

# UV—H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>工艺去除饮用水中二氯乙酸的研究

伍海辉<sup>1,2</sup>, 高乃云<sup>2</sup>, 乐林生<sup>1</sup>

(1. 上海市自来水市北有限公司, 上海 200086; 2. 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:** 采用间歇式反应器考察了 UV—H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 高级氧化技术去除饮用水中二氯乙酸的效果及其影响因素, 并进行了相关的动力学分析。结果表明, 在紫外线辐照度为 1 048 μW/cm<sup>2</sup>、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量为 60 mg/L、原水 pH 值为 7.1、DOC 浓度为 5.13 mg/L、二氯乙酸初始浓度约为 100 μg/L 的条件下, UV—H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 工艺对二氯乙酸的去除率 > 90%。pH 值为中性或偏酸性时, 更有利于系统对二氯乙酸的去除; 在其他条件一定的情况下, 系统对二氯乙酸的去除效果随紫外线辐照度或 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投量的增加而增加, 但当紫外线辐照度 > 640 μW/cm<sup>2</sup> 或 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投量 > 40 mg/L 时, 系统对二氯乙酸的去除率增加缓慢; 在二氯乙酸初始浓度约为 100 μg/L 及其他条件一定的情况下, 当原水 DOC 浓度 < 2.39 mg/L 时, 180 min 内二氯乙酸即可被降解完毕; 其他条件不变, 当二氯乙酸的初始浓度 > 109.48 μg/L 时, 系统对二氯乙酸的去除率随其初始浓度的增加而变得非常缓慢。UV—H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 工艺对二氯乙酸的降解符合一级反应动力学, UV 与 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 发生协同效应, 使得在两者同时增加的情况下, 反应速率常数大幅增加。

**关键词:** 二氯乙酸; 高级氧化技术; 反应动力学

**中图分类号:** TU991 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2007)11-0069-05

## Study on Removing Dichloroacetic Acid from Drinking Water Using UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Process

WU Hai-hui<sup>1,2</sup>, GAO Nai-yun<sup>2</sup>, LE Lin-sheng<sup>1</sup>

(1. Shanghai Waterworks Shibe Co. Ltd., Shanghai 200086, China; 2. State Key Laboratory  
of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

**Abstract:** The removal efficiency of dichloroacetic acid from drinking water using the advanced oxidation technology UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and the influencing factors were investigated in batch reactors, and the relevant dynamic analysis was carried out. The results indicate that when UV irradiation intensity is 1 048 μW/cm<sup>2</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dosage being 60 mg/L, pH of raw water being 7.1, DOC concentration being 5.13 mg/L, and initial dichloroacetic acid concentration being around 100 μg/L, the resulting removal rate of dichloroacetic acid reaches above 90%. The neutral or slightly acidic pH is favourable for removing the dichloroacetic acid. Under the other given conditions, the removal efficiency of dichloroacetic acid is directly proportional to the UV irradiation intensity and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dosage. However, when UV irradiation intensity exceeds 640 μW/cm<sup>2</sup> or H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dosage exceeds 40 mg/L, the acceleration of dichloroacetic acid removal is decreased. When the initial concentration of dichloroacetic acid is around 100 μg/L, DOC con-

centration in raw water is less than 2.39 mg/L, and under the other given conditions, dichloroacetic acid can be completely degraded by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> within 180 min. When the initial concentration of dichloroacetic acid is greater than 109.48 μg/L and other conditions remain unchanged, the acceleration of dichloroacetic acid removal with the increase of its initial concentration is low. The degradation of dichloroacetic acid accords with first-order reaction kinetics. Due to the synergistic effect between UV irradiation intensity and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dosage, the reaction rate increases greatly under the condition of simultaneous increase of both.

