

UV-H₂O₂ 工艺对饮用水中 DMP 的去除效果和影响因素^{*}

赵丹丹¹ 高乃云^{1*} 芮¹ 徐 斌¹ 赵建夫¹ 乐林生²

(1 同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海, 200092; 2 上海市自来水市北有限公司, 上海, 200086)

摘 要 采用 UV-H₂O₂ 工艺对饮用水中内分泌干扰物邻苯二甲酸二甲酯 (DMP) 的去除进行研究, 结果表明, 单独的 UV 或 H₂O₂ 都不能有效氧化去除 DMP, 而 UV-H₂O₂ 联用工艺对饮用水中 DMP 具有很好的去除效果. 在进水 DMP 浓度为 $5.1496 \times 10^{-3} \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ($1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 左右, UV 光强 $133.9 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$, H₂O₂ 投加量 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和反应时间 60 min 条件下, DMP 的去除率可达到 97.8%. 探讨了反应速率常数随影响因素变化的规律, 其中 H₂O₂ 浓度、pH 值、DMP 初始浓度和本底 TOC 值对该工艺去除 DMP 的影响较大.

关键词 饮用水, 邻苯二甲酸二甲酯, UV 辐照, 高级氧化工艺.

邻苯二甲酸二甲酯 (DMP) 是目前最常用的增塑剂之一, 具有较强的水溶性, 流动性大, 且不与树脂的共价键连接, 因此, 广泛存在于自然界中. 高级氧化法是一种高效降解有机物的方法^[1-2]. UV-H₂O₂ 氧化过程相对简单, 处理过程中不产生任何固体废物, 近年来被广泛应用于饮用水的深度处理中^[3-4]. 本文主要研究 UV-H₂O₂ 联用工艺对饮用水中邻苯二甲酸二甲酯 (DMP) 的去除效果和影响因素, 以期能为该氧化工艺去除饮用水中 DMP 的实际应用提供依据.

1 实验部分

1.1 实验装置

采用自制的圆筒型反应器, 反应器内壁环状均匀布置 10 根紫外灯管, 并设有石英套管, 反应器有效容积为 140 L, 单根紫外灯功率为 30 W, 紫外灯主波长为 253.7 nm, 搅拌器转速为 $100 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$. 可通过开关紫外灯管, 控制反应器内紫外光强. 实验用水为市政管网自来水 (实验期间 $\text{UV}_{254} = 0.114$, $\text{TOC} = 5.0 \sim 6.0$, 水温为 $28 \sim 30^\circ\text{C}$) 和去离子水.

1.2 实验方法

实验研究采用完全混合间歇方式, 在反应开始时一次性投加 H₂O₂, 分别采用单独 H₂O₂ 工艺、单独 UV 工艺和 UV-H₂O₂ 联用工艺氧化 DMP. 在反应器内配置实验所需的 DMP 浓度, 利用内搅拌器使溶液充分混合, 实验过程中间隔不同时间取样, DMP 浓度变化用高效液相色谱仪 (岛津 LC-2010AHT) 测定; 采用 shin-pack VP-ODS 色谱柱 ($150 \text{ mm} \times 4.6 \text{ mm i.d.}$).

2 结果与讨论

2.1 单独 UV 光照和单独 H₂O₂ 去除 DMP 的效果

用市政管网自来水配制一定浓度的 DMP 溶液, 反应器中心点近水面处的 UV 光强为 $133.9 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$, 分别考察 DMP 初始浓度约为 0.3、0.6、1.0 和 $1.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 条件下, DMP 浓度随 UV 光照射时间的变化. 不同起始浓度条件下, 随着光照时间的增加, DMP 浓度 (C_{DMP}) 降低非常有限且缓慢. DMP 初始浓度为 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 条件下, 90 min 后去除率仅为 10.84%. 随着初始浓度的增大, 相同时间内水样中 DMP 去除率降低. 由此可以看出, 单独 UV 光照射对 DMP 光解效果不明显.

2005 年 8 月 5 日收稿.
^{*} 国家 863 高技术研究发展计划资助项目 (2002AA601130), 国家科技攻关计划重大项目资助 (2003BA808A17).
^{**} 通讯作者: 电话 021-65982691, E-mail gaonaiyun@mail.tongji.edu.cn

用市政管网自来水配制 DMP 和 H_2O_2 的混合液, DMP 浓度为 $1\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, H_2O_2 浓度为 $100\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 随着混合时间的变化, 水中 DMP 的浓度基本没有变化, 单独 H_2O_2 对 DMP 基本没有去除效果.

