



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202012105

中图分类号 X703.1

文献标识码 A

胡晋博, 李梦凯, 蔡恒文, 等. 不同光源 UV/H₂O₂ 工艺降解四环素动力学[J]. 环境工程学报, 2021, 15(8): 2618-2626.

HU Jinbo, LI Mengkai, CAI Hengwen, et al. Degradation kinetics of tetracycline by UV/H₂O₂ process with various light sources[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(8): 2618-2626.

不同光源 UV/H₂O₂ 工艺降解四环素动力学

胡晋博^{1,2,3}, 李梦凯^{2,4}, 蔡恒文⁵, 严群^{1,3,*}, 连军锋¹, 李文涛², 强志民^{2,3}

1. 江西理工大学土木与测绘工程学院, 赣州 341000

2. 中国科学院生态环境研究中心, 饮用水科学与技术重点实验室, 北京 100085

3. 江西理工大学, 赣州市赣江流域水质安全保障技术创新中心, 赣州 341000

4. 中国科学院大学, 北京 100049

5. 豫章师范学院学前教育学院, 南昌 330103

第一作者: 胡晋博(1996—), 男, 硕士研究生。研究方向: 高级氧化技术。E-mail: 1687613411@qq.com

*通信作者: 严群(1973—), 女, 博士, 副教授。研究方向: 水污染控制工程。E-mail: 1068630@qq.com

摘要 光源选择对于基于紫外(UV)的高级氧化工艺(UV-AOPs)十分重要。通过细管流光反应系统(MFPS)对比了低压UV(LPUV)汞灯、中压UV(MPUV)汞灯及真空UV/UV(VUV/UV)汞灯3种UV光源下UV/H₂O₂工艺对四环素(TC)的降解动力学,并建立了降解动力学模型。结果表明,VUV/UV光源对TC(0.1 mg·L⁻¹和5.0 mg·L⁻¹)的光降解速率常数明显大于LPUV与MPUV光源。随着初始投加H₂O₂浓度的增大,LPUV/H₂O₂和MPUV/H₂O₂对TC(0.1 mg·L⁻¹和5.0 mg·L⁻¹)的降解速率常数快速增大。然而,VUV/UV/H₂O₂对低质量浓度TC(0.1 mg·L⁻¹)的降解速率常数随H₂O₂浓度的增大逐渐降低,对高质量浓度TC(5.0 mg·L⁻¹)的降解速率常数逐渐增大。实验结果与降解动力学模型模拟相符。在实际UV-AOPs光源选择中,单纯降解动力学对比具有测试结果准确性高、费用低等优势,但存在无法考虑灯效、氧化剂费用等缺点,因此,还应结合中试实验的能耗对比综合考虑。

关键词 细管流光反应系统; 四环素; UV光源; 动力学模型; UV/H₂O₂工艺

近年来,微量有机污染物(药品与个人护理品、内分泌干扰物等)被频繁检出,成为影响环境和公众健康的重大问题^[1]。传统的水处理技术无法有效去除多数微量有机污染物,因此,针对水的深度处理技术尤为重要^[2]。四环素(TC)是目前世界上应用最为广泛的抗生素之一^[3],其有效去除技术受到广泛关注。大量研究表明,基于紫外(UV)的高级氧化工艺(UV-AOPs)可有效去除饮用水、废水和再生水中的大多数微量有机污染物^[4-8]。其中,UV/H₂O₂工艺具有流程简单、氧化能力强以及无二次污染等优点,显示出良好的发展潜力和应用前景^[9],其反应原理见式(1)。目前,世界上已有以荷兰Andijk、加拿大Cornwall为代表的多家饮用水厂采用UV/H₂O₂工艺作为水深度处理工艺^[10]。



在UV/H₂O₂工艺中,UV光源的选择至关重要,目前几种常见的UV光源获得了较好的实际应用。低压UV(LPUV)汞灯可发出254 nm单色光,具有效率高和造价低的优点。真空UV/UV(VUV/UV)

收稿日期: 2020-12-21; 录用日期: 2021-06-28

基金项目: 国家重点研发计划(2019YFD1100100); 国家自然科学基金资助项目(51878653)

汞灯通过对 LPUV 汞灯灯管材料的改进 (采用高纯石英玻璃) 及电气参数调节, 可同时输出 254 nm 和 185 nm 波长的 UV 光^[11], 185 nm 的 VUV 可通过光解水产生强氧化性 HO·(式(2)), 进而氧化有机污染物。



同时, 最近的研究表明, 双波长 (254 nm/185 nm)UV 辐照对 UV-AOPs 具有协同强化作用^[12]。中压 UV(MPUV) 汞灯的特点是结构紧凑、输出功率高及具有较宽的 UV 发射光谱 (200~400 nm)。但是, MPUV 汞灯在 UV 区 (200~300 nm) 电光转换效率低及寿命短的缺点限制了其应用。

