



水质背景对过流式紫外/氯工艺降解有机污染物的影响

韩 涛^{1,2}, 李彦刚³, 许 骐³, 李 津¹, 李文涛², 强志民²

(1. 青岛大学环境科学与工程学院, 山东青岛 266071;

2. 中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室, 北京 100085;

3. 北京城市排水集团有限责任公司, 北京 100022)

[摘要] 考察了过流式紫外/氯反应器中高浓度阿特拉津(ATZ)、磺胺甲恶唑(SMX)和美托洛尔(MET)在不同水质背景下的降解特征。结果表明:3种目标污染物在过流式紫外/氯反应器中的降解均符合准一级反应动力学模型($R^2 \geq 0.97$),且各污染物按反应速率常数大小排序为 $SMX > MET > ATZ$ 。反应溶液较低的透光性以及过流模式有限的混合程度导致稳态假设模型在预测上述污染物降解时适用性较差。与在去离子水背景下相比,ATZ在自来水中的降解被略微抑制,而SMX与MET的降解得到促进。通过分析不同背景基质的影响可知,后者降解速率提升的原因在于水中共存的 Cl^- 和 HCO_3^- 分别提高了反应体系中 $ClO \cdot$ 与 $CO_3^{\cdot -}$ 的浓度,而ATZ因以UV光解为主受到的影响可忽略。单位电能消耗(E_{EO})表明,适当提高氧化剂浓度有望进一步降低实际水体中污染物降解所需能耗。综合考虑反应消毒副产物的生成情况和毒性评估结果,后续研究需要重点关注ATZ本身的降解效率以及MET降解过程中三氯甲烷的生成。

[关键词] 紫外/氯工艺;过流式;水质背景;能耗;毒性评估

[中图分类号] X703.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2023)03-0105-09

Impact of water matrices on degradation of organic contaminants by flow-through UV/chlorine process

HAN Tao^{1,2}, LI Yan'gang³, XU Qi³, LI Jin¹, LI Wentao², QIANG Zhimin²

(1. School of Environmental Science and Engineering, Qingdao University, Qingdao 266071, China;

2. Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 3. Beijing Drainage Group Co., Ltd., Beijing 100022, China)

Abstract: The degradation features of high-concentration atrazine (ATZ), sulfamethoxazole (SMX) and metoprolol (MET) in a flow-through UV/chlorine reactor under different water matrices was investigated. The results showed that the degradation processes could be well fitted by the pseudo-first-order kinetics ($R^2 \geq 0.97$) with the order of rate constants following $SMX > MET > ATZ$. The low UV transmittance of the reaction solutions and the limited extent of mixing in the flow-through reactor resulted in poor applicability of the steady-state approximation model in predicting the degradation rates of the contaminants. Compared with in deionized water, the degradation rate of ATZ in tap water was slightly decreased, while those of SMX and MET were increased significantly. It could be obtained from the analysis of individual water matrix that, the reason for the latter is that the generation of $ClO \cdot$ and $CO_3^{\cdot -}$ was promoted respectively with Cl^- and HCO_3^- , while the UV photolysis-dominated degradation pathway of ATZ made it less affected. The electrical energy per order (E_{EO}) results implied that the energy consumption in real water was expected to be further reduced by increasing the oxidant concentration appropriately. Considering the generation of disinfection by-products and toxicity assessment, future research needed to focus on the degradation efficiency of ATZ itself and the generation of trichloromethane during the degradation of MET.

Key words: UV/chlorine; flow-through; water matrix; energy consumption; toxicity assessment

[基金项目] 国家自然科学基金项目(51908536);北京市自然科学基金项目(8212037)

近年来新型有机污染物在水体中的频繁检出给水生生态保护和水质安全保障带来了新的挑战。这类有机污染物来源广泛,例如,以农药污染为主的农业灌溉废水可通过地表径流等方式进入到环境水体中,而抗生素类的来源主要是医院和家庭污水中未得到有效处理的药物污染物^[1]。此外,农药和抗生素的工业生产过程会产生成分复杂且浓度较高的废水^[2-3],若处理不达标可能会显著增加周边受纳水体中有机污染物的含量。包括UV/H₂O₂工艺在内的基于紫外的高级氧化技术(Ultraviolet-based advanced oxidation process, UV-AOP)是降解水中有机污染物的高效方法之一^[4],但·OH的低选择性氧化特点可能会限制UV/H₂O₂工艺在实际水体中的应用,尤其是当水中存在较多的可竞争消耗·OH的背景基质时。作为新兴UV-AOP之一,紫外/氯工艺除了能产生·OH以外,还能生成选择性更高的Cl·、HOCl·以及ClO·等反应性氯物质(Reactive chlorine species, RCSs)^[5],且未经UV活化的游离氯无需猝灭,可继续用于对水体的消毒。然而,紫外/氯工艺容易受到pH、污染物浓度、氧化剂浓度及水中背景基质等的影响^[6],其中,Cl⁻、HCO₃⁻/CO₃²⁻等组分在消耗原生自由基的同时,还会引起自由基链式反应,从而生成Cl₂·、CO₃·等次生自由基。不同种类自由基与污染物之间的反应活性差异较大 $[k=10^6\sim10^{10}\text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})]$ ^[7-8],且RCSs和次生自由基具有更高的选择性^[9-10],导致紫外/氯工艺在实际水体中的污染物降解效率通常不如其在实验室纯水体系中^[11-12]。另外,大部分已有相关研究是在序批式反应器中进行的,而现场应用的则是过流式反应器,后者中污染物与反应性物质难以达到完全混合状态,可能会对实际紫外/氯工艺降解污染物的动力学及机理产生影响。近期研究结果表明,基于完全混合的稳态假设模型(Steady-state approximation, SSA)在过流式UV/H₂O₂反应器中依旧能准确地预测污染物的降解^[13],但对于自由基反应更为复杂的紫外/氯工艺而言,SSA模型在过流式反应器中的适用性尚待评估。

基于以上背景,本研究选择阿特拉津(Atrazine, ATZ)、磺胺甲恶唑(Sulfamethoxazole, SMX)及美托洛尔(Metoprolol, MET)为目标污染物,探究了过流式紫外/氯反应器中,不同水质背景下高浓度污染物的降解动力学和能耗,并与前期低浓度污染物降解

