

UV /H₂O₂ /微曝气降解三氯乙酸的试验研究

赵世焜 高乃云 楚文海

(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 UV/H₂O₂/微曝气工艺是在常规UV/H₂O₂基础上发展起来的。试验表明在紫外光强1 048.7 μW/cm², H₂O₂投加量为40 mg/L, 三氯乙酸(TCAA)初始浓度约为110 μg/L的情况下, 120 min后该工艺对TCAA的去除达到90%以上。工艺效果受UV光强, H₂O₂投加量, TCAA初始浓度和pH的影响。其他条件一定时, 随着UV光强和H₂O₂投加量的增大, TCAA去除率增加。然而H₂O₂投加量超过40 mg/L后, 去除效果增加缓慢。对不同初始浓度, 103.5 μg/L时去除率最高, 而后浓度增加, 去除率下降。TCAA中性或弱酸性pH条件下更有利于降解。

关键词 消毒副产物 三氯乙酸 UV/H₂O₂/微曝气

Experimental study on removal of TCAA by UV/H₂O₂/micro-aeration process

Zhao Shijia, Gao Naiyun, Chu Wenhai

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: UV/H₂O₂/micro-aeration is a new process developing from UV/H₂O₂. The experiment results indicated that in the condition of 1 048.7 μW/cm² UV irradiation intensity, dosage of H₂O₂ as 40 mg/L and the initial trichloroacetic acid (TCAA) concentration is 110 μg/L, the removal efficiency of TCAA could achieve up to 90%. The efficiency is influenced by UV irradiation intensity, dosage of H₂O₂, the initial TCAA concentration and pH of solution. Under the other given conditions, the removal efficiency of TCAA is directly proportional to UV irradiation intensity and H₂O₂ dosage. However, when H₂O₂ dosage exceeds 40 mg/L, the acceleration of TCAA removal is decreased. For different initial concentrations, 103.5 μg/L of TCAA proves to be the best for its removal, followed as concentration increased, removal efficiency declined. The neutral or slightly acidic pH is favorable for removing TCAA.

Keywords: Disinfection by products; Trichloroacetic acid; UV/H₂O₂/micro-aeration

0 前言

对饮用水进行消毒始于19世纪初, 当时使用氯作为消毒剂, 它能有效杀灭水中的微生物病原体, 大大降低了人们因饮水而感染痢疾、霍乱等水传播疾病而致死的几率, 是人类健康史上的一次重大突破。然而, 饮用水消毒具有两面性, 其在改善水质和消除国家“十一五”科技支撑计划(2006BAJ08B06); 国家科技重大专项资助(2008ZX07421-002)。

水生疾病的同时, 也产生了一系列对人体有害的消毒副产物(Disinfection by-products, DBPs)。

1983年, Christman在饮用水中首次发现氯化消毒副产物卤乙酸(HAAs), 并证明HAAs在氯化消毒饮用水中广泛存在且具有远高于三卤甲烷(THMs)的单位致癌风险, 对人体健康影响很大^[1]。近来的研究更发现, 人体接触HAAs的途径除了传统的饮用外, 还有淋浴时的呼吸和皮肤吸收。二氯

乙酸(DCAA)和三氯乙酸(TCAA)是饮用水中卤乙酸的主要存在形式,其中TCAA的致癌风险更高^[2~4],因此研究它的降解去除具有十分重要的意义。

UV/H₂O₂/微曝气是在UV/H₂O₂高级氧化技术(AOPs)基础上发展起来的新型工艺。AOPs具有高效,不产生二次污染的优点,已经在水处理工艺中得到应用。微曝气的作用在于不但提供搅拌作用,还能增加水中的溶解氧(DO)。O₂在一定波长的紫外光的照射下会产生O₃,大大提高了后者体系中·OH的产率。本试验探讨了采用UV/H₂O₂/微曝气工艺降解饮用水中消毒副产物TCAA的可行性,并初步进行了影响因素和相关动力学分析。

