

UV/O₃ 降解水样中 COD 的动力学建模

余晓栋 杨慧中*

(江南大学物联网工程学院, 无锡 214122)

摘要 建立动力学模型可以对 UV/O₃ 降解有机物的过程进行有效的分析和预测, 帮助改进水处理工艺以提高有机物的降解效率和降低能源消耗。然而, 已有的方法无法满足实际水样中未知有机物降解过程的建模需求。在化学反应机理的基础上, 结合对有机物降解生成 CO₂ 浓度演化规律的分析, 建立了一种可预测未知有机物降解反应的数学模型。通过改变氧化消解的条件, 从理论上检验了该模型的灵敏度; 同时, 实验采用了含有葡萄糖、尿素和邻苯二甲酸氢钾的混合溶液作为测试水样, 考察了模型的准确性, 实验值与预测值的趋势一致。

关键词 高级氧化技术; 动力学模型; 羟基自由基; 臭氧; 反应级数; 反应速率常数

中图分类号 X703.1 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2016)10-5561-07 DOI 10.12030/j.cjee.201512109

Kinetics modeling for degradation of COD in water sample by UV/O₃

YU Xiaodong YANG Huizhong*

(School of Internet of Things Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract Kinetics modeling can be used to effectively analyze and predict the process of the degradation of organics using the UV/O₃ technique. It can also be used to improve the removal rate and reduce power consumption; however, the methods of kinetics modeling that were reported previously cannot be applied when there are unknown organics in the sample solution. Based on the chemical reaction mechanism, a mathematic model that can predict the treatment of a water sample with unknown organic species was established by including the evolution of CO₂. The sensitivity of the model was tested under a variety of digestion conditions. Meanwhile, a sample solution mixed with glucose, urea, and potassium acid phthalate was used to validate the accuracy of the model. The experimental and simulated results followed the same trend.

Key words advanced oxidation processes; kinetics model; hydroxyl radical; ozone; reaction order; reaction rate constant

高级氧化技术 (advanced oxidation processes, AOPs) 是一类以羟基自由基 (·OH) 为主要氧化剂的水处理方法, 与其他氧化方法相比, 它具有高效、节能以及环保等优点。根据 ·OH 生成方式的不同, 可以分为光化学氧化、催化湿式氧化、声化学氧化、臭氧氧化、电化学氧化和 Fenton 氧化等。其中, UV/O₃ 属于光化学氧化与臭氧氧化相结合的一种高级氧化技术, 它被广泛应用于水体中各类有机污染物的降解研究, 如三氯丙基磷酸酯^[1]、1,4-二恶烷^[2]、甲基叔丁基醚^[3]、2,4,6-三硝基甲苯^[4]、亚硝基二乙基胺^[5] 和甲基丙烯酸甲酯^[6] 等。

为了提高 UV/O₃ 对有机物的降解效率及能源的利用率, 需要针对反应体系的条件 (UV 辐射强度、O₃ 浓度和 O₃ 流量等) 做进一步的优化设置, 主要是通过比较不同反应条件组合下有机物的降解效率, 选出一组能耗低且能够使有机物获得最大程度氧化消解的消解体系参数。基于优化实现途径的不同, 大致可以分为实验法和模型法两大类。前者需要大批的实验数据作为支撑, 整个优化过程的工作量大、周期长, 并且成本较高; 而后者只需根据臭氧光解和有机物降解的反应机理列出相关的微分方程组即反应体系的动力学模型, 再通过求数值解的方

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金资助 (JUSRP51510)

收稿日期: 2015-12-16; 修订日期: 2016-04-28

作者简介: 余晓栋 (1984—), 男, 博士研究生, 研究方向: 高级氧化技术。E-mail: b111905010@vip.jiangnan.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: yhz@jiangnan.edu.cn

式就可以对各项指标进行有效预测,省去了很多繁琐的实验步骤,提高了优化的效率。GUROL 等^[7]于 1996 年报道了基于稳态·OH 的臭氧光解预测模型,采用的水样模拟了有重碳酸盐存在的自然水体背景,但其中并未涉及有机物的降解反应。之后, GAROMA 等^[8]在其基础上引入了有机物草酸的氧化消解反应方程式,建立了基于非稳态·OH 的体系动力学模型,并验证了依靠模型预测有机物消解过程的可行性;但是,他们的模型只是考虑了存在单一已知有机物的情况,而实际水样中却包含了一种以上的未知有机物,并且在求解非线性微分方程组的时候需要给出已知有机物的初始浓度数值,而实际操作中这一数值对于大部分水样也是无法预先得知的。因此,已有的建模方式的适用范围较窄,无法应用于实际水样中包含多种未知有机物的情况。

本研究针对实际水样中有机污染物的多样性、复杂性和未知性,在已有建模方法的基础上提出了一种实验法与模型法相结合的动力学模型建立方式。该方法的提出,解决了由于实际水样中有机物种类和数量无法预先确定,而较难建立动力学模型进行相关预测的问题,并且为 UV/O₃ 水处理工艺提供了系统优化和最优控制的理论基础。

