

DOI: 10.11835/j.issn.2096-6717.2021.126



开放科学(资源服务)标识码(OSID):



真空紫外/氯高级氧化法去除水中卡马西平试验研究

谢咏柳, 黄河, 赵志伟, 郑怀礼

(重庆大学 环境与生态学院, 重庆 400045)

摘要:为去除水中典型难降解污染物卡马西平(CBZ),构建了真空紫外/氯高级氧化体系,考察基于真空紫外或自由氯的不同氧化体系中CBZ去除效能的差异;探究pH值、自由氯投加量、水中重碳酸盐、腐殖酸对真空紫外/氯体系去除CBZ效果的影响及自由氯在该体系中的衰减情况;通过自由基淬灭试验,进一步探究在真空紫外/氯体系中氧化CBZ的主要活性物质。结果表明:在pH值为6,氯投加量为8 mg/L, CBZ初始浓度为30 $\mu\text{mol/L}$ 时,真空紫外/氯体系中反应16 min后CBZ去除率超过99.5%;在相同条件下,真空紫外/氯体系去除CBZ的速率常数是真空紫外体系、UV/氯体系的1.75、5.30倍,真空紫外和自由氯具有协同去除CBZ的作用;在酸性条件下, CBZ的去除效果较好,最佳反应pH值为6;自由氯投加量是影响CBZ降解速率的重要因素,最佳自由氯投加量为8 mg/L;而水中重碳酸盐和天然有机物对CBZ的去除均呈现抑制作用;真空紫外/氯体系降解CBZ的过程中,自由氯消耗主要为紫外光激发消耗,而与CBZ及降解产物反应较为微弱,该体系存在HO·和Cl·的氧化作用及直接光解作用。

关键词:真空紫外;自由氯;卡马西平;高级氧化技术

中图分类号:X703.1 **文献标志码:**A **文章编号:**2096-6717(2022)03-0133-08

Experimental study on the synergistic removal of carbamazepine from water by vacuum ultraviolet/chlorine advanced oxidation method

XIE Yongliu, HUANG He, ZHAO Zhiwei, ZHENG Huaili

(College of Environment and Ecology, Chongqing University, Chongqing 400045, P. R. China)

Abstract: In order to remove the typical refractory pollutant carbamazepine (CBZ) in water, a vacuum ultraviolet/chlorine advanced oxidation system was constructed, and the difference of CBZ removal efficiency in different oxidation systems based on vacuum ultraviolet or free chlorine was investigated; The effects of pH value, free chlorine dosage, bicarbonate in water, and humic acid on the removal of CBZ by vacuum ultraviolet/chlorine system and the attenuation of free chlorine in the system were explored. Through the free radical quenching test, the main active substances that oxidize CBZ in the vacuum ultraviolet/chlorine system were further explored. The results show that when pH=6, the chlorine dosage

收稿日期:2021-04-30

基金项目:国家自然科学基金(51878090)

作者简介:谢咏柳(1996-),女,主要从事水处理高级氧化技术研究,E-mail:305681094@qq.com。

郑怀礼(通信作者),男,教授,博士生导师,E-mail:zhhl@cqu.edu.cn。

Received:2021-04-30

Foundation item:National Natural Science Foundation of China (No. 51878090)

Author brief:XIE Yongliu (1996-), main research interest: advanced oxidation technology of water treatment, E-mail: 305681094@qq.com.

ZHENG Huaili (corresponding author), professor, doctoral supervisor, E-mail: zhhl@cqu.edu.cn.

is 8 mg/L, the initial CBZ concentration is 30 $\mu\text{mol/L}$, the CBZ removal rate exceed 99.5% after 16 minutes of reaction in the vacuum ultraviolet/chlorine system; under the same conditions, the rate constant of the vacuum ultraviolet/chlorine system to remove CBZ is 1.75 and 5.30 times that of vacuum ultraviolet system and UV/chlorine system. Vacuum ultraviolet and free chlorine have a synergistic effect on removing CBZ. Under acidic conditions, the removal effect of CBZ is better, and the optimal reaction pH value is 6; the dosage of free chlorine is an important factor affecting the degradation rate of CBZ, and the best dosage of free chlorine is 8 mg/L; while bicarbonate and natural organic matter in the water both have an inhibitory effect on the removal of CBZ; during the degradation of CBZ by the vacuum ultraviolet/chlorine system, the main free chlorine consumption is ultraviolet light excites and consumes and reacts weakly with CBZ and degradation products, the system has oxidation of $\text{HO}\cdot$ and $\text{Cl}\cdot$ and direct photolysis.

