

· 试验研究 ·

# UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 联用工艺去除水中阿特拉津的研究

高燕飞, 徐力克, 刘 豪, 陶佩俊, 高乃云, 崔 婧

(同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

**摘要:** 采用间歇式反应器考察了 UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 高级氧化技术去除水中阿特拉津的效果及其影响因素, 并进行了相关的反应动力学研究。结果表明, 在 pH 值 6.9 阿特拉津初始浓度 500μg/L, 紫外辐照强度 172μW/cm<sup>2</sup> 时, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量 50mg/L, 反应 10min 后, 阿特拉津的去除率 >90%。UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 联用工艺对阿特拉津的降解符合一级反应动力学。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 在该联用工艺降解阿特拉津中具有双重作用, 一方面, 当 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量较小时, 一级反应速率常数随 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量的增加基本呈现线性增加的趋势; 另一方面, 当 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度增加到一定程度 (90mg/L) 后, 阿特拉津的降解速率随 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度的变化已不明显, 而 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度为 102mg/L 时, 则出现了抑制作用。

**关键词:** 阿特拉津; 高级氧化技术; 反应动力学

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 1001-3644(2010)04-0005-04

## Study on Removal of Atrazine from Water Using UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Combination Process

GAO Yan-fei, XU Li-ke, LIU Hao, TAO Pei-jun, GAO Nai-yun, CU I Jing

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

**Abstract** Effect on atrazine removal from water and its affecting factors of the advanced oxidation technology UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> were studied in batch reactors. The relevant kinetic analysis was conducted as well. The results show that at the conditions of pH 6.9, initial atrazine concentration as 250μg/L, UV irradiation intensity as 172μW/cm<sup>2</sup> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dosage as 50 mg/L with 10 minutes reaction time, the removal rate of atrazine reached above 90%. The degradation of atrazine accorded with first order reaction kinetics. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> played bidirectional role in the degradation of atrazine. On one hand, when the dosage of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> was low, the speed constant of first order reaction increased with the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dosage linearly. On the other hand, when the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration increased to a certain extent (90mg/L), the rate of atrazine degradation with the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dosage insignificantly. Inhibition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> appeared when the concentration reached 102mg/L.

**Keywords** Atrazine; advanced oxidation technology; reaction kinetics

我国在 20 世纪 80 年代开始使用阿特拉津, 到 20 世纪 90 年代在华北、东北地区的得到广泛推广和大量应用。阿特拉津已被证明是内分泌干扰物。内分泌干扰物对人体和动物引起的影响作用是缓慢的, 可能要 10 到 20 年后才能被发现, 但是一旦发现, 可能已经影响了当代或后代人的健康<sup>[1, 2]</sup>, 并

且常规处理工艺对阿特拉津很难去除。因此研究水中微量农药类内分泌干扰物的去除具有十分重要的意义。此次实验研究以阿特拉津为例, 考察了 UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 高级氧化技术对阿特拉津的去除效果, 并进行了相关动力学研究。

## 1 实验部分

### 1.1 实验装置

阿特拉津的高级氧化 (UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 联用) 试验工艺流程图如图 1 所示。反应器有效体积 20L, 双层不锈钢外壳, 内通冷却水, 保持反应器内温度恒

收稿日期: 2010-01-16

基金项目: 国家创新性实验 (SIFP); 国家科技重大专项资助 (2008ZX07421-002); 国家“十一五”科技支撑计划 (2006BAJ08B06)。

作者简介: 高燕飞 (1985-), 男, 河北邢台人, 同济大学市政工程专业 2009 级硕士研究生, 研究方向为水处理理论与技术。

定。反应器中均匀布置了 3 盏紫外灯管。通过循环水泵使反应液在反应器内高速循环, 循环流量为 2750 L/h。加入反应液后开启循环泵, 15 min 后开始取样, 以保证完全混合的效果。紫外灯主波长为 253.7 nm, 通过控制紫外灯管开关数来控制紫外光照射强度。光强的测定采用北京师范大学光电仪器厂生产的紫外测光仪, 测定点为反应器顶部中心点(反应器内有水)。

