

紫外/臭氧工艺在水处理中的技术原理及研究进展

邵青^{1,2}, 王颖², 李晶², 李梦凯², 李津¹, 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
饮用水科学与技术重点实验室, 北京 100085)

摘要: 目前我国大量水资源受到不同程度的污染,难以通过常规水处理工艺去除的有机污染物如抗生素、内分泌干扰物、农药等对人类健康的潜在危害日益突出。大量研究表明,高级氧化工艺(AOPs)可产生强氧化性自由基高效去除水中大多数难降解有机污染物。紫外/臭氧(UV/O₃)工艺作为一类新型、绿色的AOP,由于具有反应条件温和、氧化选择性可控、反应速率快、操作简便、适用范围广等优点,近年来已成为水处理领域的研究热点。介绍了该工艺的主要反应机理、动力学及常用装置,概述了其在饮用水处理(微量污染物、天然有机物去除和消毒副产物控制)以及工业废水处理方面的研究进展,探讨了其经济可行性,并展望了其在水处理领域的应用前景。

关键词: 高级氧化工艺; 紫外/臭氧; 羟基自由基; 有机污染物; 水处理

中图分类号: TU99 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2019)14-0016-08

Technical Principle and Research Progress of UV/O₃ Process in Water Treatment

SHAO Qing^{1,2}, WANG Ying², LI Jing², LI Meng-kai², LI Jin¹, QIANG Zhi-min²

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

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

Abstract: At present, a large number of water resources in China have been polluted to varying degrees. The potential threat of organic pollutants that are difficult to remove through conventional water treatment processes (e.g., antibiotics, endocrine disruptors, and pesticides) to human health is becoming increasingly prominent. Many studies have demonstrated that advanced oxidation processes (AOPs) can generate highly oxidative radicals to effectively remove most of refractory organic pollutants in water. Ultraviolet/ozone (UV/O₃) process, as a new and green AOP, has recently become a research hotspot in the field of water treatment because of its advantages of mild reaction conditions, adjustable oxidation selectivity, fast reaction rate, easy operation, and wide application range. This paper introduces the main reaction mechanism, kinetics and typical reactors of this process, summarizes its research progress in drinking water treatment (including micro-pollutants and natural organic matter removal, and disinfection by-products control) and industrial wastewater treatment, discusses its economic feasibility, and prospects its future application in water treatment.

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2016YFC0400802)

通信作者: 李梦凯 E-mail: mkli@rcees.ac.cn

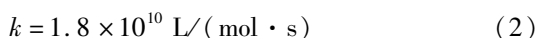
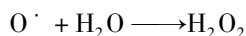
Key words: advanced oxidation processes (AOPs); ultraviolet/ozone; hydroxyl radical; organic pollutants; water treatment

高级氧化工艺(AOPs)因高效、便捷、二次污染低等优点在水处理中受到广泛关注^[1]。尤其是紫外/臭氧(UV/O₃)工艺,其结合了两个成熟的工艺(UV和O₃),近年来已成为水处理领域的研究热点^[2]。UV/O₃工艺产生大量强氧化性的羟基自由基($\cdot\text{OH}$),可以去除水中大多数难降解的有机污染物。由于不需添加催化剂、操作简易、氧化能力强以及反应速率快,在饮用水和工业废水等处理中将有广阔的应用前景。

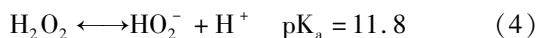
1 UV/O₃ 工艺的反应机理

UV/O₃工艺降解有机污染物的反应机理主要包括UV直接光降解、O₃分子氧化降解和UV/O₃工艺生成的自由基的间接氧化降解,其中O₃分子在UV辐照下生成的大量 $\cdot\text{OH}$ 对污染物的间接氧化降解占主导作用。UV/O₃工艺中自由基的生成及污染物的降解过程如下:

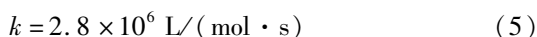
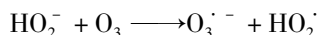
① 水中溶解的O₃分子在UV辐照($\lambda = 254\text{ nm}$)下会分裂生成活性氧自由基(O^\cdot), O^\cdot 与H₂O反应生成H₂O₂:



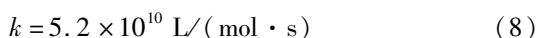
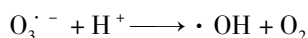
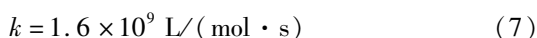
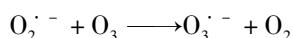
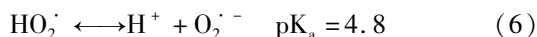
② H₂O₂可直接光解生成 $\cdot\text{OH}$ 或者解离成过氧化氢阴离子(HO_2^-)和H⁺:



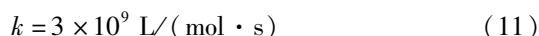
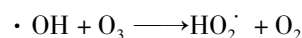
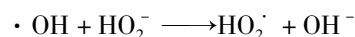
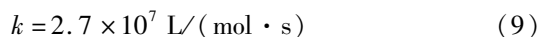
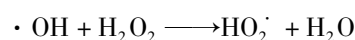
③ 解离的 HO_2^- 与O₃反应生成臭氧阴离子自由基($\text{O}_3^{\cdot-}$)与过氧化氢自由基(HO_2^\cdot):



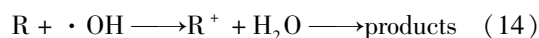
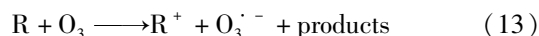
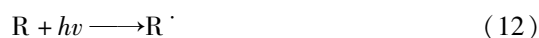
④ HO_2^\cdot 先解离成超氧自由基($\text{O}_2^{\cdot-}$),然后再生成 $\cdot\text{OH}$:



⑤ H₂O₂、 HO_2^- 及O₃会消耗 $\cdot\text{OH}$:



⑥ 降解特定有机污染物(R)的过程可表示为:



2 UV/O₃ 工艺的反应动力学

通常UV/O₃降解目标污染物的反应动力学模型由污染物的UV光降解、O₃分子氧化和 $\cdot\text{OH}$ 间接氧化构成。

2.1 UV光降解污染物的反应动力学

根据量子产率定义和朗伯比尔定律,污染物的紫外(254 nm)光降解速率($d[C]/dt$)可以表达为^[3]:

$$-\frac{d[C]}{dt} = \frac{\Phi_{254} q^0 (1 - 10^{-\varepsilon_{254}[C]l'})}{V} \quad (15)$$

式中 Φ_{254} ——污染物在UV($\lambda = 254\text{ nm}$)光降解下的量子产率

q^0 ——入射光子通量,mW或einstein/s

ε_{254} ——污染物在254 nm的摩尔吸光系数,
L/(mol·cm)

[C]——污染物的浓度,mol/L

l' ——反应器的有效光程,cm

V——溶液的体积,L

如果污染物浓度较低,导致溶液吸光度非常低(<0.02),式(15)通过泰勒展开和简化可得:

$$-\frac{d[C]}{dt} = \frac{\ln 10 \Phi_{254} q^0 \varepsilon_{254} [C] l'}{V} \quad (16)$$

因此,UV直接光降解污染物遵循伪一级反应动力学公式:

$$-\frac{d[C]}{dt} = \frac{\ln 10 \Phi_{254} q^0 \varepsilon_{254} [C] l'}{V} = k_d [C] \quad (17)$$

式中 k_d ——污染物在UV($\lambda = 254\text{ nm}$)辐照下的直接光降解速率常数,s⁻¹

2.2 污染物与 O_3 及 $\cdot OH$ 的反应动力学

O_3 对有机污染物的降解速率通常符合二级反应动力学:

$$-\frac{d[C]}{dt} = k_{O_3, C} [O_3] [C] \quad (18)$$

式中 $k_{O_3, C}$ ——污染物与 O_3 的二级反应速率常数, $L/(mol \cdot s)$

$[O_3]$ —— O_3 浓度, mol/L

同理, $\cdot OH$ 与污染物的反应速率可表示为:

$$-\frac{d[C]}{dt} = k_{\cdot OH, C} [\cdot OH] [C] \quad (19)$$

式中 $k_{\cdot OH, C}$ ——污染物与 $\cdot OH$ 的二级反应速率常数, $L/(mol \cdot s)$

$[\cdot OH]$ —— $\cdot OH$ 浓度, mol/L

因为对氯苯甲酸(pCBA)与 O_3 的反应速率较慢[$k_{O_3, pCBA} = 0.15 L/(mol \cdot s)$],而与 $\cdot OH$ 的反应速率很快[$k_{\cdot OH, pCBA} = 4.4 \times 10^9 L/(mol \cdot s)$],且其高效液相色谱法检测较为简便,所以实验中常用pCBA作为参考化合物,通过竞争动力学方法测定污染物与 $\cdot OH$ 的二级反应速率常数:

$$\ln \frac{[C]_i}{[C]_0} = \frac{k_{\cdot OH, C}}{k_{\cdot OH, pCBA}} \ln \frac{[pCBA]_i}{[pCBA]_0} \quad (20)$$

式中 $k_{\cdot OH, pCBA}$ ——pCBA与 $\cdot OH$ 的二级反应速率常数, $L/(mol \cdot s)$

2.3 UV/ O_3 反应动力学模型

根据以上讨论,UV/ O_3 氧化降解污染物的总反应动力学模型如下式所示:

$$-\frac{d[C]}{dt} = k_{O_3, C} [O_3] [C] + k_{\cdot OH, C} [\cdot OH] [C] + k_d [C] = k_{O_3, C} [O_3] [C] + k_{\cdot OH, C} [\cdot OH] [C] + \frac{\ln 10 \Phi_{254} q^0 \varepsilon_{254} [C] l'}{V} \quad (21)$$

