



文章栏目:水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201809143 中图分类号 X703 文献标识码 A

喻杰, 叶志伟, 党文悦, 等. 紫外波长对UV/Cl₂高级氧化去除水中有机物的影响[J]. 环境工程学报, 2019, 13(3): 577-585.

YU Jie, YE Zhiwei, DANG Wenyue, et al. Effect of ultraviolet wavelength on organic matter removal from water by UV/Cl₂ advanced oxidation[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2019, 13(3): 577-585.

紫外波长对UV/Cl₂高级氧化去除水中有机物的影响

喻杰¹, 叶志伟², 党文悦², 杨宏伟^{1,*}

1. 清华大学环境学院, 北京 100084

2. 北京林业大学环境科学与工程学院, 北京 100083

第一作者: 喻杰(1994—), 男, 硕士研究生。研究方向: 饮用水安全。E-mail: yujie16@mails.tsinghua.edu.cn

*通信作者: 杨宏伟(1975—), 男, 博士, 副研究员。研究方向: 饮用水安全。E-mail: yanghw@tsinghua.edu.cn

摘要 为明确紫外波长对UV/Cl₂高级氧化体系的影响, 使用中心波长分别为267、275和286 nm的发光二极管LED作为光源, 探究Cl₂光解动力学、UV/Cl₂体系自由基生成、对模式化合物溶液以及天然水、再生水TOC的去除。结果表明: 在中性或酸性体系中, 267 nm最接近HClO最大吸收波长237 nm, 吸光度和量子产率均较大, 羟基自由基产生水平较高, 有机物去除效果较好; 在碱性体系中, 286 nm最接近ClO⁻最大吸收波长292 nm, 尽管量子产率较小, 但吸光度很大, 有机物去除效果较好; 由于水杨酸在292 nm附近有较强的竞争吸收, 使用UV₂₈₆去除水杨酸效果被削弱。应用UV/Cl₂技术选择波长时需要考虑吸光度、量子产率、竞争吸收等因素; 对于弱碱性天然水或再生水, 采用波长为292 nm的紫外光一般可获得较优处理效果。

关键词 波长; 发光二极管LED; UV/Cl₂高级氧化; 有机废水处理

UV/Cl₂是一种典型的紫外高级氧化技术。在紫外照射下, 氯体系中的HClO($pK_a=7.5$)或者OCl⁻的氧-氯键被破坏^[1], 进而产生羟基自由基OH·($pK_a=11.9$)或者其共轭碱·O⁻。相比OH·, ·O⁻与还原性物质反应速率较慢, 通常发生水解后由OH·参与氧化反应^[2]。UV/Cl₂大部分研究采用汞灯作为光源^[3-5]。汞灯紫外光谱由若干峰形尖锐的特征谱线组成, 低压汞灯产生的紫外线波长主要为254 nm, 中压汞灯产生的紫外线波长主要为365 nm。由于汞灯波长固定, 缺乏波长选择性。发光二极管LED是一种半导体光电子器件, 采用氮化镓GaN、氮化铝镓AlGaN等材料可以获得紫外光, 且改变材料组成比例可以实现中心波长的调节。南卡罗来纳大学实验室^[6-8]制备的紫外LED中心波长包括285、269和250 nm等; 日本NTT公司制备了迄今为止中心波长最低的210 nm紫外LED^[9]。

目前, 部分研究者^[10-11]报道了紫外波长对其他紫外高级氧化工艺(如紫外/双氧水、紫外/过一硫酸钾)的影响, 但紫外波长对UV/Cl₂高级氧化体系的影响尚不清晰, 相关报道较少。WANG等^[12]对比了中心波长为280 nm和310 nm的LED在UV/Cl₂降解卡马西平的效果差异, 发现280 nm效果较优。由于Cl₂在溶液中有HClO和OCl⁻2种分布形态, 探究波长对UV/Cl₂体系的影响, 必须考虑pH因素。本研究采用3个中心波长分别为267、275和286 nm的LED(缩写为UV₂₆₇、UV₂₇₅、UV₂₈₆), 通过UV/Cl₂体系的氯降

解动力学、羟基自由基生成、模式化合物溶液及实际水体 TOC 去除效果来探究波长对 UV/Cl₂ 高级氧化去除水体中有机物的影响。

1 材料与方法

1.1 实验装置

静态实验装置如图 1 所示, 石英容器内径为 46 mm, 高度为 20 mm, 底部放置磁力搅拌子。石英容器外侧是内径为 50 mm 的铝制反应器盖, 反应器盖顶部内侧以两串两并的方式安装有 4 个相同的紫外 LED。LED 光源距离实际液面 10 mm。将 LED 安装到反应器盖内侧后用光谱仪测定了工作电流下距离光源 10 mm 处平面的平均光强, 结果见表 1。