研究结果进行对比。同时,评估了建立的SSA模型在过流式紫外/氯反应器中的适用性,分析了降解过程中消毒副产物(Disinfection by-products, DBPs)的生成情况及毒性变化,以期为实际反应器条件下紫外/氯工艺的研究和应用提供参考。

1 试剂与方法

1.1 化学试剂

ATZ、SMX,质量分数均≥98%,购自梯希爱(上海)化成工业发展有限公司;MET,质量分数≥98%,购自美国Sigma-Aldrich公司;次氯酸钠溶液,质量分数为6%~14%,购自阿拉丁(上海)生化科技有限公司;亚硫酸钠、氯化钠、碳酸氢钠,均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司;腐殖酸,质量分数≥90%,购自北京伊诺凯科技有限公司;1,4-二甲氧基苯(DMOB),化学纯,购自北京伊诺凯科技有限公司;卤代消毒副产品的标准品,包括二氯丙酮(1,1-DCP)、三氯丙酮(1,1,1-TCP)、三氯甲烷(TCM)、三氯硝基甲烷(TCNM)、二氯乙腈(DCAN)、二溴乙腈(DBAN)、一溴二氯甲烷(BDCM)、二溴一氯甲烷(DBCM)、三溴甲烷(TBM)、一氯一溴乙腈(BCAN),质量分数均≥99%,购自美国Sigma-Aldrich公司。

1.2 降解实验

降解反应装置见图1。

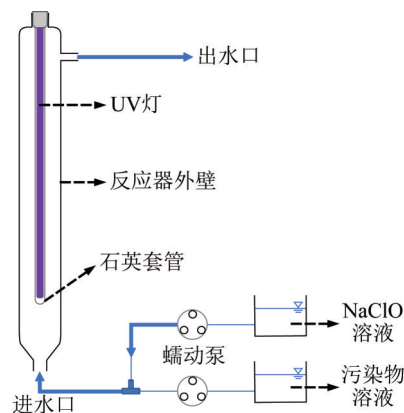


图1 降解反应装置

Fig. 1 Degradation reaction device

目标污染物的降解实验在内径为50 mm、有效体积(V)为970 mL的过流式紫外/氯反应器中进行。所用UV灯为21 W的低压汞灯(GCL436T5L,美国莱励思),长度为436 mm,输出功率为6.5 W,并密封于长为20.5 mm的石英套管内。为避免UV辐射过强

而导致污染物降解过快,采用铝箔包裹石英套管的上半部分。在此情况下,分别以 100 mmol/L 的 H_2O_2 和 2 $\mu\text{mol/L}$ 的 ATZ 为化学感光剂,测得灯的光子流量(q_0)为 8.79×10^{-6} Einstein/s,反应器的光程长(b)为 1.40 cm^[14]。需要注意的是,对于高透光溶液(吸光度 $A < 0.05$)而言,水吸收系数(WF)的影响可忽略^[15],反应器的平均紫外强度(E_{avg})通过式(1)计算得到其为 6.0 mW/cm²。然而,本研究中目标污染物的初始浓度均设置为 50 $\mu\text{mol/L}$,ATZ、SMX 及 MET 溶液的吸光度经式(2)计算分别为 0.32、0.99、0.12,此时反应溶液并不满足高透光条件,其相应的 WF 可通过式(3)进行计算,结果分别为 0.71、0.39、0.87,再通过式(1),可得本研究所采用的过流式紫外/氯反应器在处理高浓度 ATZ、SMX、MET 时的 E_{avg} 分别为 4.26、2.34、5.22 mW/cm²。

$$E_{\text{avg}} = E_{\text{eq}} \times \text{WF} = \frac{q_0 b}{V} U_{254} \times \text{WF} \quad (1)$$

$$A = (\varepsilon_{\text{HOCl}} [\text{HOCl}] + \varepsilon_{\text{OCl}^-} [\text{OCl}^-] + \varepsilon_{\text{C}} [\text{C}] \cdots) b \quad (2)$$

$$\text{WF} = \frac{1 - 10^{-A}}{A \ln(10)} \quad (3)$$

式中: A ——溶液在 254 nm 下的吸光度;

$\varepsilon_{\text{HOCl}}$ ——HOCl 的摩尔吸光系数, L/(mol·cm);

$\varepsilon_{\text{OCl}^-}$ ——OCl⁻ 的摩尔吸光系数, L/(mol·cm);

ε_{C} ——目标污染物的摩尔吸光系数, L/(mol·cm);

$[\text{HOCl}]$ ——HOCl 的浓度, mol/L;

$[\text{OCl}^-]$ ——OCl⁻ 的浓度, mol/L;

$[\text{C}]$ ——目标污染物的浓度, mol/L;

U_{254} ——254 nm 处的摩尔光子能量, 为 471 528 J/Einstein。

降解实验开始前需预热 UV 灯 15 min,之后将目标污染物(50 $\mu\text{mol/L}$)与游离氯溶液(1 mmol/L)分别通过 2 台蠕动泵从反应器下方进水口泵入。在整个实验过程中,溶液温度保持在 $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ 。通过调节泵的流量来改变水力停留时间(HRT)和溶液接收到的紫外剂量。每个流量下经过 4 倍 HRT 时间的反应后在反应器出水口取样,并立即使用亚硫酸钠将样品中残留的游离氯猝灭。

除在去离子水条件下进行降解外,作为对比,本研究还考察了污染物在本地自来水水质背景下的降解,去离子水与本地自来水水质特性见表 1。此外,为区分水中不同组分的影响,分别在去离子水体系中

加入 6 mmol/L Cl^- 、6 mmol/L HCO_3^- 以及 5 mg/L DOM (以 C 计,以下同),探究相应的污染物降解动力学。

表 1 去离子水与本地自来水的基本水质特性

Table 1 Basic characteristics of deionized water and tap water

水质	pH	$\text{UV}_{254}/\text{cm}^{-1}$	$\text{Cl}^-/(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$	$\text{HCO}_3^-/(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$	$\text{TOC}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$
去离子水	6.47	0.001	0.04	0.23	0.32
本地自来水	7.46	0.043	0.98	2.81	2.99