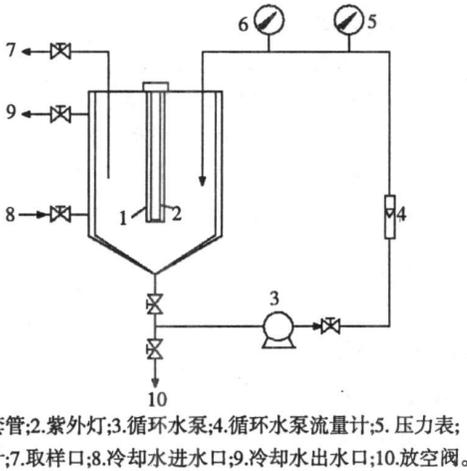


图 1 实验装置

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

## 1.2 实验试剂

根据试验需要, 小试试验分别采用蒸馏水和市政管网自来水配制阿特拉津溶液, 各项水质指标如表 1 所示。

表 1 实验水质

Tab. 1 Experimental water quality

水质指标	pH	DOC (mg/L)	浑浊度 (NTU)	电导率 ( $\mu\text{s}/\text{cm}$ )
蒸馏水	7.13~7.56	1.37~1.67	0	< 0.006
自来水	6.95~7.43	4.60~7.02	606~720	0.09~0.12

试验用到的试剂有: 阿特拉津 (Atrazine)、 $\text{H}_2\text{O}_2$  试剂、液相色谱流动相为乙腈 (HPLC 级, Sigma 公司生产)。其他常规药品为分析纯。

## 1.3 分析方法

中间产物测定采用梯度洗脱, 流动相流速 0.8 mL/min, 检测波长 210 nm, 分析时间 15 min, 梯度程序为: 0.01~15 min 乙腈:水 = 5:95, 4 min 乙腈升高到 30%, 15 min 乙腈升高到 80%。通过

标准物质的保留时间与降解产物的保留时间对比进行定性分析。测试中采用内标法, 以抵消操作过程中产生的系统误差, 提高分析精确度, 标准曲线的相关系数 > 0.995。

## 2 降解阿特拉津的影响因素分析

### 2.1 pH 值

阿特拉津初始浓度  $500 \mu\text{g}/\text{L}$ , 紫外辐照强度  $115 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量  $50 \text{mg}/\text{L}$ , 不同 pH 值条件下, 反应前 5 min UV- $\text{H}_2\text{O}_2$  工艺对阿特拉津的降解情况如图 2 所示。

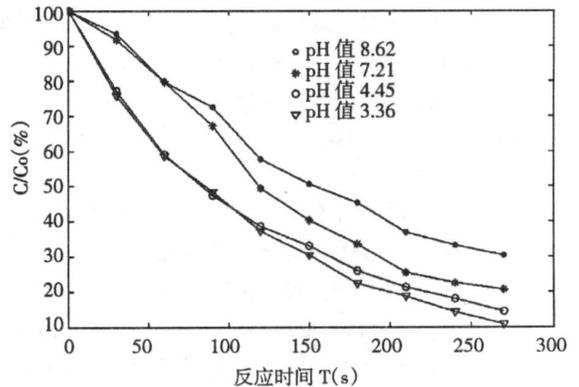


图 2 不同 pH 值对 UV- $\text{H}_2\text{O}_2$  工艺去除阿特拉津的影响

Fig. 2 Effect of different pH values on removal of atrazine by UV- $\text{H}_2\text{O}_2$  process

从图 2 可看出, 随着 pH 值的降低, 反应速率逐渐加快。这表明水体中的阿特拉津在酸性条件下光解反应速率比碱性条件下稍快。这是由于在酸性条件下更有利于 UV- $\text{H}_2\text{O}_2$  工艺产生大量的羟基自由基, 且  $\text{H}^+$  的存在能够阻止  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解生成  $\text{HOO}^-$  ( $\text{HOO}^-$  是捕获羟基自由基的一种集团)。因此 UV- $\text{H}_2\text{O}_2$  工艺在偏酸性或中性的条件下降解阿特拉津的效果更好。

### 2.2 Atrazine 初始浓度

阿特拉津溶液 pH 值 6.9, 紫外辐照强度  $115 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量  $50 \text{mg}/\text{L}$ , 不同阿特拉津初始浓度条件下, UV- $\text{H}_2\text{O}_2$  工艺对阿特拉津的降解情况如图 3 所示。

从图 3 可见, 随着阿特拉津初始浓度的增加, UV- $\text{H}_2\text{O}_2$  工艺降解阿特拉津的速率加快。

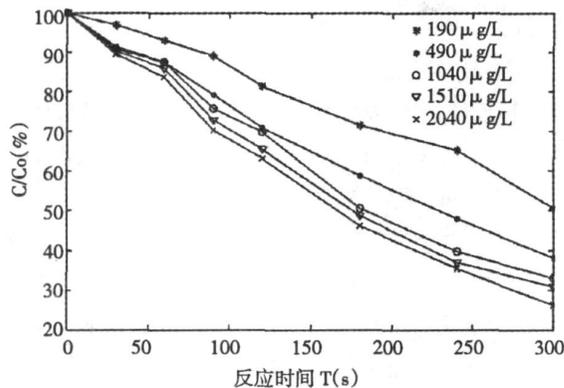


图 3 不同初始浓度对 UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 工艺去除阿特拉津的影响

Fig 3 Effect of different initial concentrations on removal of atrazine by UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process