1 材料与方法

1.1 药品与试剂

TCAA标准物质、萃取剂甲基叔丁基醚(MTBE)和内标物1,2-二溴丙烷均购自Sigma Aldrich公司(TCAA的理化性质如表1所示),去离子水由Millipore生产。双氧水采用30%的H₂O₂分析纯;调节pH所用HCl溶液由分析纯浓盐酸稀释而成,NaOH溶液由分析纯固体NaOH溶解配制而成。

表1 TCAA的理化性质

分子式	结构式	相对分子质量	沸点/℃	致癌风险/ × 10 ⁻⁶
CCl ₃ COOH	$ \begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{Cl}-\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{H} \\ \\ \text{Cl} \end{array} $	163.39	197.5	5.5

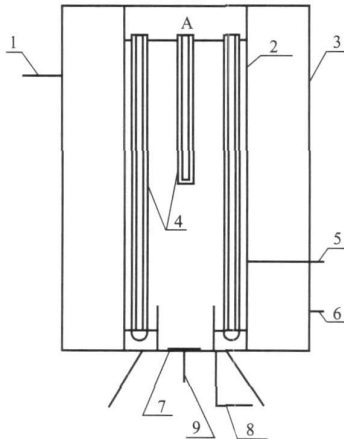
1.2 分析方法

TCAA的分析方法采用USEPA的HAA_s的测定方法:微量萃取衍生化毛细管气相色谱法。所用检测仪器为:岛津GC2010气相色谱仪和电子捕获检测器(ECD),具体分析步骤和仪器条件参见EPA的标准6233。

1.3 试验设备

本试验采用自制反应装置,内部构造如图1所示,采用完全混合间歇式。反应器有效体积25 L,不锈钢外壳,外设有冷却水装置。通过在反应器内曝气使反应液在反应器达到完全混合效果;反应器底部设有曝气钛板,微曝气设备:HAILEA ACO-25503,设备曝气流量为33.78 mL/s。反应器内配置5根装有石英套管紫外灯管,不同数量灯管开启

时A点光强如表2所示。经测试,紫外灯主波长为253.7 nm,灯管同时发射185 nm紫外光。



1 冷却水出水管 2 反应器外壁 3 冷却容器外壁
4 石英套管 5 取样管 6 冷却水进水管
7 曝气钛板 8 放空管 9 接曝气装置

图1 试验装置示意

表2 开启不同数量灯管时的光强

灯管开启根数/根	1	2	3	4	5
光强/μW/cm ²	183.6	411.5	640.2	843.9	1 048.7

1.4 试验方法

将色谱纯的TCAA溶于去离子水中配制成1.1 mg/L的母液,用反渗透水稀释至浓度约为110 μg/L注入反应器中待用,试验水样总体积为20 L,温度为室温,反应120 min,取样频率为30 min一次。对单独UV、H₂O₂、微曝气和UV/H₂O₂、UV/H₂O₂/微曝气联用工艺降解TCAA的效果进行了对比,同时分别考察了不同UV光强、不同H₂O₂投加量以及不同pH条件下UV/H₂O₂/微曝气联用工艺降解TCAA的效果。

2 结果与讨论

2.1 各单独和联用工艺降解效果分析

在试验装置中研究了反应器中心点近水面处UV光强为1 048.7 μW/cm²下的UV、投量为40 mg/L的H₂O₂、微曝气的单独工艺和UV/H₂O₂、UV/H₂O₂/微曝气联用工艺对TCAA的降解,去除效果如图2所示。

由表3可知,五种工艺降解TCAA均符合一级反应动力学。其中,微曝气工艺的降解效果最差,120 min后仅为8.15%,然后是H₂O₂、UV工艺。这是由三种工艺作用的机理决定的。UV光降解主要是靠