1.3 分析方法

ATZ、SMX、MET 以及 DMOB 的浓度通过配备 C18 色谱柱(150 nm×2.1 nm, 3 μm)的高效液相色谱仪(安捷伦 1200)测量,测定参数根据文献^[16-17]作适当调整。游离氯和 H_2O_2 浓度均通过紫外分光光度计(哈希 DR6000, 美国)测得,其中游离氯测定采用的是哈希粉枕包法^[18](方法 8167),而 H_2O_2 是以硫酸氧钛(TiOSO_4)为显色剂且在波长为 410 nm 下进行测定^[19]。DBPs 采用配备 HP-5 毛细管色谱柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm)的气相色谱仪和电子捕获检测器(GC-ECD, 安捷伦 7890A)测定,进样体积为 10 μL 。目标污染物及其副产物的毒性采用美国环境保护署所开发的 ECOSAR 软件(2.0 版本)预测。

1.4 稳态假设模型

本研究在紫外/氯工艺的 SSA 模型建立过程中,认为目标污染物的降解主要通过 UV 直接光解以及被 $\text{HO}\cdot$ 、 $\text{Cl}\cdot$ 和 $\text{ClO}\cdot$ 氧化降解来实现,同时以自来水为背景水质时还考虑了 $\text{Cl}_2\cdot^-$ 和 $\text{CO}_3\cdot^-$ 的作用。假定过流式紫外/氯反应器中的自由基浓度符合稳态假设,根据式(4)和式(5)可分别计算得到目标污染物的 UV 直接光解速率以及紫外/氯降解速率^[5,20]。

$$r_d = \frac{\Phi_{\text{C}} \varepsilon_{\text{C}} q_0 b [\text{C}] (1 - 10^{-A})}{VA} \quad (4)$$

$$R = r_d + k_{\text{C} \times \text{HO}\cdot} [\text{HO}\cdot] [\text{C}] + k_{\text{C} \times \text{Cl}\cdot} [\text{Cl}\cdot] [\text{C}] + k_{\text{C} \times \text{ClO}\cdot} [\text{ClO}\cdot] [\text{C}] + k_{\text{C} \times \text{Cl}_2\cdot^-} [\text{Cl}_2\cdot^-] [\text{C}] + k_{\text{C} \times \text{CO}_3\cdot^-} [\text{CO}_3\cdot^-] [\text{C}] = k_{\text{cal}} [\text{C}] \quad (5)$$

式中: r_d ——污染物的 UV 直接光解速率, mol/(L·s);

R ——污染物基于时间的紫外/氯降解速率, mol/(L·s);

Φ_{C} ——目标污染物(ATZ、SMX 与 MET)的量子产率, mol/Einstein;

$[\text{HO}\cdot]$ —— $\text{HO}\cdot$ 的稳态浓度, mol/L;

$[\text{Cl}\cdot]$ —— $\text{Cl}\cdot$ 的稳态浓度, mol/L;

$[\text{Cl}_2\cdot^-]$ —— $\text{Cl}_2\cdot^-$ 的稳态浓度, mol/L;

$[\text{CO}_3\cdot^-]$ —— $\text{CO}_3\cdot^-$ 的稳态浓度, mol/L;

$k_{\text{C}\times\text{R}}$ ——不同污染物与自由基之间的二级反应速率常数, $\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$;

k_{cal} ——SSA 模型计算得到的污染物降解速率常数, s^{-1} 。

需要注意的是, 由于 SMX 能被游离氯快速氧化且缺乏合适的氧化降解速率预测模型, 因此下文中文 SMX 的 SSA 模型预测值中包含了实验测得的直接氯氧化速率。

1.5 E_{EO} 计算

紫外/氯工艺的能耗需求通常以单位电能消耗 (Electrical energy per order, E_{EO}) 来评估, 其组成包括 UV 辐射所需的电能 ($E_{\text{EO-UV}}$) 和游离氯消耗的等效电能 ($E_{\text{EO-Cl}_2}$) 2 部分, 如式 (6) 所示。

$$E_{\text{EO}} = E_{\text{EO-UV}} + E_{\text{EO-Cl}_2} = \frac{1\,000 \times W_{\text{UV}}}{3\,600 \times 0.434\,3V k_{\text{obs}}} + \frac{E_{\text{qCl}_2} \times [\text{Cl}_2] \times 1\,000}{0.434\,3 k_{\text{obs}} \text{HRT}} \quad (6)$$

式中: E_{EO} ——单位电能消耗, $\text{kW}\cdot\text{h}/(\text{m}^3\cdot\text{order})$;

W_{UV} ——UV 灯的输入功率, kW ;

k_{obs} ——过流式紫外/氯实验所得的目标污染物准一级降解速率常数, s^{-1} ;

E_{qCl_2} ——每摩尔游离氯 (以 NaClO 形式投加) 所消耗的等效电能, 本研究中取 $0.851\, \text{kW}\cdot\text{h}/\text{mol}^{[21]}$;

$[\text{Cl}_2]$ ——游离氯的浓度, mol/L 。

2 结果与讨论

2.1 不同水质条件下目标污染物的降解动力学

采用准一级动力学模型对过流式紫外/氯反应器中的 ATZ、SMX 和 MET 在不同水质条件下的降解动力学进行研究, 结果见图 2。

从图 2 可以看出, 3 种污染物在不同水质下的降解过程基本符合准一级反应动力学模型 ($R^2 > 0.97$), 表明不同流量下反应器内的水流形态对紫外/氯降解污染物的影响较小。由图 2(a) 可知, 去离子水水质条件下, 紫外/氯工艺的应用并未显著提升 ATZ 的降解速率, 其准一级降解速率常数 k_{obs} 为 $4.25 \times 10^{-3}\, \text{s}^{-1}$, 相较于 UV 直接光降解仅提升了约 6%。这表明在该过流式反应器中, UV 直接光降解是 ATZ 的主要去除方式。相对而言, 紫外/氯工艺下 SMX 的 k_{obs} 为 $6.41 \times 10^{-2}\, \text{s}^{-1}$, 是 UV 直接光解的 8.5 倍, 说明游离氯光解产生的自由基 [式 (7)] 能明显地提

