

• 建筑给排水 •

UV-TiO₂ 光催化氧化技术维护建筑景观水水质试验研究

李星¹ 杨帆¹ 黄柳¹ 赵锶² 陈永³ 傅文华²

(1 北京工业大学建筑工程学院, 北京 100124; 2 中国建筑设计院有限公司, 北京 100044;

3 中国建设科技集团股份有限公司, 北京 100120)

摘要 采用 UV/TiO₂ 光催化氧化技术, 利用动态试验方法和循环处理方式对模拟建筑景观水中难降解有机污染物的去除进行了研究, 并与单一 UV 技术的处理效果进行了对比, 重点考察了 UV₂₅₄、DOC 和 SUVA 的去除效果。试验结果表明, UV/TiO₂ 光催化氧化技术可以有效去除水中的腐殖酸, 流量为 0.5~1.0 L/min 时, UV₂₅₄、DOC 和 SUVA 的去除率随反应时间的增加而增加。UV/TiO₂ 光催化氧化技术去除腐殖酸的效果明显好于单一 UV 技术, 是一种有效的建筑景观水水质维护技术。

关键词 紫外线 二氧化钛 光催化氧化 建筑景观水

DOI:10.13789/j.cnki.wwe1964.2015.0034

Research on maintainance of water quality for architectural landscape by UV/TiO₂ photocatalytic oxidation technique

Li Xing¹, Yang Fan¹, Huang Liu¹, Zhao Li², Chen Yong³, Fu Wenhua²

(1. Institute of Civil Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China;

2. China Architecture Design Institute Co., Ltd., Beijing 100044, China;

3. China Construction Technology Consulting Co., Ltd., Beijing 100120, China)

Abstract: The ultraviolet-titanium dioxide (UV/TiO₂) photocatalytic oxidation technique was applied to remove persistent organic pollutants in architectural landscape water. The removal performances of UV/TiO₂ technique and single ultraviolet (UV) technique were compared. The removal efficiencies of UV₂₅₄, DOC and SUVA were mainly studied by dynamic and recirculating experimental methods. The results showed that humic acid in architectural landscape water could be effectively removed by UV/TiO₂ technique. Removal rate of UV₂₅₄, DOC and SUVA increased with extended reaction time when the flow-rate was between 0.5 and 1.0 litre per minute. The UV/TiO₂ technique indicated better removal effect of humic acid than that of the UV technique. It showed that the UV/TiO₂ technique was an effective process to maintain the quality of architectural landscape water.

Keywords: UV; Titanium dioxide; Photocatalytic oxidation; Architectural landscape water

建筑景观水是居民生活的重要组成部分, 由于其水域面积较小、水流动速度慢、与居民接触较为密切、水体自净能力弱, 因此建筑景观水与城市景观水

建筑室外水系维护与节水关键技术研究(2013BAJ02B02)。

体类似, 同样易受到各类污染物的影响^[1], 需要进行处理以维持水质达到要求。目前建筑景观水的处理方法主要有曝气充氧、混凝沉淀、过滤、生物、氧化和消毒等多种方法, 但处理工艺较复杂, 运行不稳定, 管理困难, 易造成污染物的去除效果不佳。

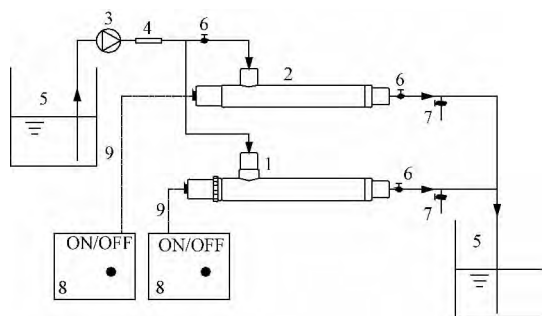
近年来紫外线与二氧化钛 (UV/TiO₂) 光催化氧化技术去除水中污染物的研究引起了重视。已有的研究表明,UV 与 TiO₂ 光催化氧化产生的羟基自由基(·OH)能够去除臭味^[2]、降低色度^[3]、灭活微生物^[4]、降解有机物和内分泌干扰物等多方面效能,因此 UV/TiO₂ 光催化氧化技术具有的多功能和简单化特点使其在建筑景观水处理方面具有很好的应用前景。