1.2 实验方法

自由氯光解动力学实验采用 0.3 mmol · L⁻¹ 次氯酸钠溶液, LED 照射一段时间后, 用紫外可见分光光度计测定余氯浓度。自由基表征实验以对氯苯甲酸 pCBA 作为捕获剂, pCBA 浓度为 5 μmol · L⁻¹, 加氯浓度为 0.3 mmol · L⁻¹, 用 HPLC-MS/MS 测定 pCBA^[13]。

UV/Cl₂ 去除有机物实验中, 甲酸或水杨酸纯水加标溶液起始 TOC 均为 6 mg · L⁻¹, UV/Cl₂ 处理后用 Na₂SO₃ 淬灭余氯, 用总有机碳分析仪测定 TOC。实际水实验采用重庆某地表水厂水源地水和北京某再生水厂出水, 经过 0.45 μm 滤膜过滤后测定其水质参数, 结果如表 2 所示。

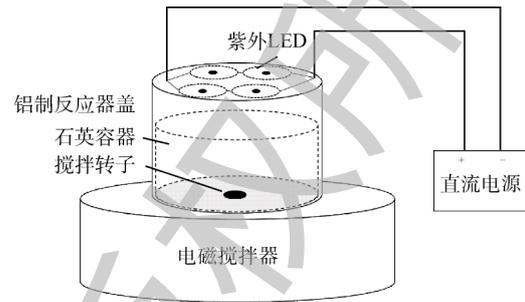


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic of experiment apparatus

表 1 3 种波长 LED 装置性能

Table 1 Properties of LED devices with three wavelengths

LED 装置所用 中心波长/nm	反应装置工作 电流/mA	反应装置工作 电压/V	溶液表面 紫外强度/ (mW · cm ⁻²)
267	80	13.5	0.212
275	80	13.8	0.360
286	40	10.5	0.352

表 2 地表水和再生水水质参数

Table 2 Water quality of surface water and reclaimed water

水体类型	TOC/(mg · L ⁻¹)	COD/(mg · L ⁻¹)	pH	UV ₂₅₄	碱度/(mg · L ⁻¹ , 以 CaCO ₃ 计)
地表水	2.71	5.54	7.79	0.042	109.8
再生水	6.21	7.06	7.87	0.118	122.2

除特殊说明外, 本研究所测的 pH 均为加入 NaClO 后的溶液起始 pH, 且不加入缓冲物质。

1.3 动力学分析方法

自由氯被紫外激发符合一级反应动力学。由于不同实验室所使用的紫外光源强度不同, 氯随紫外剂量增加而衰减的反应动力学常数 k' 更具一般意义, 且该常数与量子产率 φ (每吸收 1 mol 光子被激发分解氯的物质的量) 存在特定关系。BOLTON 等^[14] 使用以低压汞灯为光源的准平行光束仪推导出了氯的量子产率与反应动力学动力学常数之间的关系。

$$k' = \frac{1}{F} \ln \left(\frac{c_0}{c_F} \right) = \frac{1}{I t} \ln \left(\frac{c_0}{c_F} \right) \quad (1)$$

$$\varphi = \frac{10k' U_\lambda}{\ln(10) \varepsilon_c} \quad (2)$$

式中: F 为紫外剂量, $\text{mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$; c_0 为氯起始浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; I 为紫外强度, $\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$; t 为照射时

间, s ; c_f 为照射后浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; k' 为动力学常数, $\text{m}^2 \cdot \text{J}^{-1}$; U_λ 为摩尔光子能量; ε_c 为摩尔吸光系数, $\text{L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{cm})^{-1}$ 。

pCBA 的衰减符合二级反应动力学, 将式(3)积分可得羟基自由基浓度随时间积分值即式(4)。根据紫外强度对羟基自由基浓度随时间积分值进行校正可得式(5), 这一数值可用于比较不同LED照射相同时间后羟基自由基生成水平。

$$-dc_{[\text{pCBA}]} / dt = k_{\text{pCBA} \cdot \text{OH}} \cdot c_{[\text{pCBA}]} \cdot c_{[\cdot\text{OH}]} \tag{3}$$

$$\ln c_{[\text{pCBA}]_0} - \ln c_{[\text{pCBA}]} = k_{\text{pCBA} \cdot \text{OH}} \cdot \int c_{[\cdot\text{OH}]} dt \tag{4}$$

$$\left(\int c_{[\cdot\text{OH}]} dt \right) / I = \frac{\ln c_{[\text{pCBA}]_0} - \ln c_{[\text{pCBA}]}}{k_{\text{pCBA} \cdot \text{OH}} \cdot I} \tag{5}$$