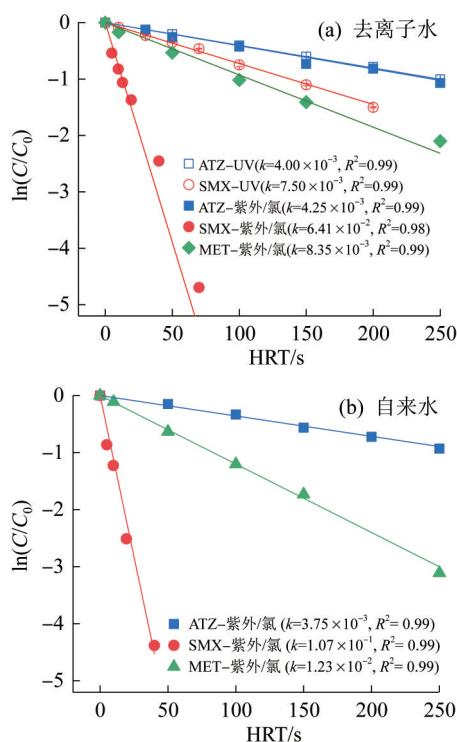


图 2 过流式紫外/氯反应器中污染物在去离子水 (a) 与自来水 (b) 条件下的降解动力学

Fig. 2 Degradation kinetics of contaminants in deionized water (a) and tap water (b) in flow-through UV/chlorine reactor

高 SMX 的降解效率。有研究发现 RCSs 更倾向与具有富电子结构的化合物 (如磺胺类药物) 反应^[7,9]。MET 难以被 UV 直接光降解, 而其紫外/氯降解速率介于 ATZ 与 SMX 之间, k_{obs} 为 $8.35 \times 10^{-3}\, \text{s}^{-1}$ 。3 种目标污染物在去离子水条件下的紫外/氯降解效率差异主要与各污染物的 UV 直接光解活性和 $\text{HO}\cdot$ 、RCSs 等的二级反应速率常数大小有关。比如 MET 在 254 nm 辐照下的摩尔吸光系数及光量子产率都很小 [$\varepsilon=560\, \text{L}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$, $\Phi=0.005\, \text{mol}/\text{Einstein}$]^[22], 而 3 种污染物中 ATZ 与 $\text{HO}\cdot$ 、 $\text{Cl}\cdot$ 、 $\text{Cl}_2\cdot^-$ 的反应速率常数均为最小。进一步地, 对自来水条件下 3 种目标污染物的过流式紫外/氯降解动力学进行研究分析, 结果如图 2(b) 所示, 除 ATZ 外, SMX 和 MET 在自来水中的降解过程均不同程度地加快。

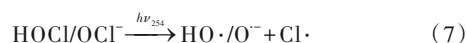


图 3 汇总了 2 种水质条件下目标污染物的 k_{obs} 结果。

从图 3 中可以发现, 相较于去离子水条件, ATZ 在自来水中的紫外/氯降解速率常数略微下降

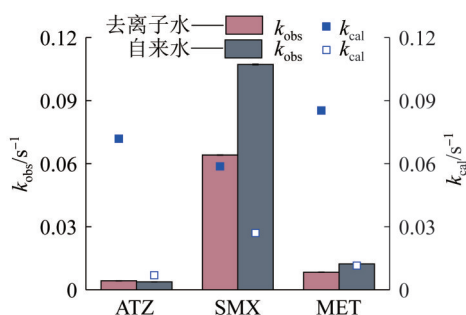


图3 去离子水与自来水条件下的污染物的降解速率常数

Fig. 3 Degradation rate constants of contaminants in deionized water and tap water

($3.75 \times 10^{-3} s^{-1}$), 而 SMX 和 MET 的降解却得到了较为显著的提升, 其 k_{obs} 分别增加了 66.9% ($1.07 \times 10^{-1} s^{-1}$) 和 47.3% ($1.23 \times 10^{-2} s^{-1}$)。考虑到水中无机离子和有机物对 UV-AOPs 自由基的潜在猝灭作用, 自来水中有机污染物降解速率的提升略显意外。这一结果也与课题组前期在相同反应器和水质背景下观察到的低浓度 ATZ、SMX 和 MET 在自来水中的降解速率常数分别要比去离子水中的低 38.7%、50.5% 和 39.8% 的动力学规律不同, 这表明, 背景基质对紫外/氯工艺降解水中污染物的影响(抑制或促进)一方面取决于污染物本身特性, 另一方面也与污染物、氧化剂浓度等反应条件有关。

SSA 模型的建立要求尽可能地包含所有参与降解的自由基。当前, 尚无文献报道 ATZ 与 $ClO\cdot$ 的二级反应速率常数 ($k_{ATZ \times ClO\cdot}$), 本研究以 DMOB 为探针物质通过竞争动力学法对 $k_{ATZ \times ClO\cdot}$ 进行测定^[23]。基于紫外/氯体系中测得的 ATZ 和 DMOB 的准一级降解速率常数, 最终计算得到 $k_{ATZ \times ClO\cdot}$ 为 $3.46 \times 10^8 L/(mol \cdot s)$ 。在测得 $k_{ATZ \times ClO\cdot}$ 后, 基于自由基稳态浓度假设分别建立了去离子水和自来水水质条件下 3 种目标污染物的紫外/氯降解动力学模型[SSA 模型, 式(5)], 从而对上述实验过程中污染物的准一级降解速率常数进行理论预测, 结果已显示在图 3 中。对比实验和模拟结果可以发现, SSA 模型对 2 种水质条件下 SMX 紫外/氯降解速率常数的预测结果较实验结果分别偏低了 8.4% 和 71.6%, 但 ATZ 和 MET 的预测结果则显著偏高, 分别为实验值的 5.5~16.9 倍和 3.0~10.2 倍。究其原因, 高浓度污染物 (50 $\mu mol/L$) 和氧化剂 (1 mmol/L) 的存在会导致反应溶液吸光度过大 ($A \geq 0.12$), 使得 SSA 模型中的污染物

与氧化剂光解速率在依据公式进行泰勒展开时产生较大误差, 从而造成对 UV 直接光解速率和自由基浓度的高估。此外, 实际反应器中水流混合程度较低, 可能存在反应性物质利用不充分的问题, 进一步导致实验污染物降解效率偏低。另一个值得注意的现象是, 模型预测的 SMX 和 MET 在自来水条件下的 k_{cal} 均显著小于去离子水条件下的, 这与实际观测到的结果截然相反。究其原因, 可能在于基于已有文献参数建立的 SSA 模型并不能准确预测反应器中 $ClO\cdot$ 、 $Cl_2\cdot^-$ 和 $CO_3\cdot^-$ 等的生成转化情况, 低估了各自由基在自来水条件下对目标污染物的降解贡献。综合上述结果, 可以确认 SSA 模型在预测过流式紫外/氯反应器中高浓度污染物降解时的适用性较差。