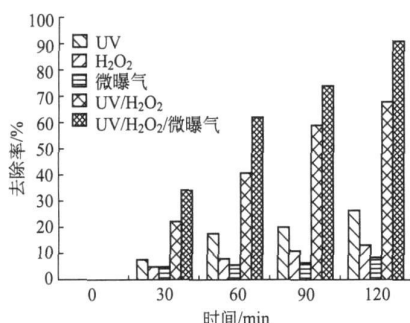


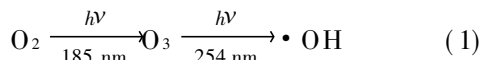
图2 五种工艺对TCAA降解的比较

光子激发的能量状态发生跃迁,从低能量的基态跃迁到高能级的激发态,从而发生化学变化^[5]。TCAA分子中存在羧基,有一个C=O共价键,紫外光的光子具有能有效破坏C=O键的能量,因而表现出对TCAA的降解,但通常这种光子的能量并不能轻易被共价键吸收^[6],所以去除效果和速率不明显。TCAA是一种有机酸,H₂O₂与O₂在酸性条件下均表现出一定的氧化性,H₂O₂的标准氧化电位为1.77V,O₂为1.229V,这就解释了两者的去除效果和速率都不佳而H₂O₂工艺好于微曝气工艺的原因。

表3 五种工艺降解TCAA速率方程及相关系数

工艺	线性方程	k 值	相关系数 R ²
微曝气	$\ln(C_0/C) = 0.0013t$	0.0013	0.9462
H ₂ O ₂	$\ln(C_0/C) = 0.0021t$	0.0021	0.9956
UV	$\ln(C_0/C) = 0.0026t$	0.0026	0.9761
UV/H ₂ O ₂	$\ln(C_0/C) = 0.0095t$	0.0095	0.9951
UV/H ₂ O ₂ /微曝气	$\ln(C_0/C) = 0.0177t$	0.0177	0.9541

总体来说,组合工艺效果远好于单独工艺。UV/H₂O₂组合工艺除了UV照射和H₂O₂氧化降解外,H₂O₂在UV的激发下,产生大量氧化性极强的羟基自由基·OH。而UV/H₂O₂/微曝气工艺120min后去除率比UV/H₂O₂高33.7%,反应速率则高出86.32%。这是因为微曝气的意义主要在于增加水中的溶解氧,整个过程以UV/H₂O₂工艺发生的反应为主,同时185nm处的紫外光照射通入水中的O₂可以产生微量O₃,O₃与H₂O₂在254nm的紫外光照射下产生·OH,如式(1)所示,进一步加强了UV/H₂O₂降解TCAA的效果^[7-12]。



2.2 UV/H₂O₂/微曝气联用降解TCAA的影响因素

2.2.1 UV光强对TCAA去除效果的影响

在初始浓度约为110μg/L,H₂O₂投量为40mg/L,pH=7的条件下,考察了不同UV光强对TCAA去除效果的影响,结果如图3所示。

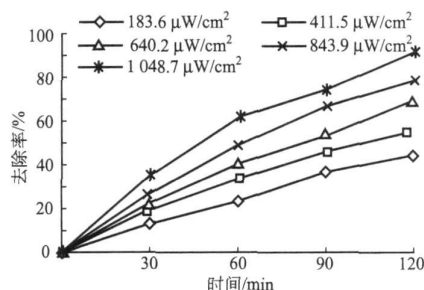


图3 不同紫外光强下TCAA去除率随时间的变化

由图3可知,随着光强的增大,TCAA的去除率也越来越高,1048.7μW/cm²光强时去除率达到90.88%。UV光强是直接影响UV/H₂O₂/微曝气体系产生·OH的因素;而由图2可知,UV本身对TCAA也有去除,光强的增加意味着能激发TCAA能量状态的光子数目增多;还有一个可能的原因是光强增加,185nm的光强也随之增加,辐射水中的溶解氧时产生更多的臭氧,生成更多的·OH,从而增加了TCAA的去除率。

