



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202008067

中图分类号 X131

文献标识码 A

詹露梦, 李文涛, 李梦凯, 等. 过流式 UV/H₂O₂ 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 UV/H₂O₂ reactors[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(3): 982-991.

过流式 UV/H₂O₂ 反应器中阿特拉津降解动力学的测定及模拟评估

詹露梦^{1,2,3}, 李文涛¹, 李梦凯¹, JENSEN Marina Bergen^{2,3}, 张森⁴, 强志民^{1,3,*}

1. 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

2. 哥本哈根大学地球科学和自然资源管理学院, 腓特烈堡丹麦 1985

3. 中国科学院大学中丹学院, 北京 100049

4. 江西理工大学土木与测绘工程学院, 赣州 341000

第一作者: 詹露梦(1997—), 女, 硕士研究生。研究方向: 水处理高级氧化技术。E-mail: zhanlumeng18@mails.ucas.ac.cn

*通信作者: 强志民(1970—), 男, 博士, 研究员。研究方向: 饮用水深度处理及输配。E-mail: qiangz@rcees.ac.cn

摘要 紫外高级氧化工艺在降解去除水中微量有机污染物方面具有良好的应用前景, 已有大量相关基础研究在实验室序批式反应器内完成, 然而, 在实际工程中采用的过流式反应器中的不同水流形态可能会对反应动力学和工艺效率产生影响。为此, 采用过流式 UV/H₂O₂ 反应器降解水中阿特拉津(ATZ), 分别考察了 H₂O₂ 浓度、反应器内径对 ATZ 降解效率和工艺经济性的影响, 同时评估了稳态假设(SSA)模型在过流式 UV/H₂O₂ 反应器中应用的可行性。结果表明: 过流式反应器中 UV/H₂O₂ 工艺对 ATZ 有着良好的去除效果, 降解过程基本符合拟一级反应动力学($R^2 > 0.95$); 虽然反应器内流态并非完全混合, SSA 模型仍可准确预测反应器中目标污染物的降解, 模拟和实验结果相对偏差绝大多数不超过 20%; 在考察的 H₂O₂ 浓度范围内, 随着浓度的增加, 不同反应器中 ATZ 的降解速率均逐渐增大, 特别在 H₂O₂ 浓度为 0.2 mmol·L⁻¹ 时, 内径为 35 mm 的反应器中 ATZ 降解速率常数达到 $5.8 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, 是单独 UV 辐照下的 4 倍以上。由于平均紫外强度的变化, 增大反应器内径将导致 ATZ 基于时间的降解速率常数的降低, 但对基于紫外剂量的速率常数影响不大。此外, E_{EO} 分析结果表明, 增加 H₂O₂ 浓度和增大反应器内径均可以降低 ATZ 去除的单位能耗。

关键词 UV/H₂O₂; 过流式反应器; 稳态假设模型; 降解速率; 单位能耗

紫外高级氧化工艺 (ultraviolet-based advanced oxidation process, UV-AOPs) 作为一种高效的深度处理技术, 已被广泛研究用于去除水中的微量有机污染物。UV/H₂O₂ 工艺是一种传统的 UV-AOPs, 在波长 254 nm 下, 氧化剂 H₂O₂ 光解产生具有强氧化性的羟基自由基 (hydroxyl radicals, HO·, 氧化还原电位为 1.8~2.7 V^[1]), 其可非选择性地将大分子有机物降解, 从而达到高效去除污染物的目的。该工艺具有氧化效率高、有害副产物少等特点, 因而得到了大量的研究关注并在实际工程中进行了应用^[2]。

收稿日期: 2020-08-05; 录用日期: 2020-11-06

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51908536, 51525806); 国家重点研发计划 (2018YFE0204103)

目前关于 UV/H₂O₂ 工艺的研究主要关注污染物的去除效率、机理、水质条件的影响等方面,且大部分是在实验室完全混合序批式反应器中进行的^[3-6]。为预测目标污染物在不同水质条件下的降解效率,从而更合理、高效地利用及调控 UV-AOPs,研究人员开发了基于自由基浓度稳态假设(steady-state assumption, SSA)的动力学模型^[7]。SSA 模型的前提假设为反应器内自由基的浓度处于稳态且溶液完全混合,通过整合反应过程中的主要化学反应,可以计算出不同水质条件下反应器内自由基的平均稳态浓度,进而得到对应反应时间下微污染物的降解效率。因此,SSA 模型在完全混合的序批式反应器中具有较高准确性^[3,8-9]。TU 等^[10]通过 SSA 模型准确预测了丙烯腈在序批式 UV/H₂O₂ 反应器中的降解速率。然而,UV-AOPs 在工程应用中基本都采用过流式反应器,其中的水流远未达到完全混合状态。根据目标污染物的降解动力学和光化学反应原理可知,污染物的降解速率与自由基的浓度成正比,而自由基的浓度与紫外辐照强度以及氧化剂的浓度有关。已有研究^[11-12]表明,UV 光强呈从灯管向外逐渐降低,氧化剂浓度则呈现从进水口到出水口递减的趋势,因此,在溶液未完全混合时,部分自由基可能难以被目标污染物利用,从而影响污染物的降解效率。为了更好地指导 UV/H₂O₂ 工艺在实际工程中的应用,开展过流式 UV/H₂O₂ 工艺降解微量有机污染物的研究并评估 SSA 模型应用于过流式反应器的准确性,具有重要意义。但截至目前,相关研究仍比较缺乏,尤其对于 SSA 模型的适用性评估,尚未见报道。