1 实验部分

1.1 化学试剂

葡萄糖(C₆H₁₂O₆·H₂O, 198.17)、尿素(CH₄N₂O, 60.06)、邻苯二甲酸氢钾(C₈H₅KO₄, 204.22)、碳酸氢钠(NaHCO₃, 84.01)、氢氧化钠(NaOH, 39.99)、盐酸(HCl, 36.46)均为分析级试剂,购于国药集团药业股份有限公司。去离子水由上海和泰仪器有限公司生产的 Hitech Smart-Q15 实验用水净化系统生成,用于溶液的配制和反应室的清洗。

1.2 溶液配制

用于验证动力学模型的测试水样包含 3 种有机物成分,即葡萄糖、尿素和邻苯二甲酸氢钾。为了方便计算,以上物质存在于溶液中的摩尔比例均设定为 1:1:1。根据溶液中有有机物含量的不同,将测试水样的污染程度分别标记为低、中和高 3 类,对应的有机物浓度分别为 0.001、0.01 和 0.1 mol·L⁻¹,所有水样都按照 15 mL 的体积来进行配制。为了模拟自然水体背景,配好的水样中又各加入了 2.5 mg 的碳酸氢钠。同时,配置 500 mL 浓度同为 0.1 mol·L⁻¹ 的盐酸和氢氧化钠溶液作为水样 pH 值调节的试剂。

1.3 装置示意图

图 1 是实验中用于降解水样中有机物的 UV/

O₃ 氧化消解系统示意图,整个装置由臭氧发生器(DJ800,金华市广源仪器厂)、石英管反应器、紫外灯(ZW28D15W(Y)-Z550,广东雪莱特光电科技股份有限公司)、臭氧浓度计(JSK-A2,深圳市金石凯科技有限公司)、气体质量流量传感器(FS4001,美国矽翔微机电系统有限公司)、二氧化碳浓度计(T6615-F,通用电气公司)、温度计(DS18B20,美国达拉斯公司)和压力计(YB-131,上海正保仪表厂)组成。除了排气口以外,管路系统设计为不与外界接触的封闭模式。其中,臭氧发生器采用了模块电解水的方式产生臭氧气体,运行过程中只需消耗水;氧化消解反应器选用了一根长 60 cm、内径为 1.5 cm 的空心圆柱石英管,待消解水样由管子上端注入;2 根波长为 254 nm 的紫外灯被分别放置于反应器两侧,作为 UV 辐射源;反应过程中,臭氧气体从反应器底部的进气口鼓入,剩余未反应的臭氧气体、反应生成的 CO₂ 和氧气则从反应器上端的出气口排出;反应器的进口和出口处都安装有臭氧气体的浓度传感器和气体流量计,同时出口处还设置了二氧化碳的浓度传感器;整个管路系统的温度和压力数据分别由温度计和压力计记录,用于传感器数据工况和标况之间的数值转换。

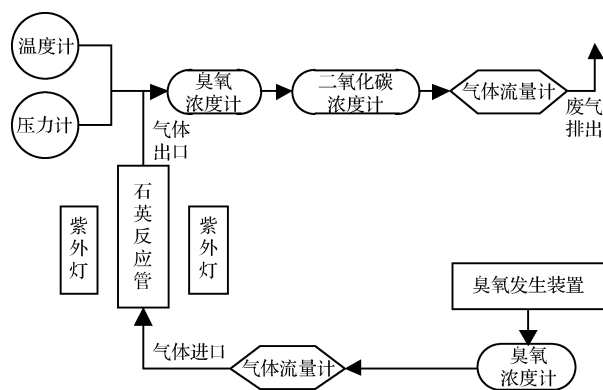


图 1 UV/O₃ 氧化消解系统示意图

Fig. 1 Schematic diagram of UV/O₃ digestion system

1.4 建模过程

UV/O₃ 消解有机物的过程主要包含了臭氧在紫外辐射或水中氢氧根离子作用下的分解反应、·OH 的生成和消耗反应以及有机物受到·OH 攻击后的氧化降解反应。表 1 列出了该体系内发生的所有化学反应机理方程及相应的反应速率常数、解离常数和量子产率。考虑到自然水体背景下的水样往往含有重碳酸盐的成分,其化学反应的方程式也一并列入其中。

表 1 UV/O₃降解有机物的化学反应方程式
Table 1 Chemical reaction equations of organics degradation by UV/O₃