建筑景观水体主要采用市政自来水、中水、雨水等作为水源,由于与自然环境接触密切,水中会含有多种污染物,一般腐殖质的含量都较高^[5],也是典型的难降解有机物,因此本文在自来水中投加腐殖酸来模拟建筑景观水体水质,对 UV/TiO₂ 光催化氧化技术去除有机污染效果及其影响因素进行研究。

1 试验材料与方法

1.1 试验装置

试验系统如图 1 所示,UV/TiO₂ 光催化氧化反应器由国外某厂家生产,UV 光源和 TiO₂ 采用一体化形式。反应器管材由二级钛金属制作,钛管内壁上附有 TiO₂ 涂层;反应器的 UV 灯功率为 42 W,波长为 254 nm。反应器的有效容积为 334 mL,管径为 DN25,采用流过式反应方式,侧面进水和终端出水,如图 1 所示。为便于同 UV/TiO₂ 技术进行对比,采用单一 UV 反应器进行平行试验,采用的 UV 灯功率与 UV/TiO₂ 反应器的相同。



1 UV/TiO₂ 反应器 2 UV 反应器 3 水泵 4 流量计 5 水箱 6 阀门 7 取样口 8 电源控制柜 9 电源线

图 1 试验装置示意

1.2 试验材料

腐殖酸为天津某精细化工研究所生产,为呈黑色粉末状固体。称取定量腐殖酸粉末加到去离子水中,将 pH 调到 12,搅拌 12 h 后调整 pH 到 7.5,定容后腐殖酸储备液浓度为 5.0 g/L。

表 1 原水水质参数

指标	UV ₂₅₄ /cm ⁻¹	DOC /mg/L	SUVA /L/(mg·m)	pH	温度 /°C
变化范围	0.101~ 0.125	2.122~ 2.840	3.697~ 5.717	7.22~ 7.52	20.0~ 25.0
平均值	0.108	2.58	4.67	7.27	23.7

试验原水采取人工配水方式,在市政自来水中加入腐殖酸至 5.0 mg/L,水质参数见表 1。

1.3 试验方式

在实际建筑景观水体中,水质维护设备多是采用连续运行的方式,对水体进行循环处理。本试验采用动态运行模式,用来模拟实际景观水处理工艺流程中 UV/TiO₂ 反应器的运行工况,并在相同工况下与单一 UV 反应器进行平行对比。原水流量不同时,腐殖酸在 UV/TiO₂ 反应器和 UV 反应器内的反应时间也不同,试验采用多次循环反应来增加反应时间,以提高腐殖酸去除效果。

试验采用图 1 所示的装置进行动态研究,流量分别为 1.0 L/min、0.75 L/min 和 0.5 L/min,对应的一次循环反应时间分别为 20 s、27 s 和 40 s。当进水水箱内的水样全部通过反应器进入出水水箱后,重复上述反应过程来增加反应时间,依据反应的次数确定不同反应时间,试验中每循环反应 2 次后对水样进行 1 次取样分析。

UV 反应器采用与上述相同的方式和运行参数,以便进行平行对比试验。

1.4 分析方法

pH 用 3-Star Benchtop pH 仪测定,量程为 -2.000~19.999,精度为 ±0.002;溶解性有机碳(DOC)采用 Elementar vario TOC 仪检测,检测范围为 0.002~60.000 mg/L,精度为 ±0.001 mg/L;UV₂₅₄ 采用 UV2600 型分光光度仪测量,量程为 -0.301~4.000 cm⁻¹,精度为 ±0.002 cm⁻¹,测定 DOC 和 UV₂₅₄ 前水样经 0.45 μm 孔径的醋酸纤维膜过滤。

