

光催化-膜分离三相流化床循环反应装置处理酸性红 B 废水

常青^{1,2} 解立平^{1,2*} 王玉洁¹ 胡艳菊¹ 王雅慧¹ 费学宁³

(1. 天津工业大学环境与化学工程学院, 天津 300387; 2. 天津工业大学中空纤维膜材料与膜过程省部共建国家重点实验室培育基地, 天津 300387; 3. 天津城市建设学院环境与市政工程系, 天津 300384)

摘要 耦合光催化氧化和有机膜分离技术, 设计了一种新型光催化氧化-有机膜分离三相流化床循环反应装置(循环反应装置); 并对循环反应装置光催化降解酸性红 B 时的影响因素进行了研究。结果表明, 减小膜出水通量和降低酸性红 B 废水浓度均有利于膜出水降解率的提高; 循环反应装置中废水降解率随光催化反应器底部曝气量的增加而先增加再降低, 膜分离器中废水降解率的波动则随曝气量的增加而总是在增大, 其最佳曝气量为 $1.00 \text{ m}^3/\text{h}$; 光催化反应器中多光源布置有利于循环反应装置的稳定运行; 循环反应装置可有效地处理酸性红 B 废水。

关键词 光催化氧化 膜分离 循环反应装置 降解率

中图分类号 X791 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2012)12-4513-06

Treatment of Acid Red B wastewater by three-phase fluidized bed recycle equipment coupling with photocatalysis oxidation and organic membrane separation

Chang Qing^{1,2} Xie Liping^{1,2} Wang Yujie¹ Hu Yanju¹ Wang Yahui¹ Fei Xuening³

(1. School of Environmental and Chemical Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China;

2. State Key Laboratory of Hollow Fiber Membrane Materials and Processes, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China;

3. Department of Environmental and Municipal Engineering, Tianjin Institute of Urban Construction, Tianjin 300384, China)

Abstract A new type of three-phase fluidized bed recycle equipment, coupling with the technology of photocatalysis and organic membrane separation, was designed, and the influencing factors during photocatalytic degrading Acid Red B with TiO_2 were investigated. The results showed that it was helpful to raise the degradation rate of membrane effluent as the membrane flux and Acid Red B concentration reduced. The degradation rate of wastewater first increased and then decreased with increasing aeration flux in the bottom of photocatalytic reactor, but the degradation rate fluctuation in the membrane separator always increased, and the optimal value of the aeration flux was $1.00 \text{ m}^3/\text{h}$. Multi-ultraviolet light arrangement in the photocatalytic reactor was conducive to the stability during the reactor run. The recycle equipment can treat Acid Red B wastewater effectively.

Key words photocatalytic oxidation; membrane separation; recycle reaction equipment; degradation rate

悬浮型光催化反应体系具有污染物易和光催化剂接触、几乎无传质限制、光催化效率高等优点^[1-3]; 但催化剂不易为传统的分离技术所分离、回收和循环利用, 使其应用受到了极大的限制^[4]; 而光催化氧化与膜分离技术组合工艺则可有效地解决这一问题^[5-9]。基于此, 课题组通过耦合光催化氧化和膜分离技术, 开发了一体式光催化-膜分离三相流化床反应器^[10] (一体式反应器), 其中膜组件系具有分离效率高、易操作、能耗少等优点的有机膜^[11,12], 实现了在保持悬浮型光催化反应器优点的

同时, 达到分离、循环重复利用催化剂的目的; 并对一体式反应器的基本性能进行了系统的研究^[13,14]。研究结果表明, 一体式反应器在光催化降解废水时

基金项目: 天津市应用基础及前沿技术研究计划重点项目 (11JCZDJC 24900); 中空纤维膜材料与膜过程省部共建国家重点实验室培育基地开放基金 (201022)

