dyeing wastewater consisting of the three types of commercial dyes with different CODs(around 900 and 300mg/L respectively) were preliminarily treated by an Intermittently Decanted Extended Aeration reactor(IDEA) for BOD removal, and then treated by a TiO_2 sensitized photoreactor for a further COD removal and decolourization. A bio-photoreactor system was designed to combine this photocatalytic reactor with the IDEA reactor for the treatment of the dyeing wastewater. The performances of this combined bio-photoreactor system with and without recycle water were investigated and compared. The efficiency for decolurization and COD removal of the system with recycle water was similar to that without recycle water, but with a high capacity of eliminating the effects caused by a shock loading. The system can treat dyeing wastewater with a higher organic concentration.

Keywords dyeing wastewater, biological treatment, photocatalytic oxidation, titanium dioxide.

1996-10-28 收到原稿
1997-07-14 收到修改稿

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net