

文章编号: 1006-6780(2001)02-0070-04

臭氧-紫外线深度氧化去除水中 有机污染物的研究

王欣泽, 王宝贞, 王琳

(哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090)

摘要: 在前人基础上, 考察了在紫外线辐射的条件下, 臭氧作为氧化剂在水中的变化情况, 分别在有紫外线和没有紫外线的情况下进行了臭氧对于饮用水中有机污染物去除情况的对比, 得出结论, 紫外线辐射有效地降低了尾气中臭氧的浓度, 对 COD_{Mn} , UV_{254} 和 HCCl_3 的去除都有提高。还分析了臭氧紫外联合氧化系统的影响因素。

关键词: 臭氧-紫外线联用氧化技术; 羟基自由基; 直接反应; 间接反应; 氧化降解

中图分类号: TU991.25 **文献标识码:** A

Removal of organic matter by O_3 -UV oxidation

WANG Xin-ze, WANG Bao-zhen, WANG Lin

(School of Municipal & Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: Discusses the variation of ozone as an oxidant in the water under ultraviolet radiation, compares the removal efficiencies of organic pollutants in the drinking water with UV, and without UV, and concludes that UV radiation decreases the concentration of ozone in off-gas, and improves the removal efficiencies of COD_{Mn} , UV_{254} , and HCCl_3 .

Key words: ozonation-UV combined oxidation; hydroxylradical; direct reaction; indirect reaction; oxidation degradation

近年来, 随着水体污染的加剧, 水中的有机物的含量越来越高, 并且加氯消毒引起了有机氯化物浓度升高, 最为突出的就是产生危害很大的三氯甲烷。去除这些微污染物饮用水深度净化技术应运而生。化学氧化法在水溶液中能够迅速彻底地去除水中污染物的特点使其在水处理中得到了广泛的应用, 而臭氧是饮用水处理中最为广泛应用的强氧化剂之一, 在水处理中其分解后的最终产物为氧气, 不向水中增添其它元素。然而单纯的臭氧氧化难以达到较高的 COD_{Mn} 去除效果, 在常规的深度净化厂中, 其 COD_{Mn} 去除率只能达到10%左右。如何在紫外线的照射下进一步强化臭氧的氧化性能, 提高臭氧的利用率是本实验的主要研究内容。

1 实验装置及分析方法

1.1 实验装置

实验装置如图1所示, 反应柱容积为7.85L, 紫外线灯的功率为30W。

1.2 分析方法

臭氧浓度的测定采用碘化钾溶液吸收, 在酸性条件下碘量法滴定。 COD_{Mn} 的分析采用酸性高锰酸钾法。 UV_{254} 的测定以不含有机物的蒸馏水为空白, 用上海生