反应方程式	参数
$O_3 + OH^- \rightarrow HO_2^- + O_2$	$k_1: 70^{[9]}$
$O_3 + H_2O \xrightarrow{h\nu} H_2O_2 + O_2$	$\Phi_P: 0.48^{[7]}$
$H_2O_2 \xrightarrow{h\nu} 2 \cdot OH$	$\Phi'_P: 0.5^{[10]}$
$H_2O_2 \leftrightarrow HO_2^- + H^+$	$pK_{a3}: 11.8^{[11]}$
$O_3 + H_2O_2 \rightarrow HO_2 \cdot + \cdot OH + O_2$	$k_2: 1 \times 10^{-2}^{[9]}$
$O_3 + HO_2^- \rightarrow O_2^- \cdot + \cdot OH + O_2$	$k_3: 5.5 \times 10^6^{[9]}$
$O_3 + O_2^- \cdot \rightarrow O_3^- \cdot + O_2$	$k_4: 1.6 \times 10^9^{[12]}$
$O_3^- \cdot + H^+ \rightarrow \cdot OH + O_2$	$k_5: 9 \times 10^{10}^{[13]}$
$\cdot OH + O_3 \rightarrow HO_2 \cdot + O_2$	$k_6: 1.1 \times 10^8^{[14]}$
$HO_2 \cdot \leftrightarrow O_2^- \cdot + H^+$	$pK_{a4}: 4.8^{[15]}$
$\cdot OH + H_2O_2 \rightarrow HO_2 \cdot + H_2O$	$k_7: 2.7 \times 10^7^{[16]}$
$\cdot OH + HO_2^- \rightarrow HO_2 \cdot + OH^-$	$k_8: 7.5 \times 10^9^{[16]}$
$\cdot OH + HCO_3^- \rightarrow CO_3^- \cdot + H_2O$	$k_9: 8.5 \times 10^6^{[17]}$
$\cdot OH + CO_3^{2-} \rightarrow CO_3^- \cdot + OH^-$	$k_{10}: 3.9 \times 10^8^{[17]}$
$H_2CO_3 \leftrightarrow HCO_3^- + H^+$	$pK_{a1}: 6.3^{[18]}$
$HCO_3^- \leftrightarrow CO_3^{2-} + H^+$	$pK_{a2}: 10.3^{[18]}$
$CO_3^- \cdot + H_2O_2 \rightarrow HO_2 \cdot + HCO_3^-$	$k_{11}: 4.3 \times 10^5^{[19]}$
$CO_3^- \cdot + HO_2^- \rightarrow O_2^- \cdot + HCO_3^-$	$k_{12}: 10^7^{[19]}$
$2 \cdot OH \rightarrow H_2O_2$	$k_{13}: 5.5 \times 10^9^{[17]}$
$\cdot OH + O_2^- \cdot \rightarrow O_2 + OH^-$	$k_{14}: 9.4 \times 10^9^{[20]}$
$\cdot OH + HO_2 \cdot \rightarrow H_2O + O_2$	$k_{15}: 6.6 \times 10^9^{[20]}$
$\cdot OH + O_3^- \cdot \rightarrow HO_2 \cdot + O_2^- \cdot$	$k_{16}: 8.5 \times 10^9^{[13]}$
$O_2^- \cdot + HO_2 \cdot + H_2O \rightarrow H_2O_2 + O_2 + OH^-$	$k_{17}: 9.7 \times 10^7^{[15]}$
$2HO_2 \cdot \rightarrow H_2O_2 + O_2$	$k_{18}: 8.3 \times 10^5^{[15]}$
$O_2^- \cdot + CO_3^- \cdot \rightarrow O_2 + CO_3^{2-}$	$k_{19}: 6.5 \times 10^8^{[21]}$
$O_3^- \cdot + CO_3^- \cdot \rightarrow O_3 + CO_3^{2-}$	$k_{20}: 6 \times 10^7^{[22]}$
$\cdot OH + M \rightarrow CO_2 + H_2O + N$	k_M

注: k_i 为反应速率常数; Φ_P 为臭氧的量子产率; Φ'_P 为 H_2O_2 的量子产率; pK_a 为酸性解离常数; k_M 为降解速率常数。

UV/O₃ 协同作用的高级氧化体系中, $\cdot OH$ 由于其自身极强的氧化性能,在对有机物的降解上占有的主导地位,所以考虑到模型的简化性,表 1 中列出的主要是水样中有机物与 $\cdot OH$ 之间的氧化消解反应,并且最终产物为水、二氧化碳和相关的盐类物质。由于实际水样中的有机物种类较多且未知,在反应机理中无法用具体的方程式一一列出,所以统一用总有机物 M 来表示, N 代表最终产物中的盐类物质。基于以上化学反应方程式,可以得到整个体系的动力学模型方程组并简化为:

$$\begin{cases} \frac{d[O_3]}{dt} = n_{O_3} - k_1[O_3][OH^-] - \Phi_P I - 2k_2^*[O_3][H_2O_2] - 2k_6[\cdot OH][O_3] - k_7^*[\cdot OH][H_2O_2] - k_9^*[\cdot OH][HCO_3^-] \\ \frac{d[H_2O_2]}{dt} = \alpha(\Phi_P I + k_1[O_3][OH^-] - \Phi'_P I' - k_2^*[O_3][H_2O_2] - k_7^*[\cdot OH][H_2O_2] - k_9^*[\cdot OH][HCO_3^-]) \\ \frac{d[\cdot OH]}{dt} = 2\Phi'_P I' + 2k_2^*[O_3][H_2O_2] - k_M[\cdot OH][M] \\ \frac{d[M]}{dt} = -k_M[\cdot OH][M] \end{cases} \quad (1)$$