2 结果与讨论

2.1 UV₂₅₄ 去除效果

UV/TiO₂ 反应器和 UV 反应器对 UV₂₅₄ 的去除效果如图 2 和图 3 所示。

由图 2 和图 3 可知,两种反应器对 UV₂₅₄ 都有一定的去除效果,随着反应时间的增加 UV₂₅₄ 去除率均不断提高。可以看出,前 6 个循环反应周期的

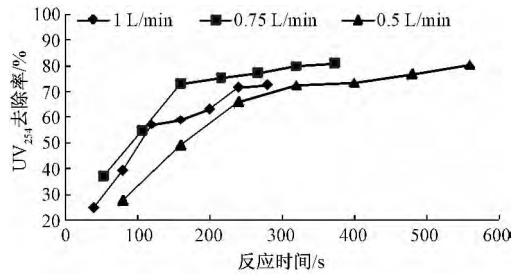


图2 反应时间对 UV/TiO₂ 去除 UV₂₅₄ 效果影响

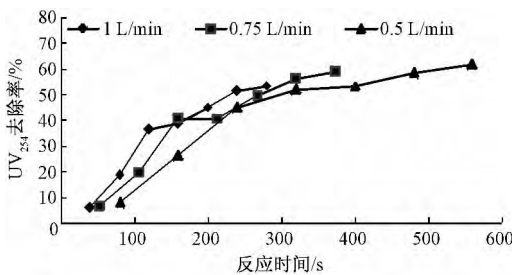


图3 反应时间对 UV 去除 UV₂₅₄ 效果影响

UV₂₅₄ 去除率与反应时间呈现较好线性关系,在随后的 8 个反应周期中,UV₂₅₄ 去除率逐步趋于平缓。对比图 2 中不同流量下 UV₂₅₄ 去除率达到一定值时所需的反应时间,可看出改变流量并不能有效提高 UV₂₅₄ 的去除率;在试验的 0.5~1.0 L/min 流量范围,UV/TiO₂ 的高效循环反应次数为 6 次,对应的反应时间范围为 120~240 s。

在 0.5~1.0 L/min 流量范围内,UV₂₅₄ 去除率变化趋势非常相近,这可能与反应器内水流的流态有关系,因此反应器内的水流速度在一定范围时,流速对 UV₂₅₄ 去除率的影响不显著。从本试验的 UV₂₅₄ 去除率变化情况可以看出,0.5 L/min 以上的流量就能够保证 UV/TiO₂ 反应器的处理效果处于稳定状态。

在反应时间固定的条件下,反应器进水 UV₂₅₄ 浓度与去除效果有明显的相关性。不同循环反应的 CT 值表明,随着进水的 UV₂₅₄ 浓度逐渐减少,腐殖酸去除率不断降低。在实际应用中可以根据原水的 UV₂₅₄ 浓度、流速和循环反应次数来有效改善 UV₂₅₄ 的去除效率。

在选择设备时适当加大流量参数可以减小 UV/TiO₂ 反应器的型号规模,节省设备投资,但需要延长设备运行时间才能达到相应的 UV₂₅₄ 去除效果。上述的最佳反应时间和循环反应次数与有机物

去除效果的相关性可以为不同规模的建筑景观水体水质的维护提供参考。

对比图 2 和图 3 可见,在不同流量下 UV/TiO₂ 反应的 UV₂₅₄ 去除效果均优于 UV,表 2 为不同试验条件下 UV/TiO₂ 反应和 UV 反应的 UV₂₅₄ 去除效果的对比情况。

表 2 不同流量下两种反应器的 UV₂₅₄ 去除率对比

流量 /L/min	反应时间/s	UV/TiO ₂ 反应器 UV ₂₅₄ 平均去除率/%	UV 反应器 UV ₂₅₄ 平均去除率/%	去除率差值 /百分点
1.0	0~280	72.38	53.48	18.90
0.75	0~374	80.80	59.77	21.03
0.50	0~560	80.39	61.57	18.82

