

# UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> 联用降解饮用水中的三氯硝基甲烷

丁春生<sup>1</sup>, 徐洋洋<sup>1</sup>, 王卫文<sup>2</sup>, 傅洋平<sup>1</sup>

(1. 浙江工业大学 建筑工程学院, 浙江 杭州 310032; 2. 煤炭科学研究总院 杭州  
环保研究院, 浙江 杭州 311201)

**摘要:** 分别采用 O<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、UV 及其联用技术降解饮用水中的含氮消毒副产物三氯硝基甲烷(TCNM), 考察了不同反应条件下对 TCNM 的降解效果及其影响因素, 并探讨了其降解机理。结果表明, 单独 O<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和 UV 工艺对 TCNM 的去除效果不理想, 而 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> 组合工艺能够有效去除 TCNM。当 TCNM 初始浓度为 20 μg/L、紫外光强为 31 μW/cm<sup>2</sup>、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量为 15 mg/L、臭氧投加量为 10 mg/L 时, 反应 150 min 后, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> 组合工艺对 TCNM 的去除率分别为 82.26% 和 97.28%, 两种工艺对 TCNM 的降解均符合一级反应动力学。

**关键词:** 饮用水; 三氯硝基甲烷; 高级氧化; 动力学

**中图分类号:** TU991 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2014)07-0051-04

## Degradation of Trichloronitromethane in Drinking Water by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> Process

DING Chun-sheng<sup>1</sup>, XU Yang-yang<sup>1</sup>, WANG Wei-wen<sup>2</sup>, FU Yang-ping<sup>1</sup>

(1. College of Architecture and Civil Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China; 2. Hangzhou Institute for Environment Protection, China coal Research Institute, Hangzhou 311201, China)

**Abstract:** O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV, and their combinations were respectively used to degrade trichloronitromethane (TCNM) containing nitrogenous disinfection by-products in drinking water. The degradation efficiency of TCNM and the influence factors under different reaction conditions were investigated, and the degradation mechanism and kinetics were explored. The results indicated that the removal efficiencies of TCNM by O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV were not ideal, while UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> could effectively remove TCNM. The removal efficiency of TCNM by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> could be up to 82.26% when the initial concentration of TCNM, UV light intensity, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dosage and reaction time were 20 μg/L, 31 μW/cm<sup>2</sup>, 15 mg/L and 150 min, respectively. In the UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> process, when the UV light intensity, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dosage and O<sub>3</sub> dosage were 31 μW/cm<sup>2</sup>, 15 mg/L and 10 mg/L, the removal rate of TCNM reached 97.28% after reaction for 150 min. The TCNM degradation by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> process accorded with the first-order kinetics model.

**Key words:** drinking water; trichloronitromethane (TCNM); advanced oxidation; kinetics

随着水分析技术和毒理学研究的快速发展,越来越多的饮用水消毒副产物被识别出来,目前报道

基金项目: 浙江省自然科学基金资助项目(Y5110339); 浙江省公益性技术应用研究计划项目(2012C23055)

了约 600 多种消毒副产物,其中以含氮消毒副产物(N-DBPs)的毒性最大、分布范围最广<sup>[1]</sup>,逐渐成为当今消毒副产物研究的热点。目前对 N-DBPs 的研究主要集中在卤化乙腈(HANs)、亚硝胺和卤代硝基甲烷(HNMs)三类物质<sup>[2]</sup>。其中, HANs 在饮用水中发现较早,因而得到了较为广泛的研究<sup>[1]</sup>;以亚硝基二甲胺(NDMA)为代表的亚硝胺类消毒副产物,由于具有强致癌性,在国内外已经成为非卤化 N-DBPs 的研究热点<sup>[3~5]</sup>;对于 HNMs,国外的研究主要局限在毒理学方面<sup>[6]</sup>,而国内尚无相关方面的系统研究。鉴于此,笔者以 HNMs 中的典型代表三氯硝基甲烷(TCNM)为研究对象,采用单独  $O_3$ 、 $H_2O_2$  和 UV 及其联用技术,考察其对 TCNM 的降解效果和影响因素,并分析其降解机理。

## 1 试验部分

### 1.1 仪器与试剂

仪器:气相色谱质谱联用仪,色谱柱;紫外可见分光光度计;紫外灯;臭氧发生器。

试验用 TCNM 标准品购自 Supelco(纯度 > 99%);试验用  $H_2O_2$ (质量分数为 30%)、无水硫酸钠等均为分析纯试剂。用去离子水配制试验用水。