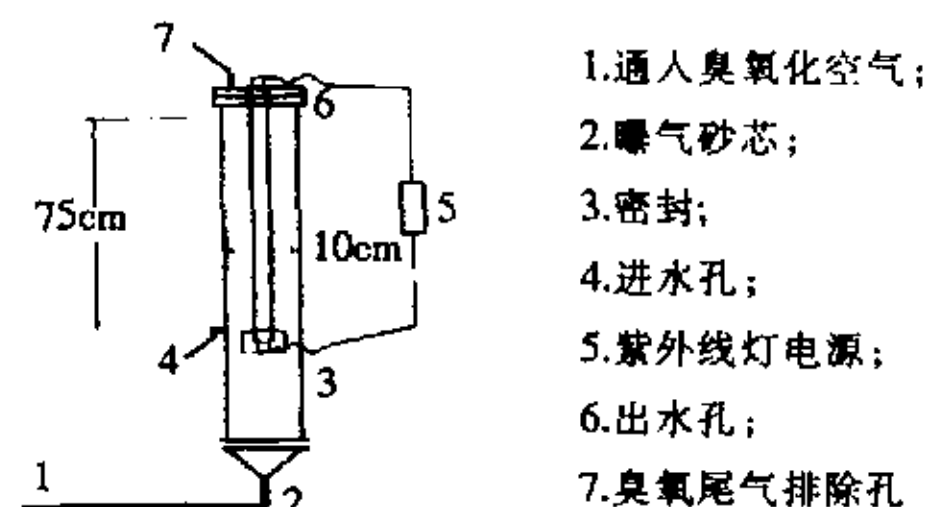


图1 UV- O_3 反应器试验装置示意图

Fig.1 Experimental UV- O_3 reactor

收稿日期: 1999-08-20

作者简介: 王欣泽(1974-), 男, 哈尔滨工业大学博士生。

产的752型紫外分光光度计测定。 HCCl_3 和 CCl_4 的分析采用气相色谱法。

2 结果与讨论

2.1 尾气中臭氧浓度的变化

在实验中首先考查了分别在有紫外线和没有紫外线照射的情况下尾气中臭氧浓度的变化情况。结果如图2。

从图2中可以看出在紫外线的照射下,尾气臭氧的浓度大为减低,使得臭氧的利用率有较明显的升高。

2.2 有机物去除效果

在实验中,我们同样测定了有机物的去除情况,单独的紫外线照射对于 COD_{Mn} 的去除无明显效果,首先对比考查了在有紫外线灯照射和没有紫外线灯照射的情况下 COD_{Mn} 去除情况的对比。 COD_{Mn} 的去除率不稳定,这主要同原水的水质有较大的关系,一般认为,当原水中 COD_{Mn} 较高时,去除率也较高,但无论原水情况怎样,紫外线的照射对于水中的 COD_{Mn} 的去除都有强化作用,对于哈尔滨市的自来水而言,去除率可以提高5%~10%左右。

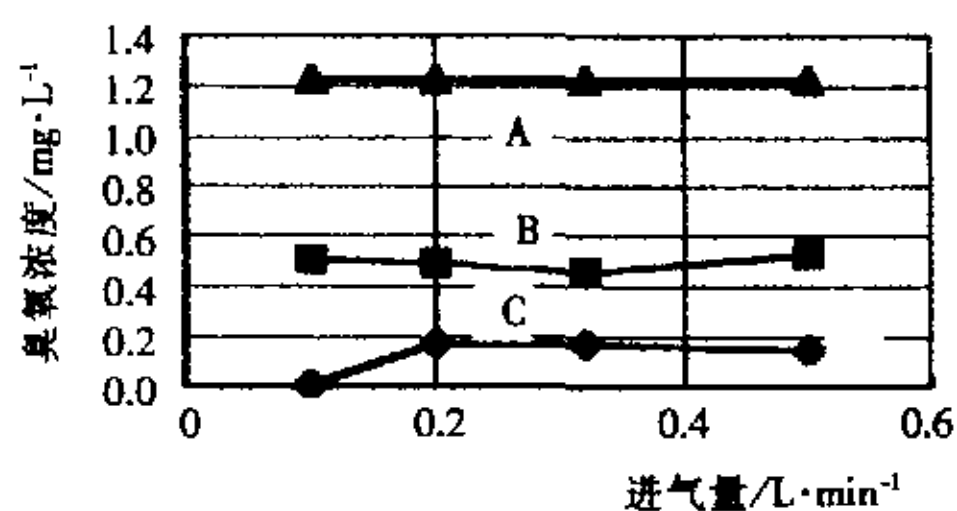


图2 尾气中的臭氧浓度随气量变化

Fig.2 Variation of O_3 concentration in off gas with the amount of ozonized
A—进气; B—单独 O_3 ; C—UV+ O_3