由表 2 可见,UV/TiO₂ 反应的 UV₂₅₄ 去除率比 UV 反应平均高出约 19.6 个百分点,这是由于在 UV 照射下 TiO₂ 生成氧化性强而选择性低的 ·OH,提高了对腐殖酸的降解速率,显著改善了腐殖酸的去除效果。闻瑞梅指出^[6],254 nm 波长的紫外线能够与水作用使之裂解,并产生活性中间产物 ·OH 与有机物发生亲电、亲核或电子转移反应引起有机物降解。同光催化氧化相比,254 nm 波长的紫外线不易破坏 O—H 键,·OH 产生量较低。姜艳丽采用邻二氮菲—Fe²⁺ 分光光度法测定 ·OH 累积浓度时发现^[7],在 UV 照射下 TiO₂ 产生的 ·OH 浓度会随反应时间的延长而迅速增长,适当延长反应时间能有效提高腐殖酸的去除效果。

2.2 DOC 去除效果

UV/TiO₂ 反应器和 UV 反应器对 DOC 的去除效果如图 4 和图 5 所示。

由图 4 和图 5 可知,与 UV₂₅₄ 的去除对比,UV/TiO₂ 反应和 UV 反应对 DOC 的去除率也呈现相同的变化趋势,但去除率均较 UV₂₅₄ 低。在不同试验流量条件下 UV/TiO₂ 反应去除原水中 DOC 的效果均优于 UV 反应,去除率平均高出约 17.7 个百分点。可见 UV/TiO₂ 反应对于原水中 DOC 的去除效果优于 UV 反应。

从 DOC 和 UV₂₅₄ 去除率的差异可以看出,DOC 的去除率远低于 UV₂₅₄ 的去除率,这说明 UV/TiO₂ 反应生成了多种中间产物,水样中有机物的总体降解速率减缓,这些产物对 UV₂₅₄ 的贡献较大,而对

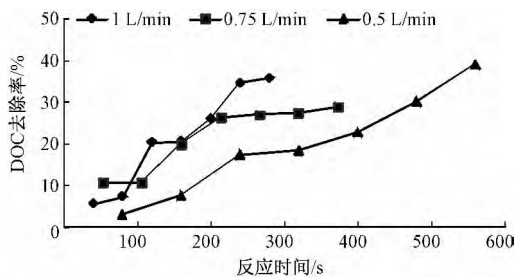


图4 反应时间对 UV/TiO₂ 去除 DOC 效果影响

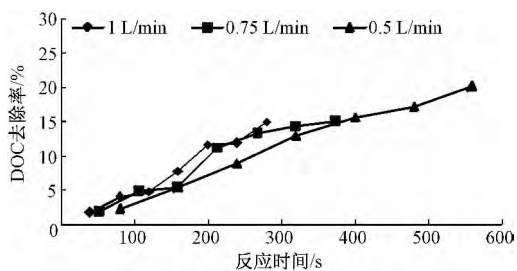


图5 反应时间对 UV 去除 DOC 效果影响

DOC 的贡献较小,反映出腐殖质类大分子有机物的含量显著降低,但是在本试验条件下尚未将其氧化为 CO₂、H₂O 等无机物,因此 DOC 表征的溶解性有机物无法得到更有效地降解,表现为 DOC 的去除率较低。

