

二氧化钛膜固定相光催化氧化法 深度处理自来水^①

魏宏斌 严煦世 徐迪民

(同济大学)

摘 要

应用 Sol-gel 法制备了 TiO_2 膜。采用 TiO_2 膜的固定相光催化氧化, 避免了催化剂的分离, 实现了催化与分离的一体化。分别采用杀菌灯和黑光灯作为光源, 考察了 TiO_2 膜应用于自来水深度处理的效果。从有机物综合去除效果、典型氯代烃和余氯去除效果及消毒作用诸方面进行了实验研究, 证明采用杀菌灯比黑光灯具有优势, 显示了光催化技术应用于自来水深度处理的良好前景及可能性。

关键词 自来水; TiO_2 膜; 光催化氧化; 深度处理

1 引言

将自来水深度处理为优质饮用水, 已成为水处理工作者面临的一项艰巨任务。光催化氧化法是近 20 年才出现的水处理新技术, 在足够的反应时间内通常可以将有机物完全矿化为 CO_2 和 H_2O 等简单无机物, 避免了二次污染, 简单高效很有发展前途^[1]。将 TiO_2 固定于某一载体上的固定相光催化, 克服了以往悬浮相光催化时催化剂难以分离回收、光能利用率低等问题, 实现了催化与分离的一体化。

2 实验部分

2.1 TiO_2 膜的制备

将钛酸丁酯、无水乙醇、水和硝酸按一定比例混合配成溶液, 陈化后浸入已预先处理的玻璃纤维布, 然后取出在无尘的湿气氛中水解 24h, 再在马福炉中以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热至 400°C , 保持 1h 后慢慢冷却。以上过程重复 4 次, 制成 TiO_2 薄膜。经 x 射线衍射分析, 证明为锐钛矿晶型。

2.2 实验装置与方法

实验装置如图 1。长 438mm、宽 140mm、高 65mm 的敞口反应器由聚氯乙烯板制作, 为提高光能利用率反应器和反光罩内侧均贴有铝箔。反应器置于 $25\pm 1^\circ\text{C}$ 恒温水浴内, 载有 TiO_2 膜的玻璃纤维布置于反应器底部, 共 3 层, 总面积 $3\times 430\times 135\text{mm}$ 。反光罩内可安装 3 支 15W 主波长 253.7nm 的紫外线杀菌灯或 3 支主波长 365nm 的蓝黑管荧光灯(黑光灯)。自来水由磁力泵循环, 转子流量计控制流量, 实验以间歇批量方式进行, 运转液体积 1.2L, 流量 40L/h, 每隔一定时间取样直接分析。

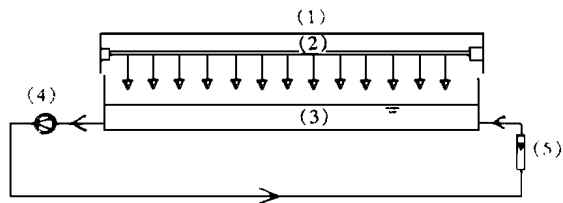


图 1 实验装置示意图

1. 反光罩 2. 灯管 3. 反应器 4. 磁力泵 5. 转子流量计

① 国家教委博士点基金资助项目

⑤ 无污泥膨胀, 沉淀过程在静止环境中进行, 无漂泥现象, 故工艺过程稳定。

⑥ 自动化程度高, 人员费用省。

⑦ 采用组合式模块结构, 布置紧凑, 占地

面积少, 分期建设和扩建方便。

开发 CA ST 工艺的主要目标是尽可能降低基建和运行费用, 简化操作过程, 提高系统的可靠性和运行的灵活性。

3 实验结果

3.1 有机物综合去除效果

由于现有水处理技术的局限性,城市自来水中含有种类繁多的微量有机污染物。在目前的实验条件下, A_{254} 和TOC是代表水中有机物总体情况的宏观参数。图2和图3分别为不同