基于此,本文选取阿特拉津(atrazine, ATZ)作为模型污染物,采用过流式 UV/H₂O₂ 反应器对其进行降解,分别考察了 H₂O₂ 浓度、反应器内径对污染物降解效率及经济性的影响。同时,建立 UV/H₂O₂ 工艺的 SSA 模型,并与实验结果进行对比,评估分析 SSA 模型在过流式反应器中应用的准确性。

1 材料与方法

1.1 材料试剂

实验所用阿特拉津为分析纯,购于梯希爱(上海)化成工业发展有限公司;过氧化氢(质量分数为 30%)购于国药集团化学试剂有限公司;所用甲酸、乙腈为色谱纯,硫酸氧钛溶液的质量分数 15%,均购于 Sigma-Aldrich 公司。

1.2 降解实验

如图 1 所示,本研究在 3 种不同内径的过流式 UV/H₂O₂ 反应器中进行,溶液从下方进入,一次性流过反应器后从侧上方的出水口流出。反应器长度均为 500 mm,内径分别为 35、50 和 80 mm,记作 D35、D50 和 D80,其对应有效体积为 418、950 和 2 500 mL。功率为 21 W 的一体化 UV 灯(GCL436T5L,美国莱劭思)置于反应器中间,灯管长度为 436 mm,弧长为 356 mm,其在 254 nm 处的输出功率为 6.5 W。UV 灯密封于石英套管内,套管外径为 20.5 mm。反应器外壁为石英玻璃材质,用黑布包裹以避免外界光线的影响并防止紫外线泄露。以 100 mmol·L⁻¹ H₂O₂ 为感光剂,测得 UV 灯的光子流量(q_0)为 1.71×10^{-5} Einstein·s⁻¹。以 2 μ mol·L⁻¹ ATZ 为感光剂,测得 D35、D50 和 D80 反应器的有效路径(b)分别为 0.67、1.33 和 2.29 cm^[13]。

实验所用 ATZ 初始浓度为 2.2 μ mol·L⁻¹,进水水温为 21 $^{\circ}$ C,根据实验条件,在水箱中

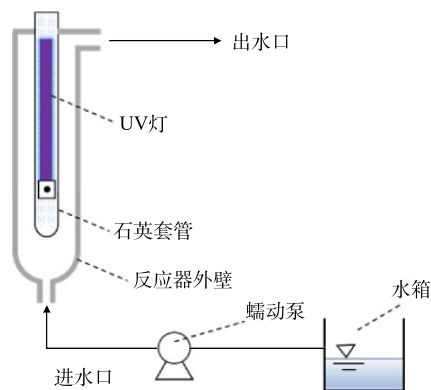


图 1 过流式 UV/H₂O₂ 反应装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of a flow-through UV/H₂O₂ reactor

加入一定量的 H_2O_2 溶液, 搅拌混合均匀。UV 灯在实验开始前预热 15 min 以保证输出功率稳定。打开蠕动泵, 使 ATZ 和 H_2O_2 的混合溶液进入反应器, 并在 5 次水力停留时间后进行取样以保证水质稳定。通过改变反应器进水流量, 可得到不同辐照时间 (紫外剂量) 下 ATZ 的降解。对于处理高透光率溶液 ($\text{UVT} > 95\%$) 的 UV 反应器而言, 反应器平均紫外强度和平均紫外剂量的近似计算如式 (1) 和式 (2) 所示。

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

$$F_{\text{avg}} = E_{\text{avg}} t \quad (2)$$

式中: E_{avg} 为平均紫外强度, $\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$; V 为反应器有效体积, L; U_{254} 为 254 nm 光子的摩尔能量, 为 $471\,528 \text{ J} \cdot \text{Einstein}^{-1}$; F_{avg} 为平均紫外剂量, $\text{mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$; t 为辐照时间, 即反应器水力停留时间 (hydraulic retention time, HRT), s。在本研究中, 3 个过流式 UV 反应器 (D35、D50 和 D80) 的平均紫外强度分别为 12.9、11.3 和 $7.4 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。基于获得的不同辐照时间 (紫外剂量) 下 ATZ 的去除率, 可以分析过流式反应器中 ATZ 的降解动力学等特征规律。

1.3 分析方法

H_2O_2 浓度由紫外分光光度计 (哈希 DR6000) 测得, 显色剂为 TiOSO_4 , 测量波长为 410 nm。ATZ 浓度采用高效液相色谱 (安捷伦 1200) 进行测量, 采用紫外二极管阵列检测器, 检测波长为 234 nm, 色谱柱为安捷伦 C18 柱 ($150 \text{ nm} \times 2.1 \text{ nm}$, $3 \mu\text{m}$), 流动相由 0.2% 的甲酸水和乙腈组成 (10:90, 体积比), 流速为 $0.8 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 进样量为 $50 \mu\text{L}$, 柱温为 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

1.4 稳态假设模型

UV/ H_2O_2 降解 ATZ 过程涉及的主要化学反应及相关参数如表 1 所示。ATZ 降解速率为直接光解速率与自由基氧化速率之和。根据稳态假设, 反应器内自由基生成速率等于消耗速率, 自由基浓度恒定不变。通过计算自由基的平均稳态浓度, 可以得到对应反应时间下微污染物的自由基氧化降解效率。ATZ 直接光解速率、 $\text{HO} \cdot$ 生成速率和消耗速率分别根据式 (3)~式 (5) 进行计算。