2.2.2 H₂O₂投加量对TCAA去除效果的影响

在初始浓度约为110μg/L,恒定光强1048.7μW/cm²,pH=7的条件下,考察了不同H₂O₂投加量对UV/H₂O₂/微曝气降解TCAA的影响,结果如图4所示。

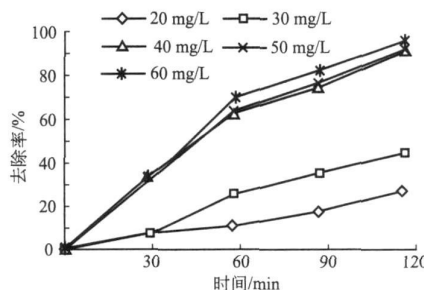


图4 不同H₂O₂投量下TCAA去除率随时间的变化

由图4可知,当H₂O₂投加量从20mg/L增加到40mg/L,UV/H₂O₂/微曝气对TCAA的去除增加很快,120min后40mg/L的去除率是20mg/L的3.3倍。可解释为H₂O₂在UV的照射下激发出大量氧化性极强的·OH,起到去除TCAA的作用。投加量

从 40 mg/L 增加到 60 mg/L 时去除率增加很缓慢, 可能是因为对应一定光强的 UV, H_2O_2 有一个饱和值, 当体系中 H_2O_2 过量时, 部分 H_2O_2 与新生成的 $\cdot OH$ 发生反应, 如 $H_2O_2 + \cdot OH \longrightarrow \cdot HO_2 + H_2O$, 还有 $H_2O_2 + \cdot OH \longrightarrow \cdot O_2 + H_2O + H^+$, 阻碍去除率的进一步增加。

2.2.3 TCAA 初始浓度对 TCAA 去除效果的影响

在恒定光强 $1\,048.7\ \mu W/cm^2$, H_2O_2 的投量为 40 mg/L, pH=7 的条件下, 考察了不同 TCAA 初始浓度对 UV/ H_2O_2 /微曝气降解效果的影响, 结果如图 5 所示。

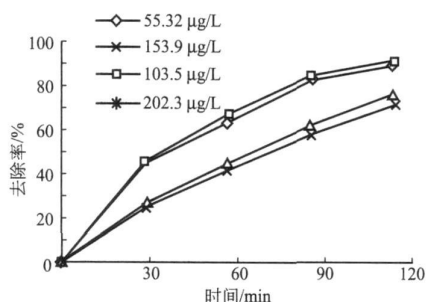


图 5 不同 TCAA 初始浓度下去除率随时间的变化

由图 5 可见, 初始浓度从 55.32 到 103.5 $\mu g/L$ 时, 去除率略有上升。推测为 TCAA 浓度增加, 增大了捕获 $\cdot OH$ 概率和接受 UV 辐射的概率。初始浓度继续增加时, 去除率反而有比较明显的下降, 可能是一定光强和 H_2O_2 投量条件下, 产生的 $\cdot OH$ 数量有限, 初始浓度过大时, 去除率反而下降。

2.2.4 初始 pH 对 TCAA 去除效果的影响

在初始浓度约为 110 $\mu g/L$, UV 光强 $1\,048.7\ \mu W/cm^2$, H_2O_2 的投量为 40 mg/L 的条件下, 考察了不同 pH 对 TCAA 去除效果的影响, 结果如图 6 所示。

