

UV/H₂O₂ 降解水中磺胺嘧啶影响因素及机理

苟玺莹^{1,2,3}, 张盼月^{1,3}, 钱锋², 王培良², 赵春晓², 宋永会^{2,*}

1. 湖南大学环境科学与工程学院, 长沙 410082

2. 中国环境科学研究院城市水环境科技创新基地, 北京 100012

3. 环境生物与控制教育部重点实验室(湖南大学), 长沙 410082

摘要 利用 UV/H₂O₂ 光氧化反应器降解水中的磺胺嘧啶, 考察了 H₂O₂ 投量、pH 值、紫外功率等因素对去除效果的影响, 同时对反应动力学及降解产物进行了分析。结果表明, 在紫外辐照与 H₂O₂ 氧化共同作用下, UV/H₂O₂ 降解水中磺胺嘧啶效果显著, 去除率达 90% 以上, 其降解过程符合一级反应动力学模型 ($R^2 = 0.9912$)。H₂O₂ 投量与磺胺嘧啶降解速率常数具有良好的线性关系, H₂O₂ 投量由 0.03 增大至 1.50 mmol · L⁻¹, 反应速率常数由 0.048 2 增大至 0.359 9 min⁻¹; 同时, 随着紫外灯功率由 5 增大至 15 W, 反应速率常数由 0.066 2 增大至 0.163 1 min⁻¹; 随着初始磺胺嘧啶浓度由 0.02 增加至 0.08 mmol · L⁻¹, 反应速率常数由 0.251 7 逐渐降低至 0.046 8 min⁻¹; pH 由 3.0 升高至 7.0, 反应速率常数由 0.070 2 增大至 0.102 3 min⁻¹, 当 pH 继续增大时, 反应速率常数反而降低。根据液相色谱/质谱 (LC/MS) 对中间产物分析, UV/H₂O₂ 降解磺胺嘧啶生成质荷比 (m/z) 为 173、186 和 200 的对氨基苯磺酸等中间产物, 推测 S—N 键和 C—N 键被打开, 这些中间产物可进一步被降解, 但 TOC 去除率仅为 7%, 表明磺胺嘧啶仅部分被矿化。UV/H₂O₂ 工艺处理磺胺嘧啶的电效率 (E_{E0}) 采用每一对数减少级电能输入进行评价, 优化条件下电效率为 0.078 kWh · m⁻³, 可为实际工程应用提供参考。

关键词 磺胺嘧啶; UV/H₂O₂; 降解速率常数; 降解产物

中图分类号 X703 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2017)11-5810-10 DOI 10.12030/j.cjee.201704031

Influencing factors and mechanism of sulfadiazine degradation by UV/H₂O₂

GOU Xiyang^{1,2,3}, ZHANG Panyue^{1,3}, QIAN Feng², WANG Peiliang², ZHAO Chunxiao², SONG Yonghui^{2,*}

1. College of Environmental Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China

2. Department of Urban Water Environmental Research, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China

3. Key Laboratory of Environmental Biology and Pollution Control (Hunan University), Ministry of Education, Changsha 410082, China

Abstract The UV/H₂O₂ photo-oxidation reactor was applied to degrade sulfadiazine solution. The effect of H₂O₂ concentration, initial pH value, UV light power and sulfadiazine concentration on removal efficiency were investigated. The reaction kinetics and degradation products were also analyzed to full understand the degradation process. The results showed that the UV/H₂O₂ process was effective for the degradation of sulfadiazine with a removal efficiency above 90%, and the degradation process fitted well with the first-order kinetics model ($R^2 = 0.9912$). There had a satisfied linear relation between the degradation rate and H₂O₂ dosage. The degradation rate increased from 0.048 2 to 0.359 9 min⁻¹ when the H₂O₂ dosage increased from 0.03 to 1.50 mmol · L⁻¹. The degradation rate also increased from 0.066 2 to 0.163 1 min⁻¹ with an increase of UV light power from 5 to 15 W. In contrast, the degradation rate decreased from 0.251 7 to 0.046 8 min⁻¹ with an increase of sulfadiazine concentration from 0.02 to 0.08 mmol · L⁻¹. The pH value also can affect the degradation rate, which increased from 0.070 2 to 0.102 3 min⁻¹ when pH value increased from 3.0 to 7.0. However, the degradation rate decreased to 0.050 2 min⁻¹ when pH value increased to 11.0. The results of liquid chromatography-mass spectrometry (LC/MS) suggested that three intermediate degradation-products were formed with a mass-to-charge ratio (m/z) of 173, 186 and 200, respectively. It was indicated that S—N bonds and N—N bonds were broken in the process, and the intermediate products can further degraded. However, the results showed that only 7% of

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2012ZX07202-005)

收稿日期: 2017-04-07; 录用日期: 2017-04-28

第一作者: 苟玺莹 (1992—), 女, 硕士研究生, 研究方向: 水污染控制技术。E-mail: gouxinying@163.com

* 通信作者, E-mail: songyh@cras.org.cn

TOC was removed, indicating that only small part of sulfadiazine were mineralized. Finally, the electrical energy per order (E_{EO}) was used to evaluate the cost of sulfadiazine degradation process in UV/H₂O₂ photo-oxidation reactor. The results showed that the E_{EO} was only 0.078 kWh · m⁻³ at the optimum conditions, which can provide a reference for practical engineering application.