在UV/ O_3 氧化过程中,可将 O_3 分子氧化与 $\cdot OH$ 间接氧化定量相关,从而式(21)演变如下:

$$-\frac{d[C]}{dt} = (k_{O_3, C} + R_{ct} k_{\cdot OH, C}) [C] [O_3] + \frac{\ln 10 \Phi_{254} q^0 \varepsilon_{254} [C] l'}{V} \quad (22)$$

$$R_{ct} = \int [\cdot OH] dt / \int [O_3] dt \quad (23)$$

式中 R_{ct} —— $\cdot OH$ 暴露量与臭氧暴露量的比值
硝基苯(NB)难以被 O_3 氧化及UV直接光解,

但是易与 $\cdot OH$ 反应^[4],因此作为一种探针化合物,结合 O_3 浓度可用于测定 R_{ct} 。

$$-\ln \frac{[NB]}{[NB]_0} = k_{\cdot OH, NB} \int [\cdot OH] dt = k_{\cdot OH, NB} R_{ct} \int [O_3] dt \quad (24)$$

式中 $k_{\cdot OH, NB}$ ——NB与 $\cdot OH$ 的二级反应速率常数, $L/(mol \cdot s)$

3 UV/ O_3 的反应器结构

在目前的研究中,常见的UV和 O_3 的工艺组合有三种,包括流动式先 O_3 氧化后UV辐照装置、UV/ O_3 同时反应装置以及UV/微 O_3 反应装置。

3.1 流动式先 O_3 氧化后UV辐照装置

先 O_3 氧化后UV辐照的装置如图1所示^[5]。

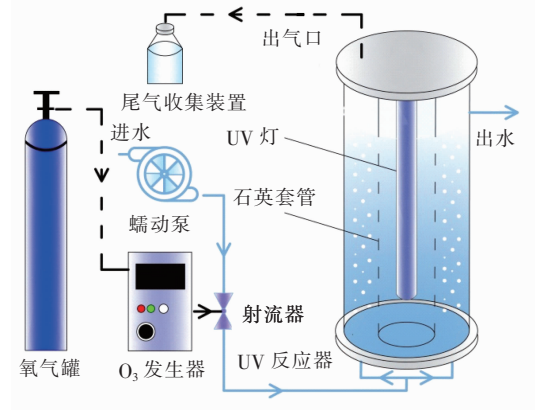


图1 流动式先 O_3 氧化后UV辐照装置

Fig.1 Fluidic O_3 -UV irradiation reaction system

O_3 由 O_3 发生器产生,经接触塔或射流器进入污染物水溶液氧化降解污染物,随后溶液再进入UV反应器接受UV辐照。UV反应器通常由流体动力学软件和光场辐射模型耦合进行优化设计,使得污染物和 O_3 接受较为均匀的UV辐射剂量,避免短流等现象导致处理效率下降。如果溶液在流入UV反应器之前 O_3 未被消耗完全,剩余 O_3 在UV辐照下产生氧化性自由基,对污染物进行二次降解乃至矿化,可有效去除单独 O_3 不易降解的污染物及降解过程中生成的中间产物,提升污染物去除效果。

3.2 UV/ O_3 同时反应装置

UV/ O_3 同时反应装置^[6]如图2所示。反应器通常为圆筒形,低压汞灯放置在石英套管内并安置于反应器中心,可发出波长为254 nm的UV辐射。 O_3 发生器生成 O_3 ,通过反应器底部的曝气装置将

富含 O_3 的气流持续鼓入水中。在不同反应时间间隔取样分析污染物的去除效果。此装置不仅结构紧凑,而且能够同时发生三种反应(UV 直接光解、 O_3 分子氧化以及 $\cdot OH$ 间接氧化污染物),各反应具有产生协同效应的优势,但是也存在不足之处,即 O_3 不能预先选择性氧化污染物,所以采用该反应装置需要考虑待处理水体的具体水质特征。如果水体中主要含有 O_3 难以氧化降解的污染物或希望控制 O_3 分子氧化生成的特定副产物(溴酸盐),可选择该装置。

