

# 一种改进的高级氧化工艺降解微囊藻毒素动力学模型

黎雷, 高乃云\*, 殷娣娣, 张可佳, 郭建伟

(同济大学污染控制与资源化研究重点实验室, 上海 200092)

**摘要:** 试验利用 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和臭氧 2 种高级氧化工艺降解太湖水中粗提取的微囊藻毒素, 研究了光强、初始藻毒素浓度、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量、臭氧投加量、pH 值及阴离子对其去除率的影响, 并探讨了包括 pH、碳酸根浓度等水质参数在反应过程中的变化情况. 在准一级反应动力学的基础上提出了一种简捷的适合实际水质的高级氧化技术降解数学模型. 结果表明, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (包括单独 UV) 体系中, 准一级动力学和准二级动力学相关系数  $R^2$  的平均值分别为 0.927 和 0.827; 在臭氧工艺中, 准一级和准二级动力学相关系数  $R^2$  的平均值分别为 0.911 和 0.925; 而采用改进的一级动力学模型拟合的精确性有较大提高, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (包括单独 UV) 和臭氧 2 种体系中拟合相关系数  $R^2$  的平均值分别提高到 0.982 和 0.985; 而且通过模型分析还可以得出: 在光强、双氧水浓度和臭氧浓度不变的情况下, pH 值和碳酸根(碳酸氢根)离子浓度是影响反应最大的因素.

**关键词:** UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; 臭氧; MCLR; 动力学; 模型

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)04-1050-05

## Modified Kinetics Model of Degradation of MCLR by Advanced Oxidation Process

LI Lei, GAO Nai-yun, YIN Di-di, ZHANG Ke-jia, GUO Jian-wei

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

**Abstract:** Primary extracted MCLR (Microcystin-LR) from Taihu Lake degradation by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and ozone process were investigated. The effects of intensity of UV radiation, initial concentration of MCLR, dosages of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and ozone, initial pH value of the solution and anions on degradation of MCLR were studied. The pH value and carbonate (or bicarbonate) concentration varieties during the reaction were discussed. A concise model based on the first order model was raised. The results reveal that in UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system (including UV alone), the average value of the pseudo first and second order kinetics correlation coefficient  $R^2$  are 0.927 and 0.827 respectively. In the ozone treatment process, the average value of the first and second order kinetic correlation coefficient  $R^2$  are 0.911 and 0.925 respectively; at the same time, the accuracy of modified model was proved to be better, the average value of  $R^2$  in UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (including UV alone) and ozone system are up to 0.982 and 0.985 respectively. Meanwhile, it can be concluded from the model that: when the initial UV radiation, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dosage and the ozone dosage were set, pH value and carbonate (or bicarbonate) concentrations were the two main aspects which influenced the reaction rate.

**Key words:** UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; ozone; MCLR; kinetics; model

近年来,各种针对水中有毒有害物质的深度处理方法越来越多,特别是对水中的有机污染物的氧化去除成了一大研究热点.常见氧化工艺包括氯化、高锰酸钾氧化、双氧水氧化等<sup>[1-3]</sup>,它们能有效地去除许多天然或者人工合成的有机污染物.但近年来工农业的迅速发展对环境造成了严重污染;与此同时,生活水平的提高对水质提出了更高的要求.常规氧化工艺对一些难降解污染物的去除已经无能为力.基于羟基自由基氧化机制的高级氧化技术(advanced oxidation processes)的兴起给水处理技术带来了新的革命<sup>[4-6]</sup>,主要包括:臭氧、紫外线(UV)、超声波以及联用技术如 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、臭氧/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、Fenton、催化光降解等.

国内外利用各种高级氧化技术去除水中污染物的研究(包括降解动力学模型)已经有很多报道<sup>[7-11]</sup>.目前比较常用的是准一级和二级降解模型,但该模型是在 pH、各种无机离子浓度等在反应过程

中不变的假设上提出来的,比较适合水质条件比较单一的情况,而不适用于实际中复杂的水质条件.因此提出一种简便易行且适合实际水质条件的数学模型势在必行.