收稿日期: 2011-11-27; **修订日期:** 2012-02-02

作者简介: 常青 (1985~), 男, 硕士研究生。主要从事膜分离技术和废水处理的研究。E-mail: clark_hero@163.com

* 通讯联系人, E-mail: xielp368@263.net

可达到长期、稳定运行的效果;但由于一体式反应器的膜分离区和光催化反应区中 TiO_2 悬浮浓度相同而致使膜污染较为严重,同时由于光催化反应区与膜分离区系一体式设置,膜分离区的存在使一体式反应器中光催化反应区的体积减少,造成其光催化降解处理废水能力较低。因此,我们进一步开发了光催化氧化-有机膜分离三相循环流化床反应装置(简称循环反应装置),克服了一体式反应器的不足,该装置更适宜于大规模光催化降解处理废水。

本文通过对循环反应装置光催化降解酸性红 B 废水时影响因素的考察,对循环反应装置的性能进行了研究。

1 材料和方法

1.1 实验装置

光催化氧化-有机膜分离三相流化床循环反应装置的结构、实验系统如图 1 所示。该循环反应装置由光催化反应器和膜分离器构成,其中在光催化

反应器底部设有曝气装置 1、进水口和低压紫外灯;膜分离器中设有中空纤维膜组件及膜底曝气装置 2,出水口与膜组件相连。2 个反应器之间通过连通管和循环管连接,且在循环管中设置有水冲洗装置。

在光催化反应器底部曝气气流的作用下,由入水口进入光催化反应器的废水与光催化剂迅速混合,催化剂、废水、气体在光催化反应器中形成三相流化反应体系,并在紫外光的照射下被有效地降解;被降解的废水经连通管进入膜分离器,之后经循环管由膜分离器回流至光催化反应器继续进行光催化降解反应,由此形成一个废水→光催化反应器→连通管→膜分离器→循环管→光催化反应器的内循环流动。膜组件将进入膜分离器废水中的 TiO_2 截留,被处理的水由出水口排出;而被截留的 TiO_2 随废水的内循环流动一起再回入光催化反应器中,实现 TiO_2 在循环反应装置中的循环、重复利用。循环管中设置的水冲洗装置使沉积于其中的 TiO_2 返回至光催化反应器中。

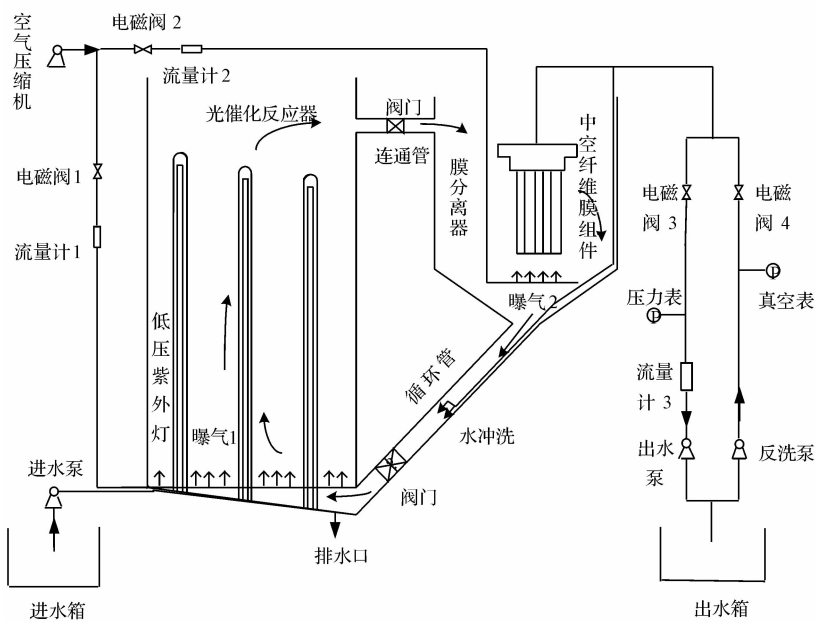


图 1 实验工艺流程图

Fig. 1 Flowchart of experimental process

1.2 实验材料

实验所用酸性红 B(分析纯)为天津第二染料厂生产,其相对分子量为 502.44;膜组件系 PVDF 中空纤维膜(天津工业大学膜天膜科学技术研究所提供),其外径 1.35 mm,膜孔平均孔径 0.20 μm ;光源采用低压紫外灯 204 W(主波长 254 nm 的 34 W 共 6 支,均匀分布于光催化反应器的底部)。光催化剂