表 1 UV/ H_2O_2 降解 ATZ 过程涉及的主要化学反应

Table 1 Chemical reactions involved in atrazine degradation by UV/ H_2O_2 process

反应式	参数
$\text{ATZ} + h\nu \rightarrow \text{产物}$	$\Phi_1 = 0.048$, $\epsilon_1 = 3\,397 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{cm})^{-1}$
$\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow 2\text{HO} \cdot$	$\Phi_2 = 0.5$, $\epsilon_2 = 18.7 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{cm})^{-1}$
$\text{ATZ} + \text{HO} \cdot \rightarrow \text{产物}$	$k_1 = 2.3 \times 10^9 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HO} \cdot \rightarrow \text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	$k_2 = 2.7 \times 10^7 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$

$$r_d = \frac{\Phi_1 q_0 f_1 (1 - 10^{-A})}{V} \quad (3)$$

$$r_{\text{HO} \cdot} = \frac{2\Phi_2 q_0 f_2 (1 - 10^{-A})}{V} \quad (4)$$

$$r'_{\text{HO} \cdot} = k_1 C_A C_S + k_2 C_H C_S \quad (5)$$

式中: r_d 为 ATZ 直接光解速率, $\text{mol} \cdot (\text{L} \cdot \text{s})^{-1}$; $r_{\text{HO} \cdot}$ 为 $\text{HO} \cdot$ 生成速率, $\text{mol} \cdot (\text{L} \cdot \text{s})^{-1}$; $r'_{\text{HO} \cdot}$ 为消耗速率, $\text{mol} \cdot (\text{L} \cdot \text{s})^{-1}$; Φ_1 和 Φ_2 分别为 ATZ 和 H_2O_2 的量子产率, $\text{mol} \cdot \text{Einstein}^{-1}$; A 为溶液在 254 nm 下的吸光度; f_1 和 f_2 分别为 ATZ 和 H_2O_2 的吸光度占总吸光度的比例; k_1 和 k_2 分别为 $\text{HO} \cdot$ 与 ATZ 和 H_2O_2 的二级反应速率常数, $\text{L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$; C_A 、 C_H 和 C_S 分别为 ATZ 浓度、 H_2O_2 浓度和 $\text{HO} \cdot$ 的平均稳态浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。其中, A 、 f_1 和 f_2 分别根据式 (6)~式 (8) 进行计算。

$$A = C_A \epsilon_1 b + C_H \epsilon_2 b \quad (6)$$

$$f_1 = \frac{C_A \epsilon_1 b}{A} \quad (7)$$

$$f_2 = \frac{C_H \varepsilon_2 b}{A} \quad (8)$$

式中: ε_1 和 ε_2 分别为 ATZ 和 H₂O₂ 的摩尔吸光系数, L·(mol·cm)⁻¹。对高透光率溶液 ($A < 0.02$) 而言, 其中反应物的直接光解速率和 HO·生成速率计算 (式 (3) 和式 (4)) 可进一步简化为式 (9) 和式 (10)。

$$r_d \approx \frac{\ln(10) \Phi_1 q_0 \varepsilon_1 b}{V} C_A \quad (9)$$

$$r_{HO\cdot} \approx \frac{2 \ln(10) \Phi_2 q_0 \varepsilon_2 b}{V} C_H \quad (10)$$

假定过流式 UV/H₂O₂ 反应器内的相关反应符合稳态假设理论, 即忽略其中非完全混合流态的影响, 则根据式 (5) 和式 (10) 可计算得到 C_S , 进而得到基于时间的 ATZ 降解速率和基于紫外剂量的 ATZ 降解速率, 如式 (11)~式 (13) 所示。

$$C_S = \frac{2 \ln(10) \Phi_2 q_0 \varepsilon_2 b C_H}{(k_1 C_A + k_2 C_H) V} \quad (11)$$

$$r = r_d + k_1 C_A C_S = k_{obs} C_A \quad (12)$$

$$r' = \frac{r_d + k_1 C_A C_S}{E_{avg}} = k'_{obs} C_A \quad (13)$$

式中: r 为 ATZ 基于时间的降解速率, mol·(L·s)⁻¹; r' 为 ATZ 基于紫外剂量的降解速率, mol·cm²·(L·mJ)⁻¹; k_{obs} 为 ATZ 基于时间的降解速率常数, s⁻¹; k'_{obs} 为 ATZ 基于紫外剂量的降解速率常数, cm²·mJ⁻¹。

1.5 过流式 UV/H₂O₂ 反应器降解 ATZ 的经济性计算

根据定义, E_{EO} 为将单位体积中目标污染物浓度降低一个数量级 (去除 90%) 所需的电能, kWh·(m³·order)⁻¹, 其计算过程如式 (14) 和式 (15) 所示。

$$E_{EO} = \frac{1\,000 W_L}{Q \lg(C_i/C_f)} \quad (14)$$

$$\lg(C_i/C_f) = 0.434\,3 k_{obs} t \quad (15)$$

式中: W_L 为灯的输出功率, kW; Q 为反应器进水流量, L·h⁻¹; C_i 和 C_f 分别是进水和出水中 ATZ 的浓度, mol·L⁻¹。 k_{obs} 为 ATZ 基于时间的降解速率常数, s⁻¹; t 为反应器的水力停留时间, s。综合式 (14) 和式 (15) 可以得到式 (16)。