在方程组中, α 、 k_2^* 、 k_7^* 、 k_9^* 、 k_{11}^* 和 n_{O_3} 的表达式可以分别表示为:

$$\begin{cases} \alpha = \frac{[H^+]}{[H^+] + K_{a3}} \\ k_2^* = k_2 + \frac{K_{a3} k_3}{[H^+]} \\ k_7^* = k_7 + \frac{K_{a3} k_8}{[H^+]} \\ k_9^* = k_9 + \frac{k_{a2} k_{10}}{[H^+]} \\ k_{11}^* = k_{11} + \frac{K_{a3} k_{12}}{[H^+]} \end{cases} \quad (2)$$

单位体积的水样对臭氧气体的吸收率 n_{O_3} 可表示为:

$$n_{O_3} = \frac{N_{O_3}}{V} = \frac{Q_g H (1 - \exp(-\frac{k_L a}{H(\frac{Q_g}{V})}) (\frac{(O_3)_{inf}}{H} - [O_3]))}{V} \quad (3)$$

式中: Q_g 为臭氧气体的流量, $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$; H 为亨利常数, $(O_3)_{inf}$ 为进口处臭氧气体的浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; V 为消解水样的体积, mL ; $k_L a$ 为臭氧的传质系数。

1.5 模型的求解

由于所建动力学模型属于非线性微分方程组的范畴,所以无法直接得到其具体的解析解。在求解时使用了 Matlab 自带的 ode15s 函数,并获得了相关的数值解。除了表 1 中列出的各个反应速率常数、解离常数和量子产率以外,求解前还需要确定氧化消解体系的其他参数数值:包括 O_3 、 H_2O_2 、 $\cdot OH$ 和 M 的初始浓度;通入反应管臭氧的流量、浓度和传

质系数;紫外光辐射强度;水样的 pH 值和重碳酸盐浓度;M 的反应速率常数等。

1.6 水样中 M 初始浓度和降解速率常数 k_M 的计算

对于现实中的自然水体来说,其中所含有有机物的数量和浓度是未知的,而在动力学模型的求解过程中,有机物的初始浓度是其中的关键参数之一,并且其降解速率常数也是需要确定的。C、H 和 O 是组成有机物必不可少的 3 大元素,有些物质中还可能含有 P、S 和 N 等,所以自然水体中各类有机物的总和可以统一用 M 来指代。为了使计算更加简便,将每个 M 分子中碳原子的个数设为 1,其分子表达式为 $CH_mO_nP_xS_yN_z\cdots$ (m 、 n 、 x 、 y 和 z 分别表示每种元素所含的原子数)。

根据有机物的组成特征可知,CO₂ 和 H₂O 是有机物氧化消解后的最终产物,可能还会伴随生成一些其它的无机盐类。利用传感器收集到的二氧化碳气体浓度和流量的数据,对二氧化碳的生成过程进行分析,并通过动力学中简单级数的反应速率方程推导即可得到相应 M 的降解速率常数;同时,按公式(4)计算得出的 CO₂ 总量 m_{CO_2} (mg),可直接通过公式(5)换算得到 M 的初始浓度 $[M]_0$ (mol·L⁻¹)。其中, F_i 和 C_i 分别为工况下出口处的气体流量 (mL·min⁻¹) 和 CO₂ 浓度 (mg·L⁻¹)。

$$m_{CO_2} = \sum_{i=0}^t \frac{F_i C_i}{60\,000}$$
 (4)

$$[M_0] = \frac{m_{CO_2}}{1\,000 \times 44 \times 0.015}$$
 (5)

2 结果与讨论

2.1 总有机物 M 的初始浓度和降解速率常数

二氧化碳是有机物降解后生成的标志性产物,它的浓度演化规律在一定程度上可以反应出有机物的降解过程。实验中采用的 3 组测试水样 (pH = 7.0) 均为葡萄糖、尿素和邻苯二甲酸氢钾的混合溶液,根据水样污染程度的低、中和高分为 A、B 和 C 3 组,其中包含的每种有机物浓度和对应的总有机物 M 的浓度列于表 2 中。

表 2 测试水样信息

Table 2 Information of sample solutions

水样组别	A	B	C
污染程度	低	中	高
C ₆ H ₁₂ O ₆ /(mol·L ⁻¹)	0.001	0.01	0.1
CH ₄ N ₂ O/(mol·L ⁻¹)	0.001	0.01	0.1
C ₈ H ₅ KO ₄ /(mol·L ⁻¹)	0.001	0.01	0.1
M/(mol·L ⁻¹)	0.015	0.15	1.5