### 1 材料与方法

#### 1.1 试验设备

试验采用自制反应器,紫外灯(飞利浦)主波长为 254 nm,功率 75 W;臭氧发生器(SK-CFG-10,济南三康),臭氧产量 10 g h<sup>-1</sup>.

#### 1.2 MCLR 的提取

实验所用藻在蓝藻暴发时期取自太湖,藻液通

收稿日期:2008-05-27;修订日期:2008-08-18

基金项目:“十一五”国家科技支撑计划项目(2007BAC26B03, 2006BAJ08B06);国家科技重大专项(2008ZX07421-002)

作者简介:黎雷(1984~),男,博士研究生,主要研究方向为水处理理论与技术, E-mail: lilei87296281@126.com

\* 通讯联系人, E-mail: gaonaiyun1@126.com

过离心后,阴干,研磨成干藻粉备用.将干藻粉溶于去离子水中,随后在-18℃的冰箱中冰冻12h后解冻,并重复3次使藻毒素释放彻底.随后,通过离心将上清液分离,沉淀物则按上述的方法重新处理.收集液通过0.45 μm的乙酸纤维滤膜.最终得到的提纯液用于实验及后面的SPE-HPLC分析.

### 1.3 其它实验试剂

微囊藻毒素标样MCLR(购自武汉水生生物研究所),HPLC级;双氧水为30%(质量分数)的过氧化氢分析纯;调节pH所用HCl溶液由分析纯盐酸稀释而成,NaOH、NaCl、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、NaNO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液由分析纯固体溶解配制而成;试验用水均采用去离子水.

### 1.4 试验方法

UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>工艺:分别进行不同UV光强、不同H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>初始浓度、不同MCLR初始浓度、不同pH值条件及投加Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>4种阴离子的对照试验,取样总时间90min.

臭氧工艺:分别进行不同臭氧浓度、不同pH值条件及投加Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>4种阴离子的对照试验,臭氧发生器产生的臭氧通过文丘里水射器均匀进入,反应后臭氧尾气由质量分数为2%的KI溶液吸收.臭氧通入一定时间后将反应瓶取出,密封静置.每隔一段时间取样,取样总时间45min.

### 1.5 MCLR分析方法

MCLR浓度采用高效液相色谱仪(岛津LC-2010AHT)测定;UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>工艺分析条件:shimadzu VP-ODS色谱柱(250mm×4.6mm);流动相为甲醇(Sigma-Aldrich, USA)/H<sub>2</sub>O[0.05%三氟乙酸(Sigma-Aldrich, USA),体积比]=60/40;检测波长为238nm;流动相流速为1mL/min,柱温40℃.

臭氧工艺分析条件:色谱柱为BDS-C18反相色谱柱(150mm×4.6mm,5μm),流动相为甲醇(Sigma-Aldrich, USA)/磷酸缓冲溶液(pH=3)=57/43(体积比);检测波长为238nm;流动相流速为0.8mL/min,柱温40℃.

## 2 结果与分析

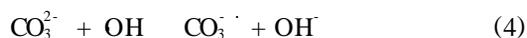
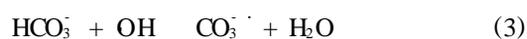
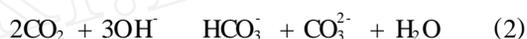
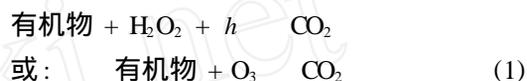
### 2.1 各种试验条件对降解效率的影响

UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>和臭氧工艺均能有效去除水中藻毒素,且降解效率随初始紫外线强度、双氧水浓度和臭氧浓度的提高而提高,随溶液的pH值的提高而降低;此外,无机阴离子会降低反应的速率,特别是

CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>(HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>)和NO<sub>3</sub><sup>-</sup>对反应抑制最大,它们大量消耗OH而使反应速率显著降低;SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>和Cl<sup>-</sup>对反应作用不明显.