2.2 不同背景基质的影响

为进一步探究不同水质条件下有机污染物降解速率变化差异产生的原因, 以去离子水条件为基础, 分别评估了添加 6 mmol/L Cl^- 、6 mmol/L HCO_3^- 、5 mg/L DOM 对紫外/氯工艺降解目标污染物的影响, 结果见图 4。

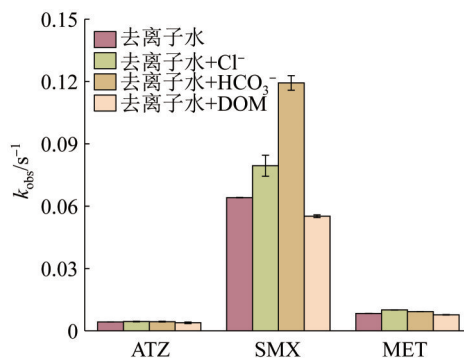
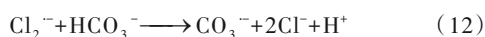
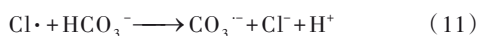
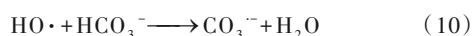
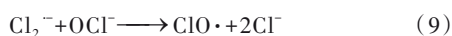


图4 不同水基质对污染物降解的影响

Fig. 4 Effects of different water matrices on the degradation of contaminants

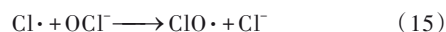
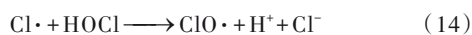
由图 4 可知, 与自来水中的降解动力学研究结果相一致, ATZ 的 k_{obs} 受相关背景基质的影响最小, 而 SMX 的 k_{obs} 受到的影响最大。其中, Cl^- 的加入使得 SMX 和 MET 的 k_{obs} 分别增加了 24.0% 和 20.4%, 而 HCO_3^- 的加入对二者的提升效率分别为 86.1% 和 10.8%。无机组分 Cl^- 会与 $Cl\cdot$ 反应生成次生自由基 $Cl_2\cdot^-$ [式(8)]^[5], 并与 $OCl\cdot$ 进一步反应[式(9)]^[24] 生成 $ClO\cdot$ 从而提高体系中 $ClO\cdot$ 的浓度。研究表明, $ClO\cdot$ 与芳香类物质具有较高的反应活性 [$k > 10^8 L/(mol \cdot s)$], 比如本研究中的 SMX 和 MET 与 $ClO\cdot$ 的二级反应速率常数分别为 2.23×10^9

$\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$ 和 $1.34\times 10^8 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})^{[21]}$ 。因此,当水中 Cl^- 浓度增加时,紫外/氯反应体系中 $\text{ClO}\cdot$ 的浓度相应提高,从而促进了 SMX 与 MET 的降解。虽然测得的 ATZ 与 $\text{ClO}\cdot$ 的反应活性也较高 [$k_{\text{ATZ}\times\text{ClO}\cdot}=3.46\times 10^8 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$], 但其在过流式反应器中以 UV 光解为主的降解途径决定了 $\text{ClO}\cdot$ 浓度提升对污染物降解的促进作用有限。另一方面, HCO_3^- 的引入虽然消耗了一部分 $\text{HO}\cdot$ 、 $\text{Cl}\cdot$ 和 $\text{Cl}_2\cdot^-$ [式 (10)~(12)]^[5], 但同时还会产生较高浓度的 $\text{CO}_3^{\cdot-}$ 。 $\text{CO}_3^{\cdot-}$ 是一种选择性更强的次生自由基, 如 Yujie ZHOU 等^[10] 发现 $\text{CO}_3^{\cdot-}$ 能明显促进含有苯胺、酚羟基以及萘环这一类化合物的降解 [$k>10^7 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$]。就本研究的 3 种目标污染物而言, SMX 对 $\text{CO}_3^{\cdot-}$ 具有最高的反应活性 [$k_{\text{SMX}\times\text{CO}_3^{\cdot-}}=3.23\times 10^8 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$]^[21], 因此 SMX 的降解速率在 6 mmol/L 的 HCO_3^- 加入后有显著提升。ATZ 及 MET 与 $\text{CO}_3^{\cdot-}$ 的反应活性较低 [$k_{\text{ATZ}\times\text{CO}_3^{\cdot-}}=4.00\times 10^6 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$, $k_{\text{MET}\times\text{CO}_3^{\cdot-}}=5.10\times 10^7 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$]^[25] 导致 $\text{CO}_3^{\cdot-}$ 浓度的提升对于反应的促进效果并不明显。事实上, Huaying LIU 等^[20] 也报道过 Cl^- 和 HCO_3^- 能促进序批式反应器中紫外/氯工艺降解吉非贝齐 (Gemfibrozil) 和萘普生 (Naproxen) 的现象。



如前所述,相同反应器内进行的对低浓度污染物降解实验中,6 mmol/L 的 Cl^- 和 HCO_3^- 均对紫外/氯降解 SMX 和 MET 表现出抑制作用。这可能与 2 种反应体系下自由基不同的转化路径有关。Kaiheng GUO 等^[21] 发现紫外/氯工艺中氧化剂浓度的增加会提高其对 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{Cl}\cdot$ 的消耗速率,且氧化剂在浓度大于 $50 \mu\text{mol/L}$ 时将成为自由基的主要清除剂。本研究中,高浓度污染物降解所需的游离氯浓度也较高 (1 mmol/L), 此时 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{Cl}\cdot$ 主要与 HOCl/OCl^- 反应生成大量 $\text{ClO}\cdot$ [式 (13)~(15)]^[5], 而 $\text{ClO}\cdot$ 受 Cl^- 和 HCO_3^- 的清除影响 [$k=600 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$]^[9] 远小于 $\text{HO}\cdot$ 与 $\text{Cl}\cdot$ 受到的影响,因此原有的 $\text{ClO}\cdot$ 和新转化的次生自由基 ($\text{ClO}\cdot$ 或 $\text{CO}_3^{\cdot-}$) 成为复杂背景基质下 SMX 和 MET 降解的主要贡献因子。相对地,当氧化剂浓度较低 ($\leq 50 \mu\text{mol/L}$) 时,污染物降解的核心反应性