常温常压下消解过程中通入的臭氧浓度和流量分别维持在 93 mg·L⁻¹ 和 80 mL·min⁻¹, 2 个功率为 28 W 的紫外灯管全开, 每组水样的消解时间为 30 min。图 2 中的曲线为二氧化碳传感器测到的 A、B 和 C 3 组水样在 UV/O₃ 作用下降解并释放出的 CO₂ 气体浓度随时间的变化过程, 可以看到每条曲线对应的数值在反应初期上升迅速, 在到达峰值后又呈现出缓慢下降的趋势, 直至回到传感器固有的基线(780 mg·L⁻¹ 处) 为止。这一现象表明, 氧化消解反应在有机物浓度较高的情况下相对比较激烈, 而随着时间的推移, 有机物的浓度慢慢变小并且反应也开始变得相对缓慢, 产生的 CO₂ 浓度也自然开始下降。

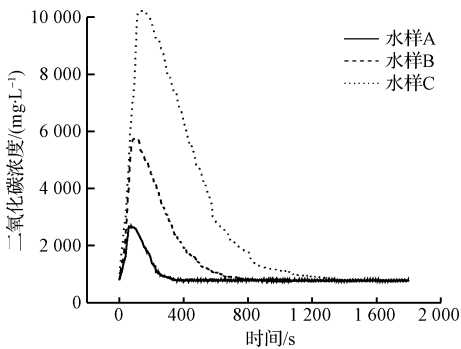


图 2 二氧化碳浓度演化曲线

Fig. 2 Evolution curve of CO₂ concentration

根据公式(4)和(5)可得到每组水样在完全消解后反应生成的二氧化碳总质量 m_{CO_2} 和相应的总有机物 M 的初始浓度 $[M]_0$, 并分别统计了它们各自的消解率和产生 CO₂ 的持续时间, 所有分析数据均列于表 3 中。可以看出, 本实验中使用的 UV/O₃ 技术对于以上 3 种有机物混合组成的测试水样的降解率可达到 95% 左右, 所产生的 CO₂ 持续时间与水样的污染程度呈正比关系。

表 3 水样降解数据分析

Table 3 Data analysis of water sample degradation

水样组别	A	B	C
m_{CO_2} /mg	9.5	94.3	937.2
$[M]_0$ /(mol·L ⁻¹)	0.014 4	0.143	1.42
CO ₂ 持续时间/s	344	861	1 406
有机物降解率/%	96	95.3	94.7

根据几种简单级数的反应速率特征方程, 可以得到表 4 中关于 M 的化学反应动力学信息。其中, $[M]$ 代表在某个时间点所降解的总有机物的浓度,

k_0 、 k_1 和 k_2 为各个反应级数对应的线性系数。选取一组水样反应过程中任意 5 个时间点上相应的数据按照不同级数对应的线性方程做拟合,其斜率为总有机物 M 的降解速率常数。从表 4 中 R^2 的数值可以看出,反应级数 1 的拟合效果最理想,由此可以判断在 $\cdot\text{OH}$ 的作用下,总有机物的降解属于假 1 级化学反应,其反应速率常数为 0.005。以上得到的总有机物 M 的浓度和降解速率常数在动力学模型的求解中,将作为必要的系统数值参与计算。

表 4 简单级数线性方程

Table 4 Linear equations of simple reaction orders			
级数	线性关系	R^2	$k_i (i=0,1,2)$
0	$[M]_0 - [M] = k_0 t$	0.794 5	0.000 1
1	$\ln \frac{[M]_0}{[M]} = k_1 t$	0.931 6	0.005
2	$\frac{1}{[M]} - \frac{1}{[M]_0} = k_2 t$	0.648 7	0.676

2.2 动力学模型的灵敏度分析

灵敏度分析主要研究模型的输出对输入条件变化的敏感程度,它在一定程度上反应了系统参数对整个模型的影响能力。对于 UV/O₃ 的降解体系来说,紫外辐射的强度、投放臭氧气体的浓度和流量是直接关系到有机物降解速率的主要因素,通过固定其中任意两项参数,可以得到第 3 个参数对于总有机物 M 降解速率的影响规律,同时也可以了解到所建动力学模型的灵敏度。用于实验分析的基本参数为:总有机物初始浓度 $[M]_0 = 0.143 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、UV 辐射强度 $I_0 = 2 \times 10^{-6} \text{ cd}$ 、臭氧气体浓度 $(\text{O}_3)_{\text{inf}} = 100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、臭氧气体流量 $Q_g = 80 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 、重碳酸根浓度 $[\text{HCO}_3^-] = 2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、水样 pH = 7.0、臭氧传质系数 $k_L a = 0.008 8$ 、总有机物降解速率常数 $k_M = 0.005$ 。当 UV 辐射强度、投放臭氧气体浓度和流量中有一个数值变化时,其他参数都保持为以上基本数值不变,所有虚拟水样的消解时间统一设定为 900 s。

