

光催化技术治理城市黑臭河道成效研究

王雪松¹, 李 骏¹, 张 鸽^{1,2}

(1. 江苏省水文水资源勘测局常州分局, 江苏 常州 213000;

2. 常州顺达科技服务有限公司, 江苏 常州 213000)

摘要:研究了采用石墨烯光催化技术治理常州城区黑臭河道长沟河主要水污染物浓度的变化规律,分析了各污染物降解的时效和稳定性。结果表明:劣 V 类黑臭水体采用光催化技术治理后,主要指标 DO、NH₃-N、COD、TP 分别在第 7 天、第 77 天、第 4 天、第 21 天消除劣 V 类;水质稳定后,DO、SD 平均提升率分别为 1 008.8%、297.8%,NH₃-N、COD 平均去除率分别为 87.2%、60.5%,TP 平均下降率为 82.5%,水质类别提升至Ⅳ类,水体感官得到较大提升,水生态得到改善,生物多样性逐渐得到恢复。

关键词:光催化技术;黑臭河道;治理成效

中图分类号:X52

文献标识码:B

文章编号:1007-7839(2020)08-0006-04

Study on the effect of photocatalytic technology on urban black – odor rivers

WANG Xuesong¹, LI Jun¹, ZHANG Ge^{1,2}

(1. Changzhou Hydrology and Water Resources Survey Bureau of Jiangsu Province, Changzhou 213000, China;

2. Changzhou Shunda Science and Technology Service Co., Ltd., Changzhou 213000, China)

Abstract: The change rule of main water pollutant concentration in Changgou River of black – odor river in Changzhou City was studied by using graphene photocatalytic technology. The degradation timeliness and stability of each pollutant were analyzed. The results showed that the main indexes of DO, NH₃N, COD and TP eliminated the inferior V class in the 7th day, the 77th day, the 4th day, the 21th day respectively after photocatalytic treatment. After the water quality was stable, the average increase rate of DO and SD were 1008.8% and 297.8% respectively, the average removal rate of NH₃N and COD were 87.2%, 60.5%, and the average decrease rate of TP was 82.5%, the water quality category was upgraded to category IV, the water body sensory and water ecology was greatly improved, and the biodiversity was gradually restored.

Key words: photocatalytic technology; black – odor rivers; governance effect

当前,城市建成区河网水污染治理的手段主要是截污控源,但老城区无法彻底雨污分流,已经实施雨污分流的管网也存在串接的问题,面广量大的六小行业也很难全部截污纳管。基于这些原因,单纯依靠截污纳管、底泥疏浚等手段远不足以解决问题,城市河网污染负荷尚未削减到水体自净能力以内,河网水生态也难以得到修复。因此,在截污控

源的同时,还需要采取其他途径帮助水体进一步去除或降减污染物,才能促进水生态的逐步自我修复进而提高水体的自净能力,最终实现水体对上述污染物的自行消化,河流健康也得以改善并持久。石墨烯光催化技术作为最新的环保技术越来越多地被应用于河道黑臭水体的治理,石墨烯光催化材料具有氧化性强及良好的光催化性能等优点^[3],不仅

收稿日期:2020-05-16

作者简介:王雪松(1964—)男,高级工程师,主要从事水文水资源管理工作。E-mail: 945568791@qq.com

可以将可利用光谱范围从紫外光区扩展到可见光区,吸收光能在水中反应生成具有强氧化作用的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)和超氧阴离子($\cdot\text{O}_2^-$),借助石墨烯的高速导电性能,显著提高光催化效率。还可以直接将大分子有机物质氧化分解,促使其向小分子有机物和无机物转化^[4],且具有在河道治理过程中无二次污染,受限制范围小等优点。

本项目以常州城区黑臭河道长沟河为试验水体,布设石墨烯光催化网进行治理,消除了水体黑臭,水质类别由原劣Ⅴ类提升至Ⅳ类,同时水体透明度提高到40 cm以上,水体感官正常,河道生态状况具备修复的基本条件。本文研究石墨烯光催化治理城市黑臭水体过程中各项指标的变化规律、水质改善程度及其稳定性、持续性,分析研究各指标改善的机制。