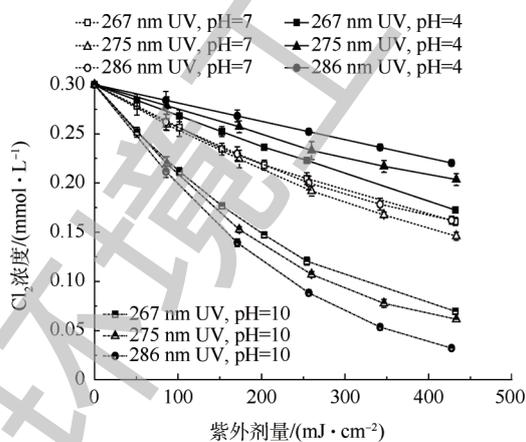
式中: $c_{[\text{pCBA}]}$ 为 pCBA 随时间变化的浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $c_{[\text{pCBA}]_0}$ 为 pCBA 起始浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $k_{\text{pCBA} \cdot \text{OH}}$ 为二级反应动力学常数, $5 \times 10^9 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ 。

2 结果与讨论

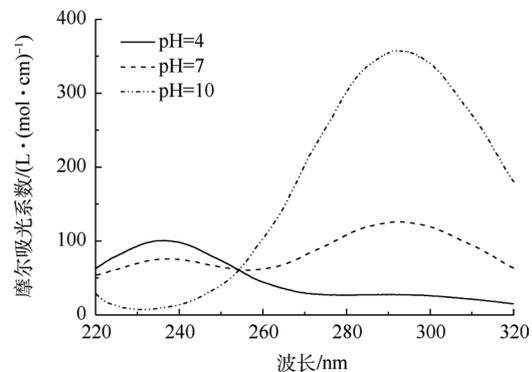
2.1 光解动力学

在纯水中, 自由氯在紫外照射下发生光解反应, 紫外波长会影响自由氯的吸收, 进而影响光解过程。在 pH=4 时, 自由氯的主要形态是 HClO ($\lambda_{\text{max}}=237 \text{ nm}$), 光解速率呈现 $\text{UV}_{267} > \text{UV}_{275} > \text{UV}_{286}$ 的规律; 在 pH=10 时, 自由氯的主要形态是 ClO⁻ ($\lambda_{\text{max}}=292 \text{ nm}$), 光解速率完全相反(见图 2(a))。在 pH 确定时, 自由氯形态分布确定, 紫外波长越接近自由氯形态的最大吸收波长, 自由氯吸收紫外越多, 光解速率越大。

pH 会通过影响 HClO 和 ClO⁻ 的分配并最终影响自由基的生成。不同 pH 下光解速率呈现 pH10 > pH7 > pH4 的规律。一方面, 碱性越强, ClO⁻ 分布比例越大, ClO⁻ 在 250~300 nm 之间的摩尔吸光系数远大于 HClO(见图 2(b)), 因而吸光程度越大; 另一方面, HOCl 的紫外光解是一个可逆自由基反应(在加入有机物的情况下, 可逆反应将被削弱), 表现为式(9)中 HClO 再生成, 但碱性条件下 ClO⁻ 的分解不可逆, 生成 HClO 或者 ClO⁻ 的反应不存在^[15]。



(a) 3种波长LED照射、3个pH条件下自由氯浓度变化



(b) 3个pH条件下自由氯紫外吸收光谱

图2 光解过程自由氯浓度变化与自由氯摩尔吸光系数

Fig. 2 Changes in free chlorine concentration during photolysis process and molar absorption coefficient of free chlorine



量子产率是衡量氧化剂吸收相同紫外能量后发生断键趋势强弱的指标,紫外波长也会通过量子产率来影响UV/Cl₂体系生成自由基的能力。以LED中心波长进行计算,可得不同条件下的量子产率(见表3),结果高于已报道的相关研究^[1,15],这与本研究所用光源并非准平行光有关。同一pH下的量子产率均呈现UV₂₆₇>UV₂₇₅>UV₂₈₆的规律,在相同吸光情况下,由于低波长的单个光子能量更高,能够更大程度地将自由氯激发。另外,不同波长下量子产率均呈现pH4>pH10的规律,这表明相同吸光条件下,HClO比ClO⁻更容易被激发。

2.2 自由基生成表征

吸光度和量子产率均会影响自由氯化学键断裂并生成自由基。为表征其综合影响,采用对氯苯甲酸pCBA作为自由基捕获剂来反映不同条件下自由基生成水平差异。pCBA与·OH反应速率常数 $k_{\text{pCBA}\cdot\text{OH}}$ 为 $5\times 10^9 \text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$,但与自由氯反应的速率则较为缓慢,紫外照射时可认为pCBA的衰减仅由·OH氧化导致。表4展示了不同波长LED照射3 min后羟基自由基浓度积分并用紫外强度调整后的数值。在pH=4和pH=7条件下,LED波长越接近237 nm,主要形态HClO的吸收较强,量子产率更大,羟基自由基浓度水平更高;pH=10条件下,LED波长越接近292 nm,尽管量子产率较小,但ClO⁻的吸收很大(见图2(b)),羟基自由基浓度水平更高。

pCBA衰减动力学常数能够间接反映羟基自由基生成速率,采用伪一级反应动力学对3个pH条件UV/Cl₂体系中pCBA的降解进行拟合(见表5)。不同pH下,以紫外剂量计算得出的 k' 也体现出较低波长有助于羟基自由基生成;此外,pH越低,pCBA衰减动力学常数越大,羟基自由基浓度水平越高,UV/Cl₂体系的氧化能力越强。

