

TiO₂ /PP 填料光催化氧化预处理微污染湖泊水

王利平¹, 薛春阳¹, 郭迎庆^{1,2}, 许霞¹, 高乃云²

(1 常州大学 环境与安全工程学院, 江苏 常州 213164; 2 同济大学 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘要: 将 TiO₂ 负载于聚丙烯 (PP) 填料而制成 TiO₂/PP 复合填料, 将其用于光催化氧化预处理微污染湖泊水。在进水流量为 10 L/h 填料填充比为 0.4 紫外灯辐照功率为 30 W、原水 pH 值为 7.35 的条件下, 连续运行 3 h 后, 对 COD_{Mn}、UV₂₅₄、NH₃-N、TP 和叶绿素 a 的平均去除率分别为 18.77%、16.44%、11.94%、20.27% 和 38.74%, 达到了预处理的目的。

关键词: 微污染湖泊水; TiO₂ 聚丙烯复合填料; 光催化氧化; 预处理

中图分类号: X703 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2010)11-0077-03

Pretreatment of Micro-polluted Lake Water by Photocatalytic Oxidation with TiO₂ /PP Composite Filler

WANG Liping¹, XUE Chun-yang¹, GUO Ying-qing^{1,2}, XU Xia¹, GAO Naiyun²

(1 School of Environmental and Safety Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164 China; 2 State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract The TiO₂/polypropylene (PP) composite filler was prepared by loading TiO₂ on PP filler and was used to pretreat the micro-polluted lake water. Under the conditions of inflow rate 10 L/h, the filler packing ratio 0.4, UV lamp radiant power 30 W, pH 7.35, the average removal rates of COD_{Mn}, UV₂₅₄, NH₃-N, TP and Chl-a can reach 18.77%, 16.44%, 11.94%, 20.27% and 38.74% respectively after 3 h of continuous operation. The pretreatment goal is achieved.

Key words micro-polluted lake water; TiO₂/polypropylene composite filler; photocatalytic oxidation; pretreatment

由于人类将富含氮、磷的城市生活污水和工业废水排入湖泊、河流、海洋等, 造成了这些自然水体的富营养化, 严重破坏了生态平衡^[1]。近几年兴起的半导体多相光催化技术, 尤其是以太阳光为能源的 TiO₂ 催化技术, 在水体污染治理中的应用受到了广泛的关注。目前常用的光催化反应器主要有: 悬浮颗粒光催化反应器和固定膜催化反应器^[2,3]。悬浮颗粒光催化反应器的催化效率较高, 但对催化剂

的回收较困难; 固定膜催化反应器利于催化剂的回收, 但由于催化剂被固化, 使催化活性降低。基于两种传统光催化反应器的缺陷, 笔者所在课题组将光催化剂 TiO₂ 负载于聚丙烯 (PP) 填料而制成 TiO₂/PP 复合填料, 并通过曝气使填料处于流态, 使催化剂得到充分的光照以提高其活性, 有效弥补了传统反应器的不足。将该催化剂填料用于微污染湖泊水的处理, 取得了较好的效果。

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2008ZX07421-002)

1 试验材料与方法

1.1 试验原水

试验原水取自常州科教城周边湖泊型水体,主

要水质指标见表 1。试验原水水质随季节变化较大,尤其在夏季高温少雨时,极易发生富营养化,严重时水体呈墨绿色并伴有臭味。

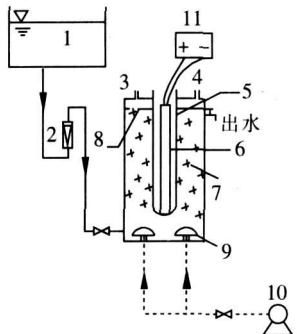
表 1 试验原水水质

Tab 1 Quality of raw water

项目	pH	浊度 / NTU	COD _{Mn} / (mg·L ⁻¹)	NH ₃ -N / (mg·L ⁻¹)	UV ₂₅₄ / cm ⁻¹	TP / (mg·L ⁻¹)	叶绿素 a / (mg·m ⁻³)
范围	6.52~8.17	25~30	10.57~11.03	0.62~0.82	0.373~0.382	0.252~0.314	2.11~4.63
均值	7.35	27.5	10.80	0.72	0.378	0.283	3.37