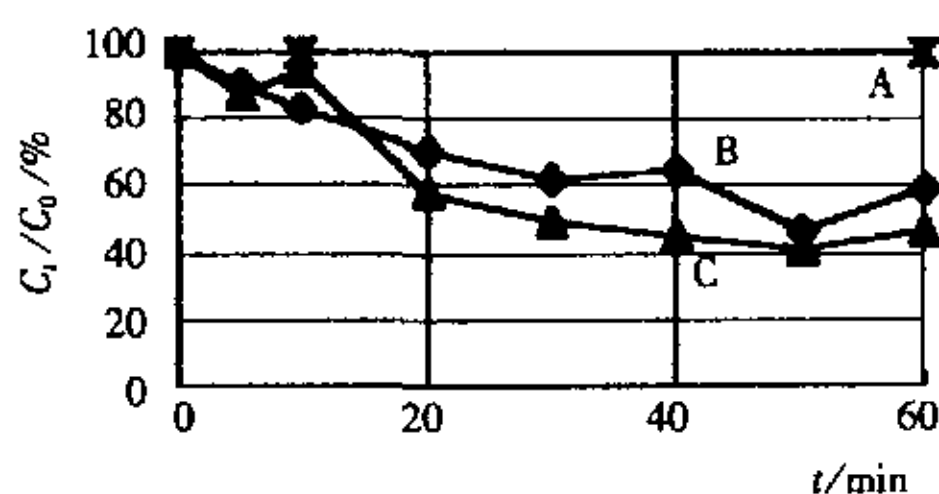


图3 UV_{254} 随时间变化情况

Fig.3 Variation of UV_{254} with time
 C_t 为 t 时的 UV_{254} 吸光度值; C_0 为 UV_{254} 的吸光度初始值($=0.08$)
A—通入空气; B—通入臭氧; C—UV+臭氧

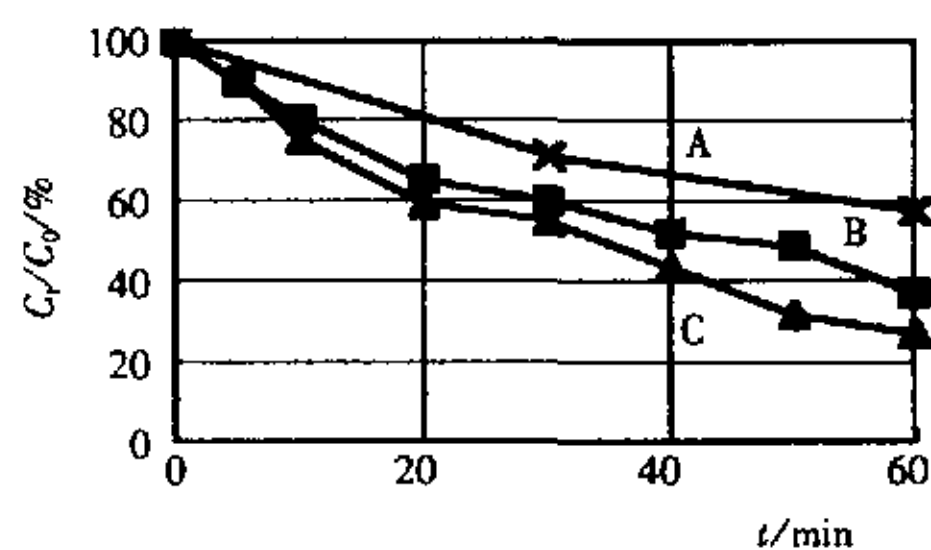


图4 三氯甲烷浓度随时间的变化情况

Fig.4 Variation of trichloromethane concentration with time

C_t 为反应 t 时的 HCCl_3 浓度; C_0 为 HCCl_3 初始浓度($=65 \mu\text{g/L}$);
A—通入空气; B—通入臭氧; C—UV+臭氧