2.3 UV/Cl₂去除甲酸

甲酸是最简单的脂肪酸,其矿化过程即与羧基相连的氢原子被羟基取代的过程^[16]。在实验时间范围内(10.5 min以内),在加氯无紫外和直接紫外照射条件下,均未检出甲酸溶液TOC显著变化。在pH=4和pH=7条件下,甲酸矿化率呈现UV₂₆₇>UV₂₇₅>UV₂₈₆的规律;在pH=10条件下,矿化率呈现UV₂₈₆>UV₂₇₅>UV₂₆₇的规律;不同pH条件下,呈现pH4>pH7>pH10的规律(见图3(a)、(b)、(c)),这与UV/Cl₂体系羟基自由基生成规律一致,可以验证前

表3 不同条件下氯光解反应动力学常数及量子产率

Table 3 Kinetic constants and quantum yields of chlorine photolysis under different conditions

波长/nm	pH	$k'/(m^2\cdot J^{-1})$	U_{λ}	ϵ_{λ} ($L\cdot(\text{mol}\cdot\text{cm})^{-1}$)	φ
267	4	1.273×10^{-4}	4.48×10^5	32.7	7.57
267	7	1.444×10^{-4}	4.48×10^5	72.1	3.90
267	10	3.413×10^{-4}	4.48×10^5	167.9	3.96
275	4	9.17×10^{-5}	4.35×10^5	27.3	6.35
275	7	1.666×10^{-4}	4.35×10^5	93.5	3.37
275	10	3.755×10^{-4}	4.35×10^5	252.6	2.81
286	4	7.24×10^{-5}	4.18×10^5	27.0	4.87
286	7	1.464×10^{-4}	4.18×10^5	120.5	2.21
286	10	5.262×10^{-4}	4.18×10^5	341.4	2.80

表4 照射3 min后紫外强度校正的羟基自由基积分值

Table 4 Integral values of hydroxyl radical corrected by UV intensity after 3 minutes irradiation

紫外条件	自由基积分值		
	pH=4	pH=7	pH=10
UV ₂₆₇	61.02	11.42	2.53
UV ₂₇₅	46.11	8.07	2.56
UV ₂₈₆	18.34	5.08	3.00

注:自由基积分值= $(\int c_{\cdot\text{OH}} dt) / I$,单位为 $10^{-12} \text{ mol}\cdot\text{s}\cdot\text{cm}^2\cdot(\text{mW}\cdot\text{L})^{-1}$ 。

表5 不同条件下pCBA降解动力学常数

Table 5 pCBA degradation kinetic constants under different conditions

紫外条件	k/min^{-1}			$k'/(cm^2\cdot mJ^{-1})$		
	pH=4	pH=7	pH=10	pH=4	pH=7	pH=10
UV ₂₆₇	0.539 6	0.085 2	0.017 1	0.041 5	0.006 0	0.001 2
UV ₂₇₅	0.695 7	0.104 6	0.031 5	0.032 1	0.004 9	0.001 4
UV ₂₈₆	0.273 0	0.055 0	0.037 0	0.012 8	0.002 6	0.001 7
无紫外	0.001 9	0.008 7	0.005 2	—	—	—

述结论。

加氯量也是影响甲酸矿化率的重要因素。当加氯浓度低于 $0.3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 甲酸矿化率随加氯浓度线性上升, 且自由氯均被完全利用(见图3(d))。以加氯量 $0.3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 为例, 可接受电子为 $0.6 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 而 $6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 甲酸(以TOC计)完全氧化需要转移电子 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 即最大矿化率为60%, 这与实际结果一致; 而当加氯浓度达到 $0.45 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.6 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 加氯浓度不再是矿化率限制因素, 波长越接近237 nm, 矿化率越高。