**Key words:** dichloroacetic acid; advanced oxidation technology; reaction kinetics

1983 年, Christman 首次发现了饮用水中的卤乙酸, 并证明其作为氯化消毒副产物中另一大类高致癌风险物质, 在以氯消毒的饮用水中广泛存在, 其致癌风险远高于三卤甲烷。饮用水处理工艺中对原水的预氯化是当前绝大多数自来水厂抑制藻类生长和提高后续混凝、沉淀效果的一项主要技术措施, 也是产生消毒副产物的主要途径, 笔者以二氯乙酸为例, 考察了 UV—H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 高级氧化技术对卤乙酸类消毒副产物的去除效果, 并进行了相关的动力学探讨。

1 试验部分

1.1 试验装置

通过试验考察了 UV—H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 组合工艺氧化去除二氯乙酸的效果, 试验装置如图 1 所示。

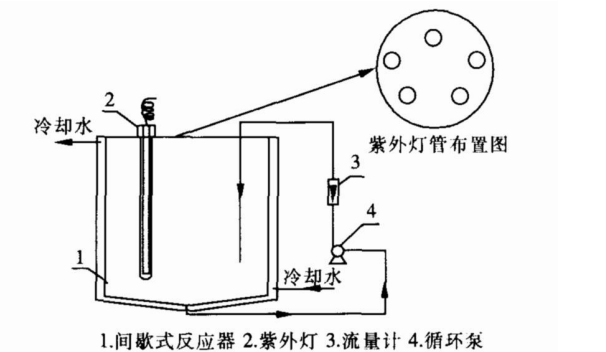


图 1 试验装置

Fig. 1 Schematic diagram of experimental set-up

待处理的二氯乙酸溶液被间歇加入到容积为 25 L 的不锈钢反应器中, 反应器内均匀布置了 5 盏紫外灯管, 紫外灯管开启数量不同时的辐照度见表 1。采用循环冷却水主要是为了防止在紫外灯辐照时由于水温升高而影响到处理效果。另外, 采用循环泵使溶液不断循环, 可起到搅拌作用, 以保证氧化反应的均匀性。

表 1 开启不同盏数紫外灯管时的辐照度

Tab. 1 Irradiation intensity when turning on different lamps

紫外灯管开启数/盏	1	2	3	4	5
辐照度/(μW·cm <sup>-2</sup> )	183	411	640	843	1 048

1.2 试验用水

试验用水采用自来水配制。首先向自来水中投加二氯乙酸溶液配制高浓度的储备液, 储备液中二氯乙酸的浓度为 2.5 mg/mL; 试验时, 再量取一定量的储备液用自来水稀释成所需浓度的溶液, 即为试验原水。

1.3 分析方法

先用甲基叔丁基醚 (MTBE) 萃取出待测水样中的三氯乙酸, 萃取过程中通过在酸性条件下加盐以提高萃取效果<sup>[1]</sup>; 然后取一定量的萃取液与酸化甲醇进行衍生化酯化反应<sup>[2]</sup>, 生成低沸点的二氯乙酸甲酯, 再次加盐萃取二氯乙酸甲酯, 取上层萃取液注入气相色谱进行检测。测试中采用内标法, 以抵消操作过程中产生的系统误差, 提高分析精确度, 标准曲线的相关系数 > 0.995。

2 结果与讨论

2.1 降解二氯乙酸的影响因素分析

2.1.1 pH 值

当紫外线辐照度为 1 048 μW/cm<sup>2</sup>、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量为 60 mg/L、原水中 DOC 浓度为 5.13 mg/L、二氯乙酸初始浓度约为 110 μg/L 时, 在不同初始 pH 值条件下反应 180 min, UV—H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 工艺对二氯乙酸的去除情况见图 2。

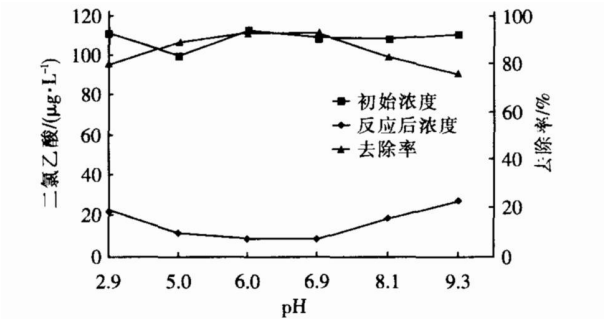


图 2 不同 pH 值下 UV—H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 工艺去除二氯乙酸的效果