探讨 UV/H₂O₂ 工艺去除微量污染物的适合光源需考虑多个方面, 包括目标污染物降解动力学、光源在 UVC 波段的电光转换效率、灯的使用寿命及长期运行的稳定性。其中, 通过实验及模型计算对比不同光源下目标污染物降解动力学是关键。污染物降解动力学反映了基于相同辐照剂量下, 不同光源激发 UV/H₂O₂ 工艺对目标污染物的降解效果。由于不同光反应器中平均辐照剂量率不同, 为使 UV/H₂O₂ 实验结果具有对比性, 一般采用剂量基动力学进行研究^[13-14]。

不同光源降解动力学的对比中, 光反应器的选择是关键。目前, 序批式光反应器和准平行光束仪应用最为广泛。序批式光反应器易于搭建, 形状常为圆筒式, UV 光源安装于圆筒反应器轴线处, 与实际 UV 反应器相似, 可采用尿苷或阿特拉津等化学感光剂测定辐照剂量。然而, UV 光源在反应器中剂量率分布不均, 导致剂量准确测定较难, 此外, 该反应器安装 MPUV 汞灯时, 溶液温度通常较难控制。在准平行光束仪下, 辐照剂量可根据 UV 辐照计在光斑中心测得的数值, 结合佩特里系数 (petri factor)、发散系数 (divergence factor)、反射系数 (reflection factor) 和水系数 (water factor) 等参数修正得到^[15]。但是, 应用 VUV/UV 光源时, 由于 VUV 在空气中透射率很低且样品到灯管的距离较远, VUV 很难辐照到样品上, 因此, 利用准平行光束仪无法开展 VUV 辐照实验。本实验室前期开发的细管流光反应系统 (MFPS) 可准确测量 LPUV、VUV/UV 和 MPUV 3 种光源的剂量基反应速率常数^[16]。此外, MFPS 还具有所需样品量小, 最大辐照强度接近实际工程等优点。本研究基于 MFPS, 实验测定 3 种 UV 光源激发 UV/H₂O₂ 工艺对 TC 的降解动力学。同时建立相应的光降解动力学模型模拟, 探讨各光源的优势。本研究对于 UV/H₂O₂ 工艺中适宜光源的选择、高效工艺的研发具有重要意义。

1 材料与方法

1.1 MFPS

光反应实验在配装 VUV/UV 和 MPUV 汞灯的 MFPS(图 1) 上开展^[16]。VUV/UV 汞灯 (浙江硖石万华, 8 W) 可同时输出 185 nm VUV 和 254 nm UV, MPUV 汞灯 (佛山柯维, 500 W) 可输出 200~300 nm UV。LPUV 样品管为掺钛石英管, 其滤过 VUV/UV 汞灯发射的 185 nm VUV 辐照, 使得管内样品仅可接受 254 nm UV 辐照。VUV/UV 和 MPUV 样品管均由高纯石英材料制成, 不过滤任何波长 UV。样品管的内径 (r) 和长度 (h) 分别为 0.24 cm 和 10.0 cm。样品管均放置于距离灯表面 3.0 mm 处接受辐照。

本文中, MFPS 采用循环模式进行实验, 在实验时间, 任一时刻只有部分实验水样受到辐照。为了准确计算出实验中每个时刻样品所接受的剂量, 需定义等效辐照时间 (t_{rec}), 即在相同辐照强度下, 全部水样达到与同时辐照 (相同辐照剂量率) 处理效果所消耗的时间 (式(3))。因此, 循环模式下 LPUV、VUV、VUV/UV 和 MPUV 的辐照剂量计算公式分别见式(4)~式(7)。