图 3 是关于不同强度 UV 辐射作用下总有机物 M 的降解过程曲线。预测模型中的 UV 辐射强度总共采用了 4 个数量级,它们分别是 2×10^{-3} 、 2×10^{-4} 、 2×10^{-5} 和 $2 \times 10^{-6} \text{ cd}$ 。结果表明,UV 辐射强度越大,有机物降解得越快,但由于臭氧的投放量是一定的,当光强增加到一定程度以后,这种降解速率上的提升变得较为有限。因此,当臭氧的浓度和流量一定时,为了使有机物降解速率最快,需要选择一个合适的紫外灯辐射强度,不断地其提高能量并不能有效地加快目标污染物的分解,反而会造成氧化

消解体系能耗的增加。

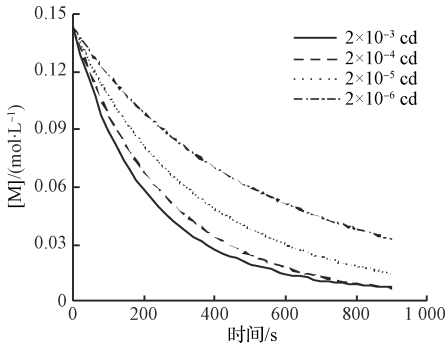


图 3 UV 辐射强度对总有机物 M 降解速率的影响

Fig. 3 Effect of UV intensity on digestion rate of M

臭氧是 UV/O₃ 降解体系中产生强氧化剂的主要来源,它在 UV 的照射下会发生一系列的链式分解反应并生成 $\cdot\text{OH}$,它在反应过程中的浓度会直接影响有机物氧化消解反应的快慢。当 UV 辐射强度 I_0 和气体流量 Q_g 一定时,通入反应器的臭氧气体浓度决定了 $\cdot\text{OH}$ 的累积浓度和它与水样中有机物反应的速率。如图 4 所示, O_3 浓度在从 $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到了 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的过程中,总有机物 M 的降解速率不断提升,理论上 900 s 的消解时间内降解率最高可以达到 95.9%。

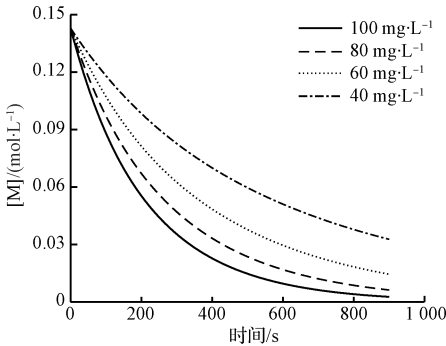


图 4 臭氧浓度对总有机物 M 降解速率的影响

Fig. 4 Effect of O₃ concentration on digestion rate of M

当 UV 辐射强度和 O_3 气体浓度一定时,气体流量也会影响总有机物 M 的降解速率。一方面,气流的加快使得水样中臭氧的鼓泡频率大幅提高,这样比较有利于 O_3 在气液相之间的传质,提高其溶解率;另一方面,相同时间内较大的气体流量意味着臭氧投量的增加,进而会有更多的 $\cdot\text{OH}$ 参与到有机物的降解反应中,提高氧化消解的速率。这与图 5 中不同气体流量对应的降解曲线表现出来的趋势是相一致的,即在其他条件无法改变时,可以通过增加臭氧气体流量的方式来达到提高有机物的降解速率。

由此可见,有机物降解速率在一定程度上依赖

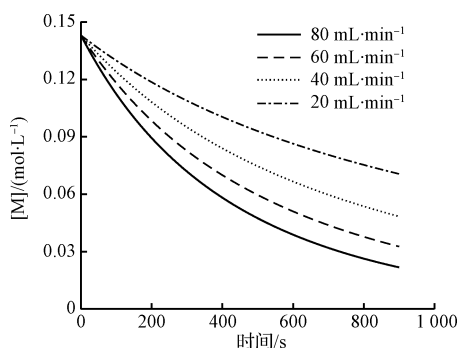


图5 臭氧流量对总有机物M降解速率的影响

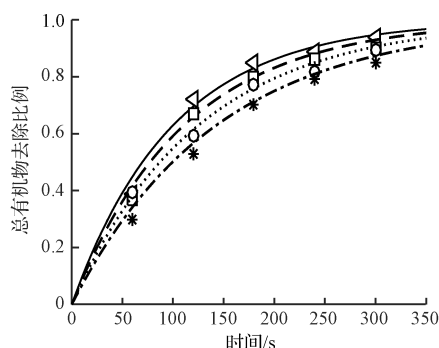
Fig. 5 Effect of O_3 flow on digestion rate of M

于UV/ O_3 降解体系的反应条件。从得到的曲线可以看出,M的降解速率随着反应条件的调整而表现出了明显的变化,这说明该方法所建的动力学模型的灵敏度较高,可以很好地反映出不同条件下有机物氧化消解过程的差异性,也有利于实际操作中工艺流程的改进。