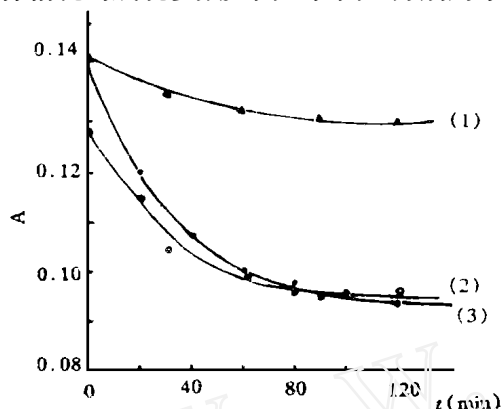


图2 UV(254nm)吸光度随处理时间的变化

1. 黑光灯有膜 2. 杀菌灯无膜 3. 杀菌灯有膜

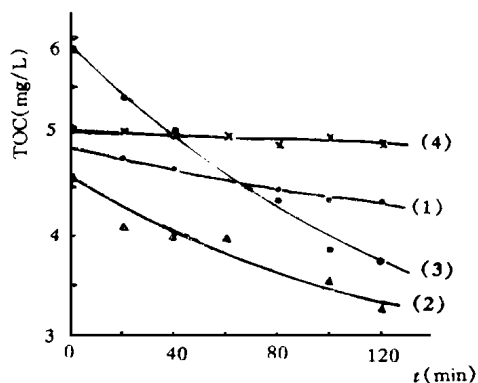


图3 TOC 随处理时间的变化

1. 2. 3. 同图2 4. 无膜无光照

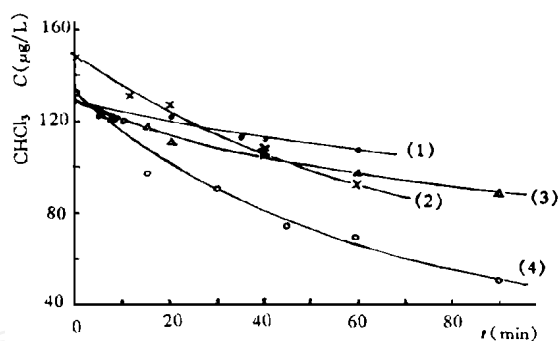
处理方式下自来水的 A_{254} 和TOC随处理时间的变化。自来水经120min不同处理方式下 A_{254} 和TOC的去除率比较,见表1。可见,杀菌灯光催化远优于黑灯光催化的效果,杀菌灯无膜运行对 A_{254} 和TOC亦有一定的去除效果,甚至超过黑光灯。

表1 120min 去除率比较(%)

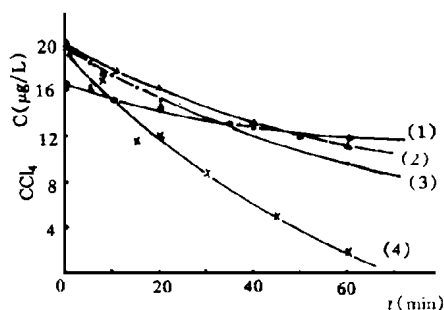
处理方式	黑光灯有膜	杀菌灯无膜	杀菌灯有膜
UV 吸光度 (254nm)	9.1	21.8	33.8
TOC	10.2	28.3	35.6

3.2 有机卤代烃的光催化氧化

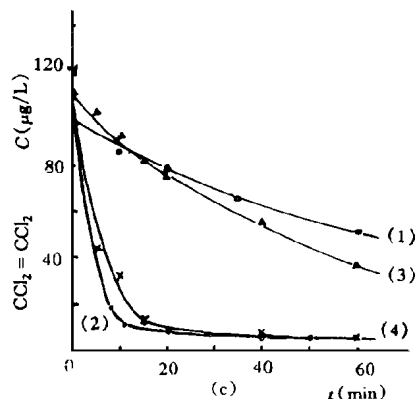
实验以三氯甲烷、四氯化碳、四氯乙烯为代表,测定自来水中微量氯代烃混合物为光催化氧化效果。为便于研究,根据对自来水中所含氯代烃各自本底值的测定结果,再添加不同量的



(a)



(b)



(c)

图4 三种卤代烃在不同处理方式下的浓度变化

a—三氯甲烷 b—四氯化碳 c—四氯乙烯

1. 无膜、无光照(挥发) 2. 杀菌灯无膜

3. 黑光灯有膜 4. 杀菌灯有膜

三种氯代烃后作为运转液,使三种氯代烃的起

始浓度值均远高于国家饮用水标准规定值。鉴于有机物的挥发速度与水的搅动速度有关,为减少挥发损失实验中流量均控制在 10L/h,运转液体积增大为 3L。图 4(a、b、c)分别为三种氯代烃在不同条件下的浓度变化。可见光催化氧化对自来水中同时存在的三种氯代烃均有突出的强氧化能力,杀菌灯光催化的效果优于黑光灯;杀菌灯无膜光照亦对氯代烃有一定的去除能力,对四氯乙烯尤为突出,甚至比杀菌灯光催化的速度都快。