$$t_{\text{rec}} = \frac{\pi r^2 h}{V} t \quad (3)$$

式中: V 为样品的总体积, mL; t 为实验时间, s。

$$F_{\text{LPUV}} = E_{\text{LPUV}}^0 t_{\text{rec}} \quad (4)$$

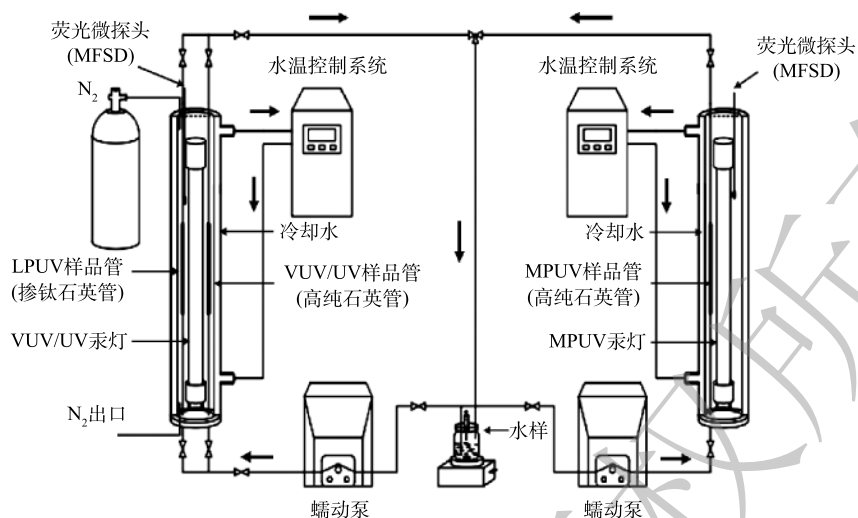


图1 MFPS原理图

Fig. 1 Schematic diagram of MFPS

$$F_{VUV} = E_{VUV}^0 t_{\text{res}} \quad (5)$$

$$F_{VUV/UV} = F_{LPUV} + F_{VUV} \quad (6)$$

$$F_{MPUV} = E_{MPUV}^0 t_{\text{res}} \quad (7)$$

式中： E_{LPUV}^0 、 E_{MPUV}^0 和 E_{VUV}^0 分别为LPUV、MPUV和VUV的辐照强度， $\text{einstein} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{s})^{-1}$ ，本实验中 E_{LPUV}^0 、 E_{MPUV}^0 及 E_{VUV}^0 分别被测定为 4.97×10^{-4} 、 4.62×10^{-4} 及 $1.32 \times 10^{-5} \text{einstein} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{s})^{-1}$ 。

1.2 不同光源UV/H₂O₂对TC降解动力学模型

不同光源UV/H₂O₂对TC的降解速率常数(k') (式(8))包括直接光解速率常数(k'_d)和间接氧化速率常数(k'_i)，分别根据式(9)和式(10)进行计算。

$$k' = k'_d + k'_i \quad (8)$$

$$k'_d = \frac{\Phi_{\text{TC}} q^0 f_{\text{TC}} (1 - 10^{-al'})}{VE^0 C_{\text{TC}}} \quad (9)$$

式中： Φ_{TC} 为TC光降解的量子产率， $\text{mol} \cdot \text{einstein}^{-1}$ ； q^0 为在不同光源下TC的光子通量， $\text{einstein} \cdot \text{s}^{-1}$ ； f_{TC} 为在不同光源下TC的光子吸收比例，%； a 为在不同光源下溶液的吸光系数， cm^{-1} ； l' 为有效光程，cm。

$$k'_i = \frac{k_{\text{TC}, \text{HO}} C_{\text{HO}}}{E^0} \quad (10)$$

式中： $k_{\text{TC}, \text{HO}}$ 为TC与HO·的二级反应速率常数， $\text{L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ ； C_{HO} 为稳态时HO·的浓度 (见式(11))， $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ； E^0 为不同光源的辐照强度， $\text{einstein} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{s})^{-1}$ 。

$$C_{\text{HO}} = \frac{r_{\text{HO}}}{(k_{\text{TC}, \text{HO}} C_{\text{TC}} + k_{\text{H}_2\text{O}_2, \text{HO}} C_{\text{H}_2\text{O}_2} + k_{\text{HPO}_4^{2-}, \text{HO}} C_{\text{HPO}_4^{2-}} + k_{\text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{HO}} C_{\text{H}_2\text{PO}_4^-})} \quad (11)$$

式中： r_{HO} 为HO·的生成速率， $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ ； $k_{\text{H}_2\text{O}_2, \text{HO}}$ 为H₂O₂与HO·的二级反应常数， $\text{L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ ； $k_{\text{HPO}_4^{2-}, \text{HO}}$ 为HPO₄²⁻与HO·的二级反应常数， $\text{L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ ； $k_{\text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{HO}}$ 为H₂PO₄⁻与HO·的二级反应常数， $\text{L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ 。本实验均在pH=7.0，5.0 mmol·L⁻¹的磷酸缓冲溶液中进行。

在LPUV和VUV/UV汞灯下，UV/H₂O₂工艺对TC的降解速率常数(k'_{LPUV/H_2O_2} 和 $k'_{VUV/UV/H_2O_2}$)分别根据式(12)和式(13)进行计算。MPUV汞灯可发射连续波长UV($\lambda_a \sim \lambda_b$)，而不同UV波长对TC的 k'_d 不同。因此，MPUV/H₂O₂对TC的降解速率常数(k'_{MPUV/H_2O_2})见式(14)。不同光源UV/H₂O₂的动力

学模型所涉及的化学反应和参数见表 1 和表 2。3 种光源下, 式 (9) 和 (11) 中 q^0 、 f_{TC} 、 r_{HO} 等数值不同。为了准确计算出 3 种光源 UV/H₂O₂ 对 TC 的 k' , 需要根据相应的计算测定方法^[16-17], 并结合表 1 和表 2 中的参数, 得到 3 种光源下 q^0 、 f_{TC} 、 r_{HO} 等数值。

$$k'_{LPUV/H_2O_2} = k'_{d,LPUV} + \frac{k_{TC,HO} C_{HO}}{E^0_{LPUV}} \quad (12)$$

$$k'_{VUV/UV/H_2O_2} = k'_{d,VUV} + k'_{d,UV} + \frac{k_{TC,HO} C_{HO}}{E^0_{VUV/UV}} \quad (13)$$

$$k'_{MPUV/H_2O_2} = \sum_{\lambda=\lambda_a}^{\lambda_b} k'_{d,\lambda} + \frac{k_{TC,HO} C_{HO}}{E^0_{MPUV}} \quad (14)$$