Key words sulfadiazine; UV/H₂O₂; degradation rate constant; degradation product

近年来,药品及个人护理用品(PPCPs)作为一类新型环境污染物受到广泛关注,研究表明,水体中 PPCPs 污染现象有逐年加重的趋势^[1]。磺胺类药物是一类人工合成的抗生素,因其能够治疗人体和动物感染而被广泛应用于人类医疗和养殖业^[2-3]。目前在天然水体、污水处理厂出水、污泥中频频检测出低浓度磺胺类药物($\text{ng} \cdot \text{L}^{-1} \sim \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)^[4]。已有研究报道,磺胺类药物对水生环境存在潜在环境风险,低浓度磺胺类药物具有一定的生态毒性,会对水生生物产生毒害作用^[5]。因此有必要对磺胺类物质的降解技术及降解规律进行研究。

高级氧化技术(AOPs)通过产生具有强氧化性的羟基自由基,将大分子难降解有机物氧化成低毒或无毒的小分子物质,从而实现污染物的去除^[6-7]。该技术具有高效去除污染物、对环境友好等特点,在水中 PPCPs 的处理中,应用比较多^[8-9]。而 UV/H₂O₂ 法因其氧化能力强、不产生二次污染等特点,备受关注^[1,7]。目前已有学者采用 UV/H₂O₂ 工艺对磺胺类药物进行降解研究,目标污染物包括磺胺吡啶、磺胺甲基嘧啶、磺胺喹啉等^[10-12]。魏红等^[13]通过 HPLC 分析推断磺胺为磺胺嘧啶在紫外辐射以及碘与过氧化氢条件下的降解产物之一,但其结论表明具体的磺胺嘧啶降解路径尚有待进一步研究。目前采用 UV/H₂O₂ 工艺降解磺胺嘧啶的机理研究还不明确。

本研究采用 UV/H₂O₂ 工艺降解水中一种典型磺胺类药物-磺胺嘧啶,考察了不同 H₂O₂ 投量、pH 值、紫外功率以及初始磺胺嘧啶浓度对磺胺嘧啶降解的影响,同时通过对反应中间产物分析,提出 UV/H₂O₂ 工艺降解磺胺嘧啶的可能途径,对优化磺胺嘧啶降解技术具有参考意义。本文还采用每一对数减少级电能输入指标对 UV/H₂O₂ 工艺的电能利用效率进行评价,以期为 UV/H₂O₂ 工艺降解磺胺嘧啶的工程应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验试剂:乙腈(色谱纯)购于 JT Baker 公司;过氧化氢(质量分数为 30%,分析纯);磺胺嘧啶(98%)购于 TCI 公司,分子式为 C₁₀H₁₀N₄O₂S,结构式如图 1 所示。实验中所用到的其他试剂均为分析纯或优级纯。溶液均由 Milli-Q 超纯水仪制备的超纯水进行配制。

1.2 实验方法

UV 光降解和 UV/H₂O₂ 实验均在一个圆柱形玻璃反应器中进行,反应器高 13.5 cm、直径 3.3 cm,反应器示意图如图 2 所示。准确称取 1.0 g 磺胺嘧啶定容于 1 000 mL 容量瓶中,摇匀、静置后,按照实验设置的磺胺嘧啶浓度量取一定体积的贮备液转入反应器中,加入超纯水至最终反应体积为 800 mL。将反应器置于磁力搅拌器上充分搅拌。用 0.1 mol · L⁻¹ 的 NaOH 和 H₂SO₄ 调节溶液初始 pH 值,添加实验设定的 H₂O₂ 后,由不同功率的紫外灯照射,反应开始后,每隔 5 ~ 10 min 取样,测定磺胺嘧啶浓度以及中间产物。在相同的实验条件下,以不添加 H₂O₂ 的单一 UV 光降解作为对照实验。

1.3 分析方法

1.3.1 磺胺嘧啶测定

水样过 0.22 μm 微孔滤膜后,磺胺嘧啶浓度采用高效液相色谱(Agilent Technologies 1260 Infinity)进行测定^[13],色谱柱为 Eclipse XDB-C18 (4.6 mm × 150 mm, 5 μm),流动相为超纯水和乙腈混合物(体积比

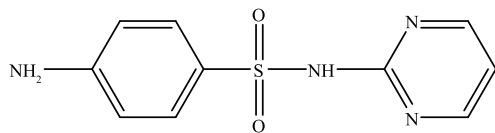


图 1 磺胺嘧啶化学结构式

Fig. 1 Chemical structure of sulfadiazine

为75:25),流速为 $1.0\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$;柱温为 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$;紫外可见光检测器为 G1314B 1260 VWD VL,波长为 269 nm ,进样量为 $10\text{ }\mu\text{L}$ 。采用外标法进行定量。

1.3.2 中间产物分析方法

参考文献中的方法^[14],采用液相色谱串联三重四级杆质谱(Dionex UltiMate 3000 UHPLC-AB SCIEX API3200)对中间产物进行分析,采用 Waters XBridge C18 ($3.0\text{ mm}\times 150\text{ mm}$, $3.5\text{ }\mu\text{m}$);样品过 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜后,直接进样分析。正离子模式下的质谱条件为:色谱柱温度为 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$,进样量为 $10\text{ }\mu\text{L}$,流动相为水(含 0.1% 甲酸)和乙腈,流动相进行梯度洗脱,洗脱程序见表 1,流速为 $0.3\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,喷雾电压为 $4\text{ }000\text{ V}$,扫描范围为 $100\sim 500$,气帘气为 0.138 MPa ,雾化气为 0.276 MPa ,雾化温度为 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$,辅助气为 0.414 MPa 。

1.3.3 其他指标的测定

水样经过 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤后进行分析测试。pH 由 HI-8424 型 pH 计(HANNA 仪器有限公司)测定,采用 TOC-VCPH 分析仪(岛津)测定水样 TOC。剩余 H_2O_2 浓度采用草酸钛钾分光光度法进行测定。

1.4 动力学研究

采用一级反应动力学方程对 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 降解磺胺嘧啶的实验数据进行拟合,一级反应动力学方程见式(1)。

$$-\frac{\text{d}c}{\text{d}t} = (K_{\text{UV}} + K_{\cdot\text{OH}})C$$

(1)

式中: C 为 t 时刻磺胺嘧啶浓度, $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; t 为时间, min ; $\text{d}c/\text{d}t$ 为磺胺嘧啶降解速度; K_{UV} 为直接 UV 光降解的一级反应动力学常数, min^{-1} ; $K_{\cdot\text{OH}}$ 为 $\cdot\text{OH}$ 与磺胺嘧啶反应的一级反应动力学常数, min^{-1} 。