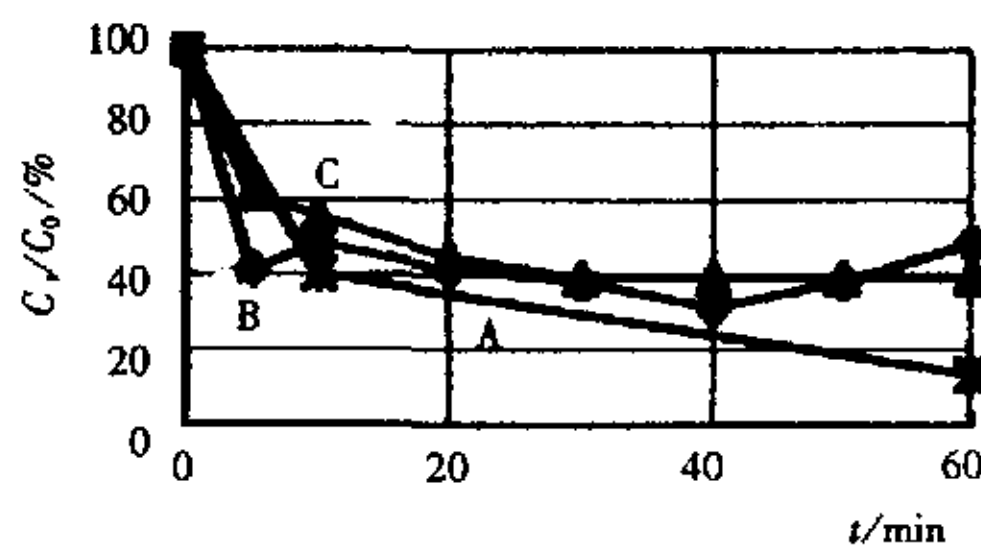


图5 四氯化碳浓度随时间的变化情况

Fig.5 Variation of tetrachloromethane concentration with time

C_t 为反应 t 时的 CCl_4 浓度; C_0 为 CCl_4 初始浓度($=4 \mu\text{g/L}$);
A—通入空气; B—通入臭氧; C—UV+臭氧

在实验中也考查了对于水中 UV_{254} 的去除效果。首先进行了静态的实验,分别在有紫外线辐照和没有紫外线辐照的情况下通入臭氧,考查水中 UV_{254} 的去除情况,结果见图3。从图3中可以看出,臭氧与紫外线联合氧化对于水中的 UV_{254} 有较好的去除作用,并且紫外线的照射使得去除率有明显的升高。

2.3 三氯甲烷和四氯化碳的去除

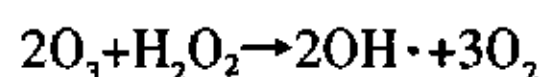
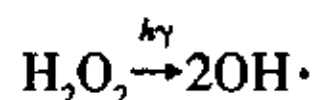
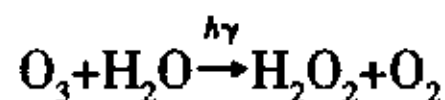
在实验中还专门分析了近年来危害比较严重的三氯甲烷和四氯化碳的变化情况。静态处理的效果见图4和图5。

从图4和图5可以看出对分子量较小的挥发性有机物,在臭氧与紫外线联用的系统中,曝气对于去除效果发挥着相当大的作用。尤其对于四氯化碳,在该系统中难以观察到明显的氧化作用。而对于三氯甲烷,氧化作用表现得较为明显,而且紫外线的照射对于其去除有强化作用,在该系统中可以提高去除率10%左右。

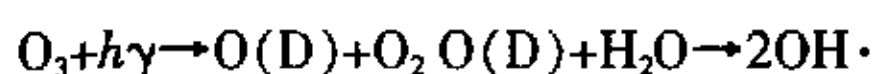
3 有机物去除机理探讨

3.1 臭氧的分解^[1, 2]