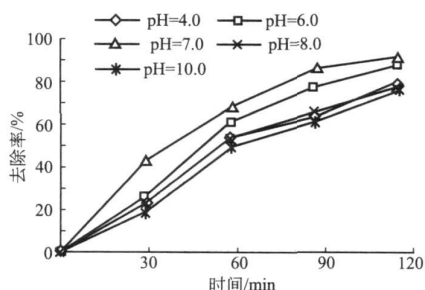


图 6 不同 pH 下 TCAA 去除率随时间的变化

由图 6 看出, 在中性(pH=7)或弱酸性(pH=6)条件下, TCAA 可以被很好地去除, 去除率在 85% 以

上。这是因为 H_2O_2 在水中存在电离平衡, 电离出 H^+ 和 HO_2^- , 后者是一种 $\cdot OH$ 捕获剂, 在弱酸和中性条件下, 平衡向逆向移动, 从而增加水中 $\cdot OH$ 。在碱性环境(pH=8, 10)中, 一方面平衡正向移动消耗 H_2O_2 , 另一方面生产更多的 $\cdot OH$ 。而 TCAA 本身是一种弱酸, 在酸性较强(pH=4)时很稳定, 不容易被去除。

3 结论

(1) UV/ H_2O_2 /微曝气工艺能有效去除水中致癌风险较高的消毒副产物——TCAA。在紫外光强 $1\,048.7\ \mu W/cm^2$, H_2O_2 投加量为 40 mg/L, TCAA 初始浓度约为 110 $\mu g/L$ 的情况下, 120 min 后该工艺对 TCAA 的去除达到 90% 以上。

(2) UV/ H_2O_2 /微曝气工艺比传统 UV/ H_2O_2 工艺对 TCAA 的去除更有效。微曝气增加了水中的溶解氧, 在 185 nm UV 辐射下生成 O_3 , O_3 与 H_2O_2 在 254 nm UV 辐射下产生羟基自由基 $\cdot OH$, 发生协同反应, 进一步加强了 UV/ H_2O_2 降解 TCAA 的效果。

(3) UV/ H_2O_2 /微曝气对 TCAA 的去除受 UV 光强、 H_2O_2 投加量、初始浓度和 pH 的影响。在固定 H_2O_2 投加量的条件下, 随着 UV 光强的增大, TCAA 去除率增加, $1\,048.7\ \mu W/cm^2$ 光强时效果最好。在同一光强下, 随着 H_2O_2 投加量的增大, 去除率增加, 但超过 40 mg/L 后, 去除效果增加缓慢。对不同初始浓度, 103.5 $\mu g/L$ 时去除率最高, 而后浓度增加, 去除率下降。TCAA 在中性或弱酸性 pH 条件下都可以得到有效地降解, pH 为 7 时降解效果最好。

参考文献

- 1 Christman R F, Norwood D L, Millington G S. Identity and yields of major halogenated products of aquatic fulvic acid chlorination. *Environ Sci. Technol*, 1983, 17(10): 625~628
- 2 Xu X, Weisel C P. Inhalation exposure to haloacetic acids and haloketones during showering. *Environ Sci Technol*, 2003, 37: 569~576
- 3 张晓健, 李爽. 消毒副产物总致癌风险的首要控制参数—卤乙酸. *给排水*, 2000, 26(8): 1~6
- 4 Lifong L L, Bowden D J, Brimblecombe P. Photodegradation of haloacetic acids in water. *Chemosphere*, 2004, 55: 467~476
- 5 Schoolenberg G E. A fracture mechanics approach to the effects of UV-degradation on poly-propylene. *Journal of materials science*, 1988, 23(5): 1580~1590
- 6 任仁, 张敦信. 化学与环境. 北京: 化学工业出版社, 2002

滤后加氯不同因素对生成三卤甲烷的影响

于海波 王启山 朱文姝

(南开大学环境科学与工程学院, 天津 300071)

摘要 以滤后未加氯的水为研究对象, 考察了投氯量、氯化时间、pH 以及分次加氯等反应条件对三卤甲烷 (THMs) 生成量的影响, 借此提出通过优化消毒来降低三卤甲烷等消毒副产物生成的控制方法。