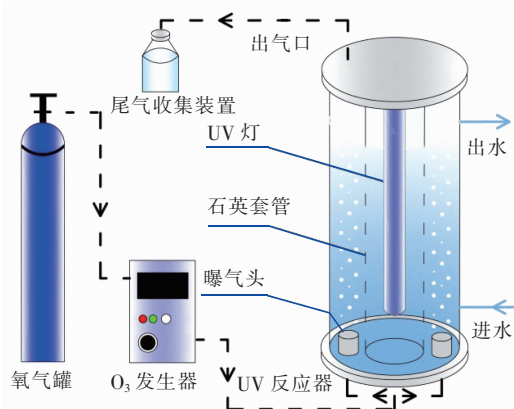


图2 UV/ O_3 同时反应装置

Fig. 2 Simultaneous UV/ O_3 reaction system

3.3 UV/微 O_3 反应装置

UV/微 O_3 反应装置如图3所示^[7-8]。

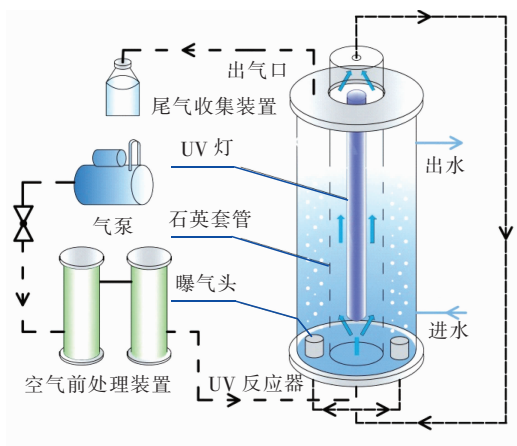


图3 UV/微 O_3 反应装置

Fig. 3 UV/micro- O_3 reaction system

低压汞灯可同时发出真空 UV (VUV, 185 nm) 和 UV (254 nm) 双波长辐射,其中 185 nm 辐射可光解空气中的 O_2 产生微量 O_3 。因此,在 UV 灯管/石英套管结构的基础上,增加抽气系统,使经过干燥、

净化的空气流经石英套管和灯管间的缝隙,经 185 nm VUV 激发产生 O_3 并通过曝气装置与水体均匀混合^[9],可与 254 nm UV 光协同降解有机污染物。此设备简单,成本低,不需要 O_3 发生器,仅使用低压汞灯便可完成 UV/ O_3 工艺。其缺点在于 O_3 产量低,效率差,对污染物的协同去除能力有限。

4 UV/ O_3 在水处理中的研究与应用

4.1 UV/ O_3 对微量污染物的降解

目前,在市政污水处理厂出水、地表水和饮用水中频繁检出多种微量污染物^[10],其难以被传统的污水和饮用水处理工艺有效去除,导致在不同水体中持续存在,从而威胁水生态安全或人体健康^[11]。以 $\cdot OH$ 为主要氧化性基团的 AOPs 被认为可有效控制水体中的微量污染物。

作为一种典型的 AOP,UV/ O_3 工艺对多种农药具有较好的去除效果。Rao 等^[12] 考察了 UV/ O_3 、UV、 O_3 三种工艺对取代脲类农药利谷隆的降解效果,发现 UV/ O_3 能够高效降解和矿化利谷隆,降解速率分别是 UV 和 O_3 的 3.5 倍和 2.5 倍;UV、 O_3 和 UV/ O_3 对总有机碳(TOC)的去除率分别为 0、15%、80%。 O_3 在 254 nm 的波长下摩尔吸光系数为 3 600 L/(mol·cm)以及量子产率为 0.48,因此在 UV 辐照下 O_3 可快速光解产生氧化性自由基[见式(1)~(11)],相对于 UV 和 O_3 ,UV/ O_3 可继续氧化中间产物,提高矿化效果。Šojic 等^[8] 对比研究了 UV、 O_3 和 UV/ O_3 三种工艺对烟碱类农药噻虫嗪的降解和矿化能力,发现反应 2 min 后,UV、 O_3 和 UV/ O_3 对噻虫嗪的去除率分别为 99%、3.5%、98%;反应 240 min 后,对 TOC 的去除率分别为 15%、45%、60%,由此可看出 UV/ O_3 对噻虫嗪的降解率和 TOC 的去除率均较高。

此外,也有研究探讨了 UV/ O_3 工艺对其他微量有机污染物的去除。Liu 等^[13] 采用 UV/ O_3 工艺降解抗生素磺胺甲恶唑,考察了不同污染物浓度的影响。当磺胺甲恶唑浓度分别为 0.5、1.0、4.5 mg/L 时,伪一级反应速率常数分别为 3.8×10^{-3} 、 2.9×10^{-3} 、 $1.9 \times 10^{-3} s^{-1}$,表明污染物的降解速率随着其初始浓度的升高而降低。这是由于污染物浓度提高会导致对氧化性自由基的竞争,从而使其降解速率降低^[14]。Šojic 等^[8] 发现反应 10 min 后,UV、 O_3 和 UV/ O_3 对药物美托洛尔的去 除率分别为 7%、27%、