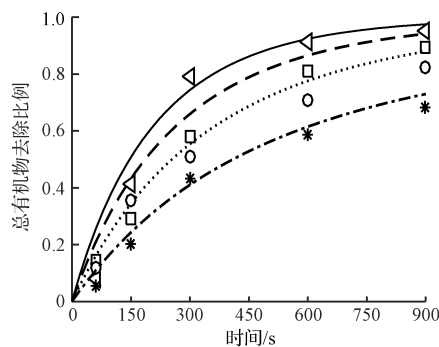
2.3 动力学模型的验证

为了考察建立模型的准确性,将对同一条件下不同时间段内测试水样中M去除比例的模型预测值和实验值进行比较。总有机物M的去除比例定义为 $\delta = \frac{[M]}{[M]_0}$,其中 $[M] = [M]_0 - [M]_R$, $[M]_R$ 为消解一定时间后水样中M的残留浓度。实验中,UV辐射强度通过设定紫外灯的数量来调节,装置中分别用1根和2根紫外灯管(28 W)来进行有机物的降解,两者的紫外辐射强度分别为 3.4×10^{-4} 和 5.8×10^{-4} cd;臭氧气体的浓度则通过调整臭氧发生模块的参数分别设定为93和47 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$;臭氧气体流量 $Q_g = 80 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 、重碳酸根浓度 $[\text{HCO}_3^-] = 2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、溶液 $\text{pH} = 7.0$ 、臭氧传质系数 $k_{La} = 0.0088$ 、总有机物降解速率常数 $k_M = 0.005$ 。验证实验采用了上面提到的3种不同污染程度的测试水样,在不同紫外辐射强度和臭氧气体浓度的组合下,反应条件一共可以分为4类情况,A、B和C3组水样各取5个时间点对应的水样中总有机物去除比例 δ 作为对比数据验证模型的预测效果。

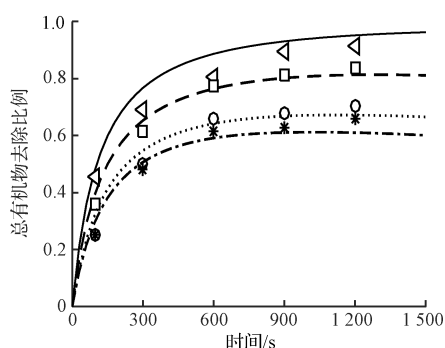
实验结果如图6所示,3组测试水样中大部分时间点上的实验数据基本与模型计算的预测曲线相接近并且趋势保持一致,只有在反应初始阶段两者的数值偏离程度较大。同时可以看出,光强和臭氧浓度分别为 5.8×10^{-4} cd和93 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下的降解效率最高,模型预测值和实验值分别都达到了90%以上,而光强和臭氧浓度分别为 3.4×10^{-4}



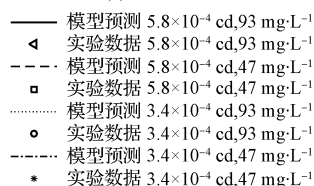
(a) A组水样



(b) B组水样



(c) C组水样

图6 不同条件下UV/ O_3 对总有机物M的去除比例Fig. 6 Removal ratio of M with different UV/ O_3 conditions

cd和47 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下降解效率最低,预测值和实验值只有55%~80%左右,这是因为该条件下的UV辐射强度和臭氧浓度均为较低的水平,导致有机物的降解速率不高。此外,对于不同污染程度的水样,A组的降解速率受实验条件的影响最小,而C组的降解速率在不同的实验条件下差异性较为明显。这说明当水样中有机物含量较低时,臭氧投量和UV辐射强度的改变对提升UV/ O_3 降解体系整体的化学反应速率作用不大,同时也反应出了高浓

度污水处理对设备能耗的要求较高。

3 结 论

通过对有机物降解过程中产生 CO₂ 浓度演化规律的分析,提出了一种可用于 UV/O₃ 降解水样中 COD 过程预测的动力学建模方法。实验采集了不同污染程度水样中有机物发生氧化消解反应后产生的 CO₂ 浓度实时曲线,并从中提取数据进行了总有机物 M 初始浓度和反应速率常数的分析计算。软件模拟的结果表明所建预测模型的灵敏度较高,能够及时地反映出实验条件(臭氧浓度、臭氧流量和紫外辐射光强)的变化对于有机物降解速率的影响。同时,实验中采用了低、中和高 3 种不同污染程度的葡萄糖、尿素和邻苯二甲酸氢钾混合溶液作为模型验证的测试水样,并加入了重碳酸盐模拟了自然水体背景,相应消解时间内有机物去除比例的实验值和模型预测曲线接近,且两者表现出来的降解过程趋势一致,准确性较好。该方法建立的预测模型能够在较短的时间内提供有价值的理论参考,对于实际工程中 UV/O₃ 水处理工艺技术水平的提升具有重要的实际意义。