### 2.3 紫外辐照强度

阿特拉津初始浓度 500μg/L, pH 值 6.9, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量 50mg/L, 不同紫外辐照强度条件下, UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 工艺对阿特拉津的降解情况如图 4所示。

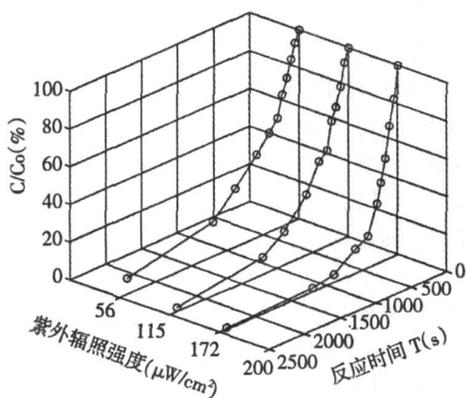


图 4 不同紫外辐照强度下阿特拉津的去除率

Fig. 4 Removal rates of atrazine at different UV irradiation intensities

从图 4可见, 当紫外辐照强度由 56μW/cm<sup>2</sup> 升高时, 随着紫外辐照强度的增加阿特拉津的降解速率明显加快。当紫外线辐照度升至 172μW/cm<sup>2</sup> 时, 反应到 10min 时系统对阿特拉津的去除率 > 90%。

### 2.4 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量

阿特拉津初始浓度 500μg/L, pH 值 6.9, 紫外辐照强度 115μW/cm<sup>2</sup>, 不同 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量条件下, UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 工艺对阿特拉津的降解情况如图 5所示。

从图 5可见, 当 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量 < 90mg/L 时, 随着 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投量的增加, UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 工艺降解阿特拉

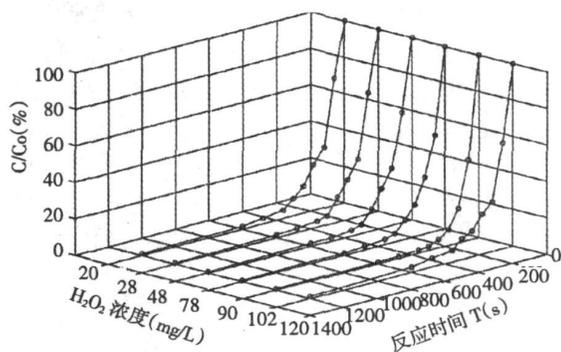


图 5 不同 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量对 UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

工艺去除阿特拉津的影响

Fig 5 Effect of different H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dosages on removal of atrazine by UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process

津的速率明显加快; 但当 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量继续增加至 102mg/L 时降解速率反而开始下降。其原因为当水中 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 不饱和时, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 在紫外线激发下所产生的羟基自由基随着 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量的增加而急剧增加, 当水中 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 饱和甚至过量时, 由于 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 可捕获羟基自由基, 所以当 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的投加量超过一定数值时, 系统对阿特拉津的降解速率开始下降<sup>[3,4]</sup>。

## 3 降解阿特拉津的动力学分析

### 3.1 UV 辐照强度分析

不同紫外线辐照强度条件下, 阿特拉津的光解曲线呈现一级反应动力学的特征<sup>[5]</sup>。进行一级动力学方程拟合, 其相应的动力学方程参数见表 2。

表 2 不同光强条件下阿特拉津一级反应动力学参数

Tab 2 First-order Kinetics parameters of atrazine at different UV intensities

光强 (μW/cm <sup>2</sup> )	拟合方程	K (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
56	LnC = -0.375t + 6.214	0.375	0.983
115	LnC = -0.496t + 6.215	0.496	0.987
172	LnC = -0.684t + 6.217	0.684	0.993

拟合结果表明: 本实验阿特拉津在不同光强条件的光解反应均很好的符合一级反应动力学模型。从表中可知, 光解反应的一级反应速率常数受光强影响较大。反应速度常数随着 UV 辐射量的增加而增加, 分子吸收光的本质是在紫外光辐射的作用