Keywords: vacuum ultraviolet; free chlorine; carbamazepine; advanced oxidation technology

药品和个人护理用品(PPCPs)是一类对生态环境和人类健康具有较大潜在危害的新兴微污染物^[1-3]。污水厂常规处理工艺对人们日常使用的通过污水管网系统收集到的 PPCPs 的去 除 较 为 有 限, 而 污 水 厂 出 水 排 放 是 水 环 境 中 PPCPs 的重要来源, 因此, 近年来, 对污水深度处理工艺去除污水中 PPCPs 的研究较为活跃^[4-5]。卡马西平(CBZ)是一种抗癫痫药物, 在各类 PPCPs 中, 卡马西平在废水中检出频率最高, 是最有代表性的一种 PPCPs 物质。摄入到生命体中的卡马西平未被降解的部分通过排泄进入到下水管道中, 从而进入到污水处理系统中。Wang 等^[6]和 Wu 等^[7]的研究表明, 传统生物氧化法对卡马西平的降解率低于 20%; 而且污水厂的紫外或氯消毒工艺对卡马西平的降解也十分微弱^[8]。

目前, 水中 PPCPs 的去 除 技 术 主 要 有 生 物 接 触 氧 化 技 术、臭 氧 氧 化 技 术、光 催 化 氧 化 技 术、膜 分 离 技 术、吸 附 技 术 以 及 这 些 技 术 的 联 合 使 用^[9-12]; 但 针 对 污 水 深 度 处 理, 上 述 PPCPs 去 除 方 法 要 么 需 要 修 建 新 的 构 筑 物, 要 么 需 要 对 未 反 应 的 氧 化 药 剂 进 行 淬 灭, 具 有 一 定 的 局 限 性。真 空 紫 外(VUV)是 一 种 安 全、高 效 的 高 级 氧 化 技 术, 真 空 紫 外 可 以 光 解 水 生 成 $\text{HO}\cdot$ 、 $\text{O}_2\cdot^-$ 、 $\text{HO}_2\cdot$ 等 氧 化 性 自 由 基 和 $\text{H}\cdot$ 、 e_{aq}^- 等 还 原 性 自 由 基^[13-14], 对 PPCPs 的 去 除 具 有 巨 大 潜 力。江 山^[15]采 用 VUV 技 术 对 蔡 洛 尔 及 丙 咪 嗪 具 有 很 好 的 去 除 效 果。氯 消 毒 工 艺 在 污 水 厂 广 泛 使 用, 在 含 有 自 由 氯 的 水 体 中, 真 空 紫 外 灯 管 辐 射 的 185 nm 真 空 紫 外 和 254 nm 紫 外 会 被 HClO 或 OCl^- 强 烈 吸 收, 产 生 $\text{HO}\cdot$ 和 $\text{Cl}\cdot$ 等 活 性 组 分, 是 一 种 新 兴 的 高 级 氧 化 技 术^[16]。Fang 等^[16] 研 究 了

UV/氯高级氧化技术对苯甲酸的去除, 结果表明, $\text{HO}\cdot$ 、 $\text{Cl}\cdot$ 对苯甲酸的降解起主要作用。目前的研究主要集中在 UV/氯高级氧化技术, 但是基于真空紫外与自由氯联用去除 PPCPs 的研究十分匮乏。

笔者基于真空紫外/氯高级氧化技术, 以卡马西平(CBZ)作为模型污染物, 优化其运行条件, 探究其影响因素及反应机理, 为工程应用提供理论基础。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1) 仪器与设备

液相色谱分析仪(CS101-ABN, 美国赛默飞科技有限公司); 纯水机(UPH-III-5T, 四川优普超纯科技有限公司); 恒温水浴槽(THD1015, 宁波天恒仪器厂); 紫外分光光度计(SPECOPD 200 PLUS, 德国耶拿); 低压紫外灯(功率 8 W, UV 灯管, VUV 灯管, 北京航天宏达光电技术股份有限公司)

2) 试剂

卡马西平(优级纯, 阿拉丁公司); 次氯酸钠(分析纯, Sigma 公司); 腐殖酸(西陇科学, 溶于超纯水, 过 0.45 μm 滤膜); 磷酸二氢钠、磷酸氢二钠、氢氧化钠、氯化钠、硝酸钠、碳酸氢钠(分析纯, 国药集团)。

1.2 试验方法

采用的自制试验装置如图 1 所示, 反应器流道壁较薄, 流道内反应的水量较小, 因此, 将反应液倒入储液罐中, 通过循环水泵在反应器中进行反应, 并采用转子流量计控制循环流量; 光反应器采用锡纸包裹, 防止紫外泄露对人体产生危害。真空紫外/紫外灯管预热 15 min 以上, 确保灯管输出稳定; 用 5 mmol/L 磷酸缓冲溶液配制 30 $\mu\text{mol/L}$ 的 CBZ 反应液, 调节反应液到目标 pH 值。将反应液倒入储

液杯里面,打开磁力搅拌器(转速为 700 r/min)确保反应液均匀混合。打开循环水泵(流速为 80 L/h),运行一段时间确保反应液温度达到目标值,移取初始样后,加入目标余氯浓度,接通紫外反应器,反应开始。反应过程中按照 0、1、2、4、6、8、10、12、16 min 的时间用注射器抽取样品,用 22 μm 滤头进行过滤,取得的样品按照摩尔浓度比 $\text{NaClO}:\text{Na}_2\text{SO}_3=1:3$ 进行余氯淬灭。