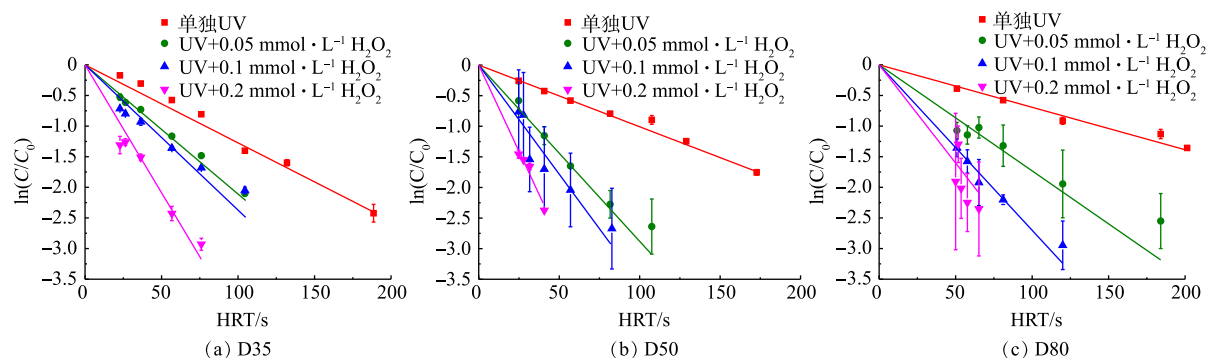
$$E_{EO} = \frac{1\,000 W_L}{3\,600 \times 0.434\,3 V k_{obs}} \quad (16)$$

式中: V 为反应器的有效体积, L。 W_L 为灯的输出功率, kW; k_{obs} 为 ATZ 基于时间的降解速率常数, s⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 过流式 UV/H₂O₂ 反应器中 ATZ 的降解及模拟

同一反应器条件下改变进水流量, 得到目标污染物 ATZ 的降解效率如图 2 所示。由图 2 可以看到, 随着辐照时间 (HRT) 的增加, ATZ 的对数浓度接近于线性下降, 即过流式反应器中 ATZ 的降解仍基本符合拟一级反应动力学规律。这表明对 UV/H₂O₂ 工艺过程而言, 反应器中流量及相应流态的变化对污染物降解反应规律影响较小。在单独 UV 照射下, ATZ 能被部分降解。这是因为, 虽然 ATZ 直接光解的量子产率较小 (0.048 mol·Einstein⁻¹), 但其摩尔吸光系数较大 (3 397 L·(mol·cm)⁻¹), 从而导致其直接光解速率较大。当在溶液中添加氧化剂 H₂O₂ 时, H₂O₂ 光解产生强氧化性的 HO·,

图2 过流式UV/H₂O₂反应器中ATZ降解效率及线性拟合Fig. 2 Atrazine degradation efficiency and linear fitting in the flow-through UV/H₂O₂ reactors

其与ATZ的二级反应速率常数为 $2.3 \times 10^9 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$,使得ATZ的降解速率显著加快,且投加的H₂O₂浓度越高,污染物降解速率越快。值得一提的是,由于过流式反应器固有的出水水质波动问题,2次平行实验得到的ATZ对数去除率误差相对序批式反应器中的更大,尤其是当反应器内径较大时(图2(b)和图2(c))。类似程度的实验结果偏差在采用过流式反应器的其他UV-AOPs工艺研究中也有过报道,故属正常现象^[14]。

根据图2中的实验结果得到不同反应器内径和H₂O₂浓度下ATZ降解的拟一级降解速率常数,并与相同条件下SSA模型计算得到的降解速率常数进行对比,结果如表2所示。由表2可知,不同反应条件下ATZ拟一级降解速率常数的实验值和模拟值的偏差为-19.8%~12.9%(其中反应器D35的44%偏差可能为取样问题导致),且单独UV辐照时模型均出现一定程度的低估。对全部实验值和模拟值进行线性拟合(排除44%异常值, $n=11$),可以得到一条经过原点且斜率为1.02的直线($R^2=0.98$)。因此,与序批式完全混合反应器中类似,SSA模型依然可以准确模拟过流式UV/H₂O₂反应器中ATZ的降解效率。

表2 不同反应条件下实验和模拟得到的ATZ拟一级降解速率常数

Table 2 Observed and calculated pseudo-first order rate constants of atrazine degradation under various conditions

反应器	H ₂ O ₂ /(mmol·L ⁻¹)	$k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$		$k'_{\text{obs}}/(\text{cm}^2 \cdot \text{mJ}^{-1})$		相对偏差/%
		实验值	模拟值	实验值	模拟值	
D35	0	1.3×10^{-2}	1.0×10^{-2}	9.9×10^{-4}	7.9×10^{-4}	-19.8
	0.05	2.8×10^{-2}	3.1×10^{-2}	2.1×10^{-3}	2.4×10^{-3}	12.9
	0.1	3.1×10^{-2}	4.5×10^{-2}	2.4×10^{-3}	3.5×10^{-3}	44.0
	0.2	5.8×10^{-2}	6.2×10^{-2}	4.5×10^{-3}	4.8×10^{-3}	7.0
D50	0	1.0×10^{-2}	8.9×10^{-3}	8.9×10^{-4}	7.9×10^{-4}	-11.8
	0.05	2.9×10^{-2}	2.7×10^{-2}	2.6×10^{-3}	2.4×10^{-3}	-5.7
	0.1	3.6×10^{-2}	3.9×10^{-2}	3.2×10^{-3}	3.5×10^{-3}	9.4
	0.2	5.6×10^{-2}	5.4×10^{-2}	5.0×10^{-3}	4.7×10^{-3}	-5.2
D80	0	6.9×10^{-3}	5.8×10^{-3}	9.4×10^{-4}	7.8×10^{-4}	-16.6
	0.05	1.7×10^{-2}	1.8×10^{-2}	2.3×10^{-3}	2.4×10^{-3}	1.8
	0.1	2.7×10^{-2}	2.5×10^{-2}	3.7×10^{-3}	3.4×10^{-3}	-6.4
	0.2	3.2×10^{-2}	3.5×10^{-2}	4.3×10^{-3}	4.7×10^{-3}	7.8