为天津化学试剂公司生产的 TiO_2 (分析纯)。

1.3 实验方法

关闭连通管和循环管上的阀门,向光催化反应器中加入 $\text{pH} = 3.50$ 、浓度 25.00 mg/L 的酸性红 B 废水 55.00 L,开启光催化反应器底部曝气装置(曝气量 1.00 m^3/h)、并加入 82.50 g 的 TiO_2 ,曝气 5 min 后获得 TiO_2 在废水中呈均匀分布的气、液、固

三相流化状态的光催化反应体系,之后开启连通管和循环管上的阀门直至光催化反应器与膜分离器中液面等高时,开启进水泵使酸性红 B 废水继续进入光催化反应器中,并通过连通管和循环管进入膜分离器中,当循环反应装置的液面达到高液位时停止进水(此时共进废水 75.00 L)。开启紫外灯进行光催化预处理,膜分离器中废水降解率达 97.00% 时开始膜底曝气(曝气量 $0.30 \text{ m}^3/\text{h}$)、同时开启膜出水(膜出水通量恒定为 $23.43 \text{ L}/(\text{h} \cdot \text{m}^2)$),通过液位计控制使每间隔 30 min 开始进水(需 10 min)至高液位,同时于每次进水前、停止进水时、进水后的 10 min 和 20 min 对循环反应装置的 4 个取样点(见图 2)处取样、分析,并依式(1)计算废水降解率(分析中未加注明的,实验条件均同上)。

$$D = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: C_0 为废水初始浓度; C_t 为 t 时刻废水的浓度。

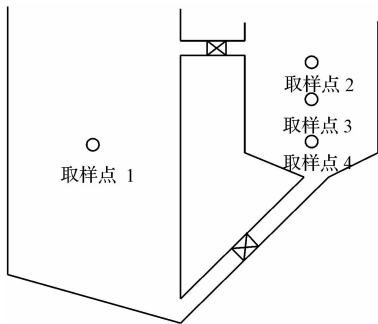


图 2 循环反应装置取样点位置

Fig. 2 Sampling point position in recycle equipment

2 实验结果

2.1 膜出水通量对酸性红 B 废水降解率的影响

考察了酸性红 B 废水浓度 $10.00 \text{ mg}/\text{L}$ 时膜出水通量(分别为 $23.43 \text{ L}/(\text{h} \cdot \text{m}^2)$ 与 $41.52 \text{ L}/(\text{h} \cdot \text{m}^2)$)对循环反应装置降解酸性红 B 废水的影响,结果如图 3 所示。

由图 3 可知,在 2 种膜出水通量下,光催化反应器与膜分离器中废水降解率均在每次进水前后出现波动;其中膜分离器中废水降解率的波动比光催化反应器中的波动小得多,且膜分离器中 3 个取样点处废水的降解率始终相近,即膜分离器中酸性红 B 废水的浓度呈均匀分布;同时膜出水通量 $23.43 \text{ L}/(\text{h} \cdot \text{m}^2)$ 时膜分离器和光催化反应器中废水的降解率及其波动分别比膜出水通量 $41.52 \text{ L}/(\text{h} \cdot \text{m}^2)$ 时