2.2 UV- H_2O_2 联用工艺去除 DMP

配制 DMP 初始浓度约为 $1.0\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, H_2O_2 投加量为 $40\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, 开启不同的 UV 灯管, 使反应器中心点近水面处的 UV 光强分别为 21.2 50.1 77.2 107.6 和 $133.9\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$, 考察 DMP 的去除率随 UV 光照射时间的变化, 结果如图 1 所示.

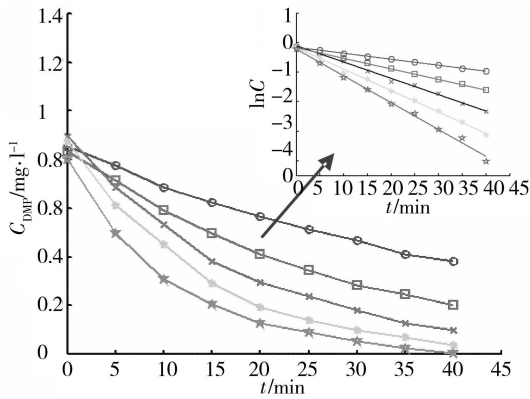


图1 不同UV光强条件下DMP浓度与时的关系
—○— [UV]=21.2 $\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ —□— [UV]=50.1 $\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ —×— [UV]=77.2 $\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ —■— [UV]=107.6 $\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ —★— [UV]=133.9 $\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$
Fig.1 Variations of DMP concentration with contact time under different intensity of UV radiation

由图 1 可知, 在一定紫外光照强度和 H_2O_2 投加量的条件下, 水中 DMP 的浓度随时间递减, 且 DMP 的降解总体趋势呈现一级反应的特征:

$$\ln C = \ln C_0 - kt$$

按照一级反应的特点, DMP 浓度的自然对数 $\ln C$ 时间 t 曲线见图 1 中的附图, $\ln C$ 与 t 呈直线关系, 两者具有较好的相关性, DMP 氧化降解过程符合拟一级反应动力学.

另外, 随 UV 光强的逐步升高, 氧化 DMP 的反应速率常数 k 值也同时逐步上升. 两者在实验工况条件下基本呈线性关系, 其拟合关系式为: $k = 0.0006[\text{UV}] + 0.0059$ 相关系数达到 0.9970.

2.3 H_2O_2 投加量对 DMP 去除效果的影响

在 UV- H_2O_2 反应体系中, H_2O_2 起到了催化产生羟基自由基的作用, 另外, H_2O_2 投加量关系到实际应用的成本, 因此, 实验对 H_2O_2 投加量对 DMP 的去除效果进行了研究. 配制初始浓度约为 $1.0\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 的 DMP 溶液, 反应器中心点近水面处 UV 光强为 $133.9\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$, 在不同 H_2O_2 投加量的条件下进行实验. 反应器内残余 DMP 浓度随反应时间变化的情况如图 2 所示.

由图 2 可知, 在水中投加低浓度的 H_2O_2 后, DMP 的降解速率迅速增加, DMP 的去除效果较单独 UV 光照和单独 H_2O_2 工艺有明显的提高. 投加不同浓度的 H_2O_2 , 反应 60min 后, DMP 去除率分别达到 38.4%, 63.1%, 85.1%, 92.6% 和 98.6%. 由此可见, 在同一光强下, 随着 H_2O_2 投加量的增大, DMP 的降解速率和降解程度迅速增加. 拟一级反应速率常数 k 与 H_2O_2 投加量可以以直线方程的形式拟合, 拟合方程为 $k = 0.002[\text{H}_2\text{O}_2] + 0.006$ 方程相关系数为 0.9781. 有研究指出, H_2O_2 投加量大时可能存在抑制作用^[5], 但本实验没有出现这种情况, 这可能是在本实验中 H_2O_2 投加量较小, 未达到产生抑制作用的投加点.

2.4 DMP 初始浓度对其去除效果的影响

配制初始浓度为 0.3, 0.8, 2.7, 4.2 和 $8.0\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 的 DMP 溶液, 考察不同起始浓度对反应速率的影响. H_2O_2 投加量均为 $40\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, 反应器中心点近水面处 UV 光强为 $133.9\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$. 水中残余 DMP 的浓度随 UV 光照射时间的变化如图 3 所示.

由图 3 可知, 随着 DMP 初始浓度的增大, DMP 降解速率明显增加, 但 DMP 去除率呈现降低的趋势. DMP 初始浓度由 $0.3\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 增加到 $8.0\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 时, 反应速率常数由 0.1031min^{-1} 减少为

0.0310m in⁻¹. 采用负指数关系拟合反应速率常数 k 与 DMP 初始浓度的关系: $k = 0.0741[C_0]^{-2.5009}$, 相关系数为 0.9800. 在实验设定的初始浓度范围内, 初始浓度愈低, 反应的拟一级速率常数 k 就愈大, 而反应速率受浓度的影响呈现增加的趋势.