UV 光解 H₂O₂ 产生的 HO· 的不均匀分布是影响 SSA 模型在过流式反应器准确性的主要原因。不同于序批式反应器中通过搅拌实现反应物的近似完全混合, 本研究中所用的过流式反应器中水流形态接近于推流, 反应器内物质的径向混合程度有限, 且具体混合效果与反应器内径和流量相关。在不同 HRT 下, 3 个反应器内水流的雷诺数 (Reynolds, Re) 结果如图 3 所示。由图 3 可知, 在考察的流量条件下, 反应器的雷诺数为 25~344, 远小于层流临界值 2 300, 这表明其中水流处于层流状态。同一紫外剂量下, 反应器 D80 中的雷诺数最大, 其次为 D50、D35, 这说明反应器内径越大, 溶液的径向混合程度相对越高。这在一定程度上解释了 SSA 模型在 D50 和 D80 中的准确性更高的原因。此外, 根据计算流体动力学模拟结果可知, 当反应器流速较低时, 未知中间产物的浓度将增大, 从而导致模拟结果与实验值的偏差增大^[15-16]。与其他 2 个反应器相比, 相同紫外剂量下 D35 中的水流流速也更低, 因而容易出现更大偏差。在 UV/H₂O₂ 工艺的工程应用中, 处理流量及水流雷诺数一般比本研究反应器 D80 中的要大, 因此, SSA 模型在过流式 UV/H₂O₂ 反应器实际应用中仍具有较好的适用性。这为工程中 UV/H₂O₂ 系统性能的快速评估提供了理论基础和技术方法。

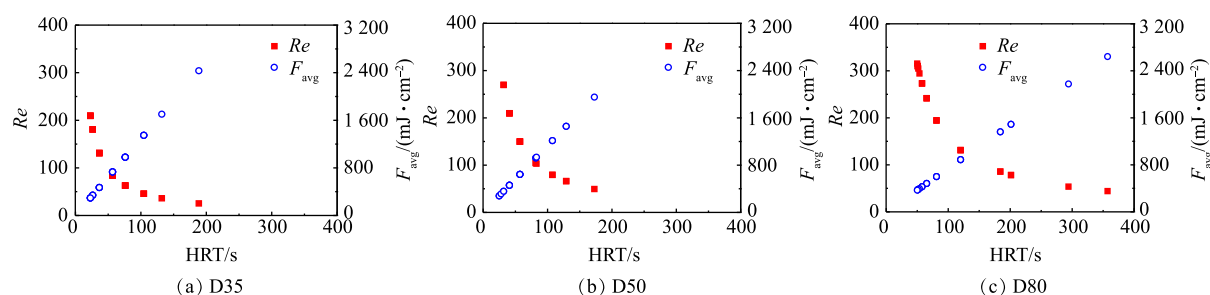


图 3 不同水力停留时间下反应器的雷诺数和平均紫外剂量

Fig. 3 Reynolds number and average fluence rate of reactors at different HRTs

2.2 H₂O₂ 浓度对过流式 UV/H₂O₂ 反应器中 ATZ 降解的影响

如图 2 和表 2 所示, 在反应器 D35、D50 和 D80 中, H₂O₂ 浓度增加均明显提高了 ATZ 的降解速率。当 H₂O₂ 浓度增加至 0.2 mmol·L⁻¹ 时, ATZ 的 k_{obs} 分别增加至 5.8×10^{-2} 、 5.6×10^{-2} 和 3.2×10^{-2} s⁻¹, 分别为单独 UV 辐照时的 4.5、5.6 和 4.6 倍。由式 (10) 可知, 当 H₂O₂ 浓度增加时, HO· 的生成速率增加, 从而促进了 ATZ 的降解。有研究^[17]表明, 当 H₂O₂ 浓度为 0.1 mmol·L⁻¹ 和 0.2 mmol·L⁻¹ 时, 序批式反应器中得到 ATZ 的 k_{obs} 分别约为 4.0×10^{-3} cm²·mJ⁻¹ 和 5.7×10^{-3} cm²·mJ⁻¹, 与本研究所得结果 (表 2) 较为接近。这表明在相同的紫外剂量下, UV/H₂O₂ 工艺降解目标污染物的效率可能不受反应器结构和水流流态的影响。事实上, MIKLOS 等^[2]在研究 UV/H₂O₂ 工艺对污水厂出水中微量有机污染物的去除时也得到了类似结论, 即目标污染物在序批式反应器和过流式反应器中的降解速率常数相差不大。

进一步通过 SSA 模型计算不同反应器中 H₂O₂ 浓度变化对 ATZ 降解速率的影响, 结果如图 4 所示。与实验结果类似, 在较低的浓度范围内, 随着 H₂O₂ 浓度的增加, 3 个反应器中 ATZ 的 k_{obs} 均得到显著提升, 其最大值出现