1 项目概况

1.1 项目河道概况

长沟河位于常州市区,河道西首断头、东首与澡港河相通,澡港河为弱感潮河道,其水位涨落直接影响长沟河。澡港河为通江引水河道,试验期2018年8月至2019年11月,综合水质类别为Ⅱ~Ⅳ类,其中Ⅱ、Ⅲ水占比75%;主要指标 $\rho(\text{DO}) \geq 6.51 \text{ mg/L}$; $\rho(\text{NH}_3\text{-N}) = 0.21 \sim 1.44 \text{ mg/L}$ 、平均 0.73 mg/L ; $\rho(\text{COD}) \leq 19.4 \text{ mg/L}$; $\rho(\text{TP}) = 0.054 \sim 0.255 \text{ mg/L}$,平均 0.120 mg/L 。长沟河周边为小型工业园区,主要有电子、冶金机械、涂料、喷丸加工等类型企业,园区部分企业雨水排口设置于长沟河。个别排口出水颜色较深,可能存在污水串接,这也是河道水污染物浓度较高,主要指标均劣于Ⅴ类标准的原因。河道两岸为石砌斜驳岸,河道总长1.07 km,河道平均宽度约10 m,水深约为0.5~1.2 m,底泥厚度30~60 cm,SD约为30 cm,水域面积约10 700 m^2 。项目实施前对长沟河现场排查来看:长沟河整体水质观感为灰绿色,SD为17.5 cm,水体散发臭味;河道整体水流速度缓慢,小于5 m/min,局部涵洞处流速稍大;河道中无水生生物。

项目实施前长沟河主要污染物本底平均质量浓度 $\rho(\text{DO}) 0.69 \text{ mg/L}$ 、 $\rho(\text{TP}) 0.700 \text{ mg/L}$ 、 $\rho(\text{COD}) 46.5 \text{ mg/L}$ 、 $\rho(\text{NH}_3\text{-N}) 7.53 \text{ mg/L}$,各项指标均劣于《地表水环境质量标准》(GB3838—2002)Ⅴ类标准值。

1.2 工程概况

本工程共布设704张网,总面积2 376 m^2 ,占河

道水面面积的22.2%。

1.3 水质监测

2018年8月8日至2019年11月30日,自西向东设置3个水质采样点,本研究采用3个点的监测结果均值;监测频次为第一个月1周2次,之后依据水质变化情况频次为1周1次,水质稳定后1个月1次,共计34次。

2 结果与讨论

2.1 DO质量浓度变化

布网前,长沟河 $\rho(\text{DO})$ 为0.69 mg/L,布网7 d,消除劣Ⅴ类,DO质量浓度达到Ⅳ类水质标准;后DO质量浓度不断上升,至29 d, $\rho(\text{DO})$ 提升至6.71 mg/L,达Ⅱ水质标准并持续稳定在Ⅰ~Ⅲ类标准(仅个别时间略有波动为Ⅳ类水标准),DO提升率为872.5%。稳定后DO的平均质量浓度为7.65 mg/L。试验期最大DO质量浓度提升率为2 024.6%,平均提升率为1 008.8%。

水体DO升高机理:光催化材料中复合了石墨烯材料,石墨烯本身可以抑制光生电子-空穴的复合^[6],同时还可以提高电子迁移率,大大降低 TiO_2 /石墨烯复合材料的光生空穴与电子复合,另外,石墨烯极大的表面积可增加光催化反应的活性位点^[7]。这使得活性氧含量大大提升,加速污染物降解,水生态条件良性发展,使得水生生物协同产氧,从而DO得到提升。