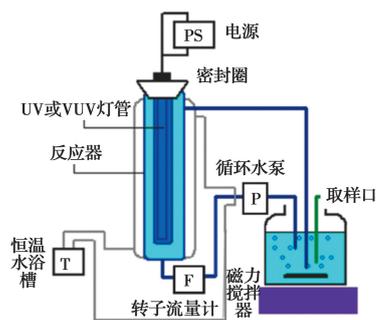


图1 试验仪器

Fig. 1 Test device

1.3 分析方法

CBZ 采用液相色谱分析仪进行测定,色谱柱为 Agilent Zorbax SBC18 (100 mm \times 2.1 mm, 1.8 μm),流动相采用纯水和乙腈,两者体积比为 40:60,流速为 0.7 mL/min,检测波长为 286 nm,柱温为 30 $^{\circ}\text{C}$ 。

2 结果与讨论

2.1 真空紫外/氯高级氧化技术去除 CBZ 的效果

对比考察单独 UV、单独 VUV、单独自由氯、UV/氯、VUV/氯对 CBZ 的去除效果;具体试验条件为 pH 值为 6、自由氯投加量为 8 mg/L;试验结果如图 2 所示。

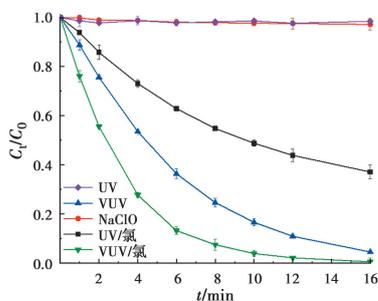


图2 不同氧化体系中CBZ降解效果

Fig. 2 Degradation efficiency of carbamazepine in different oxidation systems

由图 2 可知,单独 UV 和单独自由氯对 CBZ 的去除很微弱,在 16 min 内去除率均小于 5%,而在相同条件下,单独 VUV 体系对 CBZ 有较好的去除效率,去除率为 95.5%。当 UV、VUV 与自由氯联用时,CBZ 的降解速率较单独 UV 体系、单独 VUV 体系均有明显提升,16 min 时,CBZ 在 UV/氯体系、VUV/氯体系下的去除率分别为 62.9%、99.5%。采用伪一级动力学对 CBZ 的降解过程进行拟合,降解速率 K 和相关系数 R^2 见表 1;相关性系数 R^2 均较高,表明 CBZ 的降解符合伪一级动力学。真空紫外/氯体系去除 CBZ 的效果最好,其速率常数是 VUV、UV/氯体系的 1.75、5.30 倍。

表 1 不同氧化体系中 CBZ 降解动力学参数

Table 1 Degradation kinetic parameters of carbamazepine in different oxidation systems

氧化体系	K/min^{-1}	R^2
UV	0.001	0.901
NaClO	0.002	0.912
UV/氯	0.064	0.994
VUV	0.194	0.997
VUV/氯	0.339	0.998

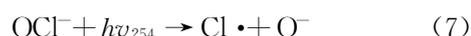
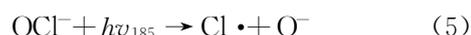
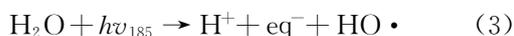
在 VUV/氯体系降解 CBZ 体系中,存在着 UV/氯、VUV、UV 的作用,因此,为了研究 VUV 体系与自由氯的协同性,定义协同系数为 F ,见式(1)^[17]。

$$F = \frac{K_{\text{VUV/氯}}}{K_{\text{VUV}} + K_{\text{UV/氯}} - K_{\text{UV}}} \quad (1)$$

式中: $K_{\text{VUV/氯}}$ 为 VUV/氯体系下 CBZ 降解拟一级动力学常数, min^{-1} ; $K_{\text{UV/氯}}$ 为 UV/氯体系下 CBZ 降解拟一级动力学常数, min^{-1} ; K_{VUV} 为 VUV 体系下 CBZ 降解拟一级动力学常数, min^{-1} ; K_{UV} 为在 UV 体系下 CBZ 降解拟一级动力学常数, min^{-1} 。

计算得到 $F=1.32$, F 值大于 1,表明 VUV 体系与自由氯的作用不是简单的代数相加,而存在协同去除 CBZ 的作用。分析原因可知,单独 UV 辐照下,CBZ 没有明显的去除,表明 254 nm 紫外直接光解 CBZ 的速率较慢;而单独 VUV 体系中,CBZ 的降解速率较快,这是由于 VUV 辐照水会发生反应,如式(2)~式(3)^[14]。体系中产生的 $\text{HO}\cdot$ 与 CBZ 具有较高的反应活性,使其发生降解。相关研究表明,185、254 nm 紫外均会激发自由氯产生活性自由基,如式(4)~式(7)^[16,18]。UV 或 VUV 与氯联用,

体系内均会产生 $\text{HO}\cdot$ 与 $\text{Cl}\cdot$, 这两种自由基与 CBZ 都能快速发生反应, 因此, 能较好地去除 CBZ。而 VUV/氯体系与 VUV 体系相比, 由于自由氯的投加, 导致体系内活性物质增多, 因此, 对 CBZ 的去除更快。