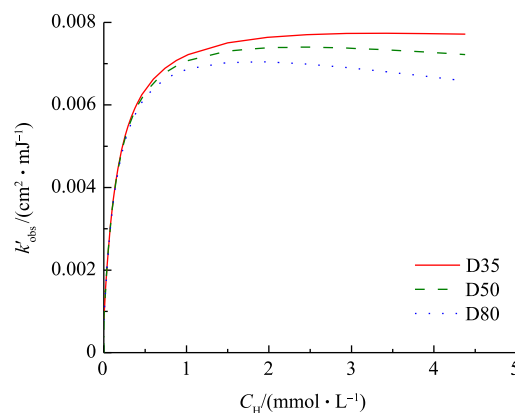


图 4 SSA 模型计算 H₂O₂ 浓度对 ATZ 降解速率常数的影响

Fig. 4 Calculated atrazine degradation rate constants by SSA model at different H₂O₂ concentrations

在 H_2O_2 浓度约为 $3 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 但当 H_2O_2 浓度继续增加时, ATZ 降解速率缓慢降低。这是由于 H_2O_2 同时也是 $\text{HO}\cdot$ 的捕获剂, 过量的 H_2O_2 会和 $\text{HO}\cdot$ 反应生成氧化性较弱的 HO_2^- , 从而抑制 ATZ 降解速率的升高, 甚至使反应速率降低^[18]。在 UV/ H_2O_2 工艺降解氧氟沙星^[19]、美罗培南^[20]、双酚 A^[21] 等的研究中也有着类似的现象。高 H_2O_2 浓度下不同内径反应器中 ATZ 降解速率常数的下降幅度不一, 这主要与有效路径不同导致的平均紫外强度下降程度差异有关。

2.3 反应器内径对过流式 UV/ H_2O_2 反应器中 ATZ 降解的影响

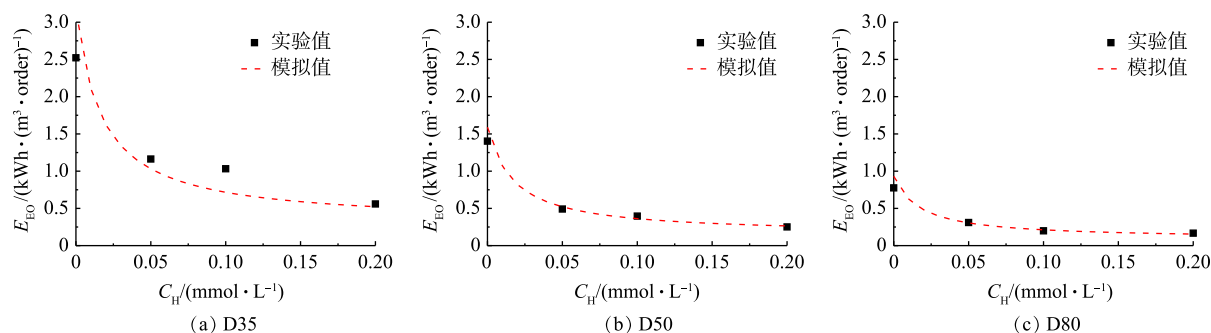
反应器内径对 ATZ 降解的影响可以分别从 k_{obs} 和 k'_{obs} 进行分析。如表 2 所示, 在相同 H_2O_2 浓度下, ATZ 的 k_{obs} 随着反应器内径的增加而逐步减小。其原因在于: 一方面, 在同一光源辐射下, 反应器内径越大, 其中平均紫外强度 E_{avg} 越小, 使得 ATZ 直接光降解速率及 $\text{HO}\cdot$ 产生速率、浓度降低, 最终导致 ATZ 降解速率常数的减小; 另一方面, 相同 H_2O_2 浓度下, 3 个不同内径的反应器中 ATZ 的 k'_{obs} 基本相同, 如当 H_2O_2 浓度为 $0.2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 在反应器 D35、D50 和 D80 中分别为 4.5×10^{-3} 、 5.0×10^{-3} 和 $4.3\times 10^{-3} \text{ cm}^2\cdot\text{mJ}^{-1}$ 。SSA 模型模拟结果(表 2)也进一步证实了相同紫外剂量下不同反应器中 ATZ 降解效率无显著差异。

由式(1)可知, 对高透光率反应体系而言, 其中 $q_0 b/V$ 与 E_{avg} 成正比。因此, 不同反应器内的微量有机污染物的直接光解速率和自由基生成速率主要取决于反应器内的 E_{avg} (式(9)和式(10))。另一方面, 反应器内自由基的消耗速率只与处理水质有关(式(5))而可认为是恒定值, 则稳态自由基浓度也与 E_{avg} 成正比。综上所述, 从稳态假设理论出发, 3 种内径的 UV 反应器中 ATZ 的 k_{obs} 主要决定于相应的 E_{avg} 。将基于时间的降解速率除以 E_{avg} 可以得到 k'_{obs} (式(13)), 因此, 在相同的 ATZ 及 H_2O_2 浓度下, 不同反应器内的 ATZ 的 k'_{obs} 十分接近(表 2)。随着 H_2O_2 浓度的增加, 溶液在 254 nm 下的吸光度(A)大于 0.02, 导致式(3)和式(4)进行泰勒展开时误差较大, 此时不能通过式(9)和式(10)预测反应器中 ATZ 的降解速率。结合 SSA 模型的模拟结果可知, 当 H_2O_2 浓度大于 $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 反应器内径将对 ATZ 的 k'_{obs} 产生影响(图 4)。