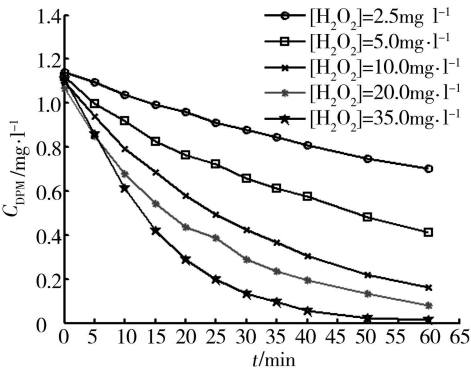


图 2 不同 H₂O₂ 投加量条件下 DMP 浓度与时间的关系

Fig 2 Variations of DMP concentration with contact time under different H₂O₂ dosage

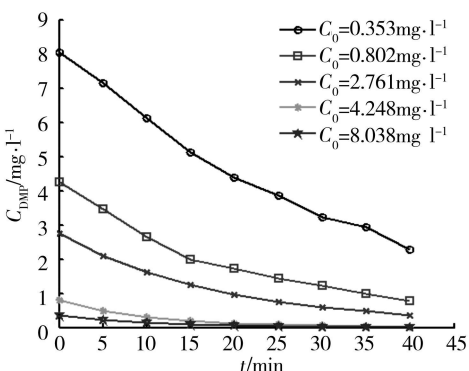


图 3 不同 DMP 初始浓度条件下 DMP 浓度与时间的关系

Fig 3 Variations of DMP concentration with contact time under different initial DMP concentration

2.5 初始 pH 值对 DMP 去除效果的影响

H₂O₂ 投加量为 20mg · L⁻¹, 反应器中心点近水面处 UV 光强为 133.9μW · cm⁻², DMP 初始浓度约为 1.0mg · L⁻¹, 用硫酸或氢氧化钠将反应体系的 pH 值分别调整到 2.51、4.72、6.83、8.53 和 11.08. 实验结果如图 4 所示.

对反应速率常数和 pH 值进行拟合, 关系式为 $k = 0.3582 - 1.5685 \ln[pH] + 3.4780[pH]^{-1}$, 方程相关系数的平方为 0.9810. UV/H₂O₂ 体系的酸性愈强, 有机物被氧化分解的反应速率就愈快. 在酸性条件下有利于羟基自由基的生成, 而碱性溶液中大量的氢氧根离子与水合氢离子消耗了大量的 H₂O₂, 从而削弱了 H₂O₂ 与羟基自由基的作用. 但 pH 值过低反而会使 H₂O₂ 的氧化能力降低, 因为 H₂O₂ 是一种弱酸, 它在强酸性条件下过于稳定. 但总的来看, DMP 在较宽的 pH 值范围内都可以有效地降解, 而中性或弱酸性条件更有利于 DMP 的降解.

2.6 本底条件对 DMP 去除效果的影响

为考察不同水质的本底条件对 DMP 去除率的影响, 实验采用去离子水和自来水以一定比例混合, 配制不同 TOC 值的 DMP 溶液, H₂O₂ 投加量为 20mg · L⁻¹, 反应器中心点近水面处 UV 光强为 107.6μW · cm⁻², 水温 30℃, DMP 初始浓度约为 1.0mg · L⁻¹. 实验结果如图 5 所示.

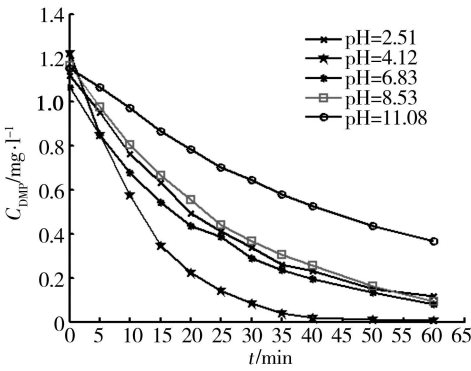


图 4 不同初始 pH 值条件下 DMP 浓度与时间的关系

Fig 4 Variations of DMP concentration with contact time under different initial pH values