项目实施前后长沟河DO变化情况见图3及表2。

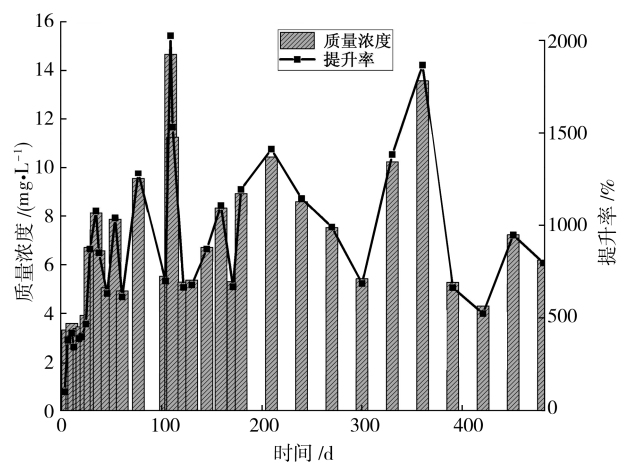


图3 DO变化情况

2.2 $\text{NH}_3\text{-N}$ 变化

布网前,长沟河 $\rho(\text{NH}_3\text{-N})$ 为7.53 mg/L,布网77 d,消除 $\text{NH}_3\text{-N}$ 劣Ⅴ类,质量浓度降至1.36 mg/L,达到Ⅳ类水质标准, $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率81.9%。后

$\text{NH}_3\text{-N}$ 质量浓度在波动中进一步下降, 至 145 d, 浓度降至 0.31 mg/L, 达 II 水质标准并基本持续稳定在 II ~ III 类标准(仅个别时间略有波动为 V 类水标准), 稳定后 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的平均质量浓度为 0.97 mg/L。试验期 $\text{NH}_3\text{-N}$ 最大去除率为 96.8%, 最小去除率为 73.2%, 平均去除率为 87.2%。

光催化去除 $\text{NH}_3\text{-N}$ 机理: 一是水中的光生电子-空穴对数量增加, 从而 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率升高^[8], 此外, 光催化去除 $\text{NH}_3\text{-N}$ 与微生物的硝化反应不同的是并不产生中间产物 NO_2^- 和 NO_3^- ^[9], 无需再次经过反硝化反应去除中间产物, 大大缩短了治理时间; 二是生态系统的良性发展使得其自净能力增强, 提升了 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除效果。

项目施工前后长沟河 $\text{NH}_3\text{-N}$ 变化情况见图 4 及表 3。

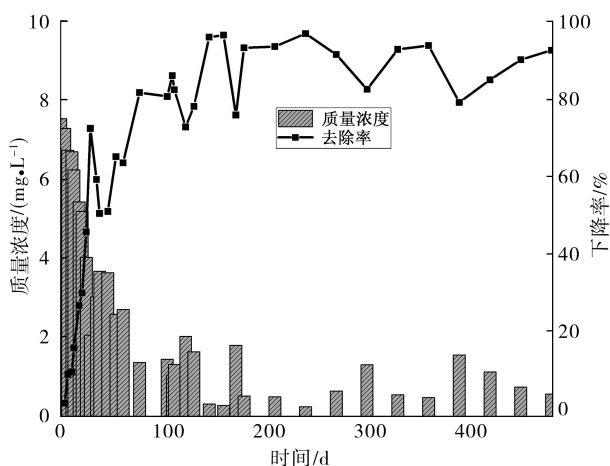


图 4 $\text{NH}_3\text{-N}$ 变化情况

2.3 COD 变化

布网前, 长沟河 COD 质量浓度为 46.50 mg/L, 布网 4 d, 消除 COD 劣 V 类, 质量浓度降至 27.09 mg/L, 达到 IV 类水质标准, COD 去除率 41.7%。布网 7 ~ 38 d, COD 质量浓度波动较大, 质量浓度范围 14.04 ~ 35.61 mg/L, 布网 46 d 后, COD 质量浓度稳定在 24.35 mg/L 以下, 符合 IV 类水质标准。平均质量浓度为 18.36 mg/L, 符合 III 类水质标准。试验期 COD 最大去除率为 81.7%, 最小去除率为 27.7%, 平均去除率为 60.5%。

光催化降解 COD 机理: 负载石墨烯光催化材料的光催化网在太阳光照射下, 受到激发产生光生载流子, 进而生成了强氧化性的活性自由基, 将有机污染物最终氧化降解成 CO_2 和 H_2O 等无机小分子^[10], 从而降低 COD 质量浓度。国内外对于 TiO_2 光催化去除有机物的研究相对较多^[11], 其机理研究