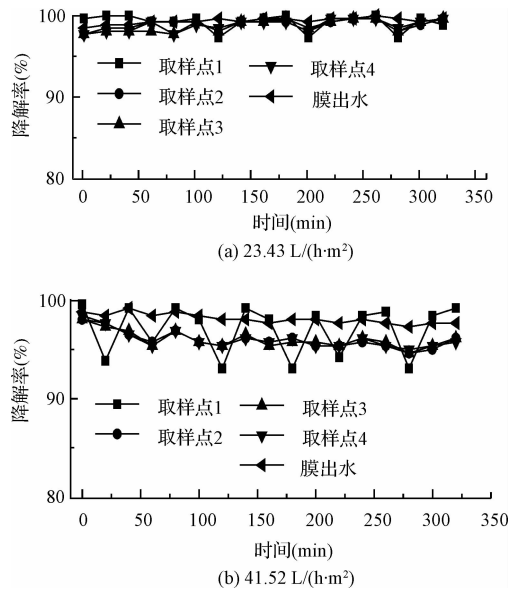


图 3 膜出水通量对脱色率的影响

Fig. 3 Influence of membrane flux on degradation rate

高和小,且低出水通量时膜分离器和光催化反应器中废水降解率更接近,而高出水通量时相差较大;如光催化反应器中酸性红 B 废水降解率的波动范围在膜出水通量 $23.43 \text{ L}/(\text{h} \cdot \text{m}^2)$ 、 $41.52 \text{ L}/(\text{h} \cdot \text{m}^2)$ 时分别在 $97.31\% \sim 100\%$ 和 $93.07\% \sim 98.46\%$ 之间,膜分离器中酸性红 B 废水降解率的波动范围则分别在 $98.07\% \sim 99.6\%$ 和 $95.38\% \sim 96.15\%$ 。膜底曝气使因内循环流动而进入膜分离器中的废水被迅速混合均匀;废水在循环反应装置中的停留时间随膜出水通量的降低而延长,且由于低出水通量时酸性红 B 废水浓度较低,使光催化降解速度较快,从而更有利于废水被光催化降解,使进入光催化反应器中的废水在低通量时能够较快地被光催化降解,加之废水的内循环流速较低,致使膜分离器与光催化反应器中废水降解率(即酸性红 B 浓度)相差较小。由于膜丝对酸性红 B 废水的吸附作用^[15]以及膜分离器中酸性红 B 废水浓度不同对膜丝吸附的影响,使膜出水降解率高于膜分离器中废水的降解率,如膜出水至 300 min 时,膜出水通量 $23.43 \text{ L}/(\text{h} \cdot \text{m}^2)$ 、 $41.52 \text{ L}/(\text{h} \cdot \text{m}^2)$ 下膜出水降解率分别为 99.23% 和 97.69% 左右。显然,循环反应装置的膜出水通量不宜太高,应和废水的光催化降解反应速度相对应。

由于膜分离器中废水的酸性红 B 浓度始终均匀分布,故其后的研究中仅对膜分离器中取样点 3 处的废水进行取样、分析。

2.2 酸性红 B 废水浓度对其降解率的影响

对酸性红 B 浓度 25.00 mg/L 的废水进行了光催化降解实验,结果如图 4 所示;并通过与图 3(a)相比较,考察了酸性红 B 废水浓度对其降解率影响的变化规律。

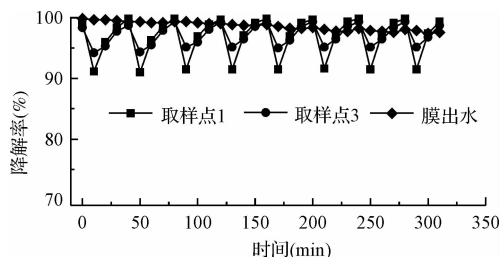


图 4 酸性红 B 浓度对降解率的影响

Fig. 4 Influence of Acid Red B concentration on degradation rate

比较图 4 和图 3(a)可知,酸性红 B 废水浓度 25.00 mg/L 时,光催化反应器与膜分离器中废水降解率均较 10.00 mg/L 时低,但进水前后的波动则明显变大;如酸性红 B 废水浓度 25.00 mg/L 下光催化反应器与膜分离器中废水降解率的波动范围分别在 91.48% ~ 99.84% 和 95.18% ~ 99.35%。此外,膜出水至 300 min 时的降解率由开始膜出水时的 99.84% 下降至 97.42%, 低于 10.00 mg/L 时膜出水的降解率;这是由于膜分离器中酸性红 B 废水浓度升高时更易使膜丝吸附饱和和所致。显然,在一定的光催化降解条件下酸性红 B 废水浓度的变化将影响膜出水降解率。

尽管酸性红 B 浓度 25.00 mg/L 时膜分离器中废水降解率低于浓度 10.00 mg/L 时的,但膜出水降解率仍然较高。由反应动力学分析可知,酸性红 B 废水浓度 10.00 mg/L、25.00 mg/L 时的初始反应速率常数^[16-18]分别为 0.0102 mg/(L·min·g TiO₂) 和 0.0107 mg/(L·min·g TiO₂),即酸性红 B 浓度 10.00 mg/L 时的光致活性自由基利用效率低,使其初始反应速率常数降低^[16]。因此,酸性红 B 废水的适宜浓度应根据对膜出水降解率的要求而定,且在满足膜出水要求的情况下应尽可能高些。