1.5 能耗分析方法

电能效率(E_{EO})表示在 1 m^3 水中,有机污染物浓度减少一个对数级所消耗的电能,电能效率计算公式^[15]见式(2)。

$$E_{\text{EO}} = \frac{38.4P}{VK}$$

(2)

式中: P 为紫外输出功率, kW ; V 为反应水样体积, m^3 ; K 为一级反应速率常数, min^{-1} 。

2 结果与讨论

2.1 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 降解磺胺嘧啶

首先对比 pH 为 7.0,紫外功率为 10 W , H_2O_2 投量为 $0.03\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,单一 UV 光降解、单一 H_2O_2 氧化和 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 工艺对磺胺嘧啶的去除效果,结果如图 3 所示。单一 H_2O_2 氧化条件下,反应 50 min 后,磺胺嘧啶几乎没有去除,说明 H_2O_2 不能氧化磺胺嘧啶。而单独 UV 照射 50 min 后,磺胺嘧啶浓度由 10 降至 $1.3\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,去除率达到了 87% ,表明磺胺嘧啶在 $\lambda = 254\text{ nm}$ 的紫外辐照下,进行了较彻底的光降解,单独 UV 辐照对磺胺嘧啶有较好的去除效果。

特定波长下,物质的摩尔吸光系数(ε_{λ} , $\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)数值越大,对光的吸收越强^[16-18]。磺胺嘧啶在 254 nm 波长下的 ε_{254} 为 $1.51\times 10^4\text{ mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$,因此在 254 nm 波长下能被紫外光降解。在 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 过程中,反应 40 min 后,磺胺嘧啶去除率达到 98.4% ,反应 50 min 后,磺胺嘧啶完全被去除。相似的实验现象也出现在磺胺喹啉等磺胺类物质的降解研究中^[10-11]。表明在 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 过程中,磺胺嘧啶的降解主

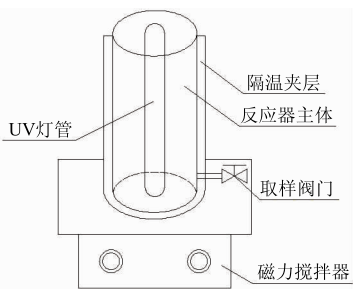


图 2 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 光反应装置示意图
Fig. 2 Schematic diagram of $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ photoreactor

表 1 流动相梯度洗脱程序

Table 1 Program of gradient elution		
时间/ min	(A)0.1% 甲酸 水溶液/%	(B)乙腈/ %
0	90	10
5	5	95
10	95	5
10.1	10	90
15	10	90

要是通过直接 UV 光降解和由 UV 激发 H₂O₂ 产生具有强氧化性的羟基自由基的间接氧化。对图 3 不同操作条件下磺胺嘧啶的降解数据进行拟合,表明 UV/H₂O₂ 磺胺嘧啶的降解符合一级反应动力学,其动力学方程见式(3):

$$y = 0.1051x - 0.0755 (R^2 = 0.998) \tag{3}$$

2.2 UV/H₂O₂ 降解磺胺嘧啶的影响因素

2.2.1 H₂O₂ 投量的影响

在初始 pH 为 5.0,紫外功率为 10 W,磺胺嘧啶浓度为 0.04 mmol · L⁻¹ 条件下,H₂O₂ 投量分别为 0.03、0.15、0.3、0.75 以及 1.5 mmol · L⁻¹ 时磺胺嘧啶的降解情况如图 4 所示。可以看出,随着 H₂O₂ 投量的增大,磺胺嘧啶的去除率由 91% 增加到 100%,反应速率常数由 0.048 2 提高到 0.359 9 min⁻¹,磺胺嘧啶完全降解的时间也由 50 缩短至 20 min,甚至更短。增大 H₂O₂ 投量意味着更多数量的 ·OH 的生成^[19],从而更快速地与磺胺嘧啶发生反应,进行磺胺嘧啶的降解。

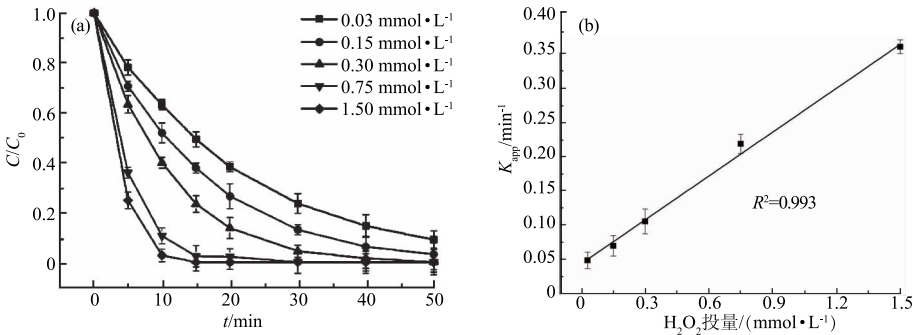


图 4 H₂O₂ 投量对磺胺嘧啶降解(a)及反应速率常数(b)的影响

Fig.4 Effect of H₂O₂ dosage on sulfadiazine degradation(a) and degradation rate constant(b)

将不同 H₂O₂ 投量下的一级反应速率常数进行拟合,得到式(4):

$$K = 0.2119c + 0.0403 (R^2 = 0.993) \tag{4}$$

式中:K 为反应速率常数,min⁻¹;c 为 H₂O₂ 投量,mmol · L⁻¹。式(4)说明反应速率常数与 H₂O₂ 投量之间具有良好的线性关系,H₂O₂ 投量变大,反应体系中生成的 ·OH 也更多。在 UV/H₂O₂ 过程中,可以通过增大 H₂O₂ 投量提高磺胺嘧啶的去除率,缩短反应时间。结合本文研究目标,选择 0.30 mmol · L⁻¹ 为最佳 H₂O₂ 投量。