### 1.2 试验方法

试验装置如图 1 所示,反应器为圆柱形,直径为 100 mm,高为 1 000 mm,由不锈钢外套密闭。

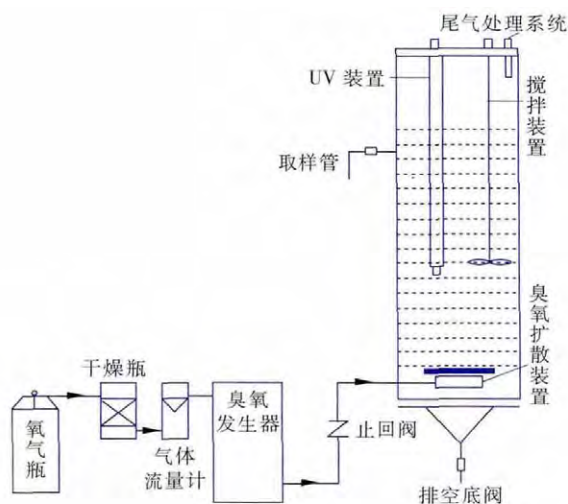


图 1 试验装置

Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup

配制 5 L 一定浓度的 TCNM 溶液加入到反应器中,分别采用 UV 光照、 $H_2O_2$  或  $O_3$  进行氧化降解。反应器内配置 1 根石英套管,通过更换不同功率的

紫外灯来调节紫外辐照度,试验中使用的紫外灯功率分别为 4、8、12 W,对应的光强分别为 31、64、80  $\mu W/cm^2$ 。试验中将  $H_2O_2$  根据所需浓度在反应开始时一次性投加到反应器中。纯氧经流量计进入臭氧发生器,在高压电场作用下产生臭氧,臭氧通过反应器底部的曝气头与 TCNM 溶液接触反应。打开搅拌器,以保证溶液混合均匀。

### 1.3 分析方法

试验在对消毒副产物分析方法进行大量研究的基础上,提出了适合 TCNM 的优化检测方法,即 LLE-GC/MS 法,该方法的回收率为 97.3%~106%,检测限小于 1  $\mu g/L$ 。

水样的预处理:在 40 mL 样品瓶中加入 25 mL 待测水样,然后加入 8 g 无水硫酸钠(使用前用马福炉在 600  $^{\circ}C$  下烘 2 h)并立即摇动使其完全溶解;准确加入 2 mL 的 MTBE(含内标 1,2-二溴丙烷 150  $\mu g/L$ ),密封后在恒温往复摇床上摇晃 5 min,然后静置 5 min 让水相和有机相分层,使 TCNM 等从水中分离出来;用移液枪取 1 mL 醚层进入 GC/MS 中分析。

色谱柱采用 Rtx-5 毛细管色谱柱(30 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.25  $\mu m$ ),载气为高纯 He。色谱条件:进样口温度为 200  $^{\circ}C$ ,检测器温度为 280  $^{\circ}C$ ,采用电子轰击离子源(EI),电子能量为 70 eV,柱头压强为 83.5 kPa,进样量为 1  $\mu L$ ,无分流进样,溶剂延迟时间为 4 min。程序升温条件:初始温度为 30  $^{\circ}C$ ,保持 15 min;以 20  $^{\circ}C/min$  的速率升至 160  $^{\circ}C$ ,保持 5 min。采用 SIM 模式定量测定。

## 2 结果与分析

### 2.1 单独工艺对 TCNM 的去除效果

量取一定的 TCNM 母液,用去离子水稀释成 20  $\mu g/L$  的 TCNM 溶液,即为试验用水。 $O_3$  工艺中的  $O_3$  投加量为 10 mg/L,  $H_2O_2$  工艺中的  $H_2O_2$  投加量为 15 mg/L, UV 工艺中的紫外光强为 31  $\mu W/cm^2$ ,反应 150 min 后,检测水样中的 TCNM 浓度。结果表明,单独  $O_3$ 、 $H_2O_2$  和 UV 工艺对 TCNM 的去除率分别为 35.30%、39.54% 和 43.53%,3 种单独工艺对 TCNM 的去除效果并不理想,这主要与氧化机理和 TCNM 的结构有关。在水溶液中,  $O_3$  与化合物的反应有两种方式:  $O_3$  分子直接进攻和  $O_3$  分解形成自由基。 $H_2O_2$  的氧化还原电位为 1.77 V,氧化性能不是很强。分析认为,TCNM 作为一种难降解有

机物,与氯相连的碳原子周围电子云密度较低,单独O<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>对其氧化效果有限。而UV照射对有机物的降解主要是依靠紫外线光子的能量,由于紫外灯功率的限制,UV工艺对TCNM的去除效果也不理想。

## 2.2 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>组合工艺对TCNM的去除效果

### 2.2.1 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>投加量的影响及动力学分析

在TCNM初始浓度为20 μg/L、pH值为7.0的条件下,控制UV光强为31 μW/cm<sup>2</sup>,改变H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的投加量分别为15、30、45、60、75 mg/L,反应150 min,对TCNM的去除效果见图2。