也相对透彻, 即空穴遇到具有电子供体的有机污染物, 则直接发生氧化反应, 若遇到 H_2O 、 OH^- 则产生具有强氧化性的 $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{OH}$ 具有 402.8 MJ/mol 的反应能, 可以破坏有机物中的 C—C、C—H、C—N、C—O、N—H、S—O 等键^[12], 能氧化大多数有机污染物^[13]及部分无机污染物^[14], 并将其最终降解为 CO_2 、 H_2O 等无害物质。 $\cdot\text{OH}$ 自由基对反应物几乎无选择性, 在光催化氧化中起着决定性的作用^[15]。

项目施工前后长沟河 COD 变化情况见图 5 及表 4。

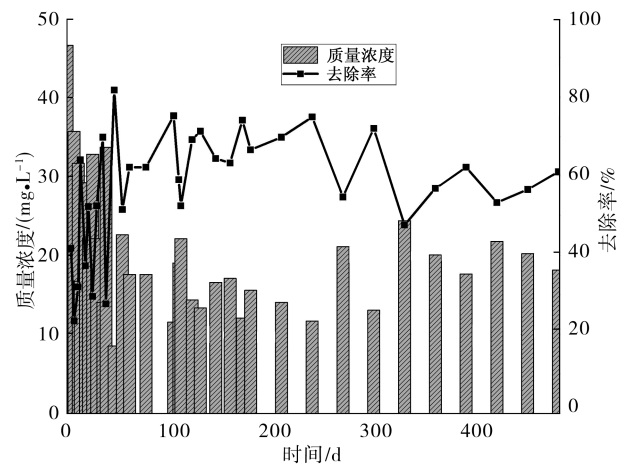


图 5 COD 变化情况

2.4 TP 变化

布网前, 长沟河 TP 质量浓度为 0.72 mg/L, 布网 21 d, 消除 TP 劣 V 类, 质量浓度降至 0.35 mg/L。降幅 51.4%。至 54 d 后, TP 质量浓度下降到 III 类标准并基本持续稳定。稳定后 TP 平均质量浓度为 0.13 mg/L, 远低于 III 类标准值 0.200 mg/L。试验期 TP 浓度最大降幅 94.4%, 最小降幅 70.8%, 平均降幅 82.5%。

光催化降解 TP 机理: 一是光催化将大分子有机磷降解为小分子物质, 产物一般为 H_2O 、 PO_4^{3-} 、 CO_2 ^[16], 更利于被水中藻类、微生物、植物等吸收; 二是布网后加速了水中悬浮物的沉降而使得水体透明度升高, 因此也减少了水体中悬浮态的磷; 三是石墨烯光催化材料本身对水中悬浮物有一定的吸附作用。

项目施工前后长沟河 TP 变化情况见图 6 及表 5。

2.5 SD 变化

布网前, 长沟河 SD 为 17.5 cm。布网第 4 天, SD 提升至 30 cm。随着布网时间的增加, SD 不断

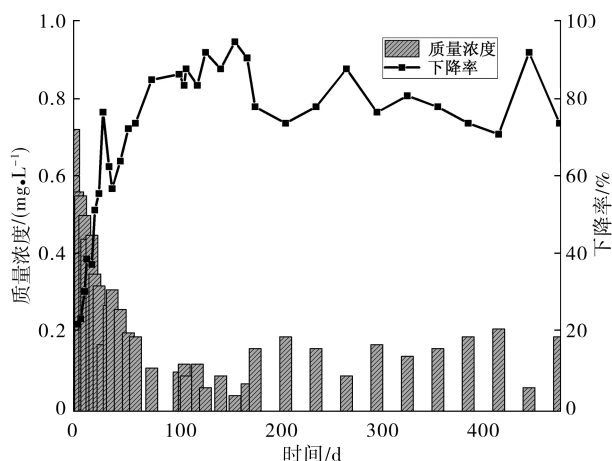


图6 TP变化情况

提升,至第11天,SD为63.33 cm,SD提升率达到261.9%。布网11 d后,SD基本稳定,稳定后平均SD为69.6 cm,最大SD提升率为528.6%,最小SD提升率为185.7%,平均SD提升率为297.8%。