2.2.2 紫外功率的影响

在 H₂O₂ 投量为 0.30 mmol · L⁻¹,初始 pH 为 5.0,磺胺嘧啶浓度为 0.04 mmol · L⁻¹ 时,不同紫外功率(5、10、15 W)条件下磺胺嘧啶的降解情况如图 5 所示。可以看出,在紫外功率为 5、10、15 W 的条件下,反应 50 min 后,磺胺嘧啶的去除率分别为 95.6%、100%、100%,去除效果均非常明显。磺胺嘧啶降解速率常数随紫外功率的增大逐渐增加,由 0.066 2 提高到 0.163 1 min⁻¹。因为增大紫外功率可以提高直接光降解磺胺嘧啶的效率,同时 H₂O₂ 将更快地被分解产生大量 ·OH,提高反应速率,缩短反应时间^[20]。在 15 W 的条件下,反应 30 min 后,磺胺嘧啶完全被去除,表明提高紫外功率对反应具有明显的促进作用,可以通过增加紫外照射光强提高降解效率。考虑到反应中的能耗问题,最终选择紫外功率 10 W 为最佳。

2.2.3 初始磺胺嘧啶浓度的影响

在 H₂O₂ 投量为 0.30 mmol · L⁻¹,初始 pH 为 5.0,紫外灯功率为 10 W 时,考察初始磺胺嘧啶浓度(0.02、0.04、0.08 mmol · L⁻¹)对 UV/H₂O₂ 反应的影响,结果如图 6 所示。在不同初始磺胺嘧啶浓度条件

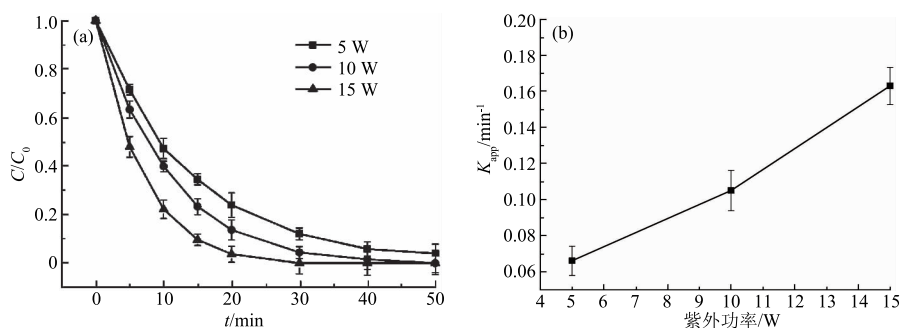


图 5 紫外功率对磺胺嘧啶降解 (a) 及反应速率常数 (b) 的影响

Fig. 5 Effect of UV power on sulfadiazine degradation (a) and degradation rate constant (b)

下,光降解反应均较好地符合一级反应动力学模型,随着初始磺胺嘧啶浓度由 $0.02 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加至 $0.08 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,其去除效果变差,反应速率常数由 0.2517 逐渐降低至 0.0468 min^{-1} 。表明初始磺胺嘧啶浓度由 0.02 增加至 $0.08 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,在 H_2O_2 投量一定时,体系中产生的 $\cdot\text{OH}$ 是有限的,初始磺胺嘧啶浓度增大,能够与 $\cdot\text{OH}$ 反应的磺胺嘧啶占总量的比值变小,降解速率降低,会对磺胺嘧啶的去除效果产生负影响^[21]。

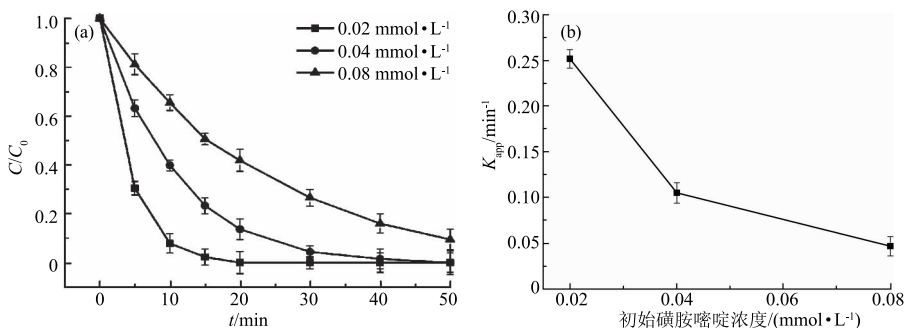


图 6 初始磺胺嘧啶浓度对磺胺嘧啶降解 (a) 及反应速率常数 (b) 的影响

Fig. 6 Effect of initial sulfadiazine concentration on sulfadiazine degradation (a) and degradation rate constant (b)

2.2.4 初始 pH 的影响

在 H_2O_2 投量为 $0.30 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,紫外功率为 10 W ,初始磺胺嘧啶浓度为 $0.04 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,不同初始 pH 值下磺胺嘧啶的降解情况如图 7 所示。可以看出,溶液初始 pH 对磺胺嘧啶的降解效果有很大的影响。在 pH 为 3.0、5.0、7.0、9.0 和 11.0 条件下,反应 50 min 后,磺胺嘧啶的去除率分别为 97%、100%、100%、93% 和 82%,且降解速率常数随 pH 值增大呈现先增大后降低的趋势。pH 为 5.0 时,反应速率常数最大,为 0.1051 min^{-1} 。在弱酸性和中性条件下磺胺嘧啶降解效果明显优于酸性和碱性条件,因为在 pH 为 5.0 和 7.0 时,溶液中 H_2O_2 较稳定,受 UV 光激发产生 $\cdot\text{OH}$ 的数量更多,降解速率会加快。在 pH 为 3.0 时, H_2O_2 与 $\cdot\text{OH}$ 反应产生大量的 $\text{HO}_2\cdot$ 抑制了 $\cdot\text{OH}$ 的产生,从而使得反应速率降低^[22],见式(5)。在碱性条件下, H_2O_2 可直接光分解为 H_2O 和 O_2 ,并分解产生 $\text{HO}_2\cdot$ ^[14]。 $\text{HO}_2\cdot$ 作为 $\cdot\text{OH}$ 的淬灭剂,降低溶液中 $\cdot\text{OH}$ 数量,从而抑制磺胺嘧啶的降解^[23],如式(6)所示。同时发现,碱性条件下磺胺嘧啶的去除率为 82%,说明不同 pH 可能仅对 $\cdot\text{OH}$ 的形成产生影响,对光降解过程几乎没有影响。在 pH 为 5.0 和 7.0 时,磺胺嘧啶的降解效果几乎相同,而溶液本身 pH 值接近中性,因此选择 pH 7.0 为最佳反应 pH。