表 1 UV/H₂O₂ 降解 TC 的主要反应和参数

Table 1 Principal reactions and parameters during the TC degradation by UV/H₂O₂

化学反应	量子产率/(mol·einstein ⁻¹)	参考文献	化学反应	速率常数/(L·(mol·s) ⁻¹)	参考文献
H ₂ O ₂ + hν → 2HO·	1.11	[18]	H ₂ O ₂ + HO· → HO ₂ + H ₂ O	2.7 × 10 ⁷	[20]
H ₂ O + hν ₁₈₅ → HO· + H·	0.33	[11]	HPO ₄ ²⁻ + HO· → HPO ₄ ⁻ + HO ⁻	1.5 × 10 ⁵	[21]
H ₂ O + hν ₁₈₅ → HO· + H ⁺ + eq ⁻	0.045	[11]	H ₂ PO ₄ ⁻ + HO· → HPO ₄ ⁻ + H ₂ O	2.0 × 10 ⁴	[21]
TC + hν → 产物	0.003 8	[19]	TC + HO· → 产物	4.6 × 10 ⁹	[22]

1.3 化学试剂及分析方法

所有实验均采用超纯水 (Milli-Q, Advantage A10) 配置。TC 购自北京沃凯生物科技有限公司, 乙腈和甲酸购自 Fisher Scientific 公司。磷酸盐和 H₂O₂ 购自北京国药试剂公司。采用磷酸盐缓冲溶液调节和控制 pH。TC 浓度通过高效液相色谱 (Shimadzu LC-20AT series, Kyoto, Japan) 测定, 色谱柱为 C18 反相柱 (250 mm × 4.6 mm, 5 μm, Dikma Beijing, China), 柱温 20 °C, 流速 0.8 mL·min⁻¹, 流动相为 80% 0.01 mol·L⁻¹ 草酸水 (A) 和 20% 纯乙腈 (B), 采用二极管阵列 UV/vis 检测器在 360 nm 处检测 TC。高浓度 H₂O₂ 通过 240 nm 吸光度测定其浓度, 低浓度 H₂O₂ 通过 N,N-二乙基-1,4-苯二胺硫酸盐 (DPD) 法进行测定。

2 结果与讨论

2.1 不同光源对 TC 的直接光解

不同质量浓度 TC (0.1 mg·L⁻¹ 和 5.0 mg·L⁻¹) 在 LPUV、MPUV 和 VUV/UV 汞灯辐照下的直接光解结果见图 2。由图 2 可见, 各光源对 TC 的直接光解均符合准一级动力学, 光解速率常数由高到低依次为 VUV/UV 汞灯、LPUV

表 2 不同溶质在不同波长下的摩尔吸光系数

Table 2 Molar absorption coefficients of various solution components at various wavelengths

波长/nm	摩尔吸光系数/(L·(mol·cm) ⁻¹)		
	H ₂ O ₂	TC	H ₂ O
185	341.00	18 000	0.032
200~204	179.21	12 648	0.005 405
205~209	155.84	11 881	0.004 505
210~214	132.23	11 821	0.003 784
215~219	110.12	11 736	0.003 063
220~224	89.97	10 932	0.002 523
225~229	72.07	9 097	0.001 982
230~234	55.83	7 725	0.001 441
235~239	43.28	7 884	0.001 081
240~244	33.45	8 624	0.000 721
245~249	25.31	9 148	0.000 36
250~254	19.02	9 255	0.000 18
255~259	14.13	9 361	0
260~264	10.47	10 016	0
265~269	7.68	12 390	0
270~274	5.57	12 731	0
275~279	3.99	12 044	0
280~284	2.83	11 197	0
285~289	1.94	10 589	0
290~294	1.32	10 192	0
295~299	0.88	10 044	0

汞灯和 MPUV 汞灯。VUV/UV 汞灯的直接降解速率远高于 LPUV 和 MPUV 汞灯，这是由于 TC 溶液同时受到 VUV 和 UV 辐照，其中 VUV 光解水产生强氧化性的 $\text{HO}\cdot$ ，可快速降解 TC。由表 2 可知，MPUV 汞灯发射出的低波长 (200~230 nm) 可被 TC 有效吸收，因此， $k'_{\text{d,MPUV}} > k'_{\text{d,LPUV}}$ 。此外，随着 TC 初始质量浓度的增加，3 种光源对 TC 的光解速率常数均降低，这是由于较高的污染物初始浓度会增大溶液的 UV 吸光度，导致 TC 受到的平均 UV 辐照强度下降，降低了 UV 光解速率。对于 VUV/UV 光源，高浓度 TC 同时还会竞争 $\text{HO}\cdot$ ，从而降低稳态时 $\text{HO}\cdot$ 的浓度，降低 TC 降解速率。

