



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202005059

中图分类号 X131.2

文献标识码 A

田芳, 陆昱, 郭光, 等. 中压紫外/氯水处理工艺过程中氯的分解规律[J]. 环境工程学报, 2021, 15(2): 572-579.

TIAN Fang, LU Yu, GUO Guang, et al. Decomposition of chlorine during medium pressure UV/chlorine water treatment process[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(2): 572-579.

中压紫外/氯水处理工艺过程中氯的分解规律

田芳¹, 陆昱¹, 郭光^{1,*}, 贲伟伟², 丁克强¹, 梁正超¹, 郭晓正¹, 张蜀贵¹

1. 南京工程学院环境工程学院, 南京 211167

2. 中国科学院生态环境研究中心, 饮用水科学与技术重点实验室, 北京 100085

第一作者: 田芳(1981—), 女, 博士, 副教授。研究方向: 水处理技术。E-mail: tianfang0305@163.com

*通信作者: 郭光(1981—), 男, 博士, 副教授。研究方向: 水处理技术。E-mail: guoguang007007@163.com

摘要 在中压紫外/氯高级氧化技术应用用于去除水中微量污染物的过程中, 氯的浓度会由于光解作用而降低, 直接影响该技术的处理效率。为解决上述问题, 通过测定不同中压紫外剂量下氯浓度的变化, 研究了氯的分解规律, 以及氯投加量、pH、温度、腐殖酸和常见阴离子等条件对氯分解速率的影响。结果表明, 氯的分解遵循一级动力学, 其分解速率常数 k_{obs} 随着氯初始浓度的降低而增加, 随 pH、腐殖酸浓度及温度升高而增加; 在一定范围内 k_{obs} 与 pH 或腐殖酸浓度成正相关关系; 温度由 15 °C 升高至 26 °C 也使氯的分解速率提高了 1 倍, 主要归因于氯自身的分解随温度升高而加快, 而非紫外光解速率提高导致; 水中主要阴离子 Cl^- 、 NO_3^- 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 的存在对氯的分解速率几乎没有影响。以上研究结果可为中压紫外/氯水处理工艺设计, 尤其是氯投加量和紫外剂量等工艺参数设计提供数据支持。

关键词 中压紫外; 水处理; 自由氯; 动力学

随着工农业的发展, 水环境的污染状况依然严峻, 而人类对环境水体及饮用水水质要求又日益提高, 由紫外与氯联合组成的紫外/氯高级氧化技术能产生 $\text{HO}\cdot$ 、 $\text{Cl}\cdot$ 和 $\text{O}\cdot^-$ 等强氧化性自由基^[1] (式 (1)), 能有效降解水中药物和个人护理产品等有机污染物^[2-7] 及氨氮等无机污染物^[8-9], 已迅速发展为一种高效水处理技术, 日益受到研究者的关注, 具有广阔的应用前景。



在紫外/氯高级氧化过程中, 氯浓度对处理效果影响很大, 氯浓度越高, 处理效果越好^[2-8]。但氯的浓度在处理过程中可能会由于光解作用而不断降低, 直接影响处理效率。已有研究发现, 在采用紫外消毒的水处理工艺中, 经过预氯化的水进入紫外消毒单元时, 残余的氯会吸收紫外光, 并在紫外处理单元发生光解, 导致氯浓度明显降低^[10-11], 而且降低程度随水质变化较大, 并对紫外剂量、消毒效果、出水水质均产生了一定的影响^[11]。根据这些研究结果可推断紫外/氯高级氧化过程中氯的浓度也将随紫外剂量增加而降低, 并且在不同工艺及水质条件下氯的分解程度可能具有较大差异, 从而影响紫外/氯工艺的处理效果。

收稿日期: 2020-05-12; 录用日期: 2020-07-15

基金项目: 国家自然科学基金青年基金资助项目 (51608257, 31600091); 中国科学院饮用水科学与技术重点实验室开放基金课题 (17K01KLDWST); 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室开放基金课题 (18K01ESPCT); 南京工程学院大学生科技创新项目 (TB201912004, TB201912034, TB202012022); 江苏省高等学校大学生创新创业训练计划项目 (201911276146H)