1.2 试验装置

试验装置如图 1 所示。



1.高位水箱 2.流量计 3.排气口 4.温度和 pH 检测口 5.石英套管
6.紫外灯 7.TiO₂/PP 填料 8.挡板 9.曝气头 10.充气泵 11.电源

图 1 试验装置

Fig 1 Schematic diagram of experimental setup

反应器由有机玻璃制成,其直径为 250 mm,高为 500 mm,有效容积为 20 L,外层由锡纸包裹,以避免光并提高紫外线的照射效率。光源采用 3 支紫外线杀菌灯(每支功率为 10 W),并置于石英套管内,石英套管的直径为 53 mm,高为 350 mm。TiO₂/PP 复合填料为 TX 型圆柱悬浮填料,尺寸为 Ø50 mm×50 mm,比表面积为 278 m²/m³,空隙率为 96.6%,密度为 0.907 g/cm³,堆积系数为 8 000 个/m³。

1.3 分析项目及方法

COD_{Mn}:高锰酸钾法;NH₃-N:纳氏试剂分光光度法;TP:钼酸铵分光光度法;UV₂₅₄:紫外分光光度法;叶绿素 a 分光光度法。

2 结果与讨论

2.1 辐照强度对 COD_{Mn} 去除效果的影响

不同辐照强度下水 COD_{Mn} 的变化见图 2。

由图 2 可知,随着辐照强度的增加,对有机物的去除能力亦逐渐增强。这是因为,辐照强度增大,则水溶液中的自由基浓度增加,相应地对污染物的去除率就会升高。在本试验中,当分别采用功率为 10

W 与 20W 的紫外灯照射时,对有机物的去除效果差距不大,而采用 30 W 的照射功率时对有机物的去除效果明显升高。

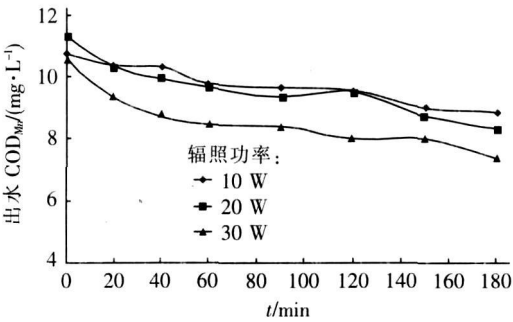


图 2 不同辐照强度下水 COD_{Mn} 的变化

Fig 2 Variation of COD_{Mn} in effluent at different irradiation intensity

2.2 复合填料填充比对 COD_{Mn} 去除效果的影响

控制反应器中填料的填充比分别为 0.1、0.2、0.4 和 0.6 在室温、pH 值为 6.7,辐照功率为 30 W 的条件下进行光催化反应,考察 TiO₂/PP 复合填料的填充比对 COD_{Mn} 去除效果的影响。结果表明,随着填料填充比的增加,对 COD_{Mn} 的去除率逐渐增大,当填充比为 0.4 时,对 COD_{Mn} 的去除效果最好,继续增大填充比,对 COD_{Mn} 的去除率反而有所下降。这主要是因为当填料数量过多时,填料在反应器中不能被有效搅动,使一些催化剂粒子因得不到充分的光照而失去活性,从而导致对污染物的去除率下降。因此,试验最佳的填料填充比为 0.4。

2.3 pH 对 COD_{Mn} 去除效果的影响

调节原水 pH,紫外照射 60 min 考察不同 pH 对 COD_{Mn} 去除效果的影响。结果表明,在酸性条件下对有机物的去除效果要高于碱性条件下的,试验的最佳 pH 值区间为 4~6。大量研究表明,光催化降解不同的有机物有着不同的最佳 pH,溶液 pH 的改变将使 TiO₂ 表面电荷和氧化还原电位发生变化,