物质仍为 $\cdot\text{OH}$ 与 $\text{Cl}\cdot$, 此时加入的 Cl^- 和 HCO_3^- 会优先捕获 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{Cl}\cdot$ 并生成反应活性更低的次生自由基,从而使得对污染物降解表现出抑制作用。



由图 4 还可知,5 mg/L DOM 的投加对 ATZ、SMX、MET 的降解均产生抑制作用,反应速率常数分别下降了 9.4%、14.0%、7.8%。与文献中类似的工作相比,本研究中 DOM 对目标污染物降解的抑制程度较小,主要原因在于目标污染物浓度较高,导致被 DOM 消耗的自由基比例较低。此外,DOM 对污染物降解的抑制还源于其可对 UV 辐射进行吸收进而减慢污染物 UV 光解速率和自由基产生速率。综上所述,实际水体中不同背景基质对目标污染物降解的影响各不相同。其中,无机离子 (如 Cl^- 和 HCO_3^-) 的存在可能导致污染物降解的加快,而溶解性有机物的存在主要体现为抑制作用。针对具体污染物和背景基质选择合适的氯投加浓度,有望实现更高的紫外/氯工艺效率。

2.3 工艺经济性分析

本研究比较了过流式紫外/氯反应器中不同水质条件下 ATZ、SMX 和 MET 降解所需的单位电能消耗 E_{EO} , 结果见图 5。

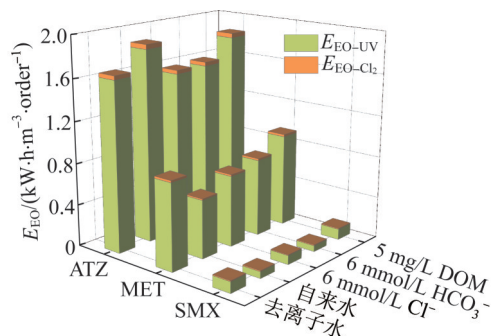


图 5 不同水质条件下污染物降解的 E_{EO}

Fig. 5 E_{EO} of contaminants degradation under different water qualities

由图 5 可知,3 种污染物降解所需的 E_{EO} 明显不同,其中 ATZ 在任何水质背景下的 E_{EO} 都是最高的 [$1.59\sim 1.89 \text{ kW}\cdot\text{h}/(\text{m}^3\cdot\text{order})$], MET 次之 [$0.58\sim 0.92 \text{ kW}\cdot\text{h}/(\text{m}^3\cdot\text{order})$], 而 SMX 最小 [$0.06\sim 0.12 \text{ kW}\cdot\text{h}/(\text{m}^3\cdot\text{order})$]. 此外,不同水质条件同样也会

影响污染物降解所需的能耗,比如 ATZ 在自来水中降解所需的 E_{EO} 要比在去离子水中的高出 13.4%,但相应地降解 SMX 和 MET 所需的 E_{EO} 则分别降低了 36.5% 和 32.1%。根据式(6)可知,当反应条件相同时,污染物降解的 E_{EO} 与其 k_{obs} 基本呈现倒数相关关系。因此,上述不同水质背景下 3 种污染物的 E_{EO} 变化原因与 k_{obs} 的变化原因相同,在此不再赘述。

从图 5 中还可以发现,本研究中 ATZ、SMX、MET 在考察的不同水质背景下降解所需的 E_{EO-Cl_2} 占总体 E_{EO} 的比例均很小(2%~13%),说明决定 E_{EO} 在不同污染物间或不同水质下数值的关键在于 E_{EO-UV} 。此时,适当地提高氧化剂的投加量虽然会导致氧化剂能耗的增加,但实现相同污染物降解效果所需的 UV 辐照时长也将大幅下降。此外,课题组前期研究表明,紫外/氯工艺在相同水质背景下降解低浓度 ATZ、SMX、MET 的 E_{EO} 分别为 0.87~1.50、0.06~0.26、0.31~0.67 $\text{kW}\cdot\text{h}/(\text{m}^3\cdot\text{order})$ 。相对而言,等比例提高 ATZ/MET 和氧化剂浓度可在一定程度上提高降解 E_{EO} ,但其增幅有限,而对于 SMX 来讲,等比例提高其与氧化剂浓度后降解 E_{EO} 反而有所下降。这表明,在实际工程中即使水体中存在较高浓度的污染物及背景基质,应用紫外/氯工艺降解这类有机污染物依然具有良好的经济可行性。

2.4 消毒副产物与毒性评估

在过流式紫外/氯工艺条件下,3 种目标污染物的去除率最大为 60%~99%,但相应的 TOC 变化却不明显,其中 ATZ 的矿化率小于 29.1%,SMX 的小于 7.4%,而 MET 的小于 11.7%。这说明污染物主要转化成了小分子中间产物。由于污染物与游离氯或 RCSs 可能发生取代和加成反应从而生成氯代消毒副产物,因此本研究对去离子水中目标污染物在紫外/氯降解过程中部分卤代消毒副产物的生成情况进行了监测,结果见图 6。

由图 6(a)和图 6(b)可以看到,在 ATZ 和 SMX 的紫外/氯降解过程中虽然检测到了 TCM、BDCM 以及 DCAN 的产生,但是它们的生成量少到可以忽略不计($<0.3 \mu\text{g/L}$)。MET 的降解过程中虽然只检测到了 TCM 的生成,但其生成浓度较大,且随着反应时间的延长呈单调上升趋势[图 6(c)]。这可能是因为 RCSs 会通过氧化和亲电卤化作用攻击 MET 从而形成较多的氯代消毒副产物或者前驱物。Yuqing