### 2.2 反应过程中pH值和CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>(HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>)的变化

随着反应的进行,藻毒素以及其它有机物不断降解矿化,水中的二氧化碳浓度不断增加;此外溶液一直处于搅动状态,空气中的二氧化碳也可溶解到溶液中.二氧化碳将消耗溶液氢氧根并生成碳酸根和碳酸氢根,碳酸根和碳酸氢根浓度不断增加,它们都是羟基自由基的强烈抑制剂<sup>[7]</sup>,所以反应速率会随反应时间的推移不断下降.该过程溶液中反应可以表达为:



反应式(2)表明,随着二氧化碳的不断生成或者由空气中溶解到水中,水中氢氧根不断消耗,因此理论上溶液的pH应不断下降.实际UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>反应过程中的pH的变化情况也验证了这点(图1),图1表明,当初始pH值较高时,pH下降显著.当初始pH值为11.47时,反应50min和90min后分别降低到10.15和9.43.当初始pH值为9.65时,50min后降低到7.60;但在酸性环境中,pH变化不明显,这是由于反应产生的二氧化碳溶解度相对碱性条件下较低,几乎都以游离的形式存在.臭氧工艺中也存在类似现象,在此不赘述.

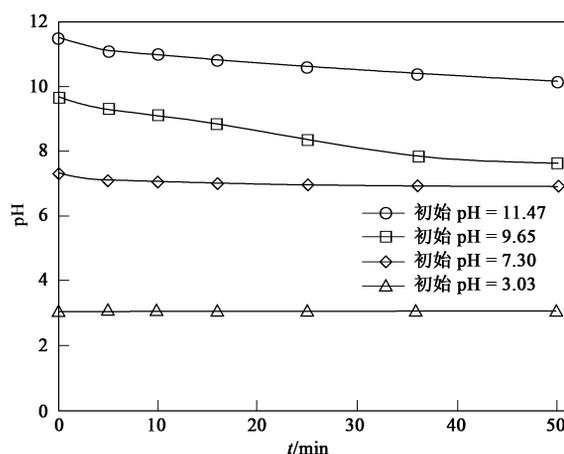


图1 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>系统中溶液pH值随时间的变化

Fig. 1 Change of pH in the solution with the time in UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system

### 3 反应动力学

高级氧化技术是通过水中产生的羟基自由基来氧化有机物. 比较常用降解动力学模型一般有一级和二级反应动力学, 降解机制比较类似. 这里以 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 为例开展讨论.

根据 Huang 等<sup>[12]</sup>的研究, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 系统发生的主要反应为:



由以上反应可知, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的主要机制是: 在 UV 的照射下, 激发产生的 OH 氧化 MCLR, 从而得到降解. 根据 Beltran 等<sup>[13]</sup>和 Mazellier 等<sup>[14]</sup>的研究:

$$\frac{d[\text{OH}]}{dt} = W_{\text{abs}} - k_1[\text{MCLR}][\text{OH}] + k_h[\text{H}_2\text{O}_2][\text{OH}] + k_s[\text{S}][\text{OH}] \quad (8)$$

根据 OH 浓度不变理论:

$$d[\text{OH}]/dt = 0$$

反应式(8)可以转化成反应式(9):

$$[\text{OH}] = \frac{W_{\text{abs}}}{k_1[\text{MCLR}] + k_h[\text{H}_2\text{O}_2] + k_s[\text{S}]} \quad (9)$$

$$-\frac{d[\text{MCLR}]}{dt} = k[\text{OH}]^m[\text{MCLR}]^n \quad (10)$$

式中,  $[\text{OH}]$  为 OH 的浓度;  $W_{\text{abs}}$  为 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的光解量子产率;  $W_{\text{abs}}$  为 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的光辐射吸收率;  $V$  为水样的体积;  $[\text{MCLR}]$  为 MCLR 任意时刻  $t$  的浓度;  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  为 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 任意时刻  $t$  的浓度;  $[\text{S}]$  为水样中所有的 OH 清除剂浓度;  $k_1$ 、 $k_h$ 、 $k_s$  为 MCLR、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 及水样中所有 OH 清除剂(如 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、HO<sub>2</sub><sup>-</sup> 等)与 OH 的反应速率常数;  $m$ 、 $n$  为指数.

