

UV/H₂O₂ 高级氧化法深度去除水中臭味物质

王 昊

(上海市市政工程设计研究总院<集团>有限公司, 上海 200092)

摘 要: 针对给水厂传统工艺难以有效处理高藻、高臭味原水的问题,采用中试探究了 UV/H₂O₂ 高级氧化法对土臭素(GSM)和二甲基异冰片(2-MIB)这两种典型臭味物质的去除效能。结果表明,当 H₂O₂ 剂量为 6 mg/L、UV 功率为 2.0 kW、进水流量为 2.9 m³/h 时,UV/H₂O₂ 系统对 GSM 和 2-MIB 的去除率最高可分别达到 99.52% 和 99.26%,相应浓度均可降至 5 ng/L 以下,满足《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)的要求;另外,对单位耗能参数(E_{Eo})与 H₂O₂ 投加剂量的关系进行拟合,发现该系统在去除水中臭味物质时能耗较低。

关键词: UV/H₂O₂ 高级氧化法; 土臭素; 二甲基异冰片; 单位耗能参数(E_{Eo})

中图分类号: TU991 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2018)19-0048-04

Removal of Odorous Compounds in Water by UV/H₂O₂ Advanced Oxidation Process

WANG Hao

(Shanghai Municipal Engineering Design Institute <Group> Co. Ltd., Shanghai 200092, China)

Abstract: It is difficult to treat raw water with high algae concentration and odor effectively by traditional technology in a water supply plant. To cope with the problem, a pilot-scale test on the removal of two typical odorants—geosmin (GSM) and 2-methylisoborneol (2-MIB) by UV/H₂O₂ advanced oxidation method was studied. The results showed that the maximum removal rates of GSM and 2-MIB were 99.52% and 99.26% when dosage of H₂O₂, power supply of UV and influent flow rate were 6 mg/L, 2.0 kW and 2.9 m³/h respectively. Both of the corresponding concentrations of the two pollutants were less than 5 ng/L, which met the requirements of the *Standards for Drinking Water Quality* (GB 5749 – 2006). In addition, the relationship between the electrical energy per order (E_{Eo}) and the dosages of H₂O₂ was fitted, and it was found that energy consumption of the system was relatively lower when removing odorous compounds.

Key words: UV/H₂O₂ advanced oxidation process; geosmin; 2-methylisoborneol; electrical energy per order (E_{Eo})

随着我国工业化进程的加快,污废水排放量日益增加,部分饮用水水源不同程度地受到了污染,很多水体出现富营养化现象。大量繁殖的藻类在新陈

代谢过程中会产生臭味化合物,使水体散发出鱼腥味、土霉味等难闻的气味。然而,城市给水厂的传统处理工艺对具有高藻、高臭味特征的原水难以有效

处理,给生产生活造成了严重的影响^[1]。

为了有效去除水中的臭味物质,学者们进行了一系列研究,现有的除臭技术主要分为物理吸附、化学氧化、生物降解等^[2~4],这些技术各有优劣。近年来,高级氧化法作为一种新型的水处理技术而被广泛关注。相关研究表明,UV/H₂O₂ 高级氧化技术对大部分难降解有机物均有明显的去除效果,但目前针对该技术去除水中臭味物质的研究报道尚不多见。为此,笔者进行了 UV/H₂O₂ 高级氧化技术深度去除水中土臭素(GSM)和二甲基异冰片(2-MIB)的中试研究,重点考察了流量、紫外线强度和 H₂O₂ 投加量的影响,并对其能耗进行了评估。

1 材料与方法

1.1 试验进水及试剂

中试进水采用济南市玉清水厂的砂滤池出水,其 pH 值为 8.0,硬度(以 CaCO₃ 计)为 130 mg/L,DOC 为 2.0 mg/L,硝态氮为 13.4 mg/L,紫外线穿透率(UVT₂₅₄)为 92.2%。可知,进水的紫外线穿透率较高,表明 UV 光电子在溶液中的传递效率较高;另外,进水 DOC 含量较低,表明消耗 ·OH 的有机物较少,即影响目标污染物去除效果的干扰较小。