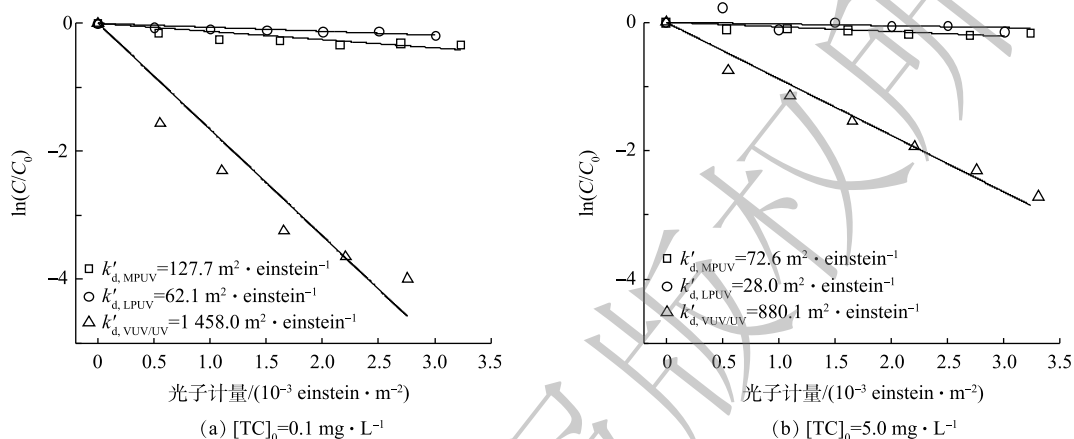


图 2 不同浓度 TC 在 LPUV、MPUV 和 VUV/UV 辐照下的直接光解动力学

Fig. 2 Degradation kinetics of TC with different concentrations under LPUV, MPUV and VUV/UV irradiation

2.2 不同光源 UV/H₂O₂ 工艺对 TC 的处理效果

H₂O₂ 在 UV 激发下可产生高效降解 TC 的 $\text{HO}\cdot$ 。不同光源 UV/H₂O₂ 工艺对不同浓度 TC 的降解效果见图 3。由图 3 可以看出，不同光源 UV/H₂O₂ 工艺对低质量浓度 (0.1 mg·L⁻¹) 及高质量浓度 (5.0 mg·L⁻¹) TC 降解均符合准一级动力学。在 3 种光源中，VUV/UV 汞灯的 $k'_{\text{d,VUV/UV/H}_2\text{O}_2}$ 最大，这是因为 VUV 光解水能额外产生 $\text{HO}\cdot$ ，从而强化 TC 的降解。此外，H₂O₂ 在低波长 (200~230 nm) 的摩尔吸光系数较高 (>50 L·(mol·cm)⁻¹)，而在 254 nm 时的摩尔吸光系数仅为 19.02 L·(mol·cm)⁻¹ (表 2)，进而导致 $k'_{\text{d,MPUV/H}_2\text{O}_2}$ 高于 $k'_{\text{d,LPUV/H}_2\text{O}_2}$ 。