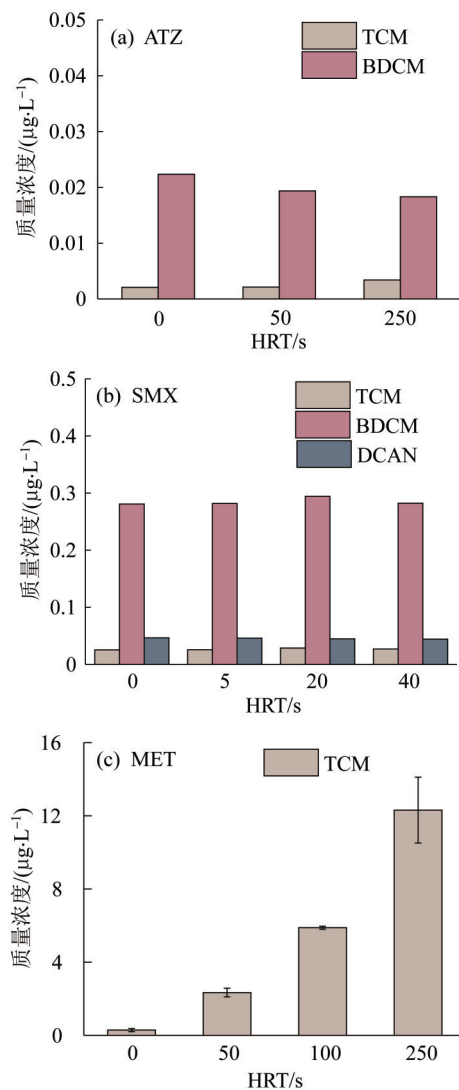


图 6 污染物在紫外/氯降解过程中消毒副产物的生成

Fig. 6 Formation of DBPs during the degradation of contaminants by UV/chlorine

GAO 等^[26]在探究紫外/氯与后氯化组合过程降解 MET 时也发现 TCM 的生成量是几种消毒副产物中最高($>350 \mu\text{g/L}$)。需要注意的是,在 GC-ECD 分析过程中还检测到了除筛查的 10 种 DBPs 以外的未知副产物的响应,但由于标准品的缺乏,无法对其进行定性或定量分析。

水中目标污染物的降解以及消毒副产物的生成往往会带来毒性的变化。本研究使用 ECOSAR 软件对 3 种目标污染物(ATZ、SMX、MET)及检测到的 3 种消毒副产物(TCM、BDCM、DCAN)的毒性进行评估,结果见图 7。

根据全球化学品分类和标签统一制度规定可将毒

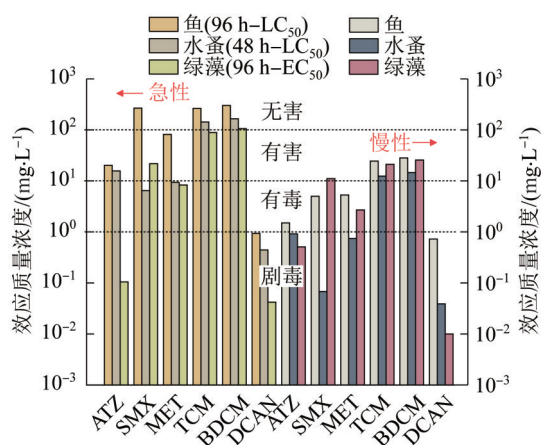


图7 污染物以及检测到的消毒副产物的评估毒性

Fig. 7 Assessed toxicity of target contaminants and detected DBPs

性评估结果按效应浓度(EC)分为以下4类:剧毒(<1 mg/L)、有毒(1~10 mg/L)、有害(10~100 mg/L)以及无害(>100 mg/L)^[27]。总体而言,ATZ、SMX、MET对水体生物的慢性毒性要比急性毒性更强,且3种污染物中以ATZ的毒性最强,其急性毒性介于有害到剧毒范围,而慢性毒性则为有毒或剧毒。这可能与ATZ本身是一种含有氯元素的六嗪环类农药有关^[28]。这一结果表明,当上述污染物在天然水体中长时间存在而不处理时,势必会对水生生物造成影响并通过生物富集作用进一步威胁人类健康。在3种消毒副产物中,TCM和BDCM的毒性相当,其急性毒性接近于无害但慢性毒性属于有害范围。DCAN的毒性最强,其产生的急性毒性达到了剧毒水平,且慢性毒性也较大。结合相关污染物的紫外/氯降解效率和相应的TCM、BDCM、DCAN的生成情况,ATZ本身的有效降解以及MET降解过程TCM的生成控制需要在后续应用研究中重点关注。

3 结论

(1)3种目标污染物在过流式紫外/氯反应器中的降解均符合准一级反应动力学模型($R^2 \geq 0.97$),按反应速率常数大小排序为SMX>MET>ATZ。由于反应溶液不满足高透光条件且过流式反应器中水流混合程度不高,SSA模型对于过流式紫外/氯降解高浓度污染物适用性较差。

(2)与去离子水条件相比,自来水中ATZ的降解被略微抑制,而SMX和MET的降解速率被提升。

进一步分析不同背景基质下污染物的降解动力学可知,自来水中的Cl⁻和HCO₃⁻分别相应地提高了紫外/氯反应体系中ClO[•]与CO₃^{•-}的浓度从而促进了SMX和MET的降解,而ATZ因其以UV光解为主故而受到的影响可忽略。DOM通过屏蔽UV和消耗自由基的方式对污染物的降解产生一定程度的抑制。

(3)SMX降解所需的 E_{EO} 是3种污染物中相对最低的,其数值介于0.06~0.12 kW·h/(m³·order),且自来水条件或Cl⁻、HCO₃⁻的加入有利于其进一步降低;ATZ降解的 E_{EO} 相对最高,达到1.59~1.89 kW·h/(m³·order),且水中背景基质(尤其是DOM)的存在会增加其数值。由于 E_{EO-Cl_2} 占总体 E_{EO} 的比例都很小,适当提高氧化剂浓度有望降低上述降解过程的能耗。

(4)ATZ和SMX的紫外/氯降解过程中TCM、BDCM和DCAN的生成量很少,而MET降解会产生较高浓度的TCM,且TCM生成量随处理时间的延长而增加。综合相关物质的毒性评估结果,ATZ本身的降解效率以及MET降解过程TCM的生成情况值得重点关注。