光催化提升水体SD机理:水中悬浮物直接影响水体SD,光催化加速了水中悬浮物的沉降,石墨烯光催化材料本身对水中悬浮物有一定的吸附作用。

项目施工前后长沟河SD变化情况见图7、图8及表6。

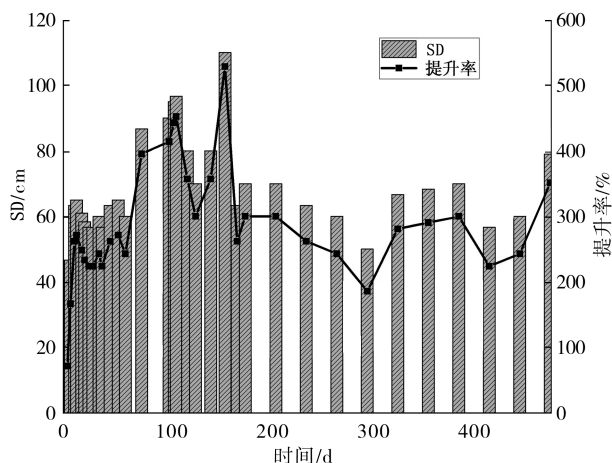


图7 SD变化情况

2.6 现场感官变化

根据现场勘查来看,工程实施前,长沟河水体呈灰白色,有臭味,未发现水生动植物;工程实施后,水体变得较为清澈,水色呈现绿色,臭味消除,而且水中出现鱼虾,有垂钓者出现,周边居民反应良好。

3 结语

运用石墨烯光催化技术对长沟河进行治理,逐

渐消除了水体黑臭,水体渐趋清澈,感官显著改善,水生生物也在恢复中,水质类别由劣V类提升至IV类。从时效性看,主要指标DO、NH₃-N、COD、TP分别在第7天、第77天、第4天、第21天消除劣V类;从稳定持续性看,上述指标以及SD分别需时7 d、77 d、46 d、46 d和11 d趋于稳定,其中NH₃-N质量浓度的略有波动;从水质改善的程度看,DO平均提升率为1 008.8%,NH₃-N平均去除率为87.2%,COD平均去除率为60.5%,TP平均下降率为82.5%,SD平均提升率为297.8%。

该项目中使用的石墨烯光催化材料具有高降解污染物的特点,且在河道治理过程中无需外加能源动力,无需投加化学药剂,不造成二次污染,对周边环境无影响,是一种新型的零污染、零能耗的环保材料,受限范围小。光催化技术应用于城市黑臭河道治理成效显著。

参考文献:

- [1] 吴石松. 强势推进“两减六治三提升”专项行动[J]. 江南论坛, 2017(10):45-46.
- [2] 赵海明, 裴宗平. 可持续发展导向下的生态城市水环境规划研究[J]. 环境科学与管理, 2013, 38(9):11-14.
- [3] 张虹, 汪恂, 朱雷, 等. TiO₂/GO纳米复合材料对制药废水的光催化处理[J]. 工业安全与环保, 2017(10):1-3.
- [4] FUJISHIMA A, HONDA K. TiO₂ photoelectrochemistry and photocatalysis[J]. Nature, 1972(238):37-38.
- [5] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法(第四版)[M]. 北京:中国环境科学出版社, 2002.
- [6] 侯宏英, 孟瑞晋, 刘显茜, 等. 一种石墨烯掺杂的三维有序二氧化钛纳米管阵列复合材料的应用, CN105261735A[P]. 2016.
- [7] 张凡, 谢艳招, 黄洪梅. TiO₂/石墨烯复合光催化材料的研究进展[J]. 江西化工, 2018, 136(2):43-47.
- [8] 王国祥. 改性氧化石墨烯/TiO₂的制备及在氨氮废水处理中的应用[J]. 湖南理工学院学报(自然科学版), 2017(4):45-47.
- [9] ZOU C Y, LIU S Q, SHEN Z, et al. Efficient removal of ammonia with a novel graphene-supported BiFeO₃ as a reusable photocatalyst under visible light[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2017, 38(1):20-28.
- [10] 吴志斌. 基于石墨烯材料吸附/光催化去除水体中有机污染物的应用及机理研究[D]. 长沙:湖南大学, 2017.