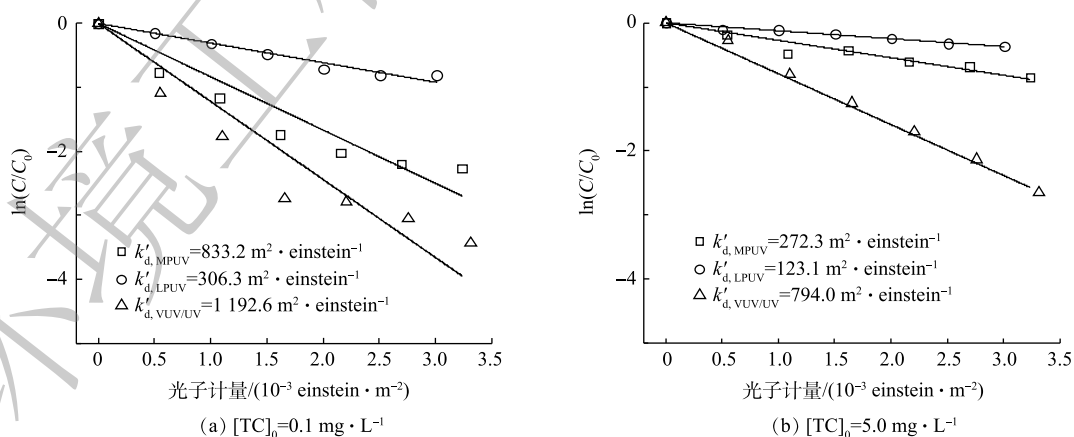


图 3 不同光源 UV/H₂O₂ 对 TC 的降解结果

Fig. 3 Photodegradation of TC by UV/H₂O₂ process with various light sources

2.3 H₂O₂ 浓度对 UV/H₂O₂ 工艺的影响

在不同 H₂O₂ 质量浓度 (0、0.5、5.0 及 25.0 mg·L⁻¹) 下，不同光源 UV/H₂O₂ 工艺对不同质量浓度

TC(0.1 mg·L⁻¹ 和 5.0 mg·L⁻¹) 的降解速率见表 3。由表 3 可以看出, 随着 H₂O₂ 浓度的提高, 不同质量浓度 TC(0.1 mg·L⁻¹ 和 5.0 mg·L⁻¹) 对应的 $k'_{\text{MPUV}/\text{H}_2\text{O}_2}$ 和 $k'_{\text{LPUV}/\text{H}_2\text{O}_2}$ 逐渐增大。这是由于增大 H₂O₂ 质量浓度会提高稳态时 HO· 的浓度, 导致更高 HO· 的间接氧化速率。对于 VUV/UV/H₂O₂ 而言, 在低质量浓度 TC(0.1 mg·L⁻¹) 下, $k'_{\text{VUV}/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2}$ 随着 H₂O₂ 浓度增加而逐渐降低; 在高质量浓度 TC(5.0 mg·L⁻¹) 下, $k'_{\text{VUV}/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2}$ 随着 H₂O₂ 质量浓度增加逐渐增大。这与之前研究^[17] 的结果类似。H₂O₂ 的作用应综合以下 3 个原因进行分析: H₂O₂ 在 VUV 和 UV 激发下会生成 HO·; H₂O₂ 会消耗水中的 HO·(VUV 光解水和 VUV 及 UV 光解 H₂O₂ 生成); 随着 TC 质量浓度增大, TC 对 VUV 光子及 HO· 的竞争能力增强。

表 3 不同浓度 H₂O₂ 下、不同光源 UV/H₂O₂ 工艺对 TC 的降解速率

Table 3 Degradation rates of TC by UV/H₂O₂ process with different light sources at different concentrations of H₂O₂

H ₂ O ₂ 初始浓度/ (mg·L ⁻¹)	[TC] ₀ = 0.1 mg·L ⁻¹			[TC] ₀ = 5.0 mg·L ⁻¹		
	$k'_{\text{MPUV}/\text{H}_2\text{O}_2}$ / (m ² ·einstein ⁻¹)	$k'_{\text{LPUV}/\text{H}_2\text{O}_2}$ / (m ² ·einstein ⁻¹)	$k'_{\text{VUV}/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2}$ / (m ² ·einstein ⁻¹)	$k'_{\text{MPUV}/\text{H}_2\text{O}_2}$ / (m ² ·einstein ⁻¹)	$k'_{\text{LPUV}/\text{H}_2\text{O}_2}$ / (m ² ·einstein ⁻¹)	$k'_{\text{VUV}/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2}$ / (m ² ·einstein ⁻¹)
0	124.8	62.2	1 458.1	72.6	28.0	880.1
0.5	106.8	110.7	1 331.3	75.5	67.1	910.5
5.0	814.3	306.3	1 192.0	123.1	272.4	950.8
25.0	1 412.6	598.5	891.0	233.0	450.0	1 432.6

2.4 实验测定与模型模拟的降解速率常数对比

不同光源 UV/H₂O₂ 工艺对不同质量浓度 TC(0.1 mg·L⁻¹ 和 5.0 mg·L⁻¹) 降解速率常数的模型模拟与实验测试结果见图 4。模型计算结果表明, 随着 H₂O₂ 投加量 (0~30.0 mg·L⁻¹) 的提高, 不同浓度 TC 的 $k'_{\text{MPUV}/\text{H}_2\text{O}_2}$ 和 $k'_{\text{LPUV}/\text{H}_2\text{O}_2}$ 均呈增大趋势。然而, $k'_{\text{VUV}/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2}$ 则呈相反的趋势, 其在 TC 初始质量浓度为 0.1 mg·L⁻¹ 时呈降低的趋势, TC 初始质量浓度为 5.0 mg·L⁻¹ 时呈升高趋势。模型计算结果与实验结果相符合。此外, MPUV 汞灯为多光谱辐射, 其波长选定范围会影响剂量基动力学常数, 进而影响不同光源间的对比。因此, 多光谱光源 (MPUV 汞灯) 应标注选定波长范围。