3.3 对余氯的去除作用

从提供优质饮用水的目标来讲,水的深度处理方法应能去除余氯。光催化去除自来水中余氯的作用见图 5、6,同时示出两种灯在无膜

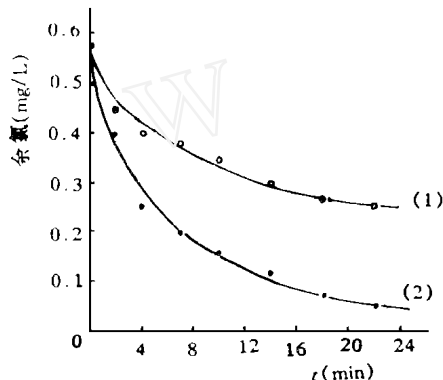


图 5 黑光灯光催化去除自来水中余氯

1. 无膜 2. 有膜

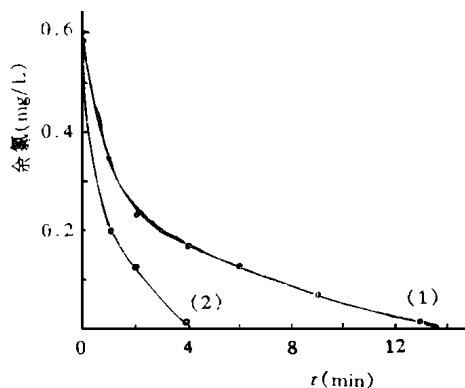


图 6 杀菌灯光催化去除自来水中余氯

1. 有膜 2. 无膜

光照条件下对余氯均有一定的去除作用,杀菌灯无膜时效果优于有膜时,而黑光灯加膜后对余氯的去除速率与效率均明显提高。

3.4 光催化的消毒作用

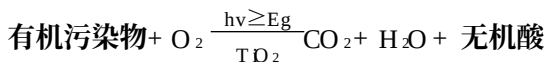
新取自来水中的余氯使细菌较少,一般不超过 30~40 个/mL。本部分实验用水为在室温下放置某一时间的自来水,以使水中含有相当量的细菌,实验开始前先以杀菌灯对反应器和膜进行灭菌,再倒入自来水开始运行,结果于表 2。可见,黑光灯光催化有一定的消毒作用;由于杀菌灯本身有很好的消毒效果,加膜后光催化时的消毒作用无明显改变。

表 2 各种运行条件下的杀菌作用对比

杀菌灯无膜		杀菌灯有膜		黑光灯有膜	
处理时间 (min)	细菌总数 (个/mL)	处理时间 (min)	细菌总数 (个/mL)	处理时间 (min)	细菌总数 (个/mL)
0	1380	0	1000	0	150
5	66	10	18	20	106
10	44	20	3	40	100
20	13	30	1	60	84

4 分析与讨论

TiO_2 在紫外光的照射下发生电子跃迁,产生 e^-/h^+ 对。光生 h^+ 可以直接夺取有机物中的电子,将其氧化为自由基离子,亦可以被 TiO_2 表面的 $\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}$ 俘获生成 $\cdot\text{OH}$ 。同时,光催化反应要求将光生 e^- 有效俘获以减少 e^-/h^+ 简单复合的机率。水溶液中的溶解氧(DO)是主要的 e^- 俘获剂,反应后产生的高度活性的 O_2^- 可以与有机分子或中间产物反应,或在质子化作用以后亦生成 $\cdot\text{OH}$ 。 $\cdot\text{OH}$ 是水中存在的氧化剂中反应活性最强的,对作用物几乎无选择性。有机物光催化氧化的净过程可以总结为:



实验为敞口反应器,对氧化过程中 DO 浓度进行连续测定证明,反应过程中消耗的 DO 可以得到自然补充,在整个运行过程中 DO 基本维持饱和,在杀菌灯无膜时亦然。因此,杀菌灯无膜可以看作 UV- DO 光激发氧化工艺。这就可以解释为什么杀菌灯无膜时, A_{254} 、 TOC 和氯代烃有较好的甚至优于黑光灯光催化时的实验效果。与杀菌灯光催化时一样,此时亦不能排除短波紫外线对有机物的直接光分解和活化作