试验采用 30% 的 H₂O₂ 溶液,H₂O₂ 含量约为 330 mg/mL;GSM 和 2-MIB 为分析纯。2-MIB 和 GSM 先溶于甲醇,配制成浓度为 25 mg/mL 的溶液,再用水稀释到一定浓度,通过计量泵进行投加。

1.2 工艺流程

中试处理流程见图 1。H₂O₂ 和 GSM、2-MIB 分别通过计量泵注射入管路系统,经静态混合器充分混合后进入高级氧化反应器。反应过程中的流量测定由装置前端的流量计完成,反应前后所取样品均经过充分混合。高级氧化反应系统采用 Trojan UV-Phox™ 8AL20 设备,由 8 根低压高效汞灯组成,每根灯管的额定最大功率为 250 W,并且可以在 60% ~ 100% 之间以 2% 的增量进行调节(即总功率可以在 1.2 ~ 2.0 kW 之间调节)。

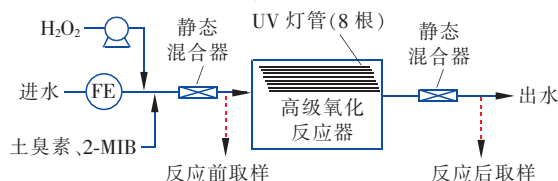


图 1 中试处理流程

Fig. 1 Flow chart of pilot test

1.3 试验方法

试验时,通入水流,开启紫外设备到所需剂量并预热 15 min,开启加药泵同时加入 GSM 和 2-MIB 以及 H₂O₂,计时 5 倍 HRT 后,在紫外设备前后取样口同时取样,检测样品中 GSM、2-MIB 与 H₂O₂ 的含量。其中,GSM 和 2-MIB 采用固相萃取-气质联用法(SPE-GC/MS)测定,H₂O₂ 采用 N,N-二乙基-对苯二胺(DPD)/过氧化物酶法测定。

试验设置 3 因素变量,分别为进水流量 Q 、H₂O₂ 剂量 C_H 和 UV 功率 P 。 Q 分别取 3、5.5、8 m³/h, C_H 分别取 0、3、6、12 mg/L, P 分别取 1.2 和 2.0 kW。另外,设置 C_H 、 P 均为零的对照组。

2 结果与讨论

2.1 进水流量对臭味物质去除效果的影响

在 H₂O₂ 剂量为 6 mg/L、UV 功率为 2.0 kW 的条件下,考察进水流量对 GSM 和 2-MIB 去除效果的影响。结果表明,系统对两种目标污染物的去除率均随着进水流量的增大而降低。当进水流量为 2.9 m³/h(实测值,下同)时,GSM 和 2-MIB 去除率分别为 99.12% 和 98.20%;当进水流量增大到 7.7 m³/h 时,二者的去除率分别降至 95.78% 和 93.83%。在 UV 功率一定的情况下,进水流量的增大意味着分配到单位体积水的 ·OH 减少,从而影响了 ·OH 氧化 GSM 和 2-MIB 的反应速率与效果。从另一个角度来看,在反应器容积一定的情况下,增大进水流量相当于缩短了水力停留时间,这可能会导致部分目标污染物的反应时间较短,因而去除率不高。

2.2 紫外剂量对臭味物质去除效果的影响

为考察 UV 剂量对 GSM 和 2-MIB 去除效果的影响,在 UV 功率为 2.0 和 1.2 kW 的条件下分别选取了四组数据进行比较(无紫外光照射时,无去除效果),结果如图 2 所示。1、2、3、4 组的试验条件分别为 $Q = 5.3$ m³/h、 $C_H = 10.6$ mg/L、 $Q = 5.3$ m³/h、 $C_H = 2.8$ mg/L、 $Q = 7.8$ m³/h、 $C_H = 3.3$ mg/L、 $Q = 7.7$ m³/h、 $C_H = 1.5$ mg/L。从图 2 可以看出,当 UV 功率为 2.0 kW 时,对 GSM 和 2-MIB 的去除率均高于 UV 功率为 1.2 kW 时的,对 GSM 和 2-MIB 的去除率最大可分别达到 99.52% 和 99.26%。在相同工况条件下,1.2 kW 功率下与 2.0 kW 功率下 GSM 和 2-MIB 的去除率比值分别为 0.69 和 0.65。表明在中试条件下,两种目标污染物的去除率随着紫外剂量的增加而增加。但考虑到成本问题,实际生产