Fig. 2 Effect of DCAA removal by UV—H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process under different pH values

从图 2 可见,二氯乙酸在偏酸性或中性的条件下能够被很好地去除,去除率 > 90%。这是由于在酸性条件下更有利于 UV—H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 工艺产生大量的羟基自由基,且 H<sup>+</sup> 的存在能够阻止 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 分解生成 HOO<sup>-</sup> (HOO<sup>-</sup> 是捕获羟基自由基的一种基团),所以在酸性条件下二氯乙酸更易被 UV—H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 工艺降解去除。但二氯乙酸本身是一种酸性物质,pH 值过低会使其更加稳定而难于被降解去除,所以 UV—H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 工艺在偏酸性或中性的条件下降解去除二氯乙酸的效果更好。

2. 1. 2 紫外线辐照度

当 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量为 50 mg/L、原水 pH 值为 7. 1、DOC 浓度为 5. 13 mg/L、二氯乙酸初始浓度约为 150 μg/L 时,不同紫外线辐照度下二氯乙酸浓度随时间的变化情况见图 3。

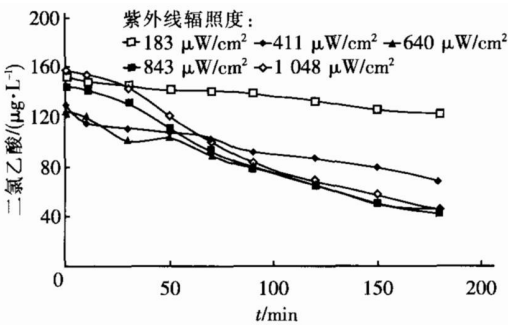


图 3 不同紫外线辐照度下 UV—H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 工艺去除二氯乙酸的情况

Fig. 3 Variation of DCAA removal by UV - H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process with time under different UV irradiation intensity

从图 3 可见,当紫外线辐照度为 183 μW/cm<sup>2</sup> 时,系统对二氯乙酸的去除效果不理想,反应 180 min 的去除率仅为 20%,其原因可能为原水中的有机物捕获了部分羟基自由基或水中的浊度物质阻碍了 UV 辐照的效果。随着紫外线辐照度的增强,系统对二氯乙酸的去除率明显上升,当紫外线辐照度升至 640 μW/cm<sup>2</sup> 时,反应 180 min 时系统对二氯乙酸的去除率为 67. 32%。

2. 1. 3 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量

当紫外线辐照度为 1 048 μW/cm<sup>2</sup>、原水 pH 值为 7. 1、DOC 浓度为 5. 13 mg/L、二氯乙酸初始浓度约为 1 300 μg/L 时,在不同 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量下反应 180 min,UV—H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 工艺对二氯乙酸去除率的变化如图 4 所示。

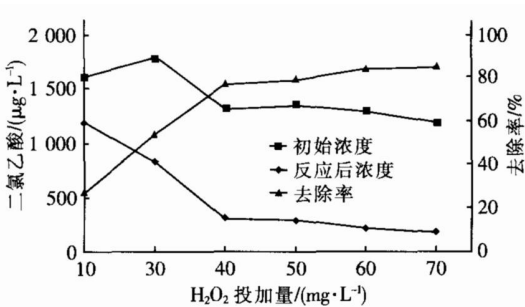


图 4 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量对 UV—H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 工艺去除二氯乙酸的影响

Fig. 4 Effect of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dosage on DCAA removal by UV - H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process

从图 4 可见,在 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量 < 40 mg/L 时,随着 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投量的增加,系统对二氯乙酸的去除率急剧增加;当 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的投加量 > 40 mg/L 时,系统对二氯乙酸的去除率增加平缓。经分析,其原因为 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 在紫外线的照射下被激发出大量的氧化性极强的羟基自由基,羟基自由基可很好地氧化二氯乙酸;当水中 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 不饱和时,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 在紫外线激发下所产生的羟基自由基数量随着 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量的增加而急剧增加,当水中 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 饱和甚至过量时,由于 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 既是羟基自由基的发生剂,又是其捕获剂,部分 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 可捕获羟基自由基,所以当 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的投加量超过一定数值时,系统对二氯乙酸的去除率增加缓慢<sup>[3,4]</sup>。