用。杀菌灯无膜对四氯乙烯的去除速率甚至优于光催化,显然是因为含双键的四氯乙烯分子更易被 253.7nm 的紫外线光解,而加膜后则接收到的紫外光减少所致。

以往对有机物光催化的考察基本上均限于单一组分,而实际水中的组分复杂多样,对多组分的竞争性反应或混合体系中某一种组分对其它组分光催化反应速率的影响尚缺乏研究。本文对自来水中三种氯代烃的混合光催化效果,尽管由于有机物挥发造成的干扰尚无法对竞争性反应的程度进行评价,但实验结果充分显示了光催化氧化突出的强氧化能力。

光催化氧化过程中产生的各种强有力的氧化剂,可以破坏病原体的基本生理功能单元如酶、辅酶和氢载体等,而使病原体灭活。在本实验条件下,单纯的光催化(黑光灯/ TiO_2 膜)对自来水中的细菌有一定的灭活作用但效率较低,这可能是因为黑光灯的光子能量低,且自来水中存在的众多有机物对 $\cdot\text{OH}$ 等的竞争性反应所致。

自来水中的游离性余氯是强的氧化剂,易于光还原。光催化去除余氯实际上包括了余氯的光还原和光催化还原两个过程,两者的比例取决于紫外灯的波长。杀菌灯对余氯的光解作用极强,而加膜后对光解作用的减弱大于光催化还原效果,导致图6所示杀菌灯作光源时有膜比无膜效率差的结果。黑光灯对余氯的光解作用弱,因而加膜后光催化还原作用得到了体现。在光催化过程中,游离性余氯得到电子被还原,故而余氯的光催化还原作用有利于有机物的光催化氧化。同时,余氯光解作用中产生的新生态氧,亦易于同被激发活化的有机物进行氧化反应。

对光催化氧化法的经济性问题, Ollis D. E. 曾与紫外/臭氧法和活性炭吸附法进行了比较^[2],发现光催化氧化法费用明显低于紫外/臭氧法,当水的处理量较时光催化氧化法的操作费用与活性炭吸附法很接近。

以往的悬浮相光催化,将 TiO_2 粉末从水中分离出来需要额外的装置,难以经济有效地分

离,同时在运行过程中易于沉降、光能利用率低,使得光催化氧化法很难发展成一项实用技术。固定相光催化,避免了催化剂的分离,实现了催化与分离的一体化,紫外光的穿透深度也得到提高,大大超过固定化后所产生的传质影响。

本研究选择合适的载体,成功制备了牢固均匀的 TiO_2 膜, TiO_2 膜在使用过程中无掉粉现象。比较了黑光灯或杀菌灯作光源时, TiO_2 膜光催化氧化深度处理自来水的效果。从实际处理效果和灯管的价格,自来水的光催化采用杀菌灯作光源比黑光灯具有绝对优势。但是,在本实验条件下经120min运转,杀菌灯光催化对自来水TOC的去除率尚不到40%,可能有许多中间产物生成,光催化的效率还不能满足实际应用的要求。然而,所研制的 TiO_2 固相膜和所取得的成果,充分揭示了光催化技术应用于自来水深度处理的良好前景及可能性,为今后的研究开发奠定了雄厚的基础。

5 结论

① Sol-gel法制备的 TiO_2 膜,解决了 TiO_2 的固定化问题。固定相光催化氧化法实现了催化与分离的一体化,具有悬浮相光催化无可比拟的优点。

② TiO_2 膜光催化氧化法对自来水中存在的多种微量有机污染物具有明显的去除效果。同时,具体研究了自来水中典型氯代烃三氯甲烷、四氯化碳和四氯乙烯的混合光催化氧化,证实其突出的强氧化能力。

③ 通过考察 TiO_2 膜光催化去除自来水中余氯的作用和消毒作用,进一步揭示了光催化技术应用于自来水深度处理的良好前景。

④ 从各方面的处理效果分析,在光催化氧化深度处理自来水时采用杀菌灯作光源比黑光灯具有优势。但 TiO_2 膜的活性和光化学反应效率还有待更进一步提高。

6 参考文献

1. 魏宏斌等,水中有机污染物的光催化氧化,环境科学进展,1994,2(3):50—57

高浊度水浑液面沉速与光密度间关系初探

武道吉

(山东建筑工程学院)