中不可能无限增大紫外剂量,而应在满足处理效果的要求下选择适当的紫外剂量,从而降低系统电耗。

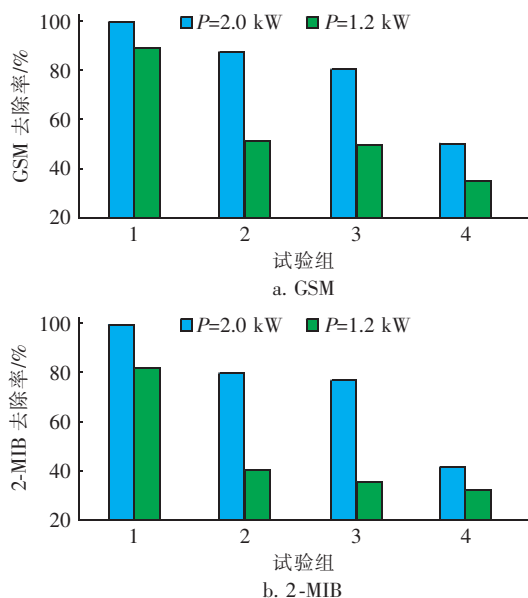


图2 不同UV剂量下对GSM和2-MIB的去除效果

Fig. 2 Removal effect of GSM and 2-MIB at different UV doses

2.3 H_2O_2 剂量对臭味物质去除效果的影响

在进水流量为 $5.5 \text{ m}^3/\text{h}$ 、UV 功率为 2.0 kW 的条件下,考察 H_2O_2 剂量对两种臭味物质去除效果的影响。结果表明,GSM 与 2-MIB 的去除率随着 H_2O_2 剂量的增加呈先快后慢的上升趋势,不投加 H_2O_2 时,系统对 GSM 和 2-MIB 均无去除效果;随着 H_2O_2 剂量逐渐增加到 10.74 mg/L (此为实测值,与理论投加量略有差异),二者去除率亦逐渐增大,分别达到了 99.52% 和 99.26% ,此时出水中的 GSM 与 2-MIB 含量均低于检测限 ($<5 \text{ ng/L}$),满足《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)的要求 (GSM $<10 \text{ ng/L}$, 2-MIB $<10 \text{ ng/L}$)。高级氧化反应中起主要作用的是 $\cdot\text{OH}$, H_2O_2 浓度较低时,在一定强度紫外线照射下, $\cdot\text{OH}$ 的生成量随着 H_2O_2 的增加而增加,对目标污染物的去除量随之增大。然而,随着目标污染物浓度不断降低,其与 $\cdot\text{OH}$ 的碰撞概率大大减小,相同的 H_2O_2 增量下目标污染物去除率的增长呈先快后慢的趋势。同时, H_2O_2 本身也会造成 $\cdot\text{OH}$ 的淬灭,高浓度下随着 H_2O_2 的增加, $\cdot\text{OH}$ 的产量会达到一个动态平衡^[5]。