2.3 光催化反应器底部曝气量对酸性红 B 废水降解率的影响

考察了光催化反应器底部曝气量(分别为 0.80、1.00 和 1.20 m³/h)对循环反应装置降解酸性红 B 废水的影响,结果如图 5 所示。

由图 5 可知,曝气量由 0.80 m³/h 增加至 1.00

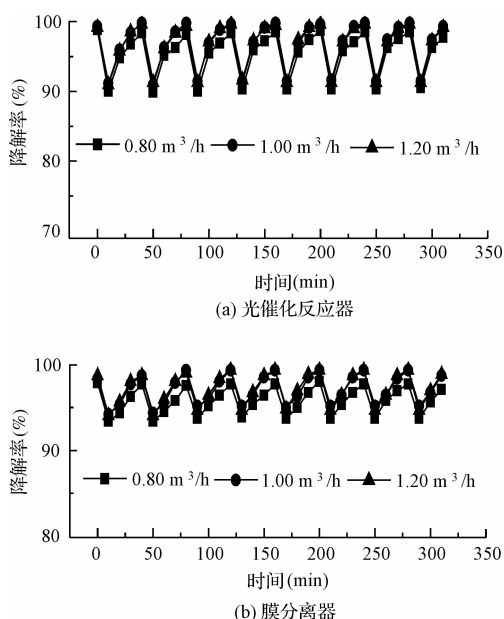


图 5 曝气量对降解率的影响

Fig. 5 Influence of aeration flux on degradation rate

m³/h 时,光催化反应器与膜分离器中废水降解率的波动分别由 90.35% ~ 98.55% 和 93.73% ~ 97.74% 变化至 91.48% ~ 99.84% 和 95.18% ~ 99.35%,即废水的降解率随曝气量的增加而升高,且膜分离器中废水降解率的波动性亦有所增大;曝气量进一步增加至 1.20 m³/h 时,光催化反应器与膜分离器中废水降解率则降低,而膜分离器中废水降解率的波动性进一步增大,如曝气量 1.20 m³/h 时光催化反应器与膜分离器中废水降解率的波动范围在 91.31% ~ 99.68% 和 94.69% ~ 99.36%。由于废水的内循环流速随光催化反应器底部曝气量的增加而增加,使得由光催化反应器进入膜分离器中废水的内循环流量亦随之而增加,从而导致因进水而使膜分离器中废水降解率的波动性随曝气量的增加而增大。TiO₂ 悬浮浓度实验结果表明,光催化反应器中 TiO₂ 悬浮浓度在其底部曝气量 0.80、1.00 和 1.20 m³/h 时分别在 0.72 ~ 0.73、0.79 ~ 0.81 和 0.78 ~ 0.80 g/L 之间;亦即曝气量由 0.80 m³/h 增加至 1.00 m³/h 时光催化反应器中 TiO₂ 悬浮浓度升高,使光催化反应速度加快,致使光催化反应器与膜分离器中废水降解率增大;而曝气量进一步增加至 1.20 m³/h 时,虽然曝气量的增加有利于光催化反应器中 TiO₂ 悬浮浓度的增加,但由于 TiO₂ 在循环管处发生了较为严重沉积现象,使得当曝气量增加至 1.20 m³/h 时光催化反应器中 TiO₂ 悬浮浓度

几乎没有变化,因而不对光催化反应速度产生影响;但增大曝气量使废水中存在的大量气泡将对光产生散射作用^[19],阻碍 TiO₂ 对光的吸收致使光催化反应速度下降,所以光催化反应器与膜分离器中废水降解率降低。因此,光催化反应器底部曝气量以 1.00 m³/h 为宜。

2.4 紫外光源对光催化反应器降解酸性红 B 废水的影响

由于光催化反应器底部紫外灯管在长期使用过程中难免会发生故障,故在关闭连通管和循环管上的阀门以及停止膜底曝气和膜出水条件下,考察了紫外光源总功率变化(即紫外灯发生故障)以及发生故障光源的位置变化对光催化反应器降解酸性红 B 废水的影响,结果如图 6 所示。