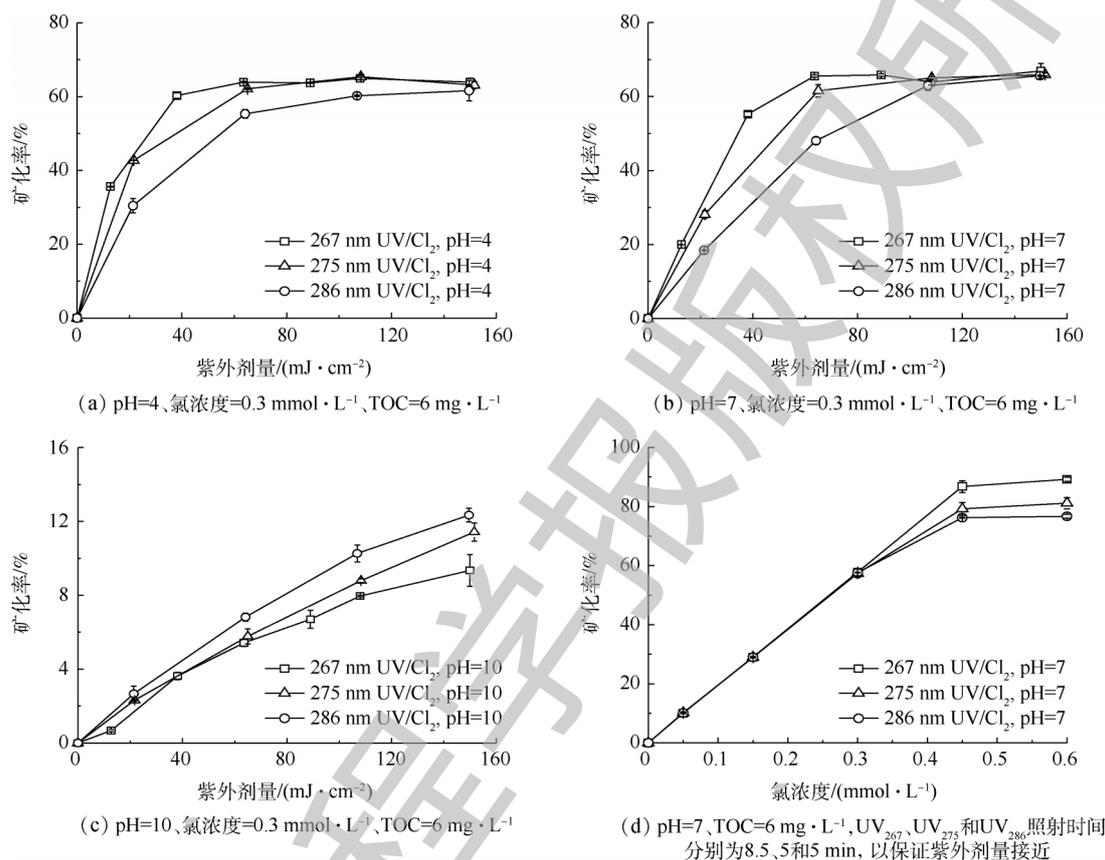


图3 不同紫外剂量和加氯量条件下甲酸的矿化率

Fig. 3 Mineralization rate of formic acid under different UV doses and chlorine concentrations

2.4 UV/Cl₂去除水杨酸

水杨酸又名邻羟基苯甲酸, 由于含有酚羟基使得其容易被开环氧化。在实验时间范围内(34 min以内), 直接紫外照射未检出水杨酸TOC显著变化。在pH=7和pH=10条件下加氯但无紫外照射时, 水杨酸TOC不会降低; 但在pH=4条件下会发生一定程度矿化, 但矿化程度远低于相同条件下UV/Cl₂(见图4)。

在pH=4和pH=7条件下, 水杨酸矿化率呈现UV₂₆₇ > UV₂₇₅ > UV₂₈₆的规律, 但矿化率差异较小。在pH=10条件下, 3个波长矿化率几乎相同, 这与甲酸实验结果不一致。在碱性条件下, 水杨酸与氧化剂氯在286 nm和275 nm处均有很强的竞争吸收(见图5(a)), 水杨酸的竞争吸收削弱了氯吸收紫外产生羟基自由基的过程, 使得3个波长LED照射下降解效果趋同。可见, 紫外波长对UV/Cl₂体系去除有机物的影响与溶液中有有机物竞争吸收相关。另据报道^[17], 在特殊情况下, 有机物竞争吸收紫外后被激发, 更容易参与氧化反应, 即竞争吸收提高了去除率。

加氯量对水杨酸矿化率影响较为平缓(见图5(b))。以加氯量 $0.6 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 为例, 可接受电子为1.2