2. 1. 4 原水 DOC 浓度

当紫外线辐照度为 1 048 μW/cm<sup>2</sup>、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量为 60 mg/L、原水 pH 值为 7. 1、二氯乙酸初始浓度约为 100 μg/L 时,不同原水 DOC 浓度下二氯乙酸浓度随时间的变化情况见图 5。

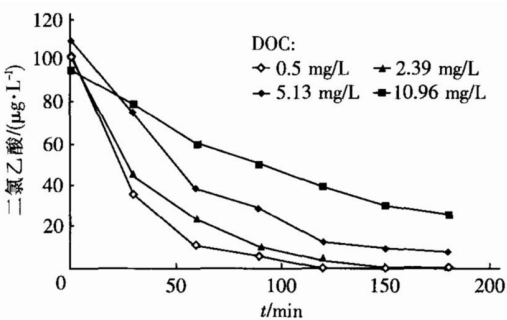


图 5 不同原水 DOC 浓度下 UV—H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 工艺去除二氯乙酸的情况

Fig. 5 Variation of DCAA removal by UV - H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process with time under different DOC concentrations

从图 5 可见,原水 DOC 浓度对 UV—H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 工艺

降解二氯乙酸的影响非常大,当原水中 DOC 为 0.5 mg/L 时,反应 120 min 时二氯乙酸可被完全降解;当原水中 DOC 为 2.39 mg/L 时,反应 150 min 时二氯乙酸可被完全降解;随着原水 DOC 浓度的升高,系统对二氯乙酸的降解速率越来越慢,当原水 DOC 浓度为 10.96 mg/L 时,反应 180 min 对二氯乙酸去除率仅为 73%。

2.1.5 二氯乙酸初始浓度

当紫外线辐照度为 1 048 μW/cm<sup>2</sup>、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量为 60 mg/L、原水 pH 值为 7.1、DOC 浓度为 5.13 mg/L 时,二氯乙酸初始浓度对其去除效果的影响见图 6。

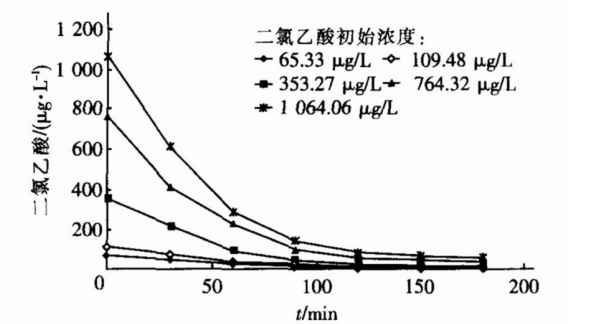


图 6 二氯乙酸初始浓度对 UV—H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 工艺去除二氯乙酸的影响

Fig. 6 Variation of DCAA removal by UV—H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process with time under different initial concentrations

从图 6 可见,随着二氯乙酸初始浓度的增加,前 100 min 内 UV—H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 工艺降解二氯乙酸的速率加快,但反应 180 min 的总去除率增加不大。例如:当二氯乙酸初始浓度为 65.33 μg/L 时,反应 180 min 后水中二氯乙酸浓度降为 11.56 μg/L,去除率约为 82%;当二氯乙酸初始浓度上升到 109.48 μg/L 时,反应 180 min 的去除率为 92%;之后随着二氯乙酸初始浓度的增加,对其去除率则上升非常缓慢。

2.2 降解二氯乙酸的动力学分析

确定 UV 辐照度和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量为待考察因素,参考均匀试验表中的表 U<sub>5</sub>(5<sup>4</sup>)进行试验设计,选用其中的 2 因素 5 水平表,试验的因素与水平见表 2。