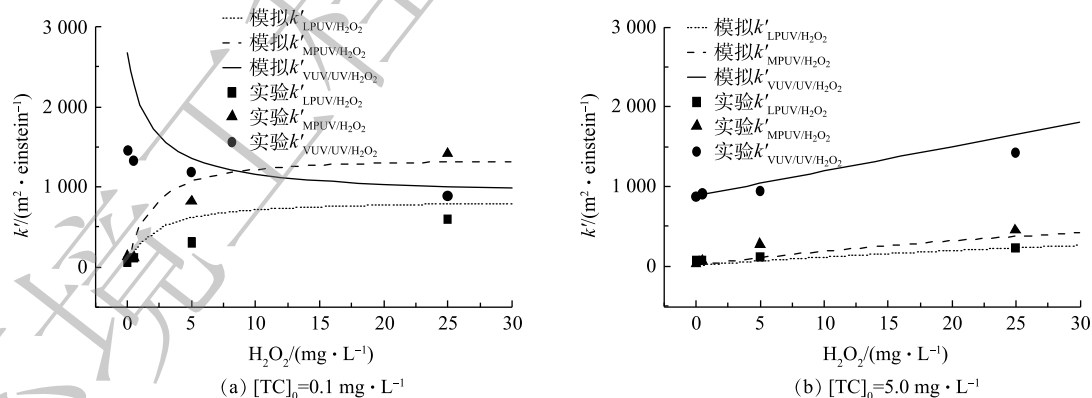


图 4 实验测定及模型模拟 LPUV/H₂O₂、MPUV/H₂O₂(200~300 nm) 和 VUV/UV/H₂O₂ 降解 TC 的速率常数

Fig. 4 Measured and modeled degradation rate constants of TC by LPUV/H₂O₂, MPUV/H₂O₂ (200~300 nm) and VUV/UV/H₂O₂

2.5 应用前景

适宜的光源是提高 UV-AOPs 效率的重要因素, 但目前相关研究较少。本文基于 MFPS 开展了不同光源 UV/H₂O₂ 工艺降解动力学的对比研究, 其实质是在相同辐照剂量下, 从剂量基反应速率常数的角度比较各光源 UV-AOPs 对目标污染物的降解效果, 此方法具有准确性高、费用低等优

势。然而,不同光源 UV-AOPs 会受到 UV 灯电光转化效率、氧化剂费用等因素的影响,生成相同辐照剂量所需的能耗并不相同。此外,实际应用中不同光源 UV 反应器的优化效果也并不相同。因此,单纯剂量基动力学对比研究并不能给工程人员提供直接依据以选择适宜光源。在实际应用中,光源选择还应结合中试实验的能耗数据进行综合考虑。

3 结论

1) 3种光源(LPUV、MPUV及VUV/UV汞灯)对TC的直接光降解过程均符合准一级动力学,且 $k'_{d,VUV/UV}$ 大于 $k'_{d,MPUV}$ 和 $k'_{d,LPUV}$ 。随着初始 H_2O_2 投加量的加大,不同质量浓度TC的 k'_{MPUV/H_2O_2} 与 k'_{LPUV/H_2O_2} 均迅速增大。然而,低质量浓度TC的 k'_{LPUV/H_2O_2} 逐渐降低,高质量浓度TC的 $k'_{VUV/UV/H_2O_2}$ 逐渐增大。

2) 3种光源(LPUV、MPUV及VUV/UV汞灯)下UV/ H_2O_2 工艺对TC的降解动力学模型模拟与实验结果趋势一致,表明模型可较为准确的模拟不同光源UV/ H_2O_2 工艺。此外,本研究中,动力学比较方法也可应用于其他UV光源,如UV-LEDs和准分子灯。

3) 适宜光源的选择是高效UV-AOPs的重要因素,降解动力学对比具有测试结果准确性高、费用低等优势及无法考虑灯效、氧化剂费用等缺陷,因此,光源选择还应结合中试实验的能耗数据进行综合考虑。

参考文献

- [1] BAEZA C, KNAPPE D R U. Transformation kinetics of biochemically active compounds in low-pressure UV photolysis and UV/ H_2O_2 advanced oxidation processes[J]. *Water Research*, 2011, 45(15): 4531-4543.
- [2] SNYDER S A, WESTERHOFF P, YOON Y, et al. Pharmaceuticals, personal care products, and endocrine disruptors in water: Implications for the water industry[J]. *Environmental Engineering Science*, 2003, 20(5): 449-469.
- [3] MARTINEZ J L. Environmental pollution by antibiotics and by antibiotic resistance determinants[J]. *Environmental Pollution*, 2009, 157(11): 2893-2902.
- [4] KONG X J, JIANG J, MA J, et al. Degradation of atrazine by UV/chlorine: Efficiency, influencing factors, and products[J]. *Water Research*, 2016, 90: 15-23.
- [5] SOLTERMANN F, WIDLER T, CANONICA S, et al. Photolysis of inorganic chloramines and efficiency of trichloramine abatement by UV treatment of swimming pool water[J]. *Water Research*, 2014, 56: 280-291.
- [6] KEEN O S, LINDEN K G. Degradation of antibiotic activity during UV/ H_2O_2 advanced oxidation and photolysis in wastewater effluent[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(22): 13020-13030.
- [7] WOLS B A, HOFMAN-CARIS C H M. Modelling micropollutant degradation in UV/ H_2O_2 systems: Lagrangian versus Eulerian method[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 210: 289-297.
- [8] FANG J Y, FU Y, 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.
- [9] FANG Y, HU C, HU X X, et al. Degradation of selected pharmaceuticals in aqueous solution with UV and UV/ H_2O_2 [J]. *Water Research*, 2009, 43(6): 1766-1774.
- [10] IMOBERDORF G, MOHSENI M. Kinetic study and modeling of the vacuum-UV photoinduced degradation of 2, 4-D[J].