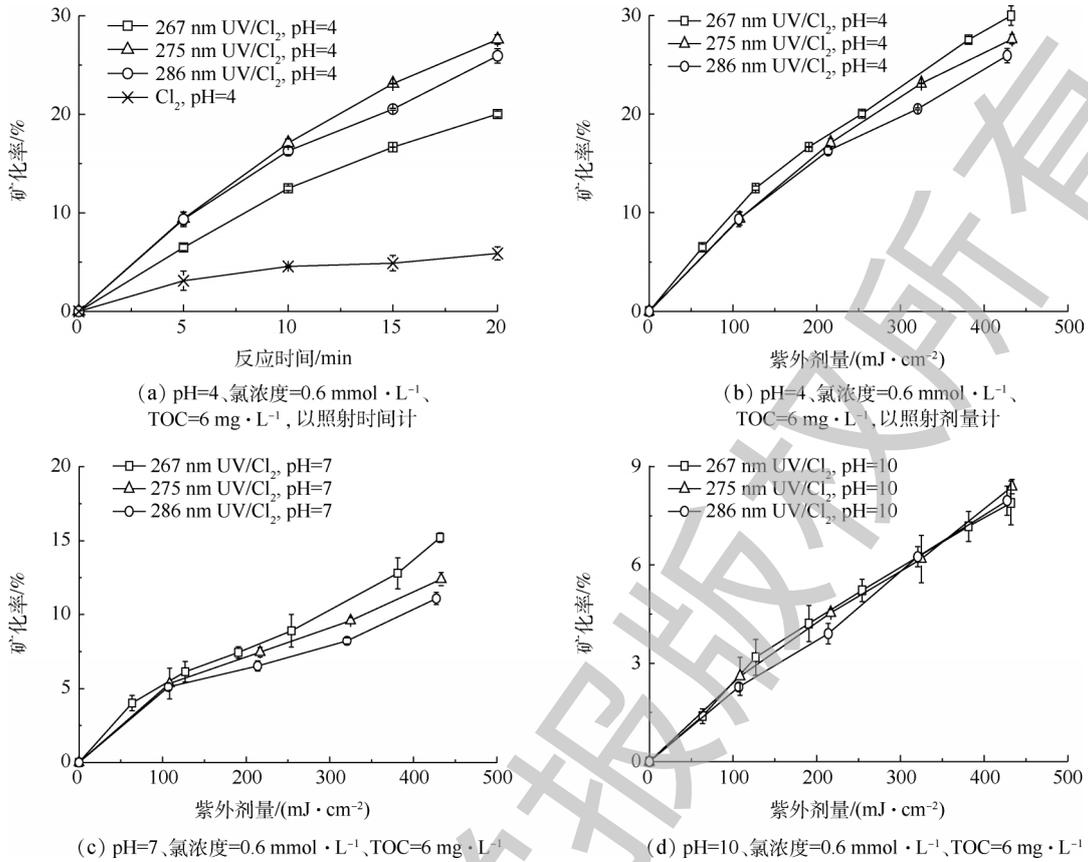


图4 不同紫外剂量条件下水杨酸的矿化率

Fig. 4 Mineralization rate of salicylic acid under different UV doses

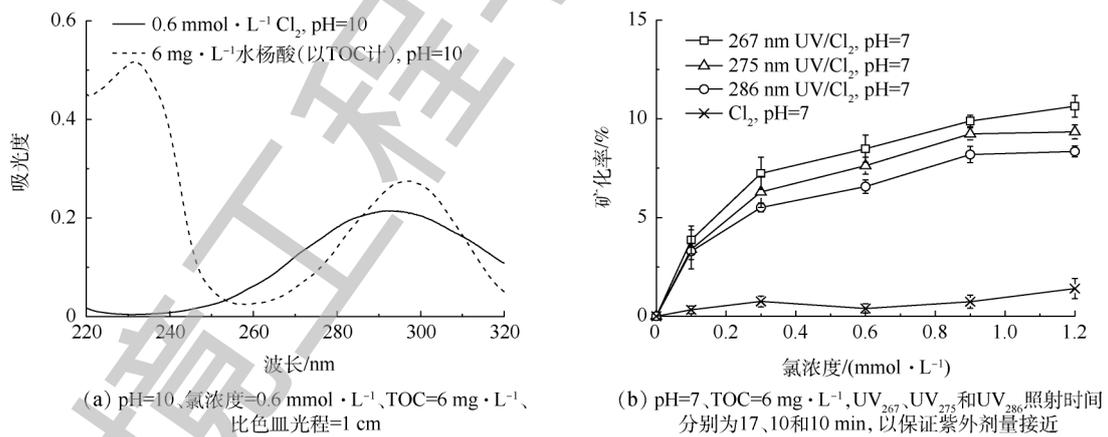


图5 水杨酸、自由氯吸收光谱和不同加氯量条件下水杨酸的矿化率

Fig. 5 Absorption spectrum of salicylic acid and free chlorine and mineralization rate of salicylic acid under different chlorine concentrations

mmol · L⁻¹; 而 6 mg · L⁻¹ 水杨酸完全氧化需要转移电子 2 mmol · L⁻¹, 理论最大矿化率为 60%, 但实际矿化率小于 10%。与甲酸在 UV₂₇₅ 仅照射 5 min 即可实现 60% (加氯量 0.3 mmol · L⁻¹) 相比, 水杨酸开环氧化需要多个步骤^[18], 矿化速率较慢, 因而矿化率较低。