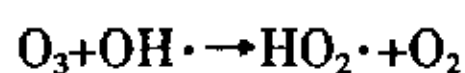
众所周知, 臭氧在水中与有机物存在着两种反应历程, 即直接反应历程和间接反应历程, 而在水体中由于碱度的存在抑制了臭氧分解产生羟基自由基的反应, 使得氧化反应以直接反应为主。然而在紫外线的照射下, 使得臭氧在分解历程发生了如下变化



在湿润的臭氧化空气中, 紫外线对于臭氧的分解作用如下



羟基自由基同时对与臭氧的分解有催化作用, 反应如下

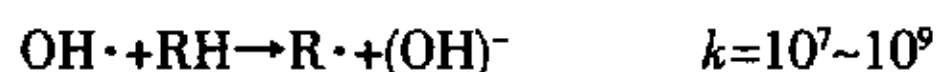


在上述因素的同时作用下, 臭氧迅速分解产生羟基自由基, 使得水溶液中的反应由原来以臭氧与有机物的直接反应为主转变为以自由基氧化反应为主。尾气中臭氧的浓度大大降低, 臭氧的利用率也升高了。

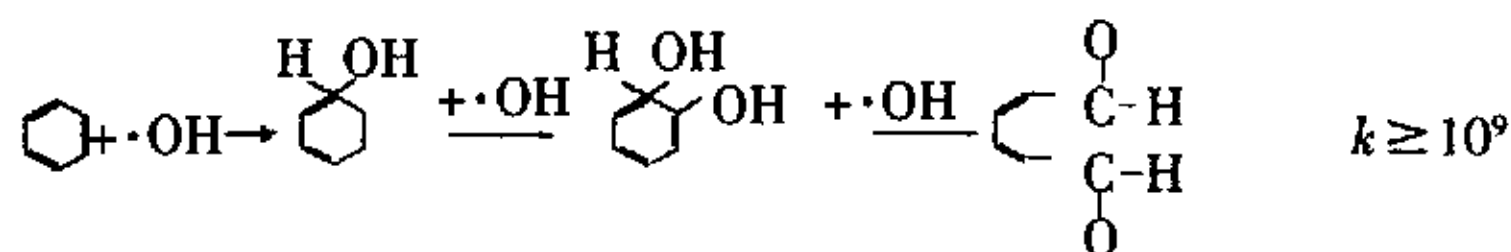
3.2 羟基自由基氧化反应

羟基自由基酸性条件下的标准电位为2.80V, 比臭氧的氧化性还要强(2.07V), 能够与水中绝大多数有机物发生氧化反应。羟基自由基氧化反应^[3]大体上可以分为以下两类