2.3 中间产物分析及降解机理

为了深入了解 UV/ H_2O_2 体系磺胺嘧啶的降解情况,利用液相色谱串联三重四级杆质谱对中间产物进

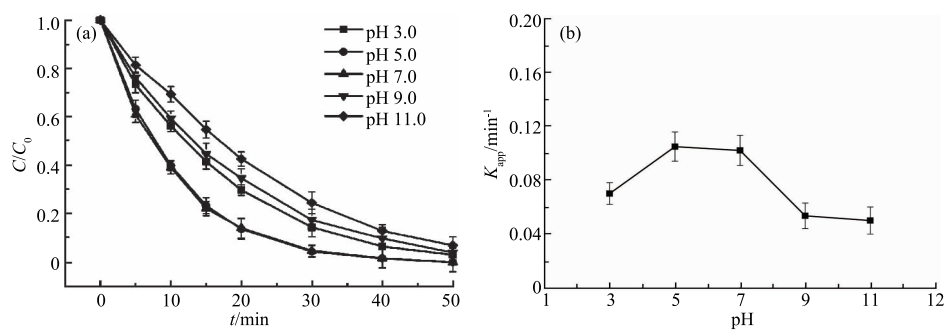


图 7 初始 pH 对磺胺嘧啶降解(a)及反应速率常数(b)的影响
Fig. 7 Effect of initial pH on sulfadiazine degradation(a) and degradation rate constant(b)

行分析,用以分析磺胺嘧啶的降解过程。降解产物色谱图与质谱图见图 8 和图 9。通过对图谱进行分析,得到 3 种中间产物,它们的质荷比(m/z)分别为 186、200、173,出峰时间分别为 6.3、7.2 和 13.3 min。

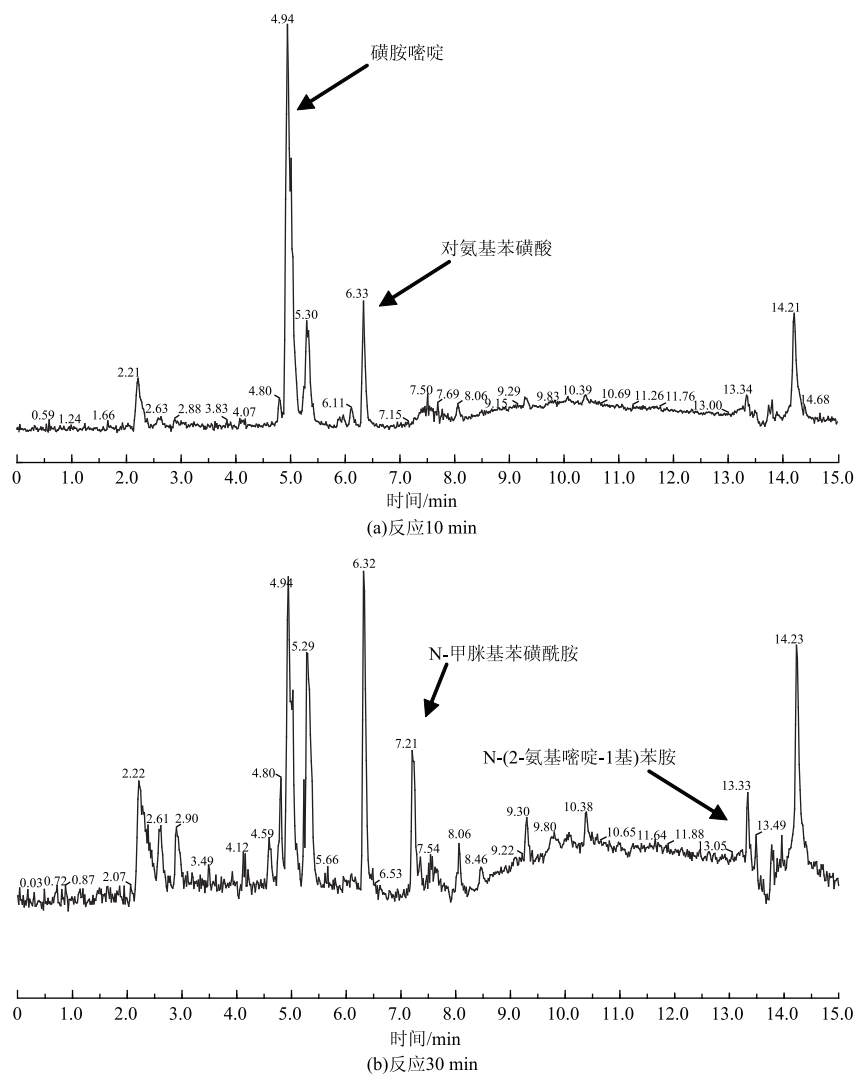
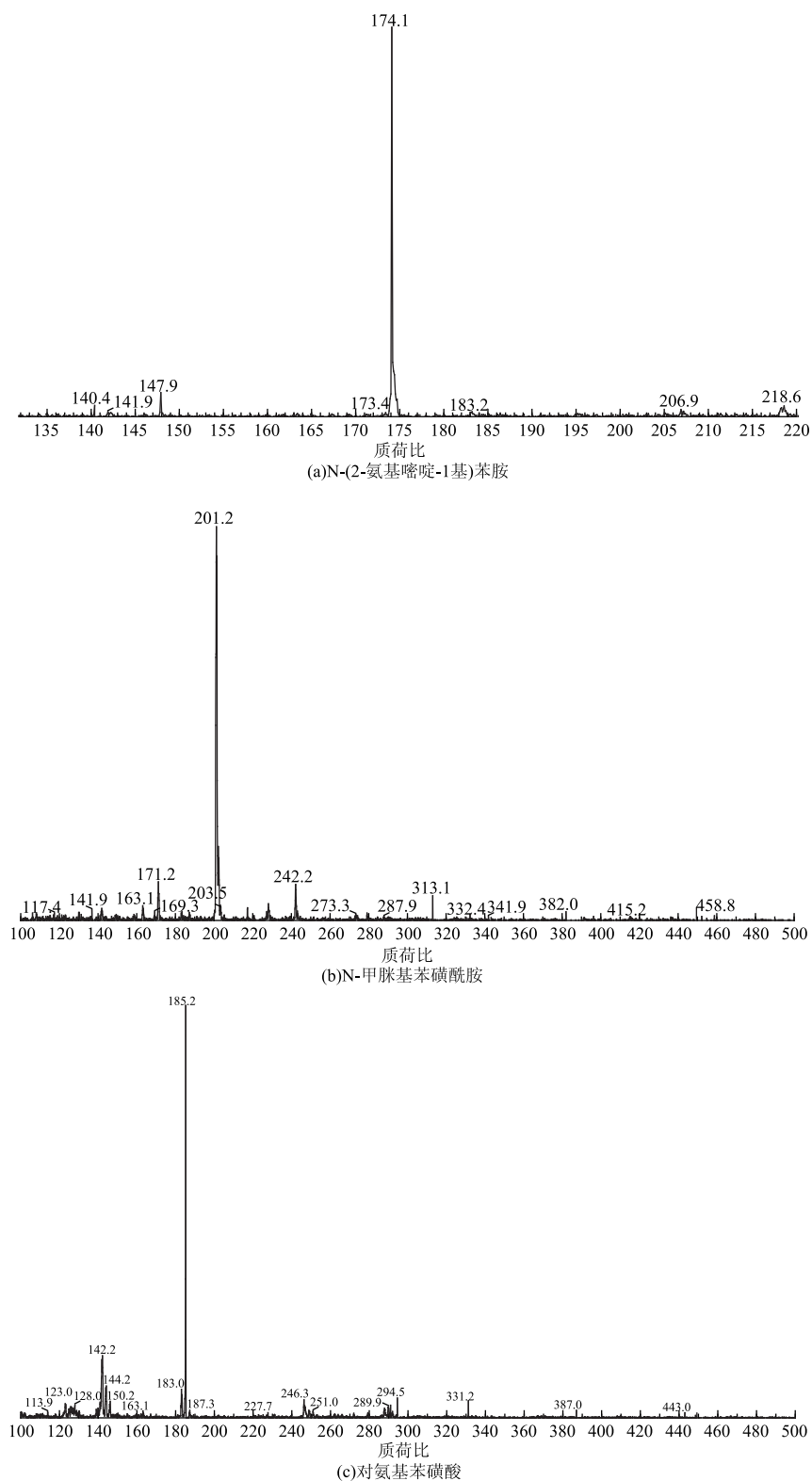