目前，紫外处理系统中应用最广泛的是低压汞灯 (LP) 和中压汞灯 (MP)。前者主要发射 254 nm 的单色光，而后的发射光谱为一段连续光谱 (200~600 nm)。与 LPUV 相比，MPUV 具有波谱范围广，功率更高，在处理相同水量达到同等效果时，所需的反应器体积小，灯管数量少，占地面积省等优点。因此，在实际中使用量较 LPUV 更多 (约 38% 采用 LPUV，62% 采用 MPUV)。本研究通过测定不同中压紫外剂量下氯浓度的变化，考察了中压紫外/氯高级氧化过程中氯的分解规律，并探讨不同水处理工艺参数及水质条件对氯分解的影响，根据所获得的数据可以估算不同条件下余氯浓度，为中压紫外/氯高级氧化技术及预氯化-中压紫外消毒过程提供基础数据和技术支持，获得最佳水处理效果。

1 材料与方法

1.1 光照实验

中压紫外/氯高级氧化光照实验采用紫外平行光束仪进行，光源为贺利氏中压紫外灯 (DQ3024, 3.5 kW, 功率可调节)，反应器为 6 cm 培养皿，放置于平行光束正下方的磁力搅拌器上，搅拌器下设升降台，用于调节高度。实验开始前对紫外平行光束仪进行预热，待发射光强稳定后开始实验。取配制好的反应液 20 mL 于培养皿中，打开紫外光路的同时按照所需浓度投加次氯酸钠溶液开始反应，照射一定时间后，移出一定量水样立即测量其吸光度值，计算氯的浓度。整个实验过程用磁力搅拌使反应液呈完全混合状态，但又不至于引起明显的液面变化。

1.2 试剂、仪器和测试方法

反应液用 2 mmol·L⁻¹ 磷酸二氢钠配制 (无机离子的影响实验中为 10 mmol·L⁻¹)，并用氢氧化钠调节 pH 至预定值。实验中所用氯、磷酸二氢钠、氢氧化钠、腐殖酸、氯化钠、硝酸钠、碳酸氢钠及硫酸钠等药品均为分析纯及以上。

紫外光剂量采用 International Light ILT1700 辐照计测定光强后，根据国际紫外线协会提供的计算表格进行计算。pH 用 FE28-S 型 pH 计 (梅特勒托利多公司) 测定，使用前用标准缓冲液标定。氯的浓度使用北京普析通用公司的 T6 新世纪紫外可见分光光度计参照中华人民共和国国家环境保护标准 HJ 586-2010 DPD 分光光度法测定。

1.3 计算方法

用一级反应动力学方程 (式 (2)) 拟合氯的分解速率。

$$\ln(C_0/C_t) = k_{\text{obs}} F \quad (2)$$

式中： C_0 、 C_t 分别为初始及反应 t 时间的氯浓度， $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ； k_{obs} 为一级表观速率常数， $\text{cm}^2\cdot\text{mJ}^{-1}$ ； F 为中压紫外剂量， $\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

2 结果与讨论

2.1 不同浓度自由氯的分解规律

在紫外/氯高级氧化技术使用中，投氯量都是影响消毒效果的重要因素之一。因此，在 pH = 7.25、温度为 14 °C 条件下，考察了不同浓度自由氯在中压紫外下的分解规律，结果如图 1 所示。由图 1 可以看出，自由氯在不同浓度条件下的分解均遵循一级动力学，随着氯浓度的升高，自由氯的分解速率常数 k_{obs} 降低。当氯初始浓度为 1.08 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时， k_{obs} 为 0.014 8 $\text{cm}^2\cdot\text{mJ}^{-1}$ ；氯浓度升高到 10.53 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时， k_{obs} 下降到 0.004 3 $\text{cm}^2\cdot\text{mJ}^{-1}$ ，分解速率常数降低了 71%，之后氯浓度的增加导致 k_{obs} 降低的程度有所减缓。其他类物质，如磷酸基乙酸、吡嗪硫磷、普萘洛尔、四环素及 2, 4-D 丁酯等^[12-16] 在紫外光下的降解也具有相同的规律。这可能是由于在光降解过程中，单位时间单位光照面积内，光强一定时，进入反应体系的光子数相同，氯浓度越大，吸收了光子能量的氯占氯总