关键词 饮用水处理 氯化 三卤甲烷

0 前言

在饮用水处理工艺中, 普遍采用的是混凝、沉淀、过滤和氯化消毒工艺, 其主要功能是去除水中的悬浮固体和胶体以及杀灭菌类, 但对水中大量的溶解性有机物无明显去除效果, 而且在氯化消毒过程中, 由于水中有机物质的氯化而形成了对人体健康危害更大的有机氯化物。1974 年美国发现饮用水氯化消毒造成有致癌、致畸、致突变性的三卤甲烷 (THMs) 类物质, 并将 THMs 类物质列入水中优先控制的污染物黑名单。三卤甲烷主要包括四种, 即三氯甲烷 (氯仿, CHCl_3), 一溴二氯甲烷 (CHBrCl_2), 二溴一氯甲烷 (CHBr_2Cl) 和溴仿 (CHBr_3)。因三卤甲烷中的主要成分三氯甲烷在动物试验中表现的致癌作用, 以及一些流行病学调查发现长期饮用氯化消毒饮用水可使某些癌症发病率增加, 因此对氯化消毒饮用水副产物的研究成了 20 世纪 70 年代以来环境保护工作者所关注的课题之一^[1]。至今三卤甲烷仍作为反映加氯消毒饮用水有害物质形成的一项重要指标。世界各国对饮用水中三氯甲烷的最高允许浓度作出了规定, 美国、日本规定为 $100 \mu\text{g/L}$; 世界卫生组织

规定不大于 $30 \mu\text{g/L}$; 我国规定不超过 $60 \mu\text{g/L}$ ^[2]。然而由于采用氯消毒具有杀菌效果好、处理成本低和运行管理方便等优点, 大部分给水厂目前仍采用加氯消毒, 并且在短时间内很难有其他消毒剂能全面替代加氯消毒, 所以对加氯消毒工艺进行优化及局部改善比寻求全面替代技术更切合实际^[3]。

1 仪器和试剂

1.1 仪器

Agilent 6890 气相色谱仪: 安捷伦科技有限公司; 恒温水浴锅: 控温精度为 $\pm 1^\circ\text{C}$, 天津市晶宏试验仪器设备有限公司; 自制顶空瓶: 135 mL 医用葡萄糖瓶, 用蒸馏水洗净后于 150°C 烘 4 h, 置于干燥器中备用; 医用反口橡皮塞: 先用 1% 稀盐酸煮沸 20 min, 然后在超纯水中煮沸 20 min, 晾干后储存在干燥器中, 备用; 注射器: 100 μL Agilent 注射器; Mettler Toledo 酸度计: 上海第二分析仪器厂。

1.2 材料和试剂

试验用水为滤后未加氯的水; 次氯酸钠溶液、抗坏血酸、氢氧化钠、硫酸皆为分析纯。

1.3 分析方法

- 7 Hajime S, Yoshimitsu T, Shigeru T. Photodegradation of chlorinated hydrocarbons in the presence and absence of dissolved oxygen in water. *Water Research*, 2001, 35(8): 1941~ 1950
- 8 Gardner P E, Sperry D P, Calvert G J. Photodecomposition of acrolein in O_2 - N_2 mixtures. *Phys Chem*, 1987, 91: 1922~ 1930
- 9 孙德智, 于秀娟, 冯玉杰. 环境工程中的高级氧化技术. 北京: 化学工业出版社, 2002
- 10 Davide V, Raffaele M, Alessandra N L. Advanced oxidation of the pharmaceutical drug diclofenac with $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ and ozone.

Water Research, 2004, 38: 414~ 422

- 11 von Sonntag C. Advanced oxidation processes: mechanistic aspects. *Water Science and Technology*, 2008, 58(5): 1015~ 1021
- 12 Rosenfeldt E J, Linden K G, Canonica S, et al. Comparison of the efficiency of center dot OH radical formation during ozonation and the advanced oxidation processes $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ and $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$. *Water Research*, 2006, 40(12): 3695~ 3704

OE-mail: calebzhao@163.com

收稿日期: 2008-11-28