图 8 UV/H₂O₂ 降解磺胺嘧啶中间产物的色谱图
Fig. 8 Chromatogram spectra of sulfadiazine degradation products in UV/H₂O₂ process

图 9 UV/H₂O₂ 降解磺胺嘧啶中间产物的质谱图Fig. 9 Mass spectra of sulfadiazin degradation products in UV/H₂O₂ process

在 H₂O₂ 投量 0.30 mmol · L⁻¹, 初始 pH 7.0, 紫外功率 10 W 时, UV/H₂O₂ 对磺胺嘧啶降解过程 TOC 去除情况如图 10 所示。反应 50 min 后, 磺胺嘧啶去除率达 100%, 而 TOC 去除率仅为 7%, 表明 UV/H₂O₂

仅能将部分磺胺嘧啶完全矿化,绝大部分磺胺嘧啶被降解为中间产物。相似的结果也出现在双氯芬酸钠等物质的降解研究中^[24]。

参照磺胺嘧啶降解中间产物分析和 TOC 去除情况,推测 UV/H₂O₂ 工艺中磺胺嘧啶在紫外辐照和 H₂O₂ 的共同作用下降解途径分为 2 条^[14,25-26],如图 11 所示:1)可能断开 S—N 键,生成中间产物对氨基苯磺酸(C₆H₇NO₃S)和氨基嘧啶(C₄H₅N₃),而后氨基嘧啶与苯胺(C₆H₇N)生成中间产物 N-(2-氨基嘧啶-1 基)苯胺(C₁₀H₁₀N₄),最后少部分被矿化为 CO₂ 和 H₂O 等;2)或者断开 C—N 键,首先生成丙二酸(C₃H₄O₄)和磺胺脒(C₇H₁₀N₄O₂S),而后继续生成中间产物 N-甲脒基苯磺酰胺(C₇H₉N₃O₂S);N-甲脒基苯磺酰胺再断开 S—N 键生成苯磺酸(C₆H₆O₃S),然后进一步发生氧化及取代反应。