2.4 UV/ H_2O_2 系统电耗分析

采用高级氧化法作为深度处理工艺必然会导致

净水成本的增加,而电能运行成本中占主要部分,因此有必要研究其耗电情况。参考国际纯粹和应用化学联合会(IUPAC)提出的适用于痕量污染物高级氧化过程的电耗评估方法进行分析^[6]。单位耗能参数(E_{Eo})是一个综合性评价参数,能较好地描述 UV/ H_2O_2 系统的效率,其定义为处理一定体积的水使其达到规定的水平(目标污染物降低一个数量级或降低 1-lg)所需要的电能。较低的 E_{Eo} 值表示 UV/ H_2O_2 系统具有较高的效率, E_{Eo} 可由下式计算:

$$E_{\text{ED}} = \frac{P}{Q} \quad (1)$$

$$E_{\text{Eo}} = \frac{E_{\text{ED}}}{\lg(C_0/C_t)} \quad (2)$$

其中, C_0 和 C_t 分别代表进水和出水中目标污染物的浓度。

图3为 UV/ H_2O_2 系统去除 GSM 与 2-MIB 时 E_{Eo} 随 H_2O_2 剂量的变化规律。通过拟合得出去除 GSM 和 2-MIB 的 E_{Eo} 值与 H_2O_2 剂量的关系分别为: $E_{\text{Eo}}(\text{GSM}) = 1.157C_{\text{H}}^{-0.782}$, $R^2 = 0.825$; $E_{\text{Eo}}(2\text{-MIB}) = 1.549C_{\text{H}}^{-0.839}$, $R^2 = 0.779$ 。二者的 E_{Eo} 值与 H_2O_2 剂量具有强相关性, p 值均小于 0.001 ,拟合结果极显著。

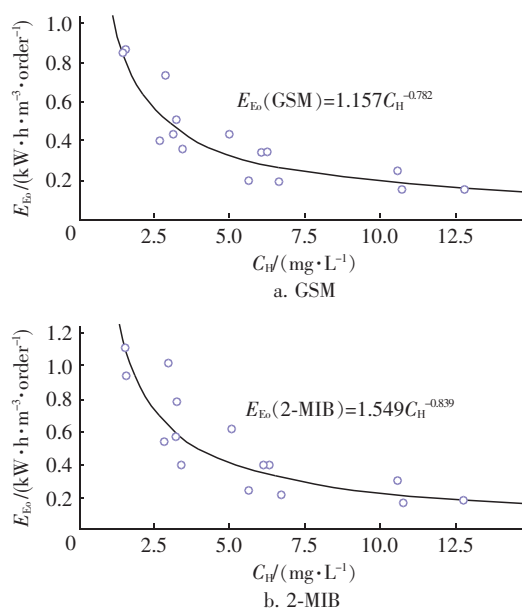


图3 E_{Eo} 随 H_2O_2 剂量的变化规律

Fig. 3 Variation of E_{Eo} with H_2O_2 dose

由图3可以看出,随着 H_2O_2 剂量的增大, E_{Eo} 值呈先快后慢的降低趋势。当 H_2O_2 剂量 $<5.0 \text{ mg/L}$ 时, E_{Eo} 值降低较快;当 H_2O_2 剂量在 $5.0 \sim 12.5 \text{ mg/L}$

L 时, E_{Eo} 值降低较为缓慢; 当 H_2O_2 剂量 $> 12.5 \text{ mg/L}$ 后, E_{Eo} 值基本稳定在 $0.2 \text{ kW} \cdot \text{h}/(\text{m}^3 \cdot \text{order})$ 左右。当 H_2O_2 剂量增加时, 相同电耗下可产生更多的 $\cdot \text{OH}$ 进行目标污染物的氧化; 另一方面, 由于 H_2O_2 自身对 $\cdot \text{OH}$ 的淬灭作用, 在大剂量 H_2O_2 条件下 E_{Eo} 的降低将进入平台期。实际生产过程中建议 H_2O_2 投加剂量取 $5 \sim 10 \text{ mg/L}$, 使出水中 GSM 和 2-MIB 的浓度满足饮用水标准要求即可。

Daneshvar 等人^[7]的研究显示, 采用 UV/H₂O₂ 高级氧化法处理柠檬酸时, 其 E_{Eo} 值在 $0.4 \sim 5.0 \text{ kW} \cdot \text{h}/(\text{m}^3 \cdot \text{order})$ 之间, 由此认为本研究中的 E_{Eo} 值相对较低, 高级氧化系统的效率较高。另外, 本研究中进水 GSM 与 2-MIB 均经过加标处理, 实际生产中进水负荷应该较低, 且实际生产中反应器更接近理想推流状态, 系统处理效率会进一步提高。