84%;反应 240 min 后矿化率分别为 0、25%、85%,表明 UV/O₃ 可明显降解和矿化美托洛尔。Chen 等^[15]采用 UV 降解经混凝、沉淀、砂滤后的水样中的 N-亚硝基吡咯烷(NPYR),发现反应 5 min 可降解约 60%的 NPYR;当采用 O₃ 并且剂量分别为 0.3、0.5 和 1.0 mg/L 时,反应 5 min 后 NPYR 的去除率分别为 15%、30% 和 60%;相同的 O₃ 剂量下,UV/O₃ 工艺仅反应 1 min 对 NPYR 的去除率可分别达 21.3%、35.3% 和 41.4%。O₃ 剂量增加强化了 O₃ 及 ·OH 氧化 NPYR 的效果,因此显著提高了 UV/O₃ 工艺的处理效率。赵光宇^[9]在 UV/微 O₃ 工艺中,用低压汞灯辐射的 185 nm 波长激发空气中的氧气产生低浓度 O₃,实现了 UV/O₃ 的联合工艺。结果表明,此工艺对苯胺、氯苯和甲基叔丁基醚的去除效果明显高于 UV 工艺,简单易行,在溴酸盐控制方面效果显著。Xu 等^[16]采用 UV/O₃ 工艺矿化甜味剂三氯蔗糖,发现 pH 为中性时处理 120 min 后三氯蔗糖的矿化率可达 90%;同时发现 1 mmol/L 的 Cl⁻ 会增强矿化率,但 Cl⁻ 浓度超过 10 mmol/L 时会显著抑制矿化效果。这主要是因为低浓度的 Cl⁻ 能够与 ·OH 反应产生 Cl[·] (氧化还原电位为 2.4 V),而过量的 Cl⁻ 会形成 Cl₂⁻ (氧化还原电位为 2.1 V),致使矿化率降低。

4.2 UV/O₃ 对天然有机物(NOM)的降解及其影响

天然有机物(NOM)会影响饮用水的颜色、气味和导致消毒副产物的生成,因此是饮用水处理的主要目标之一。然而,大分子 NOM 在 UV/O₃ 氧化过程中逐步降解为小分子有机物,可能会导致后续加氯消毒过程中致癌性卤代消毒副产物(如三卤甲烷和卤代乙酸等)的生成。同时,O₃ 工艺自身生成的特定副产物溴酸盐也需要特别关注。因此,饮用水处理中各工艺对 NOM 的影响需谨慎评估。

Ratpukdi 等^[17]研究了 VUV/UV/O₃ (简称 VUV/O₃)、VUV/O₃、UV 以及 UV/O₃ 五种工艺对饮用水中 NOM 的矿化速率。VUV 由低压汞灯产生,波长为 185 nm。各工艺对水中 TOC 的去除速率顺序如下:VUV/O₃ > VUV > UV/O₃ > O₃ > UV;其中 VUV/O₃ 和 UV/O₃ (O₃ = 4 mg/L)的 ·OH 产生速率分别为 1.16×10^{-11} mol/(L·min) 和 3.98×10^{-12} mol/(L·min),表明 VUV/O₃ 是较为理想的工艺。VUV 可分别通过光解水及 O₃ 产生 ·OH,所以 VUV/O₃ 对 NOM 的矿化速率高于其他工艺。该研

究还对比了初始 pH 值(7、9 和 11)对 TOC 去除速率的影响,结果表明 pH = 7 时矿化速率最高,可能是因为高 pH 值条件下,含有酸性官能团的 NOM 以阴离子形式存在,同时 O^{·-} 的反应活性比 ·OH 低,由于库仑斥力而降低了其与 NOM 的反应速率^[18]。李华等^[19]采用腐殖酸(HA)作为目标污染物,考察了 UV 以及先 O₃ 氧化后 UV 辐照两种预处理工艺对含有高有机物浓度原水混凝性能的影响。结果表明 UV 照射 3 h,出水 TOC 降至 2 mg/L;先 O₃ 氧化后 UV 辐照仅 1 h,出水 TOC 可降至 2.6 mg/L。

4.3 UV/O₃ 工艺控制消毒副产物生成

20 世纪 70 年代起,研究人员陆续发现氯消毒会产生具有“三致”效应的卤代甲烷和卤乙酸,以及 O₃ 氧化会产生溴酸盐;20 世纪末,又陆续发现了卤代呋喃酮、卤乙腈、卤代硝基甲烷等一系列具有更高毒性的消毒副产物。由于 UV 可有效光解氯胺、三氯胺等,但是难以降解三卤甲烷类(THMs)^[20],研究人员考察了具有强氧化性的 UV/O₃ 工艺对消毒副产物的去除效果,尝试寻找消毒副产物的有效控制方法^[20-22]。