A. 除氢反应



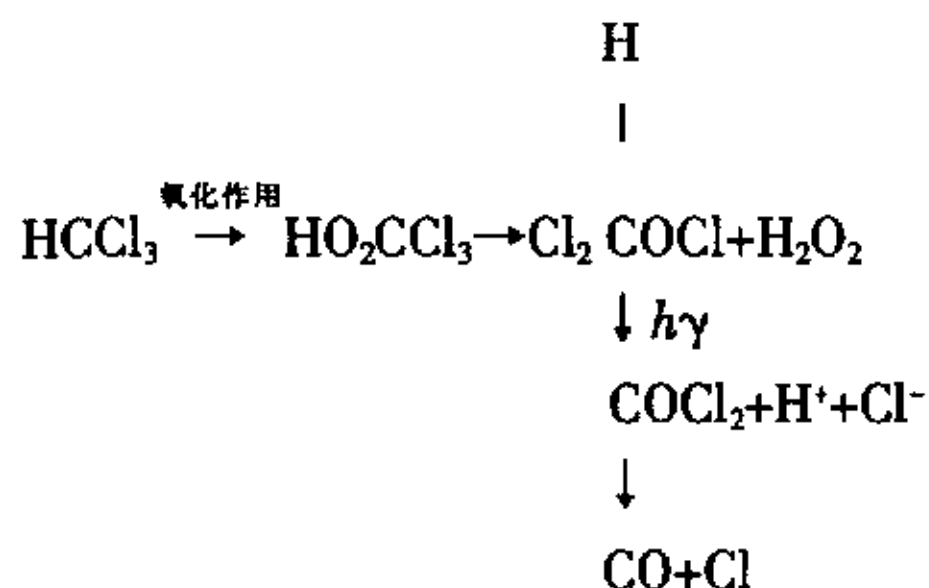
B. 加成反应



从这两类反应可以看出, 羟基自由基更易于与芳香族化合物或不饱和类化合物发生加成反应, 有机物中的芳香烃和含有双键或羟基的共轭体系在紫外光区都有强烈的吸收, UV₂₅₄的去除率较高也证明了这一点。而臭氧在水中与有机物发生的直接氧化反应的速度不如自由基氧化反应快, 并且选择性较强。但是在水中我们认为应该存在臭氧的直接氧化过程。

3.3 三氯甲烷和四氯化炭的去除

根据实验的结果分析, 四氯化炭主要靠气提作用可以达到较好的去除效果。而三氯甲烷则是氧化作用和气提作用并举, 关于三氯甲烷的氧化去除机理比较复杂, 目前还没有非常理想的解释, 但是从实验结果来看, 氧化作用肯定存在的, 并且紫外线的照射能够提高处理效果。三氯甲烷并不是紫外强吸收物质, 但是根据文献[4]介绍, 如果没有紫外线, 则不能生成氯化物, 如果单独使用紫外线, 只有四分之一左右的氯原子转化成氯化物。具体机理如下



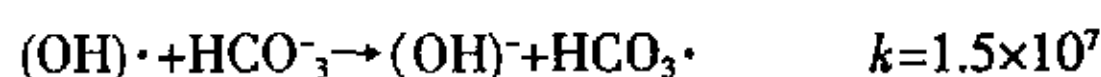
4 臭氧紫外联合氧化系统的影响因素分析

4.1 水中污染物质的特性

通过实验我们认为, 羟基自由基更易于与水中的不饱和化合物发生化学反应, 当水中存在着较多的芳香族化合物或含有双键或羰基的共轭体系时, 采用该系统能够取得较好的去除效果, 而当水中的污染物质为饱和的有机化合物时, 用该系统处理则速度较慢, 不容易取得良好的去除效果。

4.2 碱度的影响

在单独臭氧氧化的系统中, 碱度能够捕捉羟基自由基, 抑制臭氧自催化反应, 使臭氧在水溶液以直接反应为主。在臭氧紫外联合氧化系统中, 碱度对于该处理系统是不利的, 它大大的消耗了水中的羟基自由基的浓度, 使得处理效率降低, 如图6^[1]。从图6中可以看出, 碱度对于该系统的影响比较大, 在实验中人们同样发现在碱度为130mg/L时去除HCClBr₂所需的臭氧量比碱度为235mg/L所需的臭氧量小两倍。有机化合物的氧化与重碳酸盐对羟基自由基的竞争反应及速度常数如下



4.3 进气中臭氧浓度的影响

该系统在运行过程中, 处理效果不仅与臭氧的投量, 紫外线的照射剂量有关, 而且与进气中的臭氧浓度有关。在相同臭氧投量和紫外线照射剂量的情况下, 高臭氧浓度处理效果更为理想, 如图7和图8。从图7和图8中可以看出, 进气中的臭氧浓度较高时能够取得较好的效果, 我们分析这主要是因为当水中臭氧浓度较高时, 产生的羟基自由基的浓度也较高, 对有机物的氧化更为彻底, 所以有机物的去除效果也较好。

5 结论

1. 采用臭氧-紫外线联合氧化技术能够更有效地氧化降解水中的有机污染物, 提高其去除率。
2. 臭氧-紫外联合氧化技术对于去除水中的含有双键或芳香族化合物等不饱和有机物更为有效。
3. 该系统对于三氯甲烷这样的小分子饱和卤代烃也有一定的氧化效果。
4. 提高进气中的臭氧浓度, 在相同的臭氧投量条件下能够取得更好的污染物去除效果。
5. 当原水中碱度等羟基自由基捕获剂的浓度很高时, 不适合采用该系统。