3 结论

① 在中试条件下, 当 H_2O_2 和 UV 剂量一定时, GSM 和 2-MIB 去除率随着进水流量的增大而降低; 两种目标污染物的去除率与 UV 剂量呈正相关关系; 随着 H_2O_2 剂量的增大, GSM 和 2-MIB 去除率呈先快后慢的增大趋势, 最大可分别达到 99.52% 和 99.26%, 此时出水中 GSM 和 2-MIB 的浓度满足《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006) 的要求。

② 通过 E_{Eo} 值量化并评价整个系统的电耗情况, 针对 GSM 和 2-MIB 两种目标污染物分别得出了 E_{Eo} 与 H_2O_2 剂量的数值表达关系, 由此可对实际生产中 H_2O_2 的投加剂量进行预测。

参考文献:

- [1] 杨显峰. 高藻水源地饮用水高级氧化除藻技术研究[J]. 华中师范大学研究生学报, 2015, 22(2): 174 - 178.
Yang Xianfeng. Research on advanced oxidation pretreatment technology of removing algae from drinking water in high algae water source[J]. Central China Normal University Journal of Postgraduates, 2015, 22(2): 174 - 178 (in Chinese).
- [2] 黄惠燕, 陈牧民, 关心丽, 等. 新型除臭剂与活性炭联合投加去除水体异臭味[J]. 中国给水排水, 2007, 23(2): 83 - 85.
Huang Huiyan, Chen Mumin, Guan Xinli, et al. Combined addition of new deodorant and powdered activated carbon for removing undesirable odor from water body[J]. China

Water & Wastewater, 2007, 23(2): 83 - 85 (in Chinese).

- [3] 王永京, 杨凯, 于建伟, 等. 饮用水处理中臭氧氧化副产物生成与控制研究[J]. 水处理技术, 2016, 42(6): 90 - 93, 97.
Wang Yongjing, Yang Kai, Yu Jianwei, et al. The study of ozonation by-products formation and control during the drinking water treatment[J]. Technology of Water Treatment, 2016, 42(6): 90 - 93, 97 (in Chinese).
- [4] 李浩, 贾瑞宝, 李世俊. 济南玉清水厂强化常规处理工艺改造设计及运行分析[J]. 中国给水排水, 2012, 28(14): 90 - 93.
Li Hao, Jia Ruibao, Li Shijun. Reconstruction design and operation of conventional treatment processes in Jinan Yushui Waterworks[J]. China Water & Wastewater, 2012, 28(14): 90 - 93 (in Chinese).
- [5] 高迎新, 张昱, 杨敏, 等. Fe^{3+} 或 Fe^{2+} 均相催化 H_2O_2 生成羟基自由基的规律[J]. 环境科学, 2006, 27(2): 305 - 309.
Gao Yingxin, Zhang Yu, Yang Min, et al. Comparison of hydroxyl radical production rates in H_2O_2 solution under homogeneous catalysis of Fe^{3+} or Fe^{2+} [J]. Environmental Science, 2006, 27(2): 305 - 309 (in Chinese).
- [6] Guo H, Gao N, Li L, et al. Degradation of chlorothalonil by ultrasonic irradiation: Kinetics and impact factors[J]. J Cent South Univ Technol, 2011, 18(4): 1068 - 1073.
- [7] Daneshvar N, Aleboyeh A, Khataee A R. The evaluation of electrical energy per order (E_{Eo}) for photooxidative decolorization of four textile dye solutions by the kinetic model[J]. Chemosphere, 2005, 59(6): 761 - 767.



作者简介: 王昊(1987 -), 男, 上海人, 工学硕士, 工程师, 主要从事市政水处理、管网系统的设计和研究。

E-mail: wanghao1@smeti.com

收稿日期: 2018 - 03 - 23