浓度比例越小,导致光解速率常数降低。通过测定不同浓度的氯在中压紫外波长范围内的吸光度发现,吸收了光子能量的氯(以吸光度表征,吸光度越大吸收了光子能量的氯分子越多)占氯总浓度比例确实随氯总浓度增大而减小,以反应液在 293 nm (OCl⁻的最大吸收波长)处的吸光度为代表,当氯浓度从 1.08 mg·L⁻¹ 升高到 51.31 mg·L⁻¹,该比例从 0.002 778 降低为 0.001 325。该结果与上述推测一致。

2.2 不同 pH 条件下自由氯的分解规律

pH 一直被认为是水处理中最重要的指标之一,一般水体 pH 为 6~9。在常规水处理条件下,自由氯的存在形态以 HOCl 和 OCl⁻ 为主,其相对浓度强烈依赖于 pH。由于不同种类的自由氯的吸收光谱和摩尔吸收系数不同,可能导致不同 pH 条件下,氯的中压紫外光解速率不同。已有研究^[17]发现,在低压紫外下 pH 对氯的光解几乎没有影响,但在太阳光下氯的光解速率受 pH 影响较大,说明不同光源对氯的光解规律不同。因此,在氯初始浓度为 20 mg·L⁻¹,温度为 16 °C 条件下,考察了不同 pH 条件下自由氯在中压紫外线下的分解规律,结果如图 2 所示。

由图 2 可以看出,当 pH 低于 6 时,分解速率变化较小,之后随着 pH 升高,自由氯的分解速率明显升高。当 pH=6 时,氯分解的一级动力学速率常数 k_{obs} 为 0.003 cm²·mJ⁻¹,氯分解一半的紫外剂量为 231 mJ·cm⁻²; pH 升高到 9 时, k_{obs} 升高为 0.007 2 cm²·mJ⁻¹,分解一半所需的剂量降低为 96 mJ·cm⁻²,分解速率提高了 1.4 倍。自由氯在 pH 较低时,主要以 HOCl 的形式存在;而高 pH 条件下则主要以 OCl⁻ 的形式存在,说明 OCl⁻ 更容易被中压紫外光解。该结果与氯在太阳光下的光解规律^[17] 相同。

为进一步分析其机理,本研究测定了不同 pH 条件下相同浓度自由氯溶液的光谱扫描图(图 3),可以看出 OCl⁻ 的吸收峰为 292 nm,且吸收峰较宽,峰值随 pH 的增大而升高;而 HOCl 的吸收峰为 236 nm,其峰值随 pH 降低而升高,并且 OCl⁻ 的摩尔吸光系数 (365±8) L·(mol·cm)⁻¹,要远大于 HOCl (101±2) L·(mol·cm)⁻¹^[10]。而中压紫外灯在 292 nm 附近的辐照强度要明显大于 236 nm 附近的辐照强度。水中物质通常对其最大吸收波长的光吸收最强,也就是说 OCl⁻ 可吸收的紫外剂量也相应更大。因此, pH 越大, OCl⁻ 的浓度比例越大,能够吸收和可供吸收的光能量都要大于 HOCl,导致其光解速率明显快于 HOCl。

此外,有研究结果^[1]表明,氯在紫外照射下产生的 HO·和 Cl·会与 HOCl 和 ClO⁻ 发生反应,且与 ClO⁻ 反应的速率常数更大,反应如式(3)~式(6)所示。另有研究^[18-19]发现,HOCl 的紫外光解过程是可逆自由基反应,而 ClO⁻ 的紫外光解过程不可逆,不会生成 HOCl 或者 ClO⁻,这些因素都会