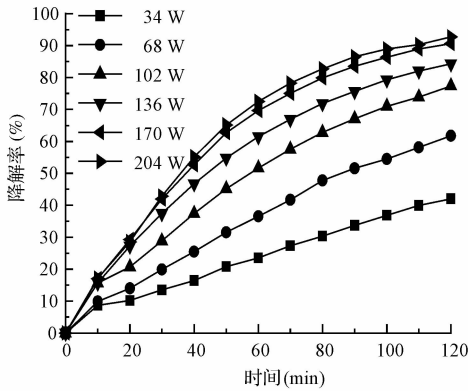


图 6 紫外光功率对降解率的影响

Fig.6 Influence of ultraviolet light power on degradation rate

由图 6 可知,废水光催化降解率在紫外光总功率分别为 204 W、170 W(1 支灯管损坏)和 136 W(2 支灯管损坏)时变化较小,如 3 种功率下光催化降解 120 min 时废水降解率分别为 92.75%、90.64% 和 84.31%;而光源总功率低于 136 W 时(即有 2 支以上灯管发生故障时)废水降解率将远低于 204 W 时的,如在紫外光总功率 102 W 下光催化降解至 120 min 时废水的降解率仅为 77.39%。实验中同时发现,在发生故障紫外灯管数一定的条件下(即紫外光总功率一定时),发生故障紫外灯管位置的变化对光催化降解反应几乎没有影响,亦即光催化反应器中紫外光强度分布的不均匀性并未对光催化降解反应的速度产生明显影响;这是由于光催化反应器中气、液、固呈三相流化状态所致^[20]。显然,光催化反应器中有 1~2 支灯管(紫外光总功率在 136

~204 W)出现故障时,循环反应装置仍可对废水进行有效地光催化降解处理,且多光源布置有利于循环反应装置的稳定运行。

3 结 论

(1)光催化氧化-有机膜分离三相流化床循环反应装置由光催化反应器和膜分离器所构成,膜出水通量和酸性红 B 废水浓度降低时均有利于提高其膜出水的降解率。

(2)增加光催化反应器底部曝气量时,循环反应装置中废水降解率呈现出先增加再降低的变化规律;而膜分离器中废水降解率的波动则始终在增大,其曝气量以 1.00 m³/h 为宜。

(3)光催化反应器中的紫外灯进行多光源布置时有利于循环反应装置的稳定运行。

参 考 文 献

- [1] Turchi C. S., Ollis D. F. Photocatalytic degradation of organic water contaminants: Mechanisms involving hydroxyl radical attack. *Journal of Catalysis*, **1990**, 122 (1): 178-192
- [2] Xi W. M., Geissen S. U. Separation of titanium dioxide from photocatalytically treated water by cross-flow microfiltration. *Water Research*, **2001**, 35(5):1256-1262
- [3] Cathy M., Peter K. J. R., Morgan A., et al. Development of a slurry continuous flow reactor for photocatalytic treatment of industrial waste water. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2010**, 211(1):42-46
- [4] Le-Clech P., Lee E. K., Chen V. Hybrid photocatalysis/membrane treatment for surface waters containing low concentrations of natural organic matters. *Water Research*, **2006**, 40(2):323-330
- [5] Berberidou C., Avlonitis S., Poullos I. Dyestuff effluent treatment by integrated sequential photocatalytic oxidation and membrane filtration. *Desalination*, **2009**, 249(3): 1099-1106
- [6] Jiang H., Zhang G., Huang T., et al. Photocatalytic membrane reactor for degradation of acid red B wastewater. *Chemical Engineering Journal*, **2010**, 156(3):571-577
- [7] Rahul A. D., Sheng-Jie Y., Shang-Hsin O. Coupling of membrane separation with photocatalytic slurry reactor for advanced dye wastewater treatment. *Separation and Purification Technology*, **2010**, 76(1):64-71
- [8] Sylwia Mozia. Photocatalytic membrane reactors (PMRs) in water and wastewater treatment. *Separation and Purifica-*