Zhao 等^[7]采用 UV 和低剂量 O₃ 协同控制溴酸盐的生成以及对 HA 的去除,发现 HA 对 O₃ 和 UV/O₃ 氧化过程中溴酸盐的生成表现出不同的抑制作用。当 HA 达到一定浓度时,UV/O₃ 产生的溴酸盐浓度低于 O₃;但是当高浓度 O₃ 投加到含有低浓度 HA 和高浓度 Br⁻ 的水样中,UV/O₃ 产生的溴酸盐浓度仍然超过 10 μg/L,因此采用合理的 O₃ 剂量是 UV/O₃ 工艺中控制溴酸盐和去除 HA 的有效方法。Cheema 等^[20]开展了 UV/O₃ 工艺处理游泳池水的研究,发现将其置于加氯工艺前,可降低水中有机物与氯的反应活性,进而降低 THMs 的生成。Srithep 等^[23]对比研究了 UV/H₂O₂、UV/O₃ 及 UV/O₃/H₂O₂ 对卤代乙腈前驱体的降解效果,结果表明三种工艺均可有效抑制卤代乙腈的生成,其中 UV/O₃/H₂O₂ 抑制效果最佳。投加 10 mg/L 的 H₂O₂ 能够促进 NOM 的分解,并增加其亲水性从而降低了 NOM 对氯的反应活性,减少了卤代乙腈的生成量^[24]。

4.4 UV/O₃ 在工业废水处理中的应用

工业废水水质复杂,并含有大量生物难降解的有毒物质,常见预处理技术如混凝、气浮等对废水可生化性的改善有限。UV/O₃ 工艺因其强氧化性,可

作为预处理工艺将大分子有机物降解为小分子有机物^[25],提升废水可生化性,利于后续的生物工艺处理。其不需额外投加催化剂、不产生污泥、简便易行,因而在工业废水处理中具有广泛的应用前景。Shu等^[26]发现染料直接黄4(direct yellow 4)经UV/H₂O₂处理110 min后完成脱色,而UV/O₃工艺仅需16 min。Fu等^[6]对比了O₃、VUV、VUV/O₃三种工艺对含硫化矿物浮选剂的捕收剂正丁基黄原酸钠废水COD的去除效果,发现反应40 min后三种工艺对COD的去除率分别为38.3%、40.5%、64.9%,其中VUV/O₃处理效果最佳;当O₃投加量从14.7 mg/min增长至125.9 mg/min,O₃对COD的去除率从16.7%增至57.4%,VUV/O₃对COD的去除率从58.3%增至87.8%,但是VUV/O₃对O₃的利用率随着O₃剂量的增加而降低,即从96.8%降至24.5%,因此为了避免能源浪费,需要根据实际情况优化O₃剂量。Izadifard等^[27]发现过硫酸盐与UV/O₃($\lambda = 200 \sim 275 \text{ nm}$)协同可有效降解水中的环丁砜;同时该工艺不仅提高了环丁砜的去除速率,还降低了至少25%的过硫酸盐剂量。田艳丽等^[28]研究表明,采用UV/O₃工艺处理腈纶废水,提升了废水可生化性,BOD₅/COD可由0.18增加至0.47。研究还发现,废水的可生化性在反应前30 min内逐渐降低,之后又逐渐增加。这可能是因为反应前期,水中的易生物降解有机物(BOD₅为主)优先被氧化去除,从而使废水的BOD₅去除率高于COD去除率,导致BOD₅/COD有所降低;在反应后期,大分子难降解有机物(COD为主)开始被氧化分解,生成小分子、易降解的有机物,从而使BOD₅/COD逐渐升高。

5 经济性评价

Bolton等^[29]提出了单位处理量电能消耗(E_{EO})参数,该参数是指将1 m³水中的目标污染物降低一个数量级(即去除率为90%)时所需要消耗的电能,用来粗略评估各种AOP的水处理经济性。Miklos等^[2]将收集整理的 E_{EO} 值进行正态分布统计(中位值见表1),发现UV/O₃处理大多数有机污染物的 E_{EO} 值 $< 1 \text{ kW} \cdot \text{h}/\text{m}^3$,中位值为 $0.70 \text{ kW} \cdot \text{h}/\text{m}^3$;作为比较,已获大规模工程应用的UV/H₂O₂工艺的 E_{EO} 中位值为 $0.75 \text{ kW} \cdot \text{h}/\text{m}^3$ 。然而,由于O₃具有可选择性氧化的特点,对于某些特定污染物,UV/O₃较UV/H₂O₂更加高效。例如,Shu等^[26]发现UV/

H₂O₂降解六种偶氮染料所需的能耗是UV/O₃的5~11倍,采用两种工艺降解染料直接黄4的电耗分别是 $7.67 \text{ kW} \cdot \text{h}/\text{m}^3$ 和 $0.945 \text{ kW} \cdot \text{h}/\text{m}^3$ 。

表1 不同处理工艺的单位处理水量电耗(E_{EO})数据

Tab. 1 Electrical energy per order (E_{EO}) values of different treatment processes

项 目	E_{EO} 中位值/ ($\text{kW} \cdot \text{h} \cdot \text{m}^{-3}$)	样本数
O ₃	0.15	24
O ₃ /H ₂ O ₂	0.20	26
UV/氯	0.39	29
UV/过硫酸盐	0.67	12
UV/O ₃	0.70	31
UV/H ₂ O ₂	0.75	149
光 Fenton	2.6	9
等离子体氧化	3.3	48
电化学氧化	38.1	44
UV/固相催化剂	335	25
微波	543	6
超声	2 616	8