(下转第14页)

营养盐水平等均有差异。

(2) 环境与浮游植物典型冗余分析表明, $\text{NH}_3\text{-N}$ 、 TN 、 NTU 是影响大纵湖浮游植物群落分布的主要驱动力。平裂藻与水温、 COD_{Mn} 有很大的正相关;弓形藻、舟形藻、颗粒直链藻与 Chl-a 、 SD 有很大的正相关;月牙藻与水深有很大的正相关;菱形藻与 TN 和 NTU 有很大的正相关;小环藻与 $\text{NH}_3\text{-N}$ 有很大的正相关,小球藻与水温、 COD_{Mn} 有很大的正相关。

(3) 3 个站点的多样性指数和均匀度指数均较高,表征大纵湖水体为中—轻度污染,大纵湖年平均丰度为 3.56×10^6 cells/L,利用浮游植物丰度评价显示,大纵湖为贫中营养水平。

参考文献:

- [1] CABECINHA E, CORTES R, CABRAL J A, et al. Multi-scale approach using phytoplankton as a first step towards the definition of the ecological status of reservoirs [J]. *Ecological Indicators*, 2009, 9(2):240-255.
- [2] MATTHEWS R, HILLES M, PELLETIER G. Determining trophic state in Lake Whatcom, Washington (USA), a soft water lake exhibiting seasonal nitrogen limitation[J]. *Hydrobiologia*, 2002, 468(1-3):107-121.
- [3] CERMENO P, TEIXEIRA I G, BRANCO M, et al. Sampling the limits of species richness in marine phytoplankton communities[J]. *Plankton Research*, 2014(36):1135-1139.

- [4] 宋伦,宋广军,王年斌,等. 辽东湾网采浮游植物粒级结构的胁迫响应[J]. *中国环境科学*, 2015, 35(9):2764-2771.
- [5] 汪星,刘录三,李黎,等. 镜泊湖浮游藻类组成及其与环境因子的相关分析[J]. *中国环境科学*, 2015, 35(11):3403-3413.
- [6] 谭啸,孔繁翔,于洋,等. 升温过程对藻类复苏和群落演替的影响[J]. *中国环境科学*, 2009, 29(6):578-582.
- [7] 马威,孙军. 夏、冬季南海北部浮游植物群落特征[J]. *生态学报*, 2014, 34(3):621-632.
- [8] 谭香,夏小玲,程晓莉,等. 丹江口水库浮游植物群落时空动态及其多样性指数[J]. *环境科学*, 2011, 32(10):2875-2882.
- [9] 杨亮杰,余鹏飞,竺俊全,等. 浙江横山水库浮游植物群落结构特征及其影响因子[J]. *应用生态学报*, 2014, 25(2):569-576.
- [10] LAMPITT R S, WISHNER K F, TURLEY C M, et al. Marine snow studies in the Northeast Atlantic Ocean: distribution, composition and roles as a food source for migrating plankton[J]. *Marine Biology*, 1993, 116(4):689-702.
- [11] 况琪军,马沛明,胡征宇,等. 湖泊富营养化的藻类生物学评价与治理研究进展[J]. *安全与环境学报*, 2005, 4(2):87-91.
- [12] 夏品华,林陶,李存雄,等. 贵州高原红枫湖水库季节性分层的水环境质量响应[J]. *中国环境科学*, 2011, 31(9):1477-1485.

(上接第 9 页)

- [11] 林龙利,刘国光,吕文英. TiO_2 光催化同步去除水体中重金属和有机物研究进展[J]. *科技导报*, 2011, 29(23):74-79.
- [12] 蒋文新,张天胜. 纳米二氧化钛光催化降解无机污染物的研究进展[J]. *天津科技大学学报*, 2004, 19(2):14-17.
- [13] 黄锦勇,刘国光,张万辉,等. TiO_2 光催化还原金属离子的研究进展[J]. *环境科学与技术*, 2008, 31(12):104-108.

- [14] 古国榜,柳松,李川,等. TiO_2 光催化处理废水中重金属的研究进展[J]. *环境污染治理技术与设备*, 2003, 4(11):6-11.
- [15] 黄琮,王良焱,徐悦华,等. TiO_2 光催化氧化有机物的研究现状及进展[J]. *化学世界*, 2002, 43(9):494-497.
- [16] 赵鸿云,刘珊,周成珊,等. 有机农药光催化降解机理研究进展[J]. *农学学报*, 2018, 8(8):27-31.