[Chemical Engineering Journal](#), 2012, 187: 114-122.

- [11] ZOSCHKE K, BORNICK H, WORCH E. Vacuum-UV radiation at 185 nm in water treatment: A review[J]. [Water Research](#), 2014, 52: 131-145.
- [12] LI M K, HAO M Y, YANG L X, et al. Trace organic pollutant removal by VUV/UV/chlorine process: Feasibility investigation for drinking water treatment on a mini-fluidic VUV/UV photoreaction system and a pilot photoreactor[J]. [Environmental Science & Technology](#), 2018, 52: 7426-7433.
- [13] ROSENFELDT E J, LINDEN K G. The $R_{OH,UV}$ concept to characterize and the model UV/H₂O₂ process in natural waters[J]. [Environmental Science & Technology](#), 2007, 41(7): 2548-2553.
- [14] BOLTON J R, MAYOR-SMITH I, LINDEN K G. Rethinking the concepts of fluence (UV Dose) and fluence rate: The importance of photon-based units: A systemic review[J]. [Photochemistry and Photobiology](#), 2015, 91(6): 1252-1262.
- [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] LI M K, LI W T, WEN D, et al. Micropollutant degradation by the UV/H₂O₂ process: Kinetic comparison among various radiation sources[J]. [Environmental Science & Technology](#), 2019, 53(9): 5241-5248.
- [17] LI M K, LI W T, BOLTON J R, et al. Organic pollutant degradation by VUV/UV/H₂O₂ process: Inhibition and enhancement roles of H₂O₂[J]. [Environmental Science & Technology](#), 2019, 53: 912-918.
- [18] WANG D, BOLTON J R, HOFMANN R. Medium pressure UV combined with chlorine advanced oxidation for trichloroethylene destruction in a model water[J]. [Water Research](#), 2012, 46 (15): 4677-4686.
- [19] 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.
- [20] CRITTENDEN J C, HU S, HAND D W, et al. A kinetic model for H₂O₂/UV process in a completely mixed batch reactor[J]. [Water Research](#), 1999, 33: 2315-2328.
- [21] ROSS A B, BIELSKI B H J, BUXTON G V, et al. NIST Standard Reference Database 40: NDRL/NIST Solutions Kinetics Database V. 3.0[S]. Gaithersburg, MD, 1998.
- [22] XU M Y, DENG J, CAI A H, et al. Comparison of UVC and UVC/persulfate processes for tetracycline removal in water[J]. [Chemical Engineering Journal](#), 2020, 384: 123320.

(责任编辑: 曲娜)

Degradation kinetics of tetracycline by UV/H₂O₂ process with various light sources

HU Jinbo^{1,2,3}, LI Mengkai^{2,4}, CAI Hengwen⁵, YAN Qun^{1,3,*}, LIAN Junfeng¹, LI Wentao², QIANG Zhimin^{2,3}

1. School of Civil and Surveying & Mapping Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China

2. Key Laboratory of Drinking Water Science and Technology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Beijing 100085, China

3. Ganzhou Innovation Center for Water Quality Security Technology at Ganjiang River Basin, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China

4. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

5. School of Pre-School Education, Yuzhang Normal University, Nanchang 330103, China

*Corresponding author, E-mail: 1068630@qq.com

Abstract Light source selection is important for ultraviolet (UV) based advanced oxidation processes (UV-AOPs). Through the mini-fluidic photoreaction system (MFPS), the degradation kinetics of tetracycline (TC) by UV/H₂O₂ process with three different UV light sources including low pressure UV (LPUV) mercury lamp, medium pressure UV (MPUV) mercury lamp and vacuum UV/UV (VUV/UV) mercury lamp were compared, and a degradation kinetic model was established. The results indicated that the degradation rate constants of TC (0.1 mg·L⁻¹ and 5.0 mg·L⁻¹) by VUV/UV/H₂O₂ were significantly higher than those by MPUV/H₂O₂ and LPUV/H₂O₂. With the increase of initial H₂O₂ concentration, the degradation rate constants of TC (0.1 mg·L⁻¹ and 5.0 mg·L⁻¹) by LPUV/H₂O₂ and MPUV/H₂O₂ increased rapidly. However, the degradation rate constant of low-concentration TC (0.1 mg·L⁻¹) by VUV/UV/H₂O₂ decreased, and that of high-concentration TC (5.0 mg·L⁻¹) increased. The experimental and modeled results agreed with each other. For the light source selection in practical, the degradation kinetics comparison had the advantages of high accuracy and low cost, and the disadvantages such as the neglect of lamp efficiency and oxidant cost. Therefore, it should also consider the energy consumption comparison results in pilot tests.

Keywords mini-fluidic photoreaction system; tetracycline; UV light sources; degradation kinetic model; UV/H₂O₂ process