6 结论与展望

① UV/O₃工艺因其反应条件温和(常温常压)、氧化的选择性可调控、反应速率快、适用范围广以及不需要添加催化剂,在水处理中得到广泛研究,对难降解的微量污染物(如农药、抗生素、食品添加剂等)均有较好的去除效果。

② 在适宜pH范围内,NOM能被UV/O₃工艺有效降解,但可能促进后续加氯消毒过程中卤代消毒副产物的生成,所以饮用水处理中该工艺对NOM的影响需谨慎评估。

③ UV/O₃工艺能够控制消毒副产物生成,但需注意投加的O₃剂量;能够降解染料、航空燃料、化工和石油等工业废水中的难降解有机污染物,提升废水的可生化性,利于后续生物工艺处理。

④ UV/O₃作为一种新型水处理技术,相比其他AOPs,具有高效、节能、操作简便等优点。

⑤ 虽然目前UV/O₃工艺研究多数处于实验室阶段,尚未开展大量的实际工程应用,但是其作为一种高效、绿色的AOP,具有自身独特的优势。随着进一步的技术研发和工程实践,UV/O₃工艺有望在水处理领域获得广泛的应用。

参考文献:

[1] 李梦凯,王琛,陈鹏,等. 饮用水紫外消毒器辐射剂量

- 验证和在线监控[J]. 中国给水排水, 2013, 29(7): 48-51.
- Li Mengkai, Wang Chen, Chen Peng, *et al.* Research progress on the effective dose measurement methods for UV disinfection facilities [J]. China Water & Wastewater, 2013, 29(7): 48-51 (in Chinese).
- [2] Miklos D B, Remy C, Jekel M, *et al.* Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment—A critical review[J]. Water Res, 2018, 139: 118-131.
- [3] 孙玉洁, 李梦凯, 林佳星, 等. 基于细管流紫外反应系统探讨紫外和真空紫外/紫外辐照下水中微量磺胺甲噁二唑的光降解效果[J]. 环境科学学报, 2018, 38(5): 1851-1857.
- Sun Yujie, Li Mengkai, Lin Jiaxing, *et al.* Photodegradation of trace sulfamethizole in water under UV and VUV/UV irradiation based on a mini-fluidic photoreaction system [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2018, 38(5): 1851-1857 (in Chinese).
- [4] Guan Y H, Ma J, Li X C, *et al.* Influence of pH on the formation of sulfate and hydroxyl radicals in the UV/peroxymonosulfate system [J]. Environ Sci Technol, 2011, 45(21): 9308-9314.
- [5] Bustos-Terrones Y, Rangel-Peraza J G, Sanhouse A. Degradation of organic matter from wastewater using advanced primary treatment by O_3 and O_3 /UV in a pilot plant[J]. Phys Chem Earth, 2016, 91: 61-67.
- [6] Fu P F, Feng J, Yang H F, *et al.* Degradation of sodium n-butyl xanthate by vacuum UV-ozone (VUV/O_3) in comparison with ozone and VUV photolysis[J]. Process Saf Environ Prot, 2016, 102: 64-70.
- [7] Zhao G Y, Lu X W, Zhou Y, *et al.* Simultaneous humic acid removal and bromate control by O_3 and UV/ O_3 processes[J]. Chem Eng J, 2013, 232(10): 74-80.
- [8] Šojic D, Despotovic V, Orčić D, *et al.* Degradation of thiamethoxam and metoprolol by UV, O_3 and UV/ O_3 hybrid processes: Kinetics, degradation intermediates and toxicity[J]. J Hydrol, 2012, 472/473(24): 314-327.
- [9] 赵光宇. 紫外-微臭氧工艺去除饮用水中新兴污染物研究[D]. 南京: 东南大学, 2015.
- Zhao Guangyu. Research on Emerging Contaminants Removal from Drinking Water by UV-Micro O_3 Process [D]. Nanjing: Dongnan University, 2015 (in Chinese).
- [10] Li M K, Wang C, Yau M, *et al.* Sulfamethazine degradation in water by the VUV/UV process: Kinetics, mechanism and antibacterial activity determination based on a mini-fluidic VUV/UV photoreaction system [J]. Water Res, 2017, 108: 348-355.
- [11] 唐顺. 金属铁对水中微量污染物的去除特性及机理研究[D]. 北京: 清华大学, 2015.
- Tang Shun. Removal Characteristics and Mechanism of Aqueous Micropollutants by Metallic Iron [D]. Beijing: Tsinghua University, 2015 (in Chinese).
- [12] Rao Y F, Chu W. A new approach to quantify the degradation kinetics of linuron with UV, ozonation and UV/ O_3 processes [J]. Chemosphere, 2009, 74: 1444-1449.
- [13] Liu X, Garoma T, Chen Z, *et al.* SMX degradation by ozonation and UV radiation: A kinetic study [J]. Chemosphere, 2012, 87(10): 1134-1140.
- [14] Li M K, Qiang Z M, Cesar P, *et al.* Accelerated methylene blue (MB) degradation by Fenton reagent exposed to UV or VUV/UV light in an innovative micro photo-reactor [J]. Appl Catal B: Environ, 2016, 187: 83-89.
- [15] Chen Z, Fang J Y, Fan C H, *et al.* Oxidative degradation of N-Nitrosopyrrolidine by the ozone/UV process: Kinetics and pathways [J]. Chemosphere, 2016, 150: 731-739.
- [16] Xu Y, Wu Y, Zhang W, *et al.* Performance of artificial sweetener sucralose mineralization via UV/ O_3 process: Kinetics, toxicity and intermediates [J]. Chem Eng J, 2018, 353: 626-634.
- [17] Ratpukdi T, Siripattanakul S, Khan E. Mineralization and biodegradability enhancement of natural organic matter by ozone-VUV in comparison with ozone, VUV, ozone-UV, and UV: Effects of pH and ozone dose [J]. Water Res, 2010, 44(11): 3531-3534.
- [18] Jing L, Chen B, Wen D, *et al.* Pilot-scale treatment of atrazine production wastewater by UV/ O_3 /ultrasound: Factor effects and system optimization [J]. J Environ Manage, 2017, 203: 182-190.
- [19] 李华, 王文东, 王晓昌, 等. 臭氧-紫外预处理对高有机物原水混凝效果的影响 [J]. 环境科学, 2010, 31(8): 1807-1812.
- Li Hua, Wang Wendong, Wang Xiaochang, *et al.* Effect of ozone-UV pretreatment on coagulation of raw water with high organic matter [J]. Environmental Science, 2010, 31(8): 1807-1812 (in Chinese).
- [20] Cheema W A, Kaarsholm K M S, Andersen H R.