- tion Technology, **2010**, 73(2):71-91
- [9] 崔鹏, 赵先治, 周民杰, 等. 光催化-膜分离集成反应器及其应用. 催化学报, **2006**, 27(9):752-754
Cui P., Zhao X. Z., Zhou M. J., et al. Photocatalysis-membrane coupling reactor and its application. Chinese Journal of Catalysis, **2006**, 27(9):752-754 (in Chinese)
- [10] 解立平, 王能亮. 一体式光催化氧化-膜分离流化床反应装置: 中国, ZL200610129881.2, **2007-07-11**
- [11] Xi W. M., Geissen S. U. Separation of titanium dioxide from photocatalytically treated water by crossflow microfiltration. Water Research, **2001**, 35(5):1256-1262
- [12] 邹联沛, 王宝贞, 张捍民, 等. 膜生物反应器中膜的堵塞与清洗的机理研究. 给水排水, **2000**, 26(9):73-76
Zou L. P., Wang B. Z., Zhang H. M., et al. Study on purging and cleaning of biological membrane reactor. Water & Wastewater Engineering, **2000**, 26(9):73-76 (in Chinese)
- [13] 解立平, 王能亮, 黄伟. 一体式光催化氧化-膜分离流化床反应器性能的研究. 环境工程学报, **2007**, 1(9):20-24
Xie L. P., Wang N. L., Huang W. Study on the performance of integrative reactor coupling with photocatalysis oxidation and organic membrane separation. Chinese Journal of Environmental Engineering, **2007**, 1(9):20-24 (in Chinese)
- [14] 王能亮. 一体式光催化-膜分离反应器的研究. 天津: 天津工业大学硕士学位论文, **2007**
Wang N. L. Study on integrative reactor coupling with photocatalysis oxidation and organic membrane separation. Tianjin: Master's Degree Thesis of Tianjin Polytechnic University, **2007** (in Chinese)
- [15] 刘艳. 一体式光催化-膜分离循环反应装置性能的研究. 天津: 天津工业大学硕士学位论文, **2011**
Liu Y. Study on the performance of integrative photocatalysis-membrane separation circulation reactor. Tianjin: Master's Degree Thesis of Tianjin Polytechnic University, **2011** (in Chinese)
- [16] 蒋华兵, 王玲, 张国亮, 等. 悬浮态光催化超滤膜反应器降解偶氮染 4BS. 高校化学工程学报, **2010**, 24(3):508-513
Jiang H. B., Wang L., Zhang G. L., et al. Degradation of Azo Dye 4BS by photocatalytic ultrafiltration membrane reactor. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, **2010**, 24(3):508-513 (in Chinese)
- [17] Dionysios D. D., Makram T. S., Isabelle B., et al. Oxidation of organic contaminants in a rotating disk photocatalytic reactor: Reaction kinetics in the liquid phase and the role of mass transfer based on the dimensionless Damköhler number. Applied Catalysis, **2002**, 38(1):1-16
- [18] 黄涛, 蒋华兵, 张国亮, 等. 悬浮态光催化超滤膜反应器处理 4BS 染料废水. 水处理技术, **2009**, 35(2):72-75
Huang T., Jiang H. B., Zhang G. L., et al. Degradation of 4BS in dyeing wastewater by photocatalyst suspended ultrafiltration membrane reactor. Technology of Water Treatment, **2009**, 35(2):72-75 (in Chinese)
- [19] 郝晓刚, 罗善霞, 张忠林, 等. 迷宫式错流鼓泡光催化反应器苯酚降解特性研究. 高校化学工程学报, **2007**, 21(6):1056-1059
Hao X. G., Luo S. X., Zhang Z. L., et al. Photocatalytic degradation performances of phenol in wastewater using a novel labyrinth bubble photoreactor. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, **2007**, 21(6):1056-1059 (in Chinese)
- [20] 刘艳, 解立平, 费学宁, 等. 一体式光催化-膜分离反应器处理酸性红 B 染料废水. 天津工业大学学报, **2011**, 30(2):60-64
Liu Y., Xie L. P., Fei X. N., et al. Treatment of Acid Red B wastewater by integrative photocatalysis-membrane separation reactor. Journal of Tianjin Polytechnic University, **2011**, 30(2):60-64 (in Chinese)