参 考 文 献

- [1] RUAN X., JIN X., YANG Z., et al. Photodegradation of tri (chloropropyl) phosphate solution by UV/O₃. *Water Air Soil Pollution*, **2014**, 225(8):1-9
- [2] TAKAHASHI N., HIBINO T., TORII H., et al. Evaluation of O₃/UV and O₃/H₂O₂ as practical advanced oxidation processes for degradation of 1,4-Dioxane. *Ozone Science & Engineering*, **2013**, 35(5):331-337
- [3] PATTERSON C. L., CADENA F., SINHA R., et al. Field treatment of MTBE-contaminated groundwater using ozone/UV oxidation. *Groundwater Monitoring Remediation*, **2013**, 33(2):44-52
- [4] TOMOVA D., ILIEV V., RAKOVSKY S., et al. Photocatalytic oxidation of 2,4,6-trinitrotoluene in the presence of ozone under irradiation with UV and visible light. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2012**, 231(1):1-8
- [5] XU B., CHEN Z., QI F., et al. Comparison of N-nitrosodiethylamine degradation in water by UV irradiation and UV/O₃: Efficiency, product and mechanism. *Journal of Hazardous Materials*, **2010**, 179(1/2/3):976-982
- [6] SHANG N., CHEN Y., MA H., et al. Oxidation of methyl methacrylate from semiconductor wastewater by O₃ and O₃/UV processes. *Journal of Hazardous Materials*, **2007**, 147(1/2):307-312
- [7] GUROL M. D., AKATA A. Kinetics of ozone photolysis in aqueous solution. *AIChE Journal*, **1996**, 42(11):3283-3292
- [8] GAROMA T., GUROL M. D. Modeling aqueous ozone/UV process using oxalic acid as probe chemical. *Environmental Science & Technology*, **2005**, 39(20):7964-7969
- [9] STAEHELIN J., HOIGNE J. Decomposition of ozone in water: Rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide. *Environmental Science & Technology*, **1982**, 16(10):676-681
- [10] BAXENDALE J. H., WILSON J. A. The photolysis of hydrogen peroxide at high light intensities. *Transactions of the Faraday Society*, **1957**, 53:344-356
- [11] SAUER M. C., BROWN W. G., HART E. J. O(³P) atom formation by the photolysis of hydrogen peroxide in alkaline aqueous solutions. *Journal of Physical Chemistry*, **1984**, 88(7):1398-1400
- [12] BHLER R. E., STAEHELIN J., HOIGN J. Ozone decomposition in water studied by pulseradiolysis. 1. HO₂/O₂⁻ and HO₃/O₃⁻ as intermediates. *Journal of Physical Chemistry*, **1984**, 88(12):2560-2564
- [13] SEHESTED K., HOLCMAN J., BJERGBAKKE E., et al. Formation of ozone in the reaction of hydroxyl with O₃⁻ and the decay of the ozonide ion radical at pH 10-13. *Journal of Physical Chemistry*, **1984**, 88(2):269-273
- [14] SEHESTED K., HOLCMAN J., BJERGBAKKE E., et al. A pulse radiolytic study of the reaction OH + O₃ in aqueous medium. *Journal of Physical Chemistry*, **1984**, 88(18):4144-4147
- [15] BIELSKI B. H. J., CABELLI D. E., ARUDI R. L., et al. Reactivity of HO₂/O₂⁻ radicals in aqueous solution. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, **1985**, 14(4):1041-1100
- [16] CHRISTENSEN H., SEHESTED K., CORFITZEN H. Reactions of hydroxyl radicals with hydrogenperoxide at ambient and elevated temperatures. *Journal of Physical Chemistry*, **1982**, 86(9):1588-1590
- [17] BUXTON G. V., GREENSTOCK C. L., HELMAN W. P., et al. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogenatoms and hydroxyl radicals (OH/O⁻) in aqueous solution. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, **1988**, 17(2):513-886
- [18] LIDE D. R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Boca Raton, FL: CRC Press, **2002**
- [19] DRAGANIĆ Z. D., NEGRÓN-MENDOZA A., SEHESTED K., et al. Radiolysis of aqueous solutions of ammonium bicarbonate over a large dose range. *Radiation Physics and Chemistry*, **1991**, 38(3):317-321
- [20] SEHESTED K., RASMUSSEN O. L., FRICKE H. Rate constants of OH with HO₂, O₂⁻, and H₂O₂⁺ from hydrogen peroxide formation in pulse-irradiated oxygenated water. *The Journal of Physical Chemistry*, **1968**, 72(2):626-631
- [21] ERIKSEN T. E., LIND J., MERENYI G. On the acid-base equilibrium of the carbonate radical. *Radiation Physics and Chemistry*, **1985**, 26(2):197-199
- [22] BADER H., HOIGNE J. Determination of ozone in water by the indigo method. *Water Research*, **1981**, 15(4):449-456