参 考 文 献:

- [1] PAILLARD H, BRUNET R, M.Daré. Application of Oxidation By a combined Ozone/ Ultraviolet Radiation System to the Treatment of Natural Water[J]. Ozone Science & Engineering, 1987, (9): 391-418.
- [2] WILLIAN H Claze, Joon-Wun Kang, Douglas H Chapin. The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation[J]. Ozone Science & Engineering, 1987, (9): 335-352.
- [3] 罗孝良. 化学反应速度常数手册(第二分册)水溶液的化学反应速度常数[M]. 长沙: 四川科学技术出版社, 1987.
- [4] 福奇曼, E. G. 国际臭氧学会第三次国际会议论文集[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1985.

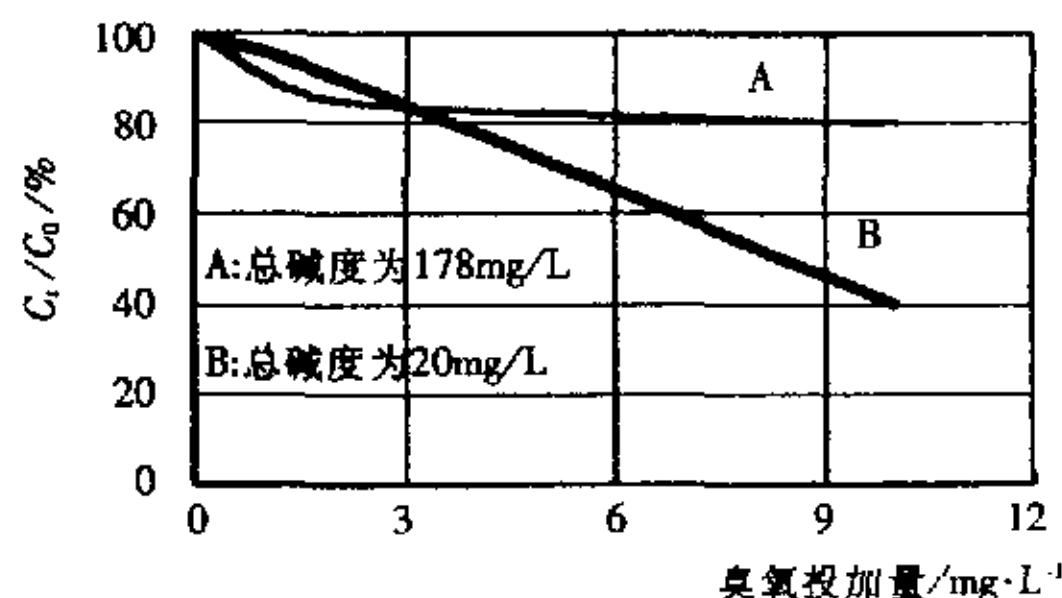


图6 碱度对于TOC去除的影响

Fig.6 Effect of alkalinity on removal of TOC

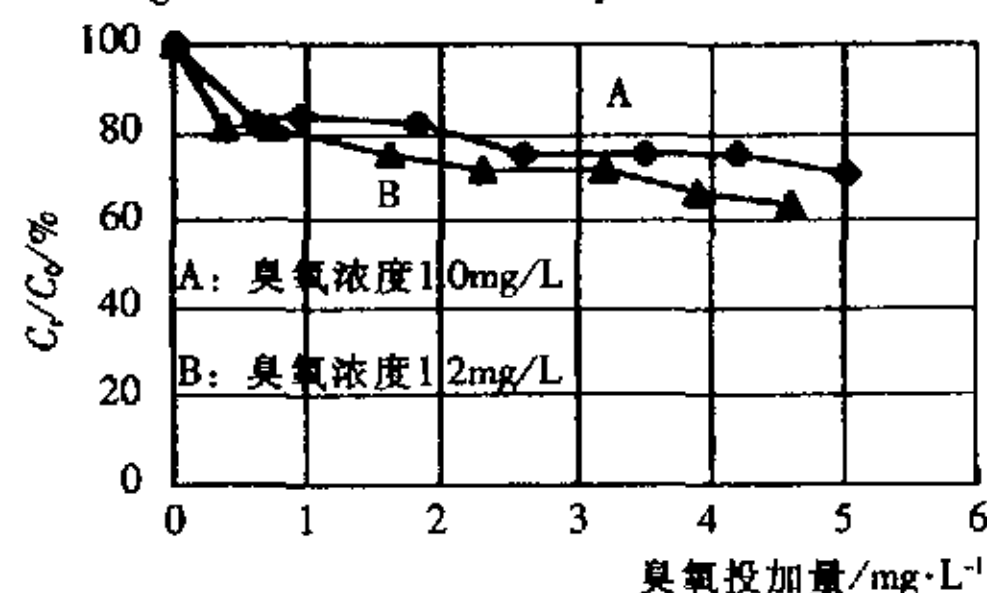


图7 臭氧浓度对COD_m处理效果的影响

Fig.7 Effect of O₃ concentration on treatment of COD_m

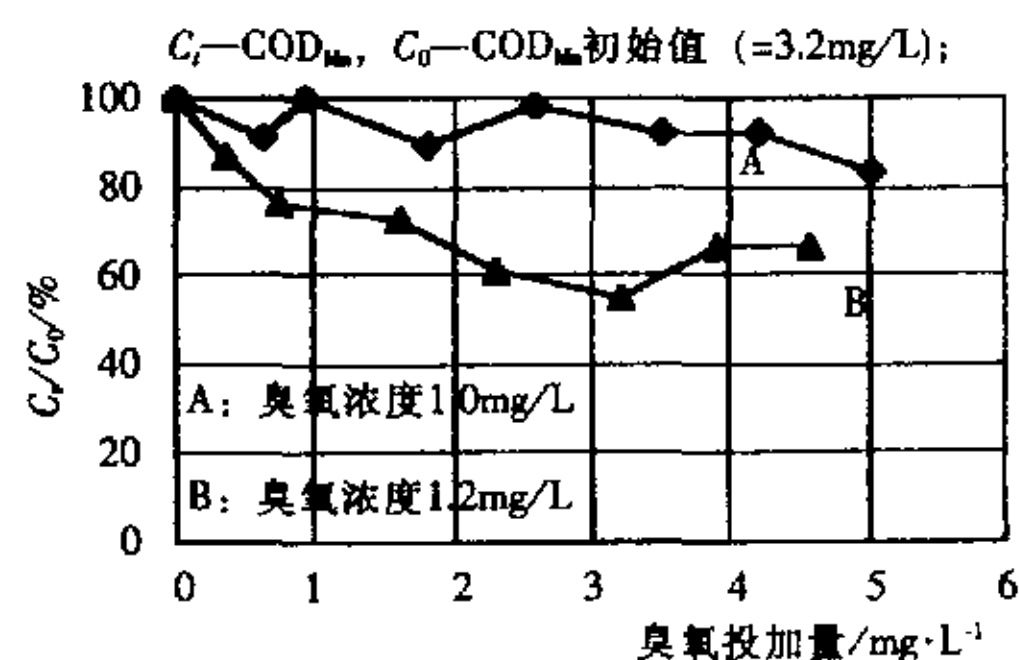


图8 臭氧浓度对三氯甲烷处理效果的影响

Fig.8 Effect of O₃ concentration on treatment of trichloromethane

C₁—HCCl₃浓度; C₀—HCCl₃初始浓度(=65μg/L);