2.3 SUVA 去除效果

UV/TiO₂ 反应器对 SUVA 的去除效果如图 6 所示。

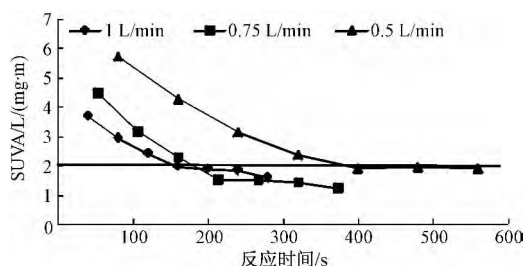


图6 反应时间对 UV/TiO₂ 去除 SUVA 效果影响

UV₂₅₄ 反映水中天然腐殖质类有机物以及含 C=C 双键和 C=O 双键的芳香族化合物,在一定程度上可以反映水中腐殖酸的含量。SUVA 可表征水中芳香性有机碳或含共轭不饱和双键有机物的含量在总有机物中所占比例,可以反映有机物所含成分质量浓度的不同^[8]。Edzwald 等的研究表明^[9],当 SUVA>4 L/(mg·m)时,水中以腐殖性的疏水性物质为主要特征有机物, SUVA<2 L/(mg·m)时,亲水性有机物的比例超过 80%,且以非腐殖性、

溶解性有机物为主等亲水极性物质为主。

本试验 SUVA 的初始值处于 3.7~5.7 L/(mg·m),如图 6 所示,说明腐殖酸内具有共轭双键或芳香环结构的有机物含量较高,有机物主要为憎水类物质。当水样中的有机物结构以憎水类物质为主时,UV/TiO₂ 反应对 SUVA 去除速率高于以亲水类物质为主时水样的去除速率。可见水中以腐殖性、疏水性物质为主要特征有机物,容易通过 UV/TiO₂ 反应被去除;水中以非腐殖性、溶解性有机物为主,不容易通过 UV/TiO₂ 反应被去除。

在对腐殖酸的动态反应过程中,不同反应时间的 SUVA 值均降至 2 L/(mg·m)以下,说明经 UV/TiO₂ 反应后,具有的共轭双键或芳香环结构的有机物含量减少,有机物组成由憎水类有机物向亲水类有机物转变,这与 Huang 等人研究的有关 SUVA 的去除效果基本一致^[10]。

上述反应主要是 TiO₂ 在紫外光照射下产生了光生电子和光生空穴,光生空穴与 TiO₂ 表面吸附的 H₂O 反应生成强氧化性的·OH,光生电子与 O₂ 反应生成超氧离子自由基·O⁻²,进一步生成·OH 和 H₂O₂ 等活性氧类^[11]。光催化氧化降解腐殖酸的过程首先是·OH 与腐殖酸发生复杂的自由基链反应,使腐殖酸变为小分子直至 CO₂、H₂O 和无机酸。在反应过程中,增加·OH 产生的速度和浓度就能加速腐殖酸的降解^[12]。

3 结论

(1) 采用 UV 与 TiO₂ 一体化光催化氧化反应器以及循环处理的运行方式,显著简化了景观水处理流程,具有工艺简单、占地面积小、运行稳定、管理方便的等特点,其具有的多功能除污染特性与建筑景观水的水质污染比较符合,很适合在建筑景观水的水质维护中应用。

(2) 在试验的流量 0.5~1.0 L/min 范围内,UV/TiO₂ 反应降解腐殖酸的效果与反应时间相关性不显著,适当加大流速可以提高处理效率;在试验的水质条件下,相对高效的循环反应次数为 6 次,对应的反应时间为 120~240 s,为实际应用提供了有价值的参考。UV/TiO₂ 光催化氧化对 UV₂₅₄ 和 DOC 的去除效果明显好于单一 UV 反应,平均去除率分别高出 19.6 和 17.7 个百分点,表明 UV/

北京市饭店中水系统能耗特征及降耗措施分析研究

朱龙腾¹ 陈远生²

(1 山东省淮河流域水利管理局规划设计院, 济南 250100; 2 中国科学院地理科学与资源研究所, 北京 100101)

摘要 以北京市饭店中水系统为例,梳理了饭店中水系统的构成特点,并利用 27 家实地调研的饭店中水系统能耗数据资料进行了相关分析研究。得出:北京市饭店中水系统的平均能耗强度为 $1.02 \text{ kW}\cdot\text{h}/\text{m}^3$,是城市污水处理厂平均能耗强度($0.29 \text{ kW}\cdot\text{h}/\text{m}^3$)的 3.5 倍;饭店中水系统的能耗强度与中水实际处理量、设计处理能力分别呈幂函数关系,同时增大饭店中水系统的设计处理能力和实际处理量时,设计处理能力对应的能耗强度降低速度更快;鼓风机与回用抽水泵两个设备单元的能耗之和占饭店中水系统耗电量的 84%,是整个系统中主要的耗能点;从水量平衡调整、优选鼓风机与回用抽水泵两个角度提出了促进饭店中水系统节能降耗的有效措施。