摘 要

对高浊度水浑液面沉速与光密度间关系进行了理论探索,在此基础上利用黄河泥沙或浑水实测分析,得到了精度较高的经验公式。

关键词 高浊度水; 浑液面沉速; 光密度

1 前言

浑液面沉速是高浊度水处理运行管理中最重要的指标,如何准确、快速和连续确定浑液面沉速,一直是高浊度水处理中的难题之一。本文在这方面做了初步探讨。

2 理论分析

高浊度水是指有清晰界面沉降的含沙水体,其沉降过程一般可分为加速、等速、过渡和压缩四个阶段。习惯上把等速段浑液面沉速称为该条件下的浑液面沉速,此时作用于泥沙群体的推力与阻力平衡,即

$$\text{推力} = \text{阻力} \quad (1)$$

浑水中单位体积泥沙群体沉降所产生的推力和阻力,分别为^[1,2]

$$\text{推力} = (\rho_s - \rho)g \quad (2)$$

$$\text{阻力} = F(Re)\rho u^2/l \quad (3)$$

$$\text{其中 } F(Re) = \frac{A}{Re^B} \quad (4)$$

$$Re = \frac{\mu}{S\gamma} \quad (5)$$

$$l = \frac{1 - C_v}{S} \quad (6)$$

式中 ρ_s, ρ ——泥沙颗粒和水的密度, ML^{-3}

A, B ——系数,无量纲

$F(Re)$ ——阻力系数,与雷诺数 Re 有关,无量纲

g ——重力加速度, LT^{-2}

u ——浑液面沉速, LT^{-1}

γ ——水的运动粘度, L^2T^{-1}

C_v ——泥沙体积浓度,无量纲

S ——单位体积浑水中泥沙颗粒总表面积, L^{-1}

l ——特征长度, L

式(2)、(3)代入(1),得

$$u = \left[\frac{(\rho_s - \rho)g}{A\rho\gamma^B} \right]^{\frac{1}{2-B}} (1 - C_v)^{\frac{1}{2-B}} S^{\frac{1+B}{2-B}} \quad (7)$$

实验研究证明^[2]: $0 \leq B \leq 1$, 即 $0.5 \leq \frac{1}{2-B}$

≤ 1 ; 而水处理领域所研究的高浊度水含沙量一般为^[3] $20 \sim 100 \text{ kg/m}^3$, 即 $1 - C_v = 0.993 \sim 0.963$, 因此可取

$$(1 - C_v)^{\frac{1}{2-B}} = 1 \quad (8)$$

$$\text{令 } \alpha_1 = \left[\frac{(\rho_s - \rho)g}{A\rho\gamma^B} \right]^{\frac{1}{2-B}}$$

$$\beta_1 = \frac{1+B}{2-B}$$

代入式(7)可得

$$u = \alpha_1 S^{-\beta_1} \quad (9)$$

根据光学原理,利用光沉降法(消光法)测定颗粒大小时,光密度 D_1 为^[4]

$$D_1 = \log \frac{I_0}{I} = \alpha S \quad (10)$$

式中 I_0 ——入射光强度

I ——透射光强度

α ——系数,与测定仪器有关

按式(9)、(10)所示,浑液面沉速与光密度

2 Ollis D. F., in: Photocatalysis and Environment: Trends and Applications, ed M. Schiavello, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 1988, 663

作者简介: 魏宏斌 博士

通讯处: 200092 上海 同济大学环境工程学院

CHINA WATER AND WASTEWATER

(bimonthly)

ISSN - 1000- 4602

Volume 12

Number 6

November, 27, 1996

MAN CONTENTS

THESES AND RESEARCHES

APPLICATION OF CYCLIC ACTIVATED SLUDGE TECHNOLOGY AND ITS DEVELOPMENT (4)

Mervyn C. Goronszy

(Inter Tech, Inc)

Mingquan Zhu K. wutscher

(Schueffl & Forsthuber Consulting)

Abstract

This paper reports on notable developments in the application of cyclic activated sludge technology (CAST) and brief introductions to some large- scale sewage treatment works using this technology. The cyclic mode of treatment by using a variable- volume activated sludge process coupled with biological selector technology as distinct from the conventional sequential batch reactor (SBR) process can effectively reduce domestic wastewater concentrations of BOD₅, SS, Total N and P to less than average values of 10, 10, 5 and 1mg/L respectively. The paper also describes simultaneous nitrification- denitrification process in large- scale basin of CAST using diffused fine- bubble aeration.