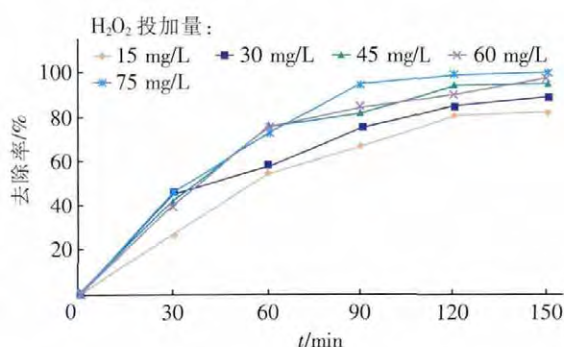


图2 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>投加量对TCNM去除效果的影响

Fig. 2 Effect of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dosage on TCNM removal by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process

从图2可以看出,UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>组合工艺对TCNM的去除效果较好,这是因为H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>在UV光的照射下会产生·OH,其具有更高的氧化还原电位(2.80 V),因而具有更强的氧化能力。随着H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>投量的增加,组合工艺对TCNM的去除率明显提高,反应150 min后,当H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>投加量为15 mg/L时,去除率为82.26%,增加H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>投量至45 mg/L时,去除率升至95.61%。另外,在150 min内,UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>组合工艺对TCNM的去除率上升较快,总体上体现了一级反应动力学特征。采用一级反应动力学方程对试验数据进行拟合,当H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>投加量分别为15、30、45、60、75 mg/L时,反应速率常数 $k$ 分别为0.012 4、0.018 8、0.021 5、0.022 0、0.022 0,相关系数 $R^2$ 分别为0.982 5、0.962 8、0.981 6、0.970 9、0.943 3。可以看出,当H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>在15~45 mg/L范围内时,随着H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>投量的增加,UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>工艺对TCNM的降解速率常数增加明显,这是因为在H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>不饱和的情况下,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>在UV照射下激发出的·OH随其投量的增加而急剧增加;但当H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>投加量>45 mg/L

后,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>趋于饱和,由于H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>既是·OH的产生剂也是捕获剂,所以导致UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>工艺对TCNM的降解速率常数增加缓慢或者近似不变<sup>[7]</sup>。

### 2.2.2 UV光强的影响

在H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>投加量为45 mg/L、TCNM初始浓度为20 μg/L、pH值为7.0的条件下,考察不同UV光强对UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>组合工艺去除TCNM的影响,结果见图3。可知,随着UV光强的增加,组合工艺对TCNM的去除率明显提高,这主要是因为增加UV光强可更迅速地激发H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>产生·OH。另外,在前60 min,TCNM浓度下降速度较快,60 min后其浓度下降趋缓。分析认为,在反应前期,TCNM和H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>浓度均较高,两者能更充分地反应;至反应后期,TCNM浓度较小,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>也快被消耗完,因此TCNM浓度下降幅度变小。

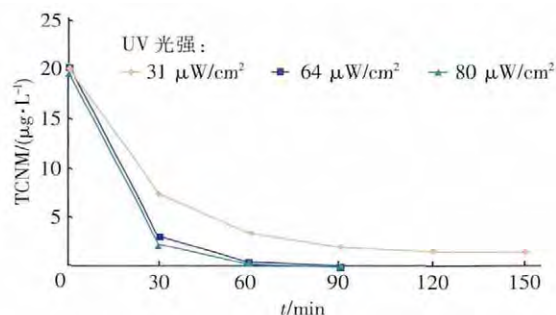


图3 UV光强对TCNM去除效果的影响

Fig. 3 Effect of UV light intensity on TCNM removal by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process

### 2.2.3 TCNM初始浓度的影响

当UV光强为31 μW/cm<sup>2</sup>、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>投加量为45 mg/L、pH值为7.0时,控制TCNM的初始浓度分别为5、10、15、20 μg/L,考察其对UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>工艺去除TCNM的影响。结果表明,随TCNM初始浓度的增加,UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>工艺对TCNM的去除效果逐渐增强。当TCNM初始浓度为5 μg/L时,反应150 min后对TCNM的去除率为77.21%,而当TCNM初始浓度增加到20 μg/L时,去除率升至95.61%。

## 2.3 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>组合工艺对TCNM的去除效果

在TCNM初始浓度为20 μg/L左右、UV光强为31 μW/cm<sup>2</sup>、O<sub>3</sub>投加量为10 mg/L的条件下,控制H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>投加量分别为15、30、45和60 mg/L,考察UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>组合工艺对TCNM的去除效果,结果见图4。可知,随着H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>投量的增加,UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>工艺对TCNM的去除率逐渐提高。UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>工