下,物质分子的能态发生了改变,即分子的转动、振动、或者电子能级发生变化,由低能态被激发至高能态(即活化),进而发生各种反应。增加光强实质上提高单位反应体积内的光子流量,光子流量的增加会使单位时间内被活化的物质分子数增加,反应速率也会随之提高。因此,可以通过增加紫外照射光强,来提高阿特拉津光氧化降解的效率,但这也相应增加了运行费用。

### 3.2 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度分析

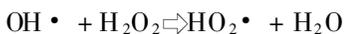
不同 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度条件下,阿特拉津的光解曲线呈现一级反应动力学的特征<sup>[5]</sup>,进行一级动力学方程拟合,其相应的动力学方程参数见表 3。

表 3 不同 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度条件下阿特拉津一级反应动力学参数

Tab. 3 First order kinetics parameters of atrazine at different concentrations of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 浓度 (mg/L)	拟合方程	K (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
20	LnC = -0.481t + 6.211	0.481	0.991
28	LnC = -0.487t + 6.216	0.487	0.996
48	LnC = -0.492t + 6.213	0.492	0.989
78	LnC = -0.512t + 6.215	0.512	0.992
90	LnC = -0.813t + 6.219	0.813	0.995
102	LnC = -0.417t + 6.214	0.417	0.997

分析拟合结果可得: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 在 UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 工艺降解阿特拉津时具有双重作用,一方面,当 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量较小时,一级反应速率常数随 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量的增加急剧增加。这是由于 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 在紫外线照射下能分解成具有强氧化性的羟基自由基<sup>[6,7]</sup>,增大 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度会导致有更多羟基自由基产生,从而使得阿特拉津降解速度明显提高。另一方面,当 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度增加到一定程度(90mg/L)后,阿特拉津的降解速率随 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度的变化已不明显。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度为 90mg/L 基本达到最大值。而 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度为 102mg/L 时,则出现了抑制作用。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 作为羟基自由基的捕获剂,溶液中过量的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 会与羟基自由基反应,其反应式如下:



由于生成的过氧化羟基自由基氧化能力较弱,因此 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度越高过氧化羟基自由基就越多,使得阿特拉津的降解速率反而降低。

## 4 结 论

4.1 UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 工艺能有效去除饮用水中的阿特拉津,在 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量为 50mg/L, pH 值为 6.9,阿特拉津初始浓度约为 500μg/L,紫外线辐照度为 172μW/cm<sup>2</sup> 时,反应 10min 阿特拉津的去除率为 > 90%。

4.2 UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 工艺对阿特拉津的降解符合一级反应动力学。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 在 UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 工艺降解阿特拉津时具有双重作用,一方面,当 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量较小时,一级反应速率常数随 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量的增加基本呈现线性增加的趋势;另一方面,当 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度增加到一定程度(90mg/L)后,阿特拉津的降解速率随 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度的变化已不明显。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度为 90mg/L 基本达到最大值。而 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度为 102mg/L 时,则出现了抑制作用。

4.3 pH 值对 UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 工艺去除阿特拉津的效果有一定影响,当 pH 值为中性和偏酸性时更有利于系统对阿特拉津的去除。

## 参考文献:

- [1] Felsot A S, Racke K D, Hamilton D J. Disposal and degradation of pesticide waste [J]. Rev. Environ. Contam. Toxicol. 2003, 177: 123-186.
- [2] Silva E, Filho M, Sa-Correia I, Bums R G, Show L J. Combined bioremediation and biostimulation to clean up soil contaminated with high concentrations of atrazine [J]. Environ. Sci. Technol. 2004, 38: 632-637.
- [3] Camel V, Bernard A. The use of ozone and associated oxidation processes in drinking water treatment [J]. Water Res., 1998, 32: 3208-3222.
- [4] Aleboych Azm, Moussa Yasser, Aleboych Hamid. Kinetics of oxidative decolorisation of Atrazine in water by ultraviolet radiation in the presence of hydrogen peroxide [J]. Sep. Purif. Technol., 2005, 43(2): 143-148.
- [5] Kusic H, Koprivanac N, Loncaric Bozic A, Papis S, Petemel I, Vurjevic D. Reactive dye degradation by AOPs: development of a kinetic model for UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process [J]. Chem. Biochem. Eng. Q., 2006, 20: 293-300.
- [6] Alhaizy R, Akgegan A. Advanced oxidation of phenolic compounds [J]. Advances in Environmental Research, 2000, 4: 233-244.
- [7] Chan K H, Chu W. Atrazine removal by catalytic oxidation processes with or without UV irradiation: Part I. Quantification and rate enhancement via kinetic study [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2005, 58: 157-163.