在考察评估实际 UV-AOPs 反应器性能时, 通常比较的是相同水质和流量条件下反应器出口处目标污染物的浓度(或去除率)大小。在本研究中, 由于 3 个反应器内径不同, 相应的水力停留时间及基于时间的 ATZ 降解速率常数都将不同, 直接比较各反应器的 k_{obs} 值并不能准确评估其效率。另一方面, 同一条件下各反应器中得到的 ATZ 的 k'_{obs} 无明显差别, 因此也不适合用作性能参数。根据拟一级反应原理, 微量有机污染物在反应器出口处浓度的对数与速率常数和反应时间(或剂量)的乘积呈线性相关, 因此, 应综合 k_{obs} 和 HRT 或 k'_{obs} 和 F_{avg} 结果来评估反应器性能或经济性。事实上, UV-AOPs 工艺中常用的单位能耗(electrical energy per order, E_{EO})正是综合反应速率和处理流量后的性能评估参数。本研究将采用该参数分析上述 3 个反应器在不同 H_2O_2 浓度下的经济性。

2.4 不同过流式 UV/ H_2O_2 反应器降解 ATZ 的经济性

不同条件下过流式 UV/ H_2O_2 反应器降解 ATZ 的 E_{EO} 实验和模拟值结果如图 5 所示。与 2.1 部分的结果类似, 在反应器 D35 中(图 5(a)), SSA 计算所得 E_{EO} 值与实验值具有一定偏差, 而在反应器 D50(图 5(b))和 D80(图 5(c))中, 两者基本吻合。此外, 在实验条件内, E_{EO} 值为 $0.17\sim 2.52 \text{ kWh}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{order})^{-1}$ 。有研究^[22]表明, UV-AOPs 处理微量有机污染物的 E_{EO} 低于 $2.5 \text{ kWh}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{order})^{-1}$ 时具有经济可行性, 因此, UV/ H_2O_2 工艺在处理水中微量 ATZ 上具有良好的应用前景。在同一反应器内, 随着 H_2O_2 浓度的增加, ATZ 的降解速率常数逐渐增大, 从而导致 E_{EO} 值逐渐减小。在 H_2O_2 浓度相同时, 虽然反应器内径的增加会降低 ATZ 基于时间的降解速率常数, 但由于其有效体积的增大, UV/ H_2O_2 工艺处理 ATZ 的 E_{EO} 值将降低。综上所述, 增大 H_2O_2 浓度或反应器内径均能降低单位处理能耗, 从而提高 UV/ H_2O_2 工艺的经济效益。

图5 不同条件下ATZ降解的 E_{EO} 实验和模拟值Fig. 5 Observed and calculated E_{EO} of atrazine degradation under different conditions

3 结论

1) 过流式UV/H₂O₂反应器可以有效降解去除水中微量有机污染物。在不同处理流量下,反应器中ATZ的降解基本符合拟一级反应动力学规律($R^2 > 0.95$),且其基于紫外剂量的速率常数与在序批式反应器中的接近。

2) 虽然反应器内水流流态不同于序批式反应器中的完全混合,基于稳态假设的SSA模型仍能准确模拟过流式反应器中ATZ的降解速率,其偏差基本在20%以内。这为实际应用中UV/H₂O₂系统性能的快速评估提供了理论和技术可行性。

3) 在考察的浓度范围内,H₂O₂浓度增加会导致HO·的生成速率增加,从而促进ATZ的降解,并提高反应器的经济性。当H₂O₂浓度过高时,会与HO·反应并抑制ATZ的降解。H₂O₂浓度大约为3 mmol·L⁻¹时,ATZ的降解速率最快。

4) 不同内径反应器中ATZ基于紫外剂量的降解速率常数无明显差异。反应器内径增大虽然降低了ATZ基于时间的降解速率常数,但由于有效体积的增大,反应器的 E_{EO} 值将降低,从而使UV/H₂O₂工艺的效益得到提高。

参考文献

- [1] BUXTON G V, GREENSTOCK C L, HELMAN W P, et al. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals[J]. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1998, 17(2): 513-886.
- [2] MIKLOS D B, HARTL R, MICHEL P, et al. UV/H₂O₂ process stability and pilot-scale validation for trace organic chemical removal from wastewater treatment plant effluents[J]. Water Research, 2018, 136: 169-179.
- [3] GUO K, WU Z, YAN S, et al. Comparison of the UV/chlorine and UV/H₂O₂ 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.
- [4] LIU X, LIU Y, LU S, et al. Degradation difference of ofloxacin and levofloxacin by UV/H₂O₂ and UV/PS (persulfate): Efficiency, factors and mechanism[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 385: 123987.
- [5] HE H, JI Q, GAO Z, et al. Degradation of tri(2-chloroisopropyl) phosphate by the UV/H₂O₂ system: Kinetics, mechanisms and toxicity evaluation[J]. Chemosphere, 2019, 236: 124388.
- [6] ALFANO O M, BRANDI R J, CASSANO A E. Degradation kinetics of 2, 4-D in water employing hydrogen peroxide and UV