Keywords: Cyclic activated sludge technology (CAST); Biological selector; sequential batch reactor (SBR); Simultaneous nitrification- denitrification process

ADVANCED TREATMENT OF TAP WATER BY IMMOBILIZED PHOTOCATALYTIC OXIDATION WITH TITANIUM DIOXIDE FILM (10)

Hongbin Wei Xushi Yan

(Tongji University)

Abstract

Integration of catalyst separation into photocatalysis has been realized by use of immobilized photocatalytic oxidation with titanium dioxide (TiO₂) Film. Deep treatment of tap water by TiO₂

- Sponsored by the Department of Urban Construction of The Construction Ministry
- Edited by the China Water & Wastewater
Editorial Board Editor in chief Zhongmin Yu
- Published by the North China Municipal Engineering Design institute
Address Qixiang Tai Road, Hexi District Tianjin
Tel (022) 3538974 Fax (022) 3374502
- Printed by Tianjin First Xinhua Printing House

film and a germicidal lamp or a blacklight fluorescent lamp, of different wave length, is conducted in a simple photochemical reactor with built in probe to obtain overall removal of organic pollutants, representative hydrocarbon removal, residual chlorine removal and disinfection effect. Results show that the germicidal lamp is considerably better than the another lamp. This method shows a very promising prospect for deep treatment of tap water.

Keywords Advanced treatment; Tap water; Titanium dioxide (TiO₂) film; photocatalytic oxidation

PRELIMINARY STUDIES ON RELATIONSHIP BETWEEN ZONE SETTLING RATE AND LIGHT INTENSITY (14)

Daoji Wu

(Shandong College of Architectural Engineering)

Abstract

The relationship of light intensity to zone settling rate was firstly analyzed theoretically, and secondly was tested and verified through determinations of Huanghe turbid water samples, and then, an empirical formula with better precision was derived.

Keywords Zone settling rate; Light intensity; Huanghe turbid water

TECHNOLOGY

DESIGN OF WEIHAI CITY SEWAGE TREATMENT BY DEEP-SEA DISCHARGE PROJECT (16)

Xian Wang Yuefen Bai
(NCM EDR I)

Benkun Sun
(Weihai Sewage Treatment Plant)

Abstract

Weihai City Sewage Treatment by Deep-Sea Discharge Project is an integral, typical one that is comprised of four parts: Main Sanitary sewer system and pumping stations, pretreatment plant, sewage conveyance pipelines and ocean outfall system. The design philosophy and experiences drawn from this engineering design in this paper can be used for its likes reference.

Keywords Weihai City Sewage Treatment by Deep-Sea Discharge Project; Pretreatment plant; Main sanitary sewer system; Sewage conveyance pipelines

· 信息 ·

我国首套水厂矾花水下彩色电视系统投入生产使用

由天津大学电子工程系电视与图像信息研究所研制开发的 UW TV - 1000 型水厂水下彩色电视系统, 已于 96 年 9 月中旬正式在吉林化学工业公司动力厂供水车间投入生产使用。

该系统包括水下摄像探头、水下照明装置、操作控制台、升降装置、水下电视专用电缆和中继箱等六部分。在水厂中央控制室操作台的电视屏幕上, 可直接观察净水场沉淀池内的矾花形成过程、形状、大小及疏密情况等, 从而可有效地控制投放净水剂药量的多少, 以提高矾花形成效率, 降低浊度, 保证水质, 节约成本, 达到水厂的最佳生产效率。

该设备采用了微型的 CCD 摄像技术、微机技术及自动控制等一系列国际上先进的高新技术。经试运行后, 证明该设备全部达到原设计要求, 矾花图像清晰、颜色逼真、运行情况正常稳定, 其图像质量优于长春中日友好水厂水下电视水平。

天津大学电子工程系电视与图像信息研究所 联系人: 于景良教授 王德福副教授

电话: 3359161- 2591(办) 022- 7404240(宅) 邮编: 300072