2.2 氧化剂浓度的影响

自由氯投加量的多少会影响反应体系内的活性物质浓度, 影响 CBZ 的降解速度。在 CBZ 初始浓度为 $30 \mu\text{mol/L}$ 、pH 值为 7.0 的条件下, 考察自由氯投加量对 CBZ 降解的影响, 如图 3 所示; 对试验结果按照伪一级动力学拟合, 其表观速率常数如图 4 所示。

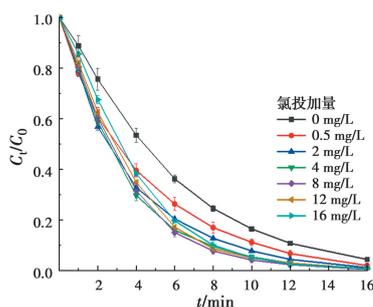


图 3 自由氯投加量对 VUV/氯降解 CBZ 的影响

Fig. 3 Effect of free chlorine dosage on vacuum UV/chlorine degradation of CBZ

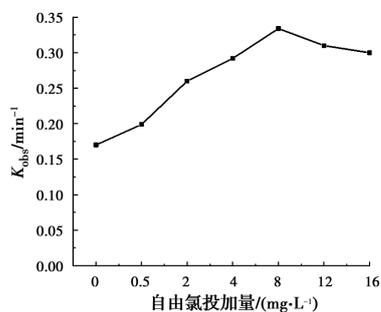


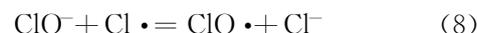
图 4 不同自由氯投加量下 CBZ 的降解速率常数变化

Fig. 4 Degradation rate constant change of CBZ under different free chlorine dosage

由图 3、图 4 可知, 随着自由氯投加量从 0 mg/L 增加到 8 mg/L , CBZ 的降解速率逐渐增加, 表观速率常数从 0.170 min^{-1} 增加到 0.339 min^{-1} , 表观速

率常数提高了 1 倍; 继续增加自由氯投加量, CBZ 的降解速率表现出轻微降低。氯投加量为 8 mg/L 时, CBZ 的降解速率最快。

进一步分析产生上述现象的原因, 一方面, VUV 体系会激发自由氯产生高活性的 $\text{OH}\cdot$ 与 $\text{Cl}\cdot$, 随着氯投加量的增加, 体系中的活性物质质量会增加, 会导致污染物降解速率的加快; 另一方面, ClO^- 与 $\text{OH}\cdot$ 、 $\text{Cl}\cdot$ 较高的反应活性, 生成活性较弱的自由基, 见式(8)、式(9)^[19], ClO^- 会竞争体系内的活性物质, 降低污染物的反应速率, 导致当氯浓度为 8 mg/L 时, 继续加大氯投加量, 污染物的降解不会继续加快。



2.3 pH 值的影响

在 CBZ 初始浓度为 $30 \mu\text{mol/L}$ 、自由氯投加量为 8 mg/L 的条件下, 探讨反应 pH 值对 CBZ 去除效果的影响, 如图 5 所示; 对试验结果按照伪一级动力学拟合, 其表观速率常数如图 6 所示。

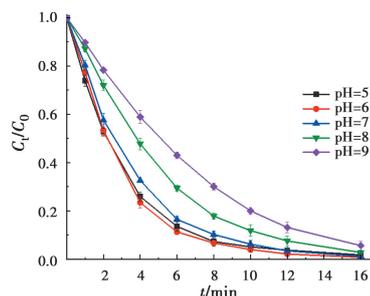


图 5 pH 对真空紫外/氯降解 CBZ 效果的影响

Fig. 5 Effect of pH on vacuum UV/chlorine degradation of CBZ

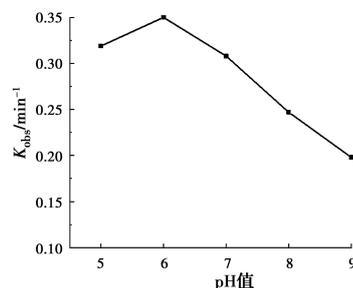


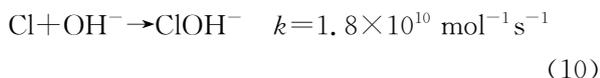
图 6 不同 pH 值下 CBZ 的降解速率常数变化

Fig. 6 Degradation rate constant of CBZ at different pH values

由图 5、图 6 可知, 在 pH 值为 5、6 时, CBZ 的降解速率较快, 其表观速率常数分别为 0.319 、 0.350 min^{-1} , pH 值为 6 时, CBZ 的降解速率略微大于 pH 值为 5 时; 随着 pH 值从 7 增加到 10, CBZ 的降解减慢较为明显, 其表观速率常数从 0.308 min^{-1} 降低到 0.198

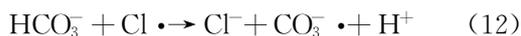
min⁻¹。因此,VUV/氯高级氧化体系在酸性条件下更有利于 CBZ 的去除,当水体呈碱性时,CBZ 的降解速率会减慢。