- radiation[J]. Chemical Engineering Journal, 2001, 82(1): 209-218.
- [7] GLAZE W H, LAY Y, KANG J W. Advanced oxidation processes: A kinetic model for the oxidation of 1, 2-dibromo-3-chloropropane in water by the combination of hydrogen peroxide and UV radiation[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1995, 34(7): 2314-2323.
- [8] YIN K, DENG L, LUO J, et al. Destruction of phenicol antibiotics using the UV/H₂O₂ process: Kinetics, byproducts, toxicity evaluation and trichloromethane formation potential[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 351: 867-877.
- [9] YAO H, SUN P, MINAKATA D, et al. Kinetics and modeling of degradation of ionophore antibiotics by UV and UV/H₂O₂[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(9): 4581-4589.
- [10] TU X, MENG X, PAN Y, et al. Degradation kinetics of target compounds and correlations with spectral indices during UV/H₂O₂ post-treatment of biologically treated acrylonitrile wastewater[J]. Chemosphere, 2020, 243: 125384.
- [11] WOLS B A, HOFMAN-CARIS C H M. Modelling micropollutant degradation in UV/H₂O₂ systems: Lagrangian versus Eulerian method[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 210: 289-297.
- [12] SANTORO D, RAISEE M, MOGHADDAMI M, et al. Modeling hydroxyl radical distribution and trialkyl phosphates oxidation in UV/H₂O₂ photoreactors using computational fluid dynamics[J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(16): 6233-6241.
- [13] ZHOU S, ZHANG W, SUN J, 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.
- [14] VISENTIN F, BHARTIA S, MOHSENI M, et al. Performance of vacuum UV (VUV) for the degradation of MC-LR, geosmin, and MIB from cyanobacteria-impacted waters[J]. Environmental Science: Water Research & Technology, 2019, 5(11): 2048-2058.
- [15] BAGHERI M, MOHSENI M. Computational fluid dynamics (CFD) modeling of VUV/UV photoreactors for water treatment[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 256: 51-60.
- [16] BAGHERI M, IMOBERDORF G, MOHSENI M. Micropollutants removal from surface water using a pilot vacuum-UV advanced oxidation process[J]. Journal of Environmental Engineering, 2017, 143(10): 04017066.
- [17] LUO C, MA J, JIANG J, et al. Simulation and comparative study on the oxidation kinetics of atrazine by UV/H₂O₂, UV/HSO₅⁻ and UV/S₂O₈²⁻[J]. Water Research, 2015, 80: 99-108.
- [18] LI M, LI W, BOLTON J R, et al. Organic pollutant degradation in water by the vacuum-ultraviolet/ultraviolet/H₂O₂ process: Inhibition and enhancement roles of H₂O₂[J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(2): 912-918.
- [19] LIN C, LIN H, HSU L. Degradation of ofloxacin using UV/H₂O₂ process in a large photoreactor[J]. Separation and Purification Technology, 2016, 168: 57-61.
- [20] 许芬, 张如锋, 沈芷璇, 等. UV/H₂O₂降解美罗培南的影响因素及毒性研究[J]. 环境科学学报, 2019, 39(12): 4031-4038.
- [21] PAN J, CHEN Y Q. Oxidative degradation of bisphenol A (BPA) by UV/H₂O₂ process[C]// 2010 4th International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering. Chengdu, China: iCBBE, 2010: 1-4.
- [22] ZOSCHKE K, BÖRNICK H, WORCH E. Vacuum-UV radiation at 185 nm in water treatment: A review[J]. Water Research,

2014, 52: 131-145.

(责任编辑: 曲娜)

Measurement and modeling of atrazine degradation kinetics in flow-through UV/H₂O₂ reactors

ZHAN Lumeng^{1,2,3}, LI Wentao¹, LI Mengkai¹, JENSEN Marina Bergen^{2,3}, ZHANG Miao⁴, QIANG Zhimin^{1,3,*}

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

2. Department of Geosciences and Natural Resource Management, University of Copenhagen, Frederiksberg C 1985, Denmark

3. Sino-Danish College of University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

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

*Corresponding author, E-mail: qiangz@rcees.ac.cn

Abstract UV-based advanced oxidation processes are promising in micropollutant removal from water with abundant relative researches accomplished in batch reactors, while the different flow pattern in practical flow-through UV reactors may lead to a varied reaction kinetic and process efficiency. In this study, the kinetics of atrazine (ATZ) degradation in flow-through UV/H₂O₂ reactors were investigated, and the impacts of H₂O₂ concentration and internal reactor diameter on ATZ removal efficiency and the process energy efficiency were evaluated. The steady-state assumption (SSA) model was developed to predict the degradation kinetics of atrazine under various experimental conditions, and its accuracy was tested by comparing with experimental data. The results showed that the efficient degradation of ATZ occurred in flow-through UV/H₂O₂ reactors and it followed the pseudo first-order kinetics ($R^2 > 0.95$). Despite the fact that the flow was not fully mixed, SSA model exhibited good accuracy in predicting the degradation of target pollutant in flow-through reactors with deviations generally less than 20%. Within the investigated concentration range, ATZ degradation rate in different reactors increased with the rising of H₂O₂ concentration, and reached $5.8 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ in the reactor with an internal diameter of 35 mm when H₂O₂ concentration was $0.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, which was 4 times as much as that in UV radiation alone. The increasing reactor diameter resulted in a low time-based ATZ degradation rate constant on account of the changes in average fluence rate, while had slight effect on the fluence-based ATZ degradation rate constant. Finally, based on the electrical energy per order (E_{EO}) calculation, the energy efficiency in removing ATZ can be reduced by increasing H₂O₂ concentration and reactor diameter.

Keywords UV/H₂O₂; flow-through reactor; steady-state assumption model; degradation rate; electrical energy per order