#### 3.1 一级动力学模型

考虑到 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量比 MCLR 和其他所有的清除剂要大的多, 所以式(9)中  $k_1$ 、 $k_s$  项可以忽略, 同时 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度在试验过程中变化不大, 并假设  $m$ 、 $n$  为 1, 因此, 可化简为式(11):

$$-\frac{d[\text{MCLR}]}{dt} = \frac{k W_{\text{abs}}[\text{MCLR}]}{k_h[\text{H}_2\text{O}_2]} = k[\text{MCLR}] \quad (11)$$

$$[\text{MCLR}] = [\text{MCLR}]_0 e^{-kt} \quad (12)$$

上述模型即常用的一级动力学模型, 它由于形式简单, 参数少, 求解方便成为一种经常被使用的数学模型.

#### 3.2 二级动力学模型

类似地, 当假设  $n = 2$  时, 式(9)简化后即常说的二级动力学模型, 求解后如式(13)和式(14):

$$\frac{d[\text{MCLR}]}{[\text{MCLR}]^2} = -k dt \quad (13)$$

$$\frac{1}{[\text{MCLR}]} = kt + \frac{1}{[\text{MCLR}]_0} \quad (14)$$

该模型也是常用的模型之一.

#### 3.3 修正的一级动力学模型

上文提到, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) 浓度不断升高, 并且双氧水浓度也有一定程度的降低; 在臭氧系统中, 反应结束臭氧浓度也只剩初始浓度的 80% 左右. 因此羟基自由基的产生量不断减少且其抑制剂不断增多, 反应速率应该随时间降低, 而不是像模型一和模型二假设的那样是一个常数. 造成该反应动力学模型有必要改进. 根据试验结果并为了模型的简便, 这里假设反应速率随时间线性减小, 用  $a - bt$  表示, 即式(11)可转化成式(15)并求解得:

$$\frac{d[\text{MCLR}]}{dt} = -(a - bt)[\text{MCLR}] \quad (15)$$

$$\frac{d[\text{MCLR}]}{dt} = -a \left(1 - \frac{b}{a}t\right) [\text{MCLR}] \quad (16)$$

$$\frac{d[\text{MCLR}]}{[\text{MCLR}]} = -a \left(1 - \frac{b}{a}t\right) dt \quad (17)$$

$$[\text{MCLR}] = [\text{MCLR}]_0 e^{-a \left(t - \frac{b}{2a}t^2\right)} \quad (18)$$

假设  $k_1 = a$ ,  $k_2 = b/2a$

$$[\text{MCLR}] = [\text{MCLR}]_0 e^{-k_1 t (1 - k_2 t)} \quad (19)$$

在该模型中, 反应速率由  $k_1$  和  $k_2$  2 个常数决定,  $k_1$  代表的是开始时反应速率的快慢, 显然,  $k_1$  越大初始反应速率越大, 其主要取决于反应的初始条件如紫外线强度、双氧水浓度、臭氧浓度和初始 pH 值等; 而  $k_2$  代表的是反应速率随时间的降低程度, 也很显然,  $k_2$  越大反应速率随时间下降得越快, 主要取决于反应过程中的水质变化如水中双氧水、臭氧的消耗速率和 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) 离子浓度积累速率等. 并且可以推测, 当  $k_1$  值较小时, 即初始反应速率较慢时, 双氧水和臭氧的消耗和 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) 离子浓度积累速率也会相对较慢, 因此  $k_2$  值也会相对较小. 所以理论推测  $k_1$  和  $k_2$  存在一定的正相关性. 表 1 和表 2 是 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (包括 UV) 体系和臭氧体系中 3 种不同降解动力学模型的参数拟合.