参考文献

- [1] WARNER W, LICHA T, NÖDLER K. Qualitative and quantitative use of micropollutants as source and process indicators: A review [J]. Science of the Total Environment, 2019, 686: 75-89.
- [2] 李姗姗, 刘峻峰, 冯玉杰. 高级氧化法处理农药废水研究进展[J]. 工业水处理, 2015, 35(8): 6-10.
LI Shanshan, LIU Junfeng, FENG Yujie. Research development of pesticide wastewater treatment by advanced oxidation technique [J]. Industrial Water Treatment, 2015, 35(8): 6-10.
- [3] 陆杰, 徐高田, 张玲, 张国莹. 制药工业废水处理技术[J]. 工业水处理, 2001, 21(10): 1-5.
LU Jie, XU Gaotian, ZHANG Ling, et al. Advances in pharmaceutical wastewater treatment technology [J]. Industrial Water Treatment, 2001, 21(10): 1-5.
- [4] BELTRÁN F J, OVEJERO G, ACEDO B. Oxidation of atrazine in water by ultraviolet radiation combined with hydrogen peroxide [J]. Water Research, 1993, 27(6): 1013-1021.
- [5] FANG Jingyun, FU Yun, SHANG C. The roles of reactive species in micropollutant degradation in the UV/free chlorine system [J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(3): 1859-1868.
- [6] 江冲, 连军锋, 孙龙, 等. UV/氯高级氧化工艺研究进展[J]. 现代化工, 2018, 38(11): 29-33.
JIANG Chong, LIAN Junfeng, SUN Long, et al. Review on UV/chlorine advanced oxidation process [J]. Modern Chemical Industry, 2018, 38(11): 29-33.

- [7] LEI Yu, CHENG Shuangshuang, LUO Na, et al. Rate constants and mechanisms of the reactions of $\text{Cl}\cdot$ and $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ with trace organic contaminants[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(19): 11170–11182.
- [8] WOLS B A, HOFMAN-CARIS C H M. Review of photochemical reaction constants of organic micropollutants required for UV advanced oxidation processes in water[J]. *Water Research*, 2012, 46(9): 2815–2827.
- [9] GUO Kaiheng, WU Zihao, SHANG C, et al. Radical chemistry and structural relationships of PPCP degradation by UV/chlorine treatment in simulated drinking water[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(18): 10431–10439.
- [10] ZHOU Yujie, CHEN Chunyan, GUO Kaiheng, et al. Kinetics and pathways of the degradation of PPCPs by carbonate radicals in advanced oxidation processes [J]. *Water Research*, 2020, 185: 116231.
- [11] MIKLOS D B, REMY C, JEKEL M, et al. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment: A critical review[J]. *Water Research*, 2018, 139: 118–131.
- [12] VON G U. Oxidation processes in water treatment: Are we on track? [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(9): 5062–5075.
- [13] 詹露梦, 李文涛, 李梦凯, 等. 过流式 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 反应器中阿特拉津降解动力学的测定及模拟评估[J]. *环境工程学报*, 2021, 15(3): 982–991.
- ZHAN Lumeng, LI Wentao, LI Mengkai, et al. Measurement and modeling of atrazine degradation kinetics in flow-through $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ reactors[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2021, 15(3): 982–991.
- [14] ZHOU Shiqing, ZHANG Weiqiu, SUN Julong, et al. Oxidation mechanisms of the UV/free chlorine process: Kinetic modeling and quantitative structure activity relationships[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(8): 4335–4345.
- [15] BOLTON J R, LINDEN K G. Standardization of methods for fluence (UV dose) determination in bench-scale UV experiments[J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2003, 129(3): 209–215.
- [16] ZHAN Lumeng, LI Wentao, LIU Li, et al. Degradation of micropollutants in flow-through VUV/UV/ H_2O_2 reactors: Effects of H_2O_2 dosage and reactor internal diameter[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2021, 110: 28–37.
- [17] HUA Zhechao, GUO Kaiheng, KONG Xiujuan, et al. PPCP degradation and DBP formation in the solar/free chlorine system: Effects of pH and dissolved oxygen[J]. *Water Research*, 2019, 150: 77–85.
- [18] EUGENE W R, RODGER B B, ANDREW D E, et al. Standard methods for the examination of water and wastewater [M]. 22nd ed. Washington: American Public Health Association, 1998.
- [19] KLAMERTH N, MALATO S, AGÜERA A, et al. Treatment of municipal wastewater treatment plant effluents with modified photo-Fenton as a tertiary treatment for the degradation of micro pollutants and disinfection [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(5): 2885–2892.
- [20] LIU Huaying, HOU Zhichao, LI Yingjie, et al. Modeling degradation kinetics of gemfibrozil and naproxen in the UV/chlorine system: Roles of reactive species and effects of water matrix [J]. *Water Research*, 2021, 202: 117445.
- [21] GUO Kaiheng, WU Zihao, YAN Shuwen, et al. Comparison of the UV/chlorine and $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ processes in the degradation of PPCPs in simulated drinking water and wastewater: Kinetics, radical mechanism and energy requirements [J]. *Water Research*, 2018, 147: 184–194.
- [22] RIVAS F J, GIMENO O, BORRALHO T, et al. UV-C radiation based methods for aqueous metoprolol elimination [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 179(1/2/3): 357–362.
- [23] YANG Tao, MAI Jiamin, WU Sisi, et al. UV/chlorine process for degradation of benzothiazole and benzotriazole in water: Efficiency, mechanism and toxicity evaluation [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 760: 144304.
- [24] GREBEL J E, PIGNATELLO J J, MITCH W A. Effect of halide ions and carbonates on organic contaminant degradation by hydroxyl radical-based advanced oxidation processes in saline waters [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(17): 6822–6828.
- [25] WOLS B A, HARMSSEN D J H, WANDERS-DIJK J, et al. Degradation of pharmaceuticals in $\text{UV}(\text{LP})/\text{H}_2\text{O}_2$ reactors simulated by means of kinetic modeling and computational fluid dynamics (CFD) [J]. *Water Research*, 2015, 75: 11–24.
- [26] GAO Yuqiong, ZHANG Jia, LI Cong, et al. Comparative evaluation of metoprolol degradation by UV/chlorine and $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ processes [J]. *Chemosphere*, 2020, 243: 125325.
- [27] SHARON M K. Globally harmonized system of classification and labelling of chemicals (GHS) [M]. 4th ed. New York and Geneva: Renouf Publishing Co., Ltd., 2011.
- [28] KONG Xiujuan, JIANG Jin, MA Jun, et al. Degradation of atrazine by UV/chlorine: Efficiency, influencing factors, and products [J]. *Water Research*, 2016, 90: 15–23.

[作者简介] 韩涛(1996—), 硕士研究生。E-mail: 13327713468@163.com. 通讯作者: 李文涛, 博士, 助理研究员。E-mail: wtli@rcees.ac.cn.

[收稿日期] 2022-12-27(修改稿)