产生上述现象的主要原因为:1) pH 值会影响自由氯的形态,在酸性条件下,自由氯主要存在形式为 HOCl;随着 pH 值增大,OCI⁻ 占比上升。在真空紫外辐照下,HOCl 与 OCI⁻ 均会产生活性自由基,但 HOCl 会产生与 CBZ 具有高反应速率的 OH· 与 Cl·,而 OCI⁻ 产生的活性物质与 CBZ 具有较高反应活性的仅为 Cl·;另一方面,HOCl 的量子产率也高于 OCI⁻,因此,酸性环境更有利于活性物种的生成,加速 CBZ 的降解。2) 研究表明,Cl· 与 OH⁻ 具有较高的反应活性,如式(10)^[16],在酸性条件下较稳定,随着 pH 值增大,溶液中 OH⁻ 浓度增大,对体系内产生的 Cl· 淬灭作用增强,降低体系内活性物种浓度,抑制 CBZ 的降解。3) 自由氯会淬灭 OH·,不同形式自由氯与 OH· 反应的速率不同,HOCl 和 OCI⁻ 的淬灭速率分别为 8.5 × 10⁴ L/(mol · s) 和 8.0 × 10⁹ L/(mol · s)^[16,19]。随着 pH 值增加,自由氯的淬灭作用增强,从而使得 CBZ 的降解速率减慢。



2.4 重碳酸盐的影响

HCO₃⁻ 作为水体中常见的阴离子,是 HO·、Cl· 的捕获剂之一,其反应如式(11)、式(12)^[20]。



在 CBZ 初始浓度为 30 μmol/L、pH 值为 6、自由氯投加量为 8 mg/L 的条件下,选取了 4 个 HCO₃⁻ 浓度(0.1、1、5、10 mmol/L),探究其对 VUV/氯降解 CBZ 的影响,如图 7 所示;对试验结果采用伪一级动力学进行拟合,降解速率 K 和相关系数 R² 见表 2。

表 2 不同浓度重碳酸根下 CBZ 降解动力学参数

Table 2 Degradation kinetic parameters of CBZ at different concentrations of HCO₃⁻

HCO ₃ ⁻ / (mmol · L ⁻¹)	K / min ⁻¹	R ²
0	0.350	0.997
0.1	0.331	0.991
1	0.302	0.995
5	0.256	0.994
10	0.233	0.993

由图 7 和表 2 可知,总体来讲,HCO₃⁻ 对 VUV/

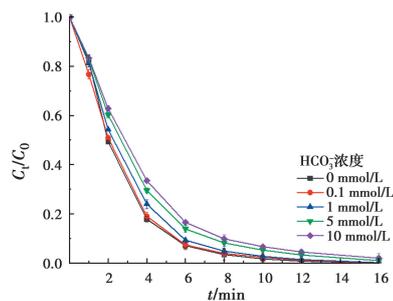


图 7 重碳酸盐对真空紫外/氯降解 CBZ 的影响
Fig. 7 Effect of bicarbonate on vacuum UV/chlorine degradation of CBZ

氯体系降解 CBZ 具有抑制作用。具体表现为,HCO₃⁻ 浓度为 0、1、5、10 mmol/L 对应的表观速率常数 k_{obs} 分别为 0.350、0.321、0.302、0.256、0.233 min⁻¹,k_{obs} 依次减小,表明随着 HCO₃⁻ 浓度增大,CBZ 的降解速率变慢。

分析原因可知,HCO₃⁻ 与 HO·、Cl· 反应生成 CO₃⁻·,降低 VUV/氯体系内 HO·、Cl· 浓度,而 CO₃⁻· 与有机物反应的活性较弱,因此,会降低 CBZ 的降解速率;随着 HCO₃⁻ 浓度增加,其竞争溶液中羟基自由基、氯自由基的能力更强,导致 CBZ 的降解速率进一步减慢。

2.5 腐殖酸的影响

腐殖酸(HA)是常见的天然有机物,广泛存在于天然水体中。天然腐殖酸具有较强的吸光性能,文献报导^[22],在光辐照下,天然有机物可以产生 HO·、¹O₂、H₂O₂ 等活性氧化物种,可以加强污染物降解。

在 CBZ 初始浓度为 30 μmol/L、pH 值为 6、自由氯投加量为 8 mg/L 的条件下,探究不同浓度腐殖酸对 CBZ 去除的影响,如图 8;对试验结果按照伪一级动力学拟合,其表观速率常数如图 9 所示。

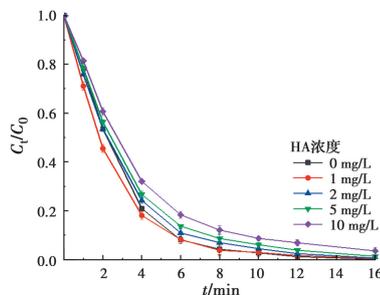


图 8 腐殖酸对真空紫外/氯降解 CBZ 的影响
Fig. 8 Effect of humic acid on vacuum UV/chlorine degradation of CBZ