表 1 表明, 单独 UV 体系中, 使用二级反应动力学拟合效果较好. 相反, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系中, 使用一级

较二级动力学拟合效果好. 相关系数  $R^2$  的平均值分别为 0.927 和 0.827; 在臭氧工艺中, 一级和二级动力学相关系数  $R^2$  的平均值分别为 0.911 和 0.925; 而采用改进的一级动力学模型拟合的精确性大大提高, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (包括单独 UV) 和臭氧 2 种体系中拟合

相关系数  $R^2$  的平均值分别为 0.982 和 0.985.

此外, 通过表 1 还可以看出,  $k_1$  和  $k_2$  值之间确实和理论分析一样, 存在正相关性 (如图 2), 它们之间拟合直线方程为  $k_2 = 0.064 k_1 - 0.0014$ ,  $R^2 = 0.9194$ , 这也证明了前面所述的反应过程中不断产

表 1 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 系统中不同的降解动力学模型中的参数拟合<sup>1)</sup>

Table 1 Degrading kinetic parameters of MCLR with different model under different reaction condition in UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system

工艺	影响因素	反应 工况	各模型的 $k$ 和 $R^2$ 值						
			$[\text{MCLR}] = [\text{MCLR}]_0 e^{-kt}$		$\frac{1}{[\text{MCLR}]} = kt + \frac{1}{[\text{MCLR}]_0}$		$[\text{MCLR}] = [\text{MCLR}]_0 e^{-k_1 t(1-k_2)}$		
			$k$	$R^2$	$k(1 \times 10^{-6})$	$R^2$	$k_1$	$k_2$	$R^2$
单独紫外线	光强/ $\mu\text{W}/\text{cm}^2$	153.00	0.026 6	0.812 1	2.75	0.984 7	0.045 0	0.005 6	0.937 8
		76.50	0.020 3	0.525 0	1.50	0.873 8	0.040 7	0.005 0	0.920 2
		38.25	0.014 3	0.809 9	0.84	0.962 7	0.025 0	0.005 9	0.986 1
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 浓度/ $\text{mmol L}^{-1}$	1	0.084 4	0.957 8	28.23	0.758 1	0.110 1	0.005 8	0.983 3
		2	0.123 8	0.968 7	38.69	0.743 3	0.150 5	0.007 3	0.975 6
		3	0.166 4	0.954 2	50.18	0.891 4	0.242 5	0.015 8	0.999 8
	初始 MCLR 浓度/ $\mu\text{g L}^{-1}$	76.1	0.206 0	0.997 5	70.42	0.870 7	0.247 4	0.013 7	0.999 9
		228.3	0.091 1	0.993 7	27.47	0.741 2	0.102 1	0.002 7	0.997 0
		304.4	0.059 7	0.960 4	18.82	0.789 0	0.082 5	0.003 8	0.998 3
紫外线/ 双氧化水联合	初始 pH	11.55	0.048 1	0.955 8	8.26	0.885 1	0.065 0	0.003 6	0.990 0
		9.60	0.076 4	0.982 2	22.74	0.765 7	0.091 5	0.004 1	0.991 9
		5.28	0.135 4	0.974 0	54.69	0.762 3	0.171 2	0.007 9	0.990 0
	阴离子	Cl <sup>-</sup>	0.115 8	0.964 7	27.37	0.809 0	0.152 9	0.009 2	0.988 2
		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.081 4	0.877 3	20.30	0.858 3	0.125 0	0.008 7	0.963 8
		CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0.048 8	0.872 5	15.53	0.811 2	0.074 0	0.004 7	0.956 6
	光强/ $\mu\text{W cm}^{-2}$	153.00	0.123 8	0.968 7	39.70	0.763 7	0.154 3	0.007 5	0.982 7
		76.50	0.062 5	0.975 8	11.20	0.831 0	0.072 6	0.003 5	0.982 6
		38.25	0.037 3	0.984 1	8.32	0.814 9	0.043 0	0.001 8	0.989 9
		19.12	0.034 6	0.998 0	6.72	0.827 0	0.037 4	0.001 1	0.999 6