表 2 均匀试验因素与水平设计

因素	水平				
	1	2	3	4	5
UV 辐照度/(μW·cm <sup>-2</sup> )	183	411	640	843	1 048
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 投加量/(mg·L <sup>-1</sup> )	50	60	10	40	70

采用自来水配制二氯乙酸浓度约为 100 μg/L

的试验用水,根据表 2 进行了 5 组试验,反应时间均为 180 min,每隔 30 min 取样测定二氯乙酸浓度,将试验结果按照一级反应动力学方程进行拟合,反应速率方程、反应速率常数及相关系数见表 3。

表 3 均匀试验工况下拟合的反应速率方程及相关系数

Tab. 3 Reaction rate equation and correlation coefficient of DCAA removal by UV—H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process under uniform experimental condition

试验号	反应速率方程	反应速率常数 k	相关系数
1	$\ln(C_{A,0}/C_A) = 0.003\ 6t$	0.003 6	0.969 1
2	$\ln(C_{A,0}/C_A) = 0.009\ 3t$	0.009 3	0.985 4
3	$\ln(C_{A,0}/C_A) = 0.004\ 5t$	0.004 5	0.969 1
4	$\ln(C_{A,0}/C_A) = 0.014\ 8t$	0.014 8	0.981 6
5	$\ln(C_{A,0}/C_A) = 0.017\ 2t$	0.017 2	0.980 5

反应速率常数 k 为 UV 辐照度和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 剂量的函数: $k = a_1 [UV]^{a_2} [H_2O_2]^{a_3}$ ,采用 Matlab 进行动态模拟,求解 a<sub>1</sub>、a<sub>2</sub>、a<sub>3</sub>,结果为 a<sub>1</sub> = 2.077 × 10<sup>-5</sup>, a<sub>2</sub> = 0.729 5, a<sub>3</sub> = 0.403 0,相关系数为 0.936 8。在二氯乙酸初始浓度约为 100 μg/L 时,反应速率常数 k 与 UV 辐照度和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量之间的关系符合方程: $k = 2.077 \times 10^{-5} \times [UV]^{0.729\ 5} \times [H_2O_2]^{0.403\ 0}$ 。将二氯乙酸初始浓度值设定为 100 μg/L,用三维网格图描述反应速率常数 k 与 UV 辐照度和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量之间的关系(见图 7)。由图 7 可知,k 值随 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量和 UV 辐照度的增加而增加,且在二者同时增加时增加得更快。可以推测,UV 和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 发生了协同作用,使 k 值在两者均增加的条件下大幅增加。

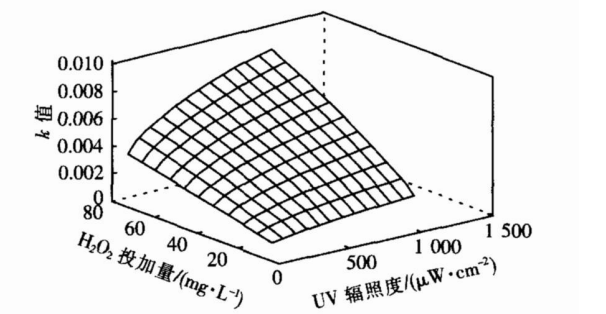


图 7 反应速率常数 k 随 UV 辐照度和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量的变化

Fig. 7 Variation of reaction rate constant k with UV irradiation intensity and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dosage in removal of DCAA

3 结论

① UV—H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 工艺能有效去除饮用水中的消毒副产物——二氯乙酸,在紫外线辐照度为 1 048

$\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量为 60 mg/L、原水 pH 值为 7.1、DOC 浓度为 5.13 mg/L、二氯乙酸初始浓度约为 100  $\mu\text{g}/\text{L}$  的条件下,该工艺对二氯乙酸的去除率 >90%。