由图 8、图 9 可知,腐殖酸对 VUV/氯降解 CBZ

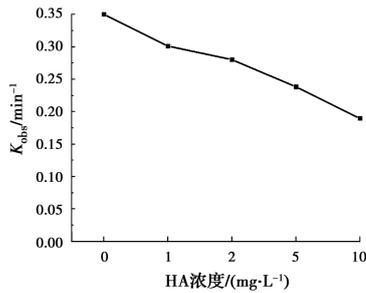


图 9 不同浓度腐殖酸下 CBZ 的降解速率常数变化

Fig. 9 Degradation rate constant change of CBZ under different concentrations of humic acid

具有较强的抑制作用,随着腐殖酸浓度增大,CBZ 的降解受到抑制作用越明显。当腐殖酸浓度由 0 mg/L 增加到 10 mg/L,CBZ 在 8 min 内的去除率由 95.8%降为 87.9%。当 HA 投加量从 0 mg/L 增加到 10 mg/L,CBZ 的表观速率常数从 0.350 min^{-1} 降低到 0.189 min^{-1} 。

分析原因:1)腐殖酸对光有较强的吸收作用,并且随着其浓度的增加,溶液透光率降低越明显,导致体系内水分子、次氯酸吸收的光子量减少,从而导致体系内 $\text{HO}\cdot$ 、 $\text{Cl}\cdot$ 的生成速率减慢^[15];2)腐殖酸会直接与 $\text{HO}\cdot$ 、 $\text{Cl}\cdot$ 发生反应,相关研究^[21]表明,羟基自由基与天然有机物反应的速率常数为 $1.21 \times 10^8 \sim 9.37 \times 10^8 \text{ mol/L}^{-1} \text{ s}^{-1}$;腐殖酸生成的中间产物同时也会与 CBZ 形成竞争降解,导致体系内活性物种浓度降低,因此,腐殖酸会抑制 VUV/氯氧化体系对 CBZ 的降解。

2.6 自由氯的衰减

在 pH 值为 6、初始自由氯投加量为 8 mg/L 的条件下,探究真空紫外辐射下自由氯在去离子水中和 CBZ 降解过程中的衰减,如图 10 所示。

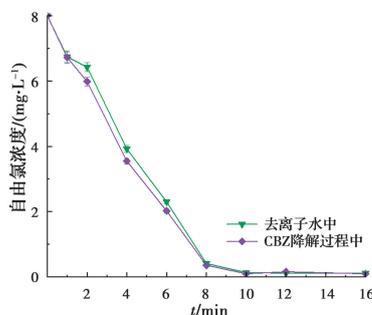


图 10 自由氯在去离子水和 CBZ 降解过程中随着时间的变化

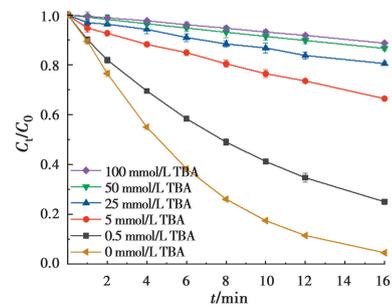
Fig. 10 Changes of free chlorine in deionized water and CBZ degradation with time

由图 10 可知,在真空紫外辐射下,自由氯的衰

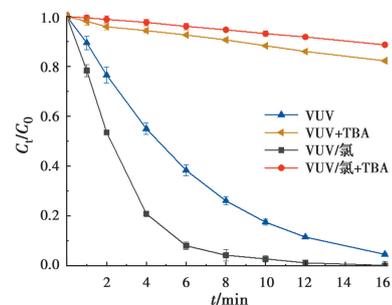
减十分迅速,投加 8 mg/L 的自由氯,反应 8 min,自由氯几乎被消耗完。去离子水中和 CBZ 降解过程中的差异为在 CBZ 去除过程中会产生较多的中间降解产物,因此,CBZ 降解过程中,自由氯的衰减可能是由于真空紫外辐射和 CBZ 及降解产物与自由氯发生反应;在去离子水中,自由氯的衰减主要为真空紫外辐射;而在去离子水中和 CBZ 降解过程中,自由氯的衰减差异不大,表明在真空紫外/氯体系降解 CBZ 过程中,自由氯主要为真空紫外激发所损耗,自由氯与 CBZ 及中间降解产物的反应较为微弱。

2.7 叔丁醇的影响

相关研究表明^[13-14,21],VUV 体系中存在多种活性物质,如 $\text{OH}\cdot$ 、 $\text{O}_2\cdot^-$ 、 $\text{HO}_2\cdot$ 等强氧化性自由基,VUV/氯体系中除上述活性物质外还主要存在 $\text{Cl}\cdot$ 、 $\text{Cl}_2\cdot^-$ 等自由基^[15]。为了鉴别 VUV/氯氧化体系降解 CBZ 的主要活性物质,采用叔丁醇(TBA)淬灭 $\text{HO}\cdot$ 和 $\text{Cl}\cdot$ 。在 VUV 体系中加入不同浓度 TBA,探究 VUV 体系下 CBZ 的主要降解方式;在 VUV/氯体系中加入 100 mmol/L 叔丁醇,探究体系内除 $\text{HO}\cdot$ 之外的其他活性物种。其他试验条件为:初始 CBZ 浓度为 $30 \mu\text{mol/L}$ 、pH 值为 6、氯投加量为 8 mg/L。试验结果如图 11 所示。