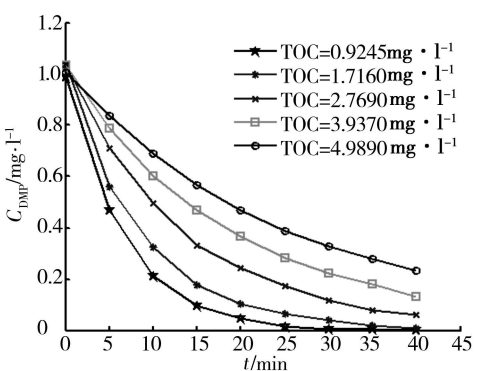


图 5 不同 TOC 条件下 DMP 浓度与时间的关系

Fig 5 Variations of DMP concentration with contact time under different TOC values

由图 5 可知, 随着本底有机物的增加, 目标氧化物 DMP 的去除率降低. 而且随着本底有机物含

量的增大, 拟一级反应的速率常数变小, 同时反应速率常数下降的速率减缓. 反应速率常数与本底 TOC 值不呈线形关系, 而呈指数关系, 拟合关系式为 $k = 0.1699 [\text{TOC}]^{-1.1090}$, 相关系数为 0.9839. 实验结果表明, 在本底 TOC 值较低的条件下, 本底有机物含量的变化对 DMP 的去除影响较为明显, 尤其在本底有机物浓度较低的条件下, 本底值对 DMP 的去除影响更为灵敏.

3 结论

- (1) 单独 UV 光照对 DMP 去除效果不明显, 单独 H_2O_2 对 DMP 基本没有去除效果, 而 UV- H_2O_2 联用工艺对饮用水中 DMP 具有良好的去除效果, 在原水 DMP 浓度为 $5.1496 \times 10^{-3} \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ 左右, UV 光强 $133.9 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$, H_2O_2 投加量 $20 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 条件下, 反应 40 min, DMP 的去除率可达 97.8%.
- (2) DMP 的光催化氧化反应速率受 UV 光强、 H_2O_2 投加量、DMP 的初始浓度、pH 值和溶液本底 TOC 值的影响. 在同一 H_2O_2 投加量的条件下, 随着 UV 光强的增大, DMP 的去除效率增加, $k = 0.0006[\text{UV}] + 0.0059$. 在同一光强下, 随着 H_2O_2 投加量的增大, DMP 去除效率增加. 随着 DMP 初始浓度的增大, DMP 去除率降低, $k = 0.002 [\text{H}_2\text{O}_2] + 0.006$. DMP 在较宽的 pH 值范围内都可以有效地降解, 而中性或弱酸性条件更有利于 DMP 的降解. 本底条件对 DMP 的去除影响较大, 尤其是 TOC 值低于 $3 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 的情况. 故对于不同的水质, DMP 去除条件也有所不同, 应通过实验确定最佳的工艺参数.

参 考 文 献

[1] Orlando M A lfanq Rodolfo J B randi A lbert E Cassano Degradation Kinetics of 2,4-D in Water Employing Hydrogen Peroxide and UV Radiation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2001, 82: 209—218

[2] 施银桃, 李海燕, 曾庆福等, 臭氧氧化法去除水中邻苯二甲酸二甲酯的初步研究 [J]. *环境化学*, 2002, 21 (5) : 500—504

[3] 孙德智, 于秀娟, 冯玉杰, 环境工程中的高级氧化技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002, 7—9

[4] 雷乐成, 汪大翠, 水处理高级氧化技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2001, 202—224

[5] Sun Y, Pignatello J J Photochemical Reaction Involved in the Total Mineralization of 2,4-D by $\text{Fe}^{3+} / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$ [J]. *Environ. Sci Technol.*, 1993, 27 (2) : 304—310

DEGRADATION OF DMP BY COMBINATION OF UV- H_2O_2 AND IMPACT FACTORS

ZHAO Dan-dan¹ GAO Na-ryun¹ RUIM in¹ XU Bin¹ ZHAO Jianfu¹ LE Lin-sheng²

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

ABSTRACT

The removal performances of dimethyl phthalate (DMP) in drinking water using UV- H_2O_2 combined process was introduced in this paper. The results showed that the DMP could not be effectively removed by UV radiation or H_2O_2 oxidation alone, while UV- H_2O_2 process could achieve quite good removal efficiency. As the initial concentration of DMP about $5.1496 \times 10^{-3} \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ ($1.0 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$), its removal efficiency reached 97.8% under the condition that the intensity of UV radiation, the dosage of H_2O_2 , reaction time and pH value were $133.9 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$, $20 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, 60 minutes, and 6.83, respectively. The kinetic effects of the intensity of UV radiation, H_2O_2 dosage, pH values, DMP initial concentration and TOC values on the conversion of DMP were examined respectively. Analysis of factors showed that H_2O_2 dosage, pH value, DMP initial concentration and TOC value have important effect on the adsorption of DMP.

Keywords drinking water dimethyl phthalate UV radiation advanced oxidation