从而改变颗粒物质在水中的分散状况^[4]。

2.4 反应器的运行效果

在进水流量为 10 L/h、填料的填充比为 0.4、辐照功率为 30 W、水温为 30 ℃的条件下连续运行 3 h, 每隔一段时间取样测定 COD_{Mn} 、 UV_{254} 、 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 、TP 和叶绿素 a 等指标, 考察光催化反应器的整体净化效果。结果表明, 在前 60 min 内对 COD_{Mn} 和 UV_{254} 的降解速率较快, 之后则趋于缓慢; 当反应时间为 60 min 时, 对 COD_{Mn} 和 UV_{254} 的去除率分别为 22.30% 和 12.20%; 在连续运行的 3 h 内, 对 UV_{254} 和 COD_{Mn} 的平均去除率分别为 16.44% 和 18.77%。对于氨氮和总磷, 反应 60 min 后对两者的去除率分别可达 12.62% 和 27.10%; 在连续运行的 3 h 内, 对两者的平均去除率分别为 11.94% 和 20.27%。另外发现, 光催化反应器对湖泊水具有良好的杀藻效果, 反应开始 20 min 内, 叶绿素 a 含量先略微上升后迅速下降, 反应 3 h 内的平均去除率达 38.74%。

3 结论

① 将 TiO_2 负载于聚丙烯填料制成 TiO_2 /PP 复合填料而填充于光催化反应器, 有效地解决了传统光催化反应器中催化剂流失、活性下降、不易回收

等问题。

② 利用 TiO_2 /PP 复合填料光催化氧化预处理富营养化湖泊水, 取得了良好的效果。在进水流量为 10 L/h、填料填充比为 0.4、紫外灯辐照功率为 30 W、原水 pH 值为 7.35 的条件下连续运行 3 h, 对 COD_{Mn} 、 UV_{254} 、 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 、TP 和叶绿素 a 的平均去除率分别为 18.77%、16.44%、11.94%、20.27% 和 38.74%。

参考文献:

- [1] 聂发辉, 李田, 吴晓芙, 等. 藻型富营养化水体的治理方法 [J]. 中国给水排水, 2006, 22(18): 11-15.
- [2] 薛向东, 金奇庭. TiO_2 光降解水中污染物的研究进展 [J]. 中国给水排水, 2001, 17(6): 26-29.
- [3] 朱彦卓, 滕洪辉. 负载型纳米 TiO_2 光催化氧化甲基红的研究 [J]. 吉林师范大学学报: 自然科学版, 2008, 29(4): 57-58.
- [4] 詹雪艳, 宋丹丹, 曾胜年, 等. TiO_2 光催化氧化去除有机污染物的研究进展 [J]. 化学研究与应用, 2002, 14(4): 387-390.

电话: (0519) 86330087

E-mail: wlk@em.jnu.edu.cn

收稿日期: 2009-12-17

(上接第 76 页)

- stabilized landfill leachates [J]. J Environ Manage, 2004, 70(1): 35-41.
- [4] 金漫彤, 楼飞永, 张利刚. 微生物絮凝剂的制备与应用 [J]. 中国给水排水, 2005, 21(12): 56-58.
- [5] Deng S B, Bai R B, Hu X M, et al. Characteristics of a biofloculant produced by *Bacillus mucilaginosus* and its use in starch wastewater treatment [J]. Appl Microbiol biotechnol, 2003, 60(5): 588-593.
- [6] 张帆, 蒋文举, 王向东, 等. 混合菌 HXJ-1 利用制酒废水产生微生物絮凝剂的研究 [J]. 中国给水排水, 2008, 24(11): 93-96.
- [7] Bradford M M. A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding [J]. Anal Biochem, 1976, 72(1-2): 248-254.
- [8] 张惟杰. 糖复合物生化研究技术 (第 2 版) [M]. 杭州: 浙江大学出版社, 1994.
- [9] 盛家荣, 曾令辉, 翟春, 等. 多糖的提取、分离及结构

分析 [J]. 广西师大学报: 自然科学版, 1999, 16(4): 49-54.

- [10] Tian H, J Hühner A F R, Landers J P. Evaluation of silica resins for direct and efficient extraction of DNA from complex biological matrices in a miniaturized format [J]. Anal Biochem, 2000, 283(2): 175-191.
- [11] Nakamura J, Miyashiro S, Hirose Y. Screening, isolation and some properties of microbial cell flocculants [J]. Agric Biol Chem, 1976, 40(2): 377-381.
- [12] 成文, 黄晓武, 胡勇有, 等. 微生物絮凝剂的研究与应用 [J]. 华南师范大学学报: 自然科学版, 2003, (4): 127-134.

电话: 15882481463

E-mail: jixiujuan@yahoo.cn

通讯作者: 蒋文举

收稿日期: 2009-12-16