2.5 UV/Cl₂处理实际水

在实验时间范围内(76.5 min以内),在不加氯、紫外照射情况下,实际水样TOC不会明显降低。由于地表水和再生水pH呈弱碱性,加氯(NaClO)后,pH会进一步上升至8.2~8.8左右。因而,体系中氯主要以ClO⁻形态存在。与模型化合物结果相一致,对地表水和再生水TOC去除率呈现UV₂₈₆ > UV₂₇₅ > UV₂₆₇以及随加氯量增大矿化率提高的规律(见表6),其中UV₂₆₇、UV₂₇₅、UV₂₈₆照射时间分别为76.5、45和45 min,以保证紫外剂量接近,无紫外对照组反应时间为76.5 min。

表6 地表水和再生水矿化率
Table 6 Mineralization rate of surface water and reclaimed water

紫外条件	地表水矿化率/%			再生水矿化率/%		
	加氯0.5 mmol·L ⁻¹	加氯1 mmol·L ⁻¹	加氯2 mmol·L ⁻¹	加氯0.5 mmol·L ⁻¹	加氯1 mmol·L ⁻¹	加氯2 mmol·L ⁻¹
UV ₂₆₇	2.10	10.78	14.03	6.78	12.60	14.87
UV ₂₇₅	2.90	14.66	17.95	7.99	15.07	17.67
UV ₂₈₆	3.30	14.62	18.35	8.11	16.65	18.48
无紫外	1.30	4.69	4.95	<1	<1	<1

为了反映UV/Cl₂体系对有机物双键及苯环结构氧化情况,采用UV₂₅₄指标进一步分析。图6呈现了再生水加氯照射各时间点UV₂₅₄变化情况。由于Cl₂在254 nm处具有一定吸光度,因而向再生水中加入不同浓度氯后,UV₂₅₄会发生不同程度上升。在加氯无紫外照射过程中,在不同时间点UV₂₅₄始终大于加氯前;而在UV₂₈₆照射下,UV₂₅₄大大降低。加氯量为1 mmol·L⁻¹,照射45 min的条件下,UV₂₅₄相比加氯前降低约70%,不饱和和键和苯环等结构的氧化效果较为明显。

3 结论

1) 在UV/Cl₂高级氧化体系中,紫外波长对HClO和ClO⁻受激发产生自由基的影响不完全相同;中性或酸性条件下,采用中心波长较低且接近237 nm的LED,主要形态HClO吸收较强,量子产率较大,自由基浓度水平更大;碱性条件下,采用中心波长较高且接近292 nm的LED,尽管量子产率较小,但主要形态ClO⁻吸收更强,自由基浓度水平更大。

2) 在不同pH和紫外波长条件下,甲酸和水杨酸矿化结果与羟基自由基生成规律总体一致;但在碱性条件下,由于水杨酸与氯发生较强的竞争吸收,导致3种波长LED照射下矿化效果差异不明显。

3) 在实际运用UV/Cl₂高级氧化工艺处理碱性的实际水体时,一般采用接近292 nm的LED作为紫外光源,可取得更好的处理效果。

参考文献

- [1] JIN J, ELDIN M G, BOLTON J R. Assessment of the UV/Chlorine process as an advanced oxidation process[J]. Water Research, 2011, 45(4): 1890-1896.
- [2] BUXTON G V, GREENSTOCK C L, HELMAN W P, et al. Critical review of rate constants for reactions of hydrated elec-

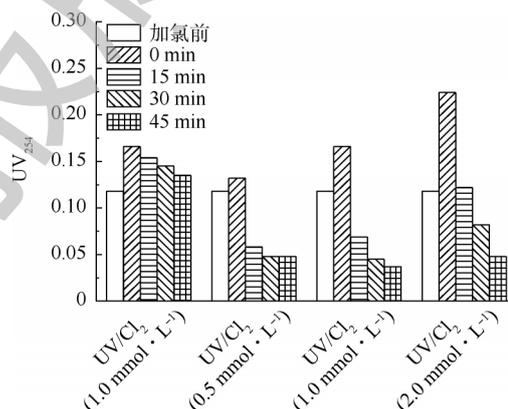


图6 UV₂₈₆/Cl₂处理再生水UV₂₅₄变化
Fig. 6 UV₂₅₄ changes during reclaimed water treatment by UV₂₈₆/Cl₂