艺的氧化机理与  $UV/H_2O_2$  工艺基本相同,均借助于紫外光激发下形成强氧化性的  $\cdot OH$ ,与  $UV/H_2O_2$  工艺相比, $O_3$  的加入对  $\cdot OH$  的产生有协同作用,从而可加速对有机物的降解<sup>[8]</sup>。采用一级反应动力学方程对试验数据进行拟合,当  $H_2O_2$  投加量分别为 15、30、45、60、75 mg/L 时,反应速率常数  $k$  分别为 0.022 6、0.026 3、0.032 3、0.035 9,相关系数  $R^2$  分别为 0.940 7、0.975 5、0.999 1、0.992 6。可以看出, $UV/H_2O_2/O_3$  工艺对 TCNM 的降解速率常数随  $H_2O_2$  投量的增加而增加。

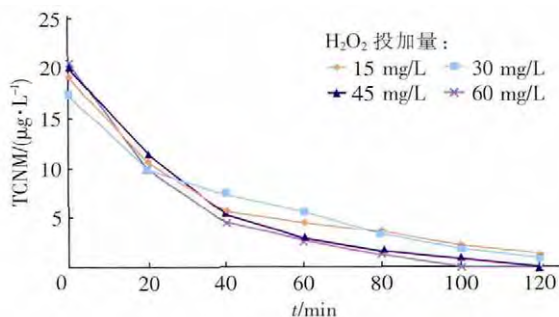


图4 不同  $H_2O_2$  投加量下  $UV/H_2O_2/O_3$  工艺对 TCNM 的去除效果

Fig.4 TCNM removal by  $UV/H_2O_2/O_3$  process under different  $H_2O_2$  dosages

### 3 结论

在 TCNM 初始浓度约为 20  $\mu g/L$ 、臭氧投加量为 10 mg/L、 $H_2O_2$  投加量为 15 mg/L、UV 光强为 31  $\mu W/cm^2$  的条件下,反应 150 min 后,单独  $O_3$ 、 $H_2O_2$  和 UV 工艺对 TCNM 的去除率分别为 35.30%、39.54% 和 43.53%,去除效果不理想;而采用  $UV/H_2O_2$  和  $UV/H_2O_2/O_3$  组合工艺时,对 TCNM 的去除率分别为 82.26%、97.28%,去除效果较好。 $UV/H_2O_2$  和  $UV/H_2O_2/O_3$  两组合工艺对 TCNM 的去除效果均随  $H_2O_2$  投量的增加而逐渐增强,且对 TCNM 的去除过程均符合一级反应动力学。考虑到  $O_3$  的制备成本远大于  $H_2O_2$ ,采用  $UV/H_2O_2$  组合工艺去除 TCNM 是更经济可行的方法。

### 参考文献:

- [1] Plewa M J, Muellner M G, Richardson S D *et al.* Occurrence, synthesis, and mammalian cell cytotoxicity and genotoxicity of haloacetamides: an emerging class of nitrogenous drinking water disinfection byproducts [J]. *Environ Sci Technol* 2008, 42(3): 955–961.
- [2] 楚文海,高乃云, Deng Yang. 饮用水新型 N-DBPs 类别及毒理学评价 [J]. *现代化工* 2009, 29(2): 86–89.
- [3] Mitch W A, Sharp J O, Trussell R R *et al.* N-nitrosodimethylamine (NDMA) as a drinking water contaminant: A review [J]. *Environ Eng Sci* 2003, 20(5): 389–404.
- [4] 梁闯,徐斌,高乃云,等. 氯化消毒副产物 NDMA 的生成与控制研究进展 [J]. *中国给水排水*, 2008, 24(22): 6–11.
- [5] 黄露溪,沈吉敏,徐冰冰,等.  $UV/H_2O_2$  降解水中痕量 NDMA 的效能研究 [J]. *中国给水排水* 2010, 26(5): 104–108.
- [6] Plewa M J, Wagner E D, Jazwierska P. Halonitromethane drinking water disinfection byproducts: Chemical characterization and mammalian cell cytotoxicity and genotoxicity [J]. *Environ Sci Technol* 2004, 38(1): 62–68.
- [7] Aleboyeh A, Moussa Y, Aleboyeh H. Kinetics of oxidative decolourisation of Acid Orange 7 in water by ultraviolet radiation in the presence of hydrogen peroxide [J]. *Sep Purif Technol* 2005, 43(2): 143–148.
- [8] 韩冰,田俊莹,文晨.  $UV/O_3/H_2O_2$  协同体系光降解兰纳素橙 OR 的研究 [J]. *天津工业大学学报* 2007, 26(3): 61–65.



作者简介:丁春生(1965–),男,安徽怀宁人,博士,教授,主要从事水污染控制理论与技术研究,已发表论文 40 余篇。

E-mail: dingcs99@163.com

收稿日期:2013–10–16