1) 除表中单独列出的工况外, 其它工况分别为 UV 强度 = 153 ( $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ ), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度 = 2 mmol/L, pH = 7.2, MCLR 初始浓度 = 152.2  $\mu\text{g}/\text{L}$

表 2 臭氧工艺中不同的降解动力学模型中的参数拟合<sup>1)</sup>

Table 2 Degrading kinetic parameters of MCLR with different model under different reaction condition in the ozone system

影响因素	反应工况	各模型的 $k$ 和 $R^2$ 值						
		$[\text{MCLR}] = [\text{MCLR}]_0 e^{-kt}$		$\frac{1}{[\text{MCLR}]} = kt + \frac{1}{[\text{MCLR}]_0}$		$[\text{MCLR}] = [\text{MCLR}]_0 e^{-k_1 t(1-k_2)}$		
		$k$	$R^2$	$k(1 \times 10^{-6})$	$R^2$	$k_1$	$k_2$	$R^2$
臭氧浓度/ $\text{mg L}^{-1}$	5.2	0.017 5	0.978 7	3.66	0.973 5	0.003	0.019 9	0.982 7
	3.1	0.014 8	0.901 2	1.89	0.950 9	0.013	0.023 0	0.994 7
	7.4	0.050 4	0.957 1	2.29	0.931 0	0.008	0.066 4	0.990 8
阴离子	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0.007 7	0.912 7	1.28	0.948 7	0.009	0.011 3	0.993 8
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.045 4	0.938 4	10.90	0.974 5	0.008	0.063 4	0.992 4
	Cl <sup>-</sup>	0.019 0	0.996 1	3.58	0.984 6	0.002	0.020 8	0.998 6
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.020 7	0.731 9	3.82	0.880 5	0.014	0.037 0	0.985 6
初始 pH	3.08	0.212 1	0.977 1	1 100.00	0.676 0	0.006	0.247 7	0.984 2
	4.51	0.072 8	0.919 2	59.70	0.859 2	0.007	0.099 9	0.965 4
	6.19	0.040 9	0.888 4	13.30	0.985 0	0.010	0.060 8	0.976 6
	7.20	0.020 0	0.929 2	3.84	0.981 9	0.007	0.028 2	0.983 6
	8.83	0.015 3	0.825 5	2.47	0.926 2	0.012	0.024 2	0.960 6
	10.08	0.013 2	0.891 0	1.94	0.954 0	0.010	0.020 2	0.990 2

1) 除表中单独列出的工况外, 其它工况分别为臭氧浓度 = 5.2 mg/L, pH = 7.0, MCLR 初始浓度 = 136  $\mu\text{g}/\text{L}$

生  $\text{CO}_3^{2-}$  ( $\text{HCO}_3^-$ ) 离子和消耗双氧水,而高的反应速率对应  $\text{CO}_3^{2-}$  ( $\text{HCO}_3^-$ ) 积累和双氧水的消耗也越快,从而带来了反应速率的随时间降低程度较大。

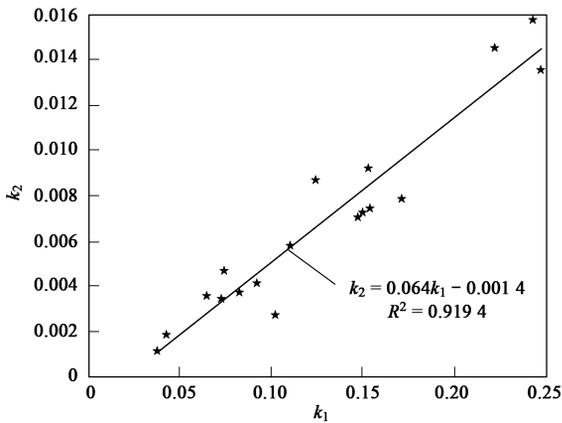


图2 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系中改进模型中  $k_1$  和  $k_2$  之间关系的拟合曲线

Fig. 2 Relationship between  $k_1$  and  $k_2$  in the modified first order model in UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system