(a) 不同叔丁醇浓度对 VUV 体系去除 CBZ 的影响



(b) 叔丁醇对 VUV、VUV/氯体系去除 CBZ 的影响

图 11 叔丁醇对去除 CBZ 的影响

Fig. 11 Effect of tert-butanol on the removal of CBZ

由图 11(a)可以知,随着 TBA 浓度的增高,CBZ

的去除受到抑制作用越强,但添加 50、100 mmol/L TBA 后 CBZ 去除速率基本相同,表明 100 mmol/L 的 TBA 已经足够淬灭 VUV 体系中的 $\text{HO}\cdot$ 。投加 100 mmol/L 的 TBA,16 min 内 CBZ 的去除率为 11.3%,表明 $\text{HO}\cdot$ 是 VUV 体系降解 CBZ 的主要活性物质之一。投加了 100 mmol/L 淬灭剂后,CBZ 的降解曲线呈现良好的线性相关性,线性拟合结果如图 12 所示,其线性相关度良好, R^2 为 0.999,因此,足量淬灭剂下 CBZ 降解符合零级动力学,表明 VUV 体系内 CBZ 会发生直接光解行为。Wen 等^[22] 研究发现,185、254 nm 紫外均会直接光解亚甲基蓝(MB),这与本研究相似。因此,在 VUV 体系中,CBZ 的降解作用主要为 $\text{HO}\cdot$ 氧化和直接光解。

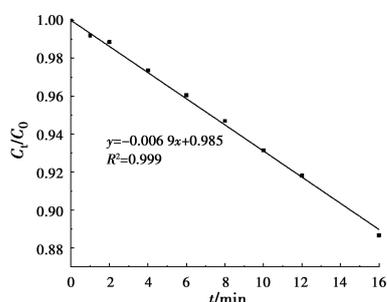


图 12 VUV 体系中 CBZ 直接光降解动力学

Fig. 12 Kinetics of direct photodegradation of CBZ in VUV system

由图 11(b)可知,VUV/氯体系中 CBZ 的降解速率快于 VUV 体系,而该浓度 TBA 可以对 $\text{HO}\cdot$ 进行充分淬灭,表明 VUV/氯体系中还存在其他活性物质可以降解 CBZ。根据 Fang 等^[16]、Wen 等^[22] 的研究,VUV/氯体系中高氧化性活性物种主要为 $\text{HO}\cdot$ 、 $\text{Cl}\cdot$,在 Wang 等^[8] 的研究中, $\text{Cl}\cdot$ 与 CBZ 具有较高的反应活性,因此,推断在本氧化体系中 $\text{Cl}\cdot$ 对 CBZ 的降解也存在较大贡献。

上述研究表明,在 VUV 体系中,CBZ 的降解主要为 $\text{HO}\cdot$ 的氧化作用和光解作用。污染物 CBZ 在 VUV/氯氧化体系和 VUV 氧化体系中均会受到 185、254 nm 紫外辐照,表明在 CBZ 在 VUV/氯氧化体系中也存在着直接光降解行为。因此,在 VUV/氯体系中,CBZ 的降解主要为 $\text{HO}\cdot$ 、 $\text{Cl}\cdot$ 的氧化作用以及直接光解作用。

3 结论

1)单独 UV 或单独自由氯氧化均不能有效去除水中 CBZ,而 UV/氯、VUV、VUV/氯体系对 CBZ 的去除依次增强,VUV 与自由氯对 CBZ 的去除具

有较好的协同作用。

2)真空紫外/氯高级氧化法在酸性条件下对 CBZ 的去除较好,最佳反应 pH 值为 6;自由氯投加量会影响 CBZ 的去除效果,该研究中最佳自由氯投加量为 8 mg/L;水中的重碳酸盐和腐殖酸对 CBZ 的去除均呈现抑制作用。

3)在真空紫外/氯高级氧化体系降解 CBZ 的过程中,自由氯主要被紫外光激发消耗,CBZ 及降解过程中的中间产物与自由氯反应较微弱。

4)真空紫外/氯高级氧化体系中 CBZ 的降解主要为 $\text{HO}\cdot$ 、 $\text{Cl}\cdot$ 的氧化作用以及直接光解作用。

参考文献:

- [1] ALI A M, RØNNING H T, SYDNES L K, et al. Detection of PPCPs in marine organisms from contaminated coastal waters of the Saudi Red Sea [J]. Science of the Total Environment, 2018, 621: 654-662.
- [2] LI Q F, ZHANG Y Q, LU Y L, et al. Risk ranking of environmental contaminants in Xiaoqing River, a heavily polluted river along urbanizing Bohai Rim [J]. Chemosphere, 2018, 204: 28-35.
- [3] WILKINSON J L, HOODA P S, SWINDEN J, et al. Spatial (bio) accumulation of pharmaceuticals, illicit drugs, plasticisers, perfluorinated compounds and metabolites in river sediment, aquatic plants and benthic organisms [J]. Environmental Pollution, 2018, 234: 864-875.
- [4] LIU J L, WONG M H. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs): A review on environmental contamination in China [J]. Environment International, 2013, 59: 208-224.
- [5] 汪琪, 张梦佳, 陈洪斌. 水环境中药物类 PPCPs 的赋存及处理技术进展[J]. 净水技术, 2020, 39(1): 43-51.
- [6] WANG Q, ZHANG M J, CHEN H B. Review on occurrence and treatment technology of PPCPs in water environment [J]. Water Purification Technology, 2020, 39(1): 43-51. (in Chinese)
- [7] WANG D, SUI Q, LU S G, et al. Occurrence and removal of six pharmaceuticals and personal care products in a wastewater treatment plant employing anaerobic/anoxic/aerobic and UV processes in Shanghai, China [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2014, 21(6): 4276-4285.
- [8] WU H T, FAN J, YANG Y H, et al. Hydrothermal

- synthesis of Graphene-TiO₂ nanowire with an enhanced photocatalytic activity [J]. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2015, 89(7): 1189-1194.
- [8] WANG W L, WU Q Y, HUANG N, et al. Synergistic effect between UV and chlorine (UV/chlorine) on the degradation of carbamazepine: Influence factors and radical species [J]. *Water Research*, 2016, 98: 190-198.
- [9] 姚娟娟, 甘敬业, 夏彬. pH值和DO对UVA-LED光降解氧氟沙星的影响: 动力学、机理及路径[J]. *土木与环境工程学报(中英文)*, 2020, 42(3): 141-148.
YAO J J, GAN J Y, XIA B. Influence of pH and DO on UVA-LED photodegradation of ofloxacin: Kinetics, mechanism and pathway [J]. *Journal of Civil and Environmental Engineering*, 2020, 42(3): 141-148. (in Chinese)
- [10] 王晓燕, 双陈冬, 张宝军, 等. PPCPs在水环境中的污染现状及去除技术研究进展[J]. *水处理技术*, 2019, 45(9): 11-16, 23.
WANG X Y, SHUANG C D, ZHANG B J, et al. Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal careproducts (PPCPs) in aqueous environments: A review [J]. *Technology of Water Treatment*, 2019, 45(9): 11-16, 23. (in Chinese)
- [11] 翟俊, 夏亦寒, 成水平, 等. 锰氧化菌激活及生物氧化锰去除乙炔基雌二醇试验研究[J]. *土木与环境工程学报(中英文)*, 2021, 43(4): 154-161.
ZHAI J, XIA Y H, CHENG S P, et al. Activation of manganese-oxidizing bacterium and removal of 17 α -ethinylestradiol by biogenic manganese oxides [J]. *Journal of Civil and Environmental Engineering*, 2021, 43(4): 154-161. (in Chinese)
- [12] 周乐安, 蒋倩, 孙士权, 等. 微生物电化学技术去除水体中抗生素的研究进展[J/OL]. *土木与环境工程学报(中英文)*. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/50.1218.TU.20210415.1614.002.html>. 2021, 43(6): 113-123.
ZHOU L A, JIANG Q, SUN S Q, et al. Removal of antibiotics from water by bioelectrochemical system: A review[J/OL]. *Journal of Civil and Environmental Engineering*. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/50.1218.TU.20210415.1614.002.html>. 2021, 43(6): 113-123. (in Chinese)
- [13] ZHANG Q, WANG L, CHEN B Y, et al. Understanding and modeling the formation and transformation of hydrogen peroxide in water irradiated by 254 nm ultraviolet (UV) and 185 nm vacuum UV (VUV): Effects of pH and oxygen [J]. *Chemosphere*, 2020, 244: 125483.
- [14] 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.
- [15] 江山. 真空紫外(VUV)体系降解水中普萘洛尔及丙咪嗪研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2018.
JIANG S. Degradation of propranolol and imipramine in aqueous solution by vacuum-ultraviolet [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2018. (in Chinese)
- [16] 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.
- [17] YANG L X, ZHANG Z H. Degradation of six typical pesticides in water by VUV/UV/chlorine process: Evaluation of the synergistic effect [J]. *Water Research*, 2019, 161: 439-447.
- [18] CHENG S S, ZHANG X R, SONG W H, et al. Photochemical oxidation of PPCPs using a combination of solar irradiation and free available chlorine [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 682: 629-638.
- [19] MATTHEW B M, ANASTASIO C. A chemical probe technique for the determination of reactive halogen species in aqueous solution: Part 1 - bromide solutions [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2006, 6(9): 2423-2437.
- [20] NAM S W, YOON Y, CHOI D J, et al. Degradation characteristics of metoprolol during UV/chlorination reaction and a factorial design optimization [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 285: 453-463.
- [21] CRAPULLI F, SANTORO D, SASGES M R, et al. Mechanistic modeling of vacuum UV advanced oxidation process in an annular photoreactor [J]. *Water Research*, 2014, 64: 209-225.
- [22] WEN D, LI W T, LV J, et al. Methylene blue degradation by the VUV/UV/persulfate process: Effect of pH on the roles of photolysis and oxidation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 391: 121855.