- Combined UV treatment and ozonation for the removal of by-product precursors in swimming pool water [J]. Water Res, 2017, 110: 141 – 149.
- [21] Cheema W A, Andersen H R, Kaarsholm K M S. Improved DBP elimination from swimming pool water by continuous combined UV and ozone treatment [J]. Water Res, 2018, 147: 214 – 222.
- [22] Chuang Y H, Szczuka A, Shabani F, *et al.* Pilot-scale comparison of microfiltration/reverse osmosis and ozone/biological activated carbon with UV/hydrogen peroxide or UV/free chlorine AOP treatment for controlling disinfection byproducts during wastewater reuse [J]. Water Res, 2019, 152: 215 – 225.
- [23] Srithep S, Phattarapattamawong S. Kinetic removal of haloacetonitrile precursors by photo-based advanced oxidation processes (UV/H₂O₂, UV/O₃, and UV/H₂O₂/O₃) [J]. Chemosphere, 2017, 176: 25 – 31.
- [24] Chu W H, Gao N Y, Yin D Q, *et al.* Impact of UV/H₂O₂ pre-oxidation on the formation of haloacetamides and other nitrogenous disinfection byproducts during chlorination [J]. Environ Sci Technol, 2014, 48 (20): 12190 – 12198.
- [25] Wang H W, Li X Y, Hao Z P, *et al.* Transformation of dissolved organic matter in concentrated leachate from nanofiltration during ozone-based oxidation processes (O₃, O₃/H₂O₂ and O₃/UV) [J]. J Environ Manage, 2017, 191: 244 – 251.
- [26] Shu H Y, Chang M C. Decolorization effects of six azo dyes by O₃, UV/O₃ and UV/H₂O₂ processes [J]. Dyes Pigm, 2005, 65 (1): 25 – 31.
- [27] Izadifard M, Achari G, Langford C H. Degradation of sulfolane using activated persulfate with UV and UV – Ozone [J]. Water Res, 2017, 125: 325 – 331.
- [28] 田艳丽, 张志辉, 李朋, 等. 臭氧/紫外处理腈纶废水生化出水的影响因素研究 [J]. 水处理技术, 2013, 39 (3): 28 – 31.
- Tian Yanli, Zhang Zhihui, Li Peng, *et al.* Study on acrylic fiber wastewater treatment by using ozone/UV process [J]. Technology of Water Treatment, 2013, 39 (3): 28 – 31 (in Chinese).
- [29] Bolton J R, Bircher K G, Tumas W, *et al.* Figures of merit for the technical development and application of advanced oxidation technologies for both electric- and solar-driven systems (IUPAC Technical Report) [J]. Pure Appl Chem, 2001, 73 (4): 627 – 637.



作者简介:邵青(1996 –),女,甘肃庆阳人,硕士研究生,主要研究方向为饮用水氧化处理技术。

E – mail: 925304844@ qq. com

收稿日期: 2019 – 02 – 25

水利工程补短板,水利行业强监管