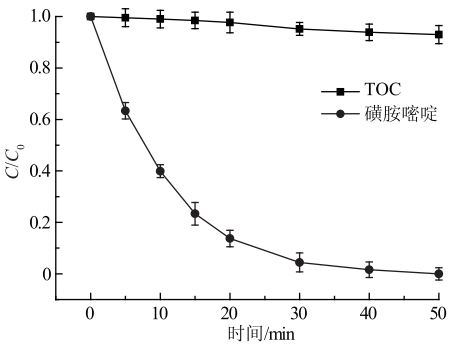


图 10 TOC 随反应时间的变化
Fig. 10 Change of TOC with reaction time

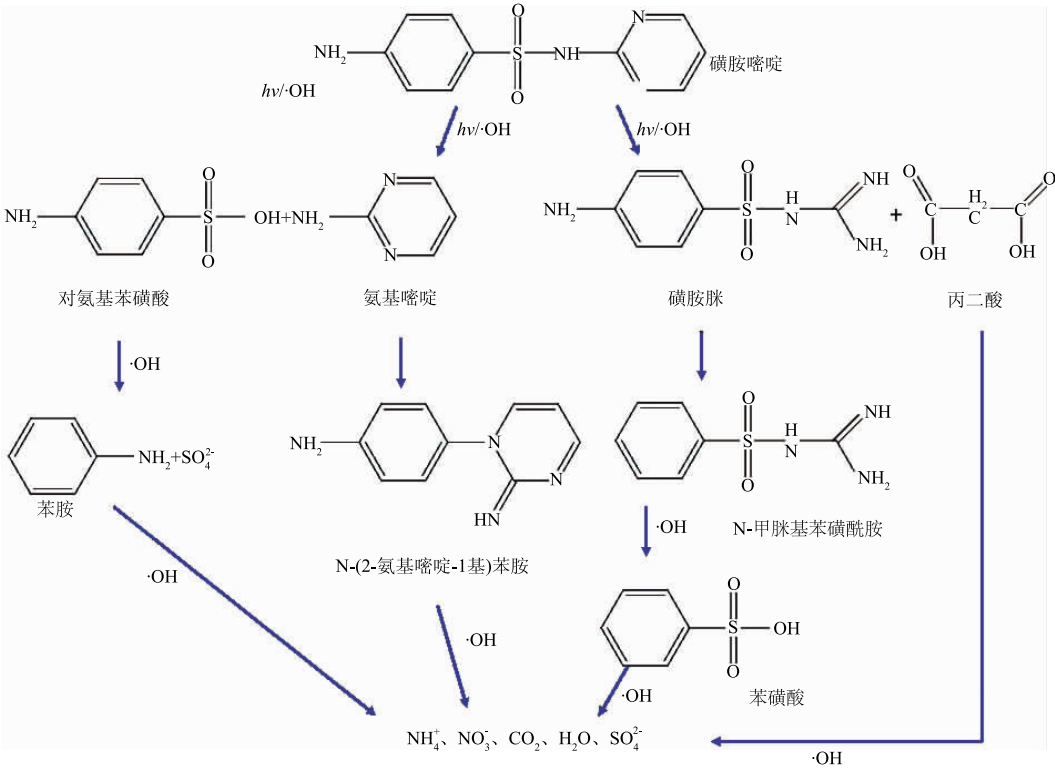


图 11 UV/H₂O₂ 降解磺胺嘧啶的可能途径
Fig. 11 Possible pathways of sulfadiazine degradation in UV/H₂O₂ process

2.4 能耗分析

UV/H₂O₂ 过程消耗电能,而电能消耗是运营成本中的主要部分。国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)针对高级氧化法(AOPs)提出采用电能效率(E_{EO})评价水处理过程中的电能效率。由表 2 可以看出,单独紫外辐照, E_{EO} 最高,为 $0.275 \text{ kWh} \cdot \text{m}^{-3}$;能耗随 H₂O₂ 投量增加逐渐降低,当 H₂O₂ 投量从 0.03 增加至 $1.50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, E_{EO} 从 0.165 降至 $0.022 \text{ kWh} \cdot \text{m}^{-3}$;pH 值从 3.0 至 7.0 时, E_{EO} 从 0.113 降至 $0.078 \text{ kWh} \cdot \text{m}^{-3}$,而后 pH 增加到 11.0 ,能耗升至 $0.159 \text{ kWh} \cdot \text{m}^{-3}$;紫外功率从 5 升到 15 W , E_{EO} 从 0.060 提高到 $0.075 \text{ kWh} \cdot \text{m}^{-3}$; E_{EO} 随初始磺胺嘧啶浓度增大而增加,初始磺胺嘧啶浓度从 0.02 增加到 $0.08 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, E_{EO} 从 0.032 升到 $0.171 \text{ kWh} \cdot \text{m}^{-3}$ 。在最优条件下,即 H₂O₂ 投量 $0.30 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、初始 pH 7.0 、紫

外功率 10 W 时,UV/H₂O₂ 降解磺胺嘧啶的电能消耗仅为 0.078 kWh·m⁻³。

表 2 不同实验条件下 UV/H₂O₂ 降解磺胺嘧啶的电能消耗
Table 2 Electrical energy consumption per order of sulfadiazine degradation by
UV/H₂O₂ under different experimental conditions

初始磺胺嘧啶浓度/ (mmol·L ⁻¹)	H ₂ O ₂ 投量/ (mmol·L ⁻¹)	pH	紫外功率/ W	K/ min ⁻¹	E _{E0} / (kWh·m ⁻³)
0.04	0.03	5	10	0.048 2	0.165
0.04	0.15	5	10	0.069 4	0.115
0.04	0.30	5	10	0.105 1	0.076
0.04	0.75	5	10	0.218 2	0.036
0.04	1.50	5	10	0.359 9	0.022
0.04	0.00	7	10	0.029 0	0.275
0.04	0.30	3	10	0.070 2	0.113
0.04	0.30	7	10	0.102 3	0.078
0.04	0.30	9	10	0.053 7	0.149
0.04	0.30	11	10	0.050 2	0.159
0.04	0.30	5	5	0.066 2	0.060
0.04	0.30	5	15	0.163 1	0.075
0.02	0.30	5	10	0.251 7	0.032
0.08	0.30	5	10	0.046 8	0.171

3 结 论

1)在紫外辐照产生的光子和 H₂O₂ 共同作用下,UV/H₂O₂ 工艺降解水中磺胺嘧啶效果显著,降解反应符合一级动力学模型。H₂O₂ 投量、初始 pH、紫外功率通过影响羟基自由基的产生影响磺胺嘧啶的降解效率。

2)通过对降解过程中间产物分析,推断在 UV/H₂O₂ 过程中,光子和生成的·OH 会使 S—N 键和 C—N键断裂,生成对氨基苯磺酸等中间产物,中间产物进一步被氧化为结构更加简单的有机物,少部分被完全矿化。