② pH 值对 UV—H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 工艺去除二氯乙酸的效果有一定影响,当 pH 值为中性和偏酸性时更有利于系统对二氯乙酸的去除。其他条件一定时,随紫外线辐照度的增加,UV—H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 工艺对二氯乙酸的去除效果提高,但当紫外线辐照度 >640  $\mu\text{W}/\text{cm}^2$  时,系统对二氯乙酸的去除率增加缓慢。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量是影响 UV—H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 工艺去除二氯乙酸的重要因素,其他条件一定时,当 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量 <40 mg/L 时,随着其投量的增加,系统对二氯乙酸的去除率急剧增加。当 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量 >40 mg/L 时,随 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投量的增加,系统对二氯乙酸的去除率增加缓慢。在二氯乙酸初始浓度约为 100  $\mu\text{g}/\text{L}$  及其他条件一定的情况下,当原水 DOC 浓度 <2.39 mg/L 时,180 min 内二氯乙酸即可被降解完毕。其他条件不变,当二氯乙酸的初始浓度 >109.48  $\mu\text{g}/\text{L}$  时,随着二氯乙酸初始浓度的增加,系统对其去除率的增加非常缓慢。

③ UV—H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 工艺对二氯乙酸的降解符合一级反应动力学;UV 与 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 发生了协同效应,在二者均增加的情况下,反应速率常数  $k$  值也会大幅增加。

### 参考文献:

- [1] Arnold E Greenberg. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (19th ed) [M]. Washington D C: American Public Health Association, 1995.
- [2] 刘文君,贺北平,曹莉莉. 饮用水中消毒副产物卤乙酸(HAAs)测定方法研究[J]. 给水排水,2004,30(8): 38-41.
- [3] 刘绮. 环境化学[M]. 北京:化学工业出版社,2004.
- [4] Aleboyeh Azam, Moussa Yasser, Aleboyeh Hamid. 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.

电话:(021)55217700×209

E-mail: whh\_2003@eyou.com

收稿日期:2006-12-30

(上接第 68 页)

### 2.2.3 HRT 对有机物去除效果的影响

HRT 对有机物去除率的影响如图 2 所示。

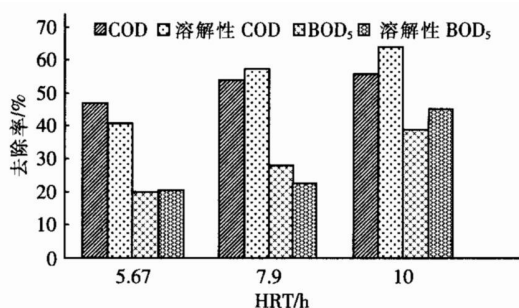


图 2 水力停留时间对有机物去除效果的影响

Fig. 2 Impact of HRT on organic removal

由图 2 可知,当 HRT 从 5.67 h 增加到 10 h 时,系统对 COD 的去除率增加了 9%,对 BOD<sub>5</sub> 的去除率增加了 19%,对溶解性 COD 和 BOD<sub>5</sub> 的去除率则分别增加了 25% 和 24%。可见,延长 HRT 可明显提高系统对溶解性有机物的去除效果。

### 3 结论

① 在试验的进水水质条件下,当 UASB 的水

力停留时间为 6 h 时,系统对 COD 的平均去除率为 50%,对 BOD<sub>5</sub> 的平均去除率为 60%,对总磷的去除率为 15%~38%,对氨氮无去除效果。

② UASB 的出水 VFA <0.3 mmol/L,当 HRT 在一定范围内延长(5.67~10 h)时,出水 VFA 浓度会随之降低,而 pH 值则始终稳定在 6.5~7.5。

③ HRT 由 5.67 h 延长至 10 h,系统对 COD 和 BOD<sub>5</sub> 的去除率分别增加 9% 和 19%,对溶解性 COD 和 BOD<sub>5</sub> 的去除率分别增加 25% 和 24%。

### 参考文献:

- [1] 贺延龄. 废水的厌氧生物处理[M]. 北京:中国轻工业出版社,1998.
- [2] 王凯军,秦人伟. 发酵工业废水处理[M]. 北京:化学工业出版社,2000.

E-mail: liping800214@126.com

收稿日期:2007-01-07