关键词 能耗特征 节能降耗 饭店中水系统 北京市

DOI:10.13789/j.cnki.wwe1964.2015.0035

0 引言

城市污水处理是高耗能行业之一,高耗能一方面造成了污水处理设施运营成本高;另一方面,也在一定程度上加剧了我国现阶段的能源危机。清华大学的杨凌波等人曾对我国城市污水处理厂的能耗规律进行了详细的统计分析和定量识别,研究发现,目

前我国城镇污水处理厂平均电耗约 $0.29 \text{ kW}\cdot\text{h}/\text{m}^3$,82%以上的污水处理厂电耗不超过 $0.44 \text{ kW}\cdot\text{h}/\text{m}^3$,对能耗有显著影响的因素包括:污水处理厂所处的自然环境和社会经济总体能耗水平、污水处理工艺类型、污水处理量、污染物去除量、所接纳的工业废水比例等^[1]。建筑中水系统相当于小型的污水处理

TiO_2 光催化氧化技术具有更佳的腐殖酸降解效能。

(3) 水中以腐殖性的、疏水性物质为主要特征有机物,容易通过 UV/TiO_2 反应被去除;水中以非腐殖性、溶解性有机物为主,不容易通过 UV/TiO_2 反应被去除。

参考文献

- 1 夏邦天,郑广宏,徐杭军,等.城市景观水体治理技术研究进展.环境科学与技术,2008,31(6):67~72
- 2 Lawton L A, Robertson P K J, Robertson R F, et al. The destruction of 2-methylisoborneol and geosmin using titanium dioxide photocatalysis. Applied Catalysis B: Environmental, 2003, 44:9~13
- 3 江栋,刘军,谢丹平,等.城区景观水体生态重建中水生植物和光催化反应器的应用.环境科学与管理,2008,33(12):95~97
- 4 Ye W Y, Cheng T F, Qing Y, et al. Preparation and tribological properties of tetrafluorobenzoic acid modified TiO_2 nanoparticles as lubricant additives. Science and Engineering. 2003, 359: 82~85
- 5 周晓霞,孙亚兵,朱洪标,等.城市景观水体中腐殖酸的臭氧氧化去除.环境保护科学,2010,36(5):10~13
- 6 闻瑞梅,梁骏吾.降低超大规模集成电路用高纯水中总有机碳的能量传递光化学模型.电子学报,2003,31:1601~1604
- 7 姜艳丽,刘惠玲,姜兆华. TiO_2/Ti 光电催化体系中羟自由基的测定.材料科学与工艺,2006,14(2):162~164,170
- 8 严晓菊,于水利,付胜涛,等.二氧化钛光催化降解腐殖酸的试验研究.中国给水排水,2009,25(7):94~96
- 9 Edzwald J K, Tobiason J E. Enhanced coagulation: US requirements and a broader view. Water Sci Technol, 1999, 40(9): 63~70
- 10 Huang X, Leal M, Li Q. Degradation of natural organic matter by TiO_2 photocatalytic oxidation and its effect on fouling of low-pressure membranes. Water Res, 2008, 42(4-5): 1142~1150
- 11 宋承辉,刘希真.二氧化钛光催化氧化机理及杀菌效果.中国消毒学杂志,2001,18(3):169~173
- 12 姜安玺,高洁,王化云,等.水中腐殖酸的光催化氧化研究.哈尔滨建筑大学学报,2001,34(2):44~47

※ 通讯处:100124 北京市朝阳区平乐园 100 号

电话:(010)67391726

E-mail:lixing@vip.163.com

收稿日期:2014-01-28