3)UV/H₂O₂ 工艺的电效率评价表明,能耗随 H₂O₂ 投量增加而降低,随 pH 值升高,能耗先降低后升高,随紫外功率和初始磺胺嘧啶浓度增大而升高。在实际工程应用中,利用 UV/H₂O₂ 降解磺胺嘧啶具有较大前景。

参 考 文 献

[1] 冯欣欣,杜尔登,郭迎庆,等. UV/H₂O₂ 降解羟苯甲酮反应动力学及影响因素[J]. 环境科学,2015,36(6):2129-2137

[2] 鲍晓磊,强志民,贲伟伟,等. 磁性纳米复合材料 CoFeM48 对水中磺胺类抗生素的吸附去除研究[J]. 环境科学学报, 2013,33(2):401-407

[3] BIALK-BIELINSKA A,STOLTE S,ARNING J,et al. Ecotoxicity evaluation of selected sulfonamides[J]. Chemosphere,2011, 85(6):928-933

[4] BARAN W,ADAMEK E,ZIEMIANSKA J,et al. Effects of the presence of sulfonamides in the environment and their influence on human health[J]. Journal of Hazardous Materials,2011,196(1):1-15

[5] FUKAHORI S,FUJIWARA T. Photocatalytic decomposition behavior and reaction pathway of sulfamethazine antibiotic using TiO₂[J]. Journal of Environmental Management,2015,157:103-110

- [6] JI Y, DONG C, KONG D, et al. Heat-activated persulfate oxidation of atrazine: Implications for remediation of groundwater contaminated by herbicides[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 263: 45-54
- [7] TROVÓ A G, NOGUEIRA R F P, AGÜERA A, et al. Paracetamol degradation intermediates and toxicity during photo-Fenton treatment using different iron species[J]. Water Research, 2012, 46(16): 5374-5380
- [8] 李青松, 高乃云, 马晓雁, 等. UV/H₂O₂ 工艺降解水中 17 α -乙炔基雌二醇[J]. 中国环境科学, 2006, 26(5): 515-518
- [9] KIM I, YAMASHITA N, TANAKA H. Performance of UV and UV/H₂O₂ processes for the removal of pharmaceuticals detected in secondary effluent of a sewage treatment plant in Japan[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 166(2/3): 1134-1140
- [10] LIAO Q, JI F, LI J C, et al. Decomposition and mineralization of sulfaquinoxaline sodium during UV/H₂O₂ oxidation processes[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 284: 494-502
- [11] ZHANG R C, YANG Y K, HUANG C H, et al. Kinetics and modeling of sulfonamide antibiotic degradation in wastewater and human urine by UV/H₂O₂ and UV/PDS[J]. Water Research, 2016, 103: 283-292
- [12] GARCÍA-GALÁN M J, ANFRUNS A, GONZALEZ-OLMOS R, et al. Advanced oxidation of the antibiotic sulfapyridine by UV/H₂O₂: Characterization of its transformation products and ecotoxicological implications[J]. Chemosphere, 2016, 147: 451-459
- [13] 魏红, 杨小雨, 李克斌, 等. UVA 紫外辐射下 UV/H₂O₂/KI 降解水中磺胺嘧啶[J]. 环境科学学报, 2016, 36(5): 1697-1703
- [14] ZOU X, ZHOU T, MAO J, et al. Synergistic degradation of antibiotic sulfadiazine in a heterogeneous ultrasound-enhanced Fe⁰/persulfate Fenton-like system[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 257(6): 36-44
- [15] BEHNAJADY M A, VAHID B, MODIRSHAHLA N, et al. Evaluation of electrical energy per order (EEO) with kinetic modeling on the removal of malachite green by US/UV/H₂O₂ process[J]. Desalination, 2009, 249(1): 99-103
- [16] BELTRAN F J, OVEJERO G, GARCIAARAYA J F, et al. Oxidation of polynuclear aromatic hydrocarbons in water. 2. UV radiation and ozonation in the presence of UV radiation[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1995, 34(5): 1607-1615
- [17] FANG J Y, LING L, SHANG C. Kinetics and mechanisms of pH-dependent degradation of halonitromethanes by UV photolysis[J]. Water Research, 2013, 47(3): 1257-1266
- [18] XIAO Y J, ZHANG L F, YUE J Q, et al. Kinetic modeling and energy efficiency of UV/H₂O₂ treatment of iodinated trihalomethanes[J]. Water Research, 2015, 75: 259-269
- [19] GONG P, YUAN H X, ZHAI P P, et al. Investigation on the degradation of benzophenone-3 by UV/H₂O₂ in aqueous solution[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 277: 97-103
- [20] 汪力, 高乃云, 魏宏斌, 等. 饮用水中内分泌干扰物阿特拉津 UV 光氧化研究[J]. 环境科学, 2006, 27(6): 1144-1149
- [21] 张薛, 赵璇. UV/H₂O₂ 氧化处理水中去污剂[J]. 环境科学学报, 2015, 35(3): 750-755
- [22] CHRISTENSEN H, SEHESTED K, CORFITZEN H. Reactions of hydroxyl radicals with hydrogen peroxide at ambient and elevated temperatures[J]. Journal of Physical Chemistry, 1982, 86(8): 1588-1590
- [23] 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 ($\cdot$ OH/ $\cdot$ O⁻) in aqueous solution[J]. Journal of Physical & Chemical Reference Data, 1988, 17(2): 513-886
- [24] KIM I Y, KIM M K, YOON Y, et al. Kinetics and degradation mechanism of clofibric acid and diclofenac in UV photolysis and UV/H₂O₂ reaction[J]. Desalination and Water Treatment, 2014, 52(31/32/33): 6211-6218
- [25] 潘诗卉. 磺胺嘧啶在紫外辐射下的降解机理探讨[D]. 上海: 上海师范大学, 2014
- [26] AHMED M M, BARBATI S, DOUMENQ P, et al. Sulfate radical anion oxidation of diclofenac and sulfamethoxazole for water decontamination[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 197(14): 440-447

(责任编辑: 郑晓梅)