- trons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}^{\cdot}$) in aqueous solution[J]. *Journal of Physical & Chemical Reference Data*, 1988, 17(2): 513-886.
- [3] WANG D, BOLTON J R, HOLFMAN R. Medium pressure UV combined with chlorine advanced oxidation for trichloroethylene destruction in a model water[J]. *Water Research*, 2012, 46(15): 4677-4686.
- [4] WANG D, BOLTON J R, ANDREWS S A, et al. UV/chlorine control of drinking water taste and odour at pilot and full-scale[J]. *Chemosphere*, 2015, 136: 239-244.
- [5] DENG L, HONG Z, ZHU F, et al. Formation and degradation of trichloronitromethane of combined UV/chlorine disinfection[J]. *Journal of Southeast University*, 2017, 47(5): 972-978.
- [6] ADIVARAHAN V, WU S, CHITNIS A, et al. AlGaIn single-quantum-well light-emitting diodes with emission at 285 nm[J]. *Applied Physics Letters*, 2002, 81(19): 3666-3668.
- [7] ADIVARAHAN V, WU S, ZHANG J P, et al. High-efficiency 269 nm emission deep ultraviolet light-emitting diodes[J]. *Applied Physics Letters*, 2004, 84(23): 4762-4764.
- [8] ADIVARAHAN V, SUN WH, CHITNIS A, et al. 250 nm AlGaIn light-emitting diodes[J]. *Applied Physics Letters*, 2004, 85(12): 2175-2177.
- [9] TANIYASU Y, KASU M, MAKIMOTO T. An aluminium nitride light-emitting diode with a wavelength of 210 nanometres[J]. *Nature*, 2006, 441(7091): 325-328.
- [10] VILHUNEN S, PUTON J, VIRKUTYTE J, et al. Efficiency of hydroxyl radical formation and phenol decomposition using UV light emitting diodes and H_2O_2 [J]. *Environmental Technology*, 2011, 32(8): 865-872.
- [11] VERMA S, NAKAMURA S, SILLANPÄÄ M. Application of UV-C LED activated PMS for the degradation of anatoxin-a[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 284: 122-129.
- [12] WANG W, WU Q, LI Z, et al. Light-emitting diodes as an emerging UV source for UV/chlorine oxidation: Carbamazepine degradation and toxicity changes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 310: 148-156.
- [13] WANG H, BAKHEET B, YUAN S, et al. Kinetics and energy efficiency for the degradation of 1,4-dioxane by electro-peroxone process[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 294: 90-98.
- [14] BOLTON J R, STEFAN M I. Fundamental photochemical approach to the concepts of fluence (UV dose) and electrical energy efficiency in photochemical degradation reactions[J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2002, 28(7/8/9): 857-870.
- [15] FENG Y, SMITH D W, BOLTON J R. Photolysis of aqueous free chlorine species (NOCl and OCl^-) with 254 nm ultraviolet light[J]. *Journal of Environmental Engineering and Science*, 2008, 6(3): 277-284.
- [16] PARRINO F, CAMERA-RODA G, LODDO V, et al. Combination of ozonation and photocatalysis for purification of aqueous effluents containing formic acid as probe pollutant and bromide ion[J]. *Water Research*, 2014, 50(3): 189-199.
- [17] OU H, YE J, MS S, et al. Degradation of ciprofloxacin by UV and UV/ H_2O_2 via multiple-wavelength ultraviolet light-emitting diodes: Effectiveness, intermediates and antibacterial activity[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 289: 391-401.
- [18] HU R, ZHANG L, HU J. Study on the kinetics and transformation products of salicylic acid in water via ozonation[J]. *Chemosphere*, 2016, 153: 394-404.

(本文编辑:金曙光,郑晓梅,张利田)

Effect of ultraviolet wavelength on organic matter removal from water by UV/Cl₂ advanced oxidation

YU Jie¹, YE Zhiwei², DANG Wenyue², YANG Hongwei^{1,*}

1. School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China

2. College of Environmental Science & Engineering, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China

* Corresponding author, E-mail: yanghw@tsinghua.edu.cn

Abstract To determine the effect of ultraviolet wavelength on the UV/Cl₂ advanced oxidation system, Cl₂ photolysis kinetics, free radicals generation in UV/Cl₂ system, TOC removal from model compound solutions, natural water and reclaimed water, were investigated by using light-emitting diodes (LEDs) as ultraviolet light sources with central wavelengths of 267, 275 and 286 nm, respectively. The results showed that in neutral or acidic systems, 267 nm is the closest wavelength to the maximum absorption one of HClO (237 nm), and higher absorbency and quantum yield of chlorine photolysis reaction with UV₂₆₇ than other two wavelengths occurred, which could lead to more hydroxyl radicals and higher organic matter removal efficiency. In alkaline system, 286 nm is the closest wavelength to the maximum absorption one of ClO⁻ (292 nm), compared with other two wavelengths, the quantum yield of chlorine photolysis reaction with UV₂₈₆ is lower, while the absorbency is considerably higher, and a higher organic matter removal efficiency was also obtained. In addition, salicylic acid removal by the UV/Cl₂ advanced oxidation system with UV₂₈₆ was weakened due to its strong competitive absorption near 292 nm. It needs to consider absorbance, quantum yield and competitive absorption when the appropriate UV light wavelength is chosen for UV/Cl₂ practical application. Generally, good performance of the UV/Cl₂ advanced oxidation system on weakly alkaline natural or reclaimed water treatment could be achieved when using 292 nm UV light.

Keywords wavelength; light-emitting diode (LED); UV/Cl₂ advanced oxidation; organic wastewater treatment