#### 4 结论

(1) UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和臭氧 2 种高级氧化工艺能有效地降解 MCLR。

(2) MCLR 的降解速率受 UV 光强、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 初始浓度、臭氧浓度、pH 值和阴离子的影响。在相同的条件下,随着 UV 光强, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度,臭氧浓度的增大, MCLR 降解速率增大;同时 pH 值对反应也有很大影响,酸性环境对 MCLR 降解有利;而阴离子对 MCLR 的降解有负作用,其中  $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  影响显著。

(3) 改进的降解动力学模型引进  $k_1$  和  $k_2$  2 个参数,较常用的一级和二级模型大幅提高了拟合精确性,  $k_1$  取决于反应的初始条件如臭氧浓度,紫外线强度等,而  $k_2$  代表的是反应速率随时间的降低快慢,取决于水中双氧水、臭氧的消耗速率和  $\text{CO}_3^{2-}$  ( $\text{HCO}_3^-$ ) 离子浓度积累速率,理论分析和试验结果都表明  $k_1$  和  $k_2$  存在一定的正相关性。该模型突破了一般模型只适用一般纯溶液实验研究,也适合反应过程更复杂的实际水体中的污染物的降解去除。

#### 参考文献:

- [1] Dai K, Peng T Y, Chen H, *et al.* Photocatalytic degradation and mineralization of commercial methamidophos in aqueous Titania suspension[J]. *Environmental Science Technology*, 2008, **42** (5): 1505-1510.
- [2] Waldemer R H, Tratnyek P G. Kinetics of contaminant degradation by permanganate[J]. *Environmental Science Technology*, 2006, **40** (3): 1055-1061.
- [3] John D E, Haas C N, Nwachuku N, *et al.* Chlorine and ozone disinfection of *Encephalitozoon intestinalis* spores [J]. *Water Research*, 2005, **39** (11): 2369-2375.
- [4] Rosenfeldt E J, Linden K G, Canonica S, *et al.* Comparison of the efficiency of center dot OH radical formation during ozonation and the advanced oxidation processes O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [J]. *Water Research*, 2006, **40** (20): 3695-3704.
- [5] Qiao R P, Li N, Qi X H, *et al.* Degradation of microcystin-LR by UV radiation in the presence of hydrogen peroxide [J]. *Toxicology*, 2005, **45** (6): 745-752.
- [6] Xu B, Gao N Y, Sun X F, *et al.* Photochemical degradation of diethyl phthalate with UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [J]. *Journal of Hazardous Materials*, **139** (1): 132-139.
- [7] 雷乐成,汪大群. 水处理高级氧化技术[M]. 北京:化学工业出版社,2003.
- [8] Crittenden J C, Hu S M, Hand D W, *et al.* A kinetic model for UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process in a completely mixed batch reactor [J]. *Water Research*, 1999, **33** (10): 2315-2328.
- [9] 赵学庄, 化学反应动力学原理[M]. 北京:高等教育出版社, 1990.
- [10] 黎雷,高乃云,胡玲,等. 阴离子对 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/微曝气工艺降解双酚 A 的影响[J]. *中国环境科学*, 2008, **28** (3): 233-236.
- [11] Liao C H, Mirat D G. Chemical oxidation by photolytic decomposition of hydrogen peroxide [J]. *Environmental Science Technology*, **29** (12): 3007-3014.
- [12] Huang C R, Shu H Y. The reaction kinetics, decomposition pathways and intermediate formation of phenol in ozonation, UV/O<sub>3</sub> and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 1995, **41** (1): 47-64.
- [13] Beltran F J, Gonzales M, Gonzales F. Industrial wastewater advanced oxidation. Part 1. UV radiation in the presence and absence of hydrogen peroxide[J]. *Water Research*, 1997, **31** (10): 2405-2014.
- [14] Mazellier P, Rachel A, Mambo W. Kinetics of benzenesulfonates elimination by UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-chemistry*, 2004, **163** (3): 389-393.