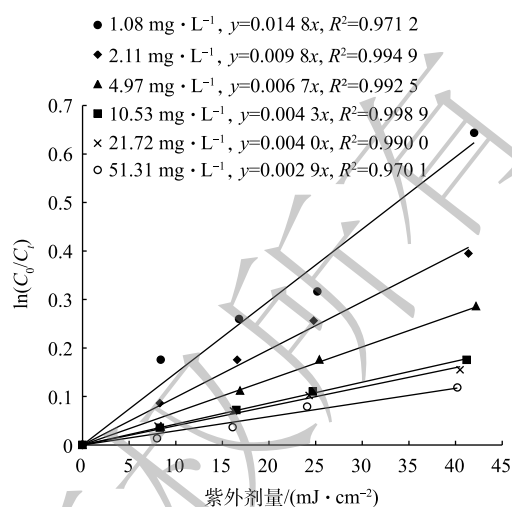


图 1 不同浓度自由氯在中压紫外线下的分解动力学

Fig. 1 Decomposition of free chlorine with different concentrations under MPUV irradiation

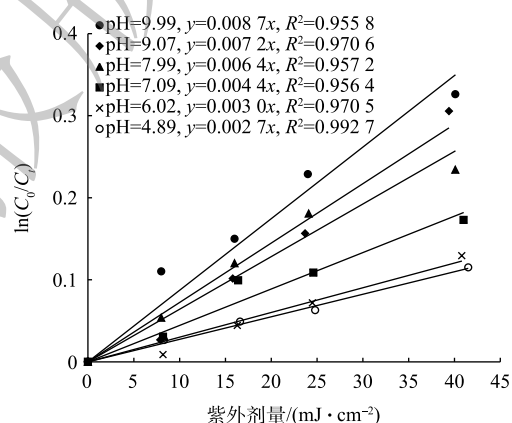
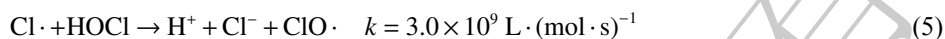
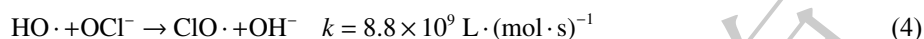
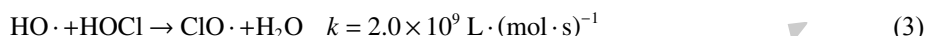


图 2 不同 pH 条件下氯的分解动力学

Fig. 2 Decomposition of free chlorine at different pH

导致 HOCl 比 ClO⁻ 的总体降解速率低。



中压紫外/氯高级氧化技术在降解水中有机物时，通常在低 pH 条件下处理效果较好^[3-7]，一般认为是产生的自由基种类不同导致的，根据本实验结果表明氯浓度的大小可能也是影响因素之一，即：低 pH 条件下氯的分解量少，能保持较高的自由基浓度，从而保持对有机物的高效降解。为保证中压紫外/氯高级氧化技术的高效率，需保持一定的氯浓度，根据氯分解速率常数 k_{obs} 可以估算各紫外剂量下 (或反应时间) 的氯浓度。将 pH 在 6~10 内的 k_{obs} 与 pH 作图 (图 4)，发现该范围内 pH 与 k_{obs} 成线性关系，根据此线性方程可以推算在此范围内任意 pH 对应的氯分解速率，进而计算水中余氯，从而为氯投加量提供数据支持。

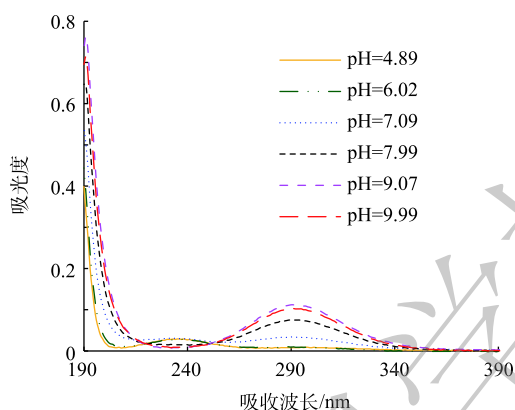


图 3 不同 pH 条件下自由氯的光谱扫描图

Fig. 3 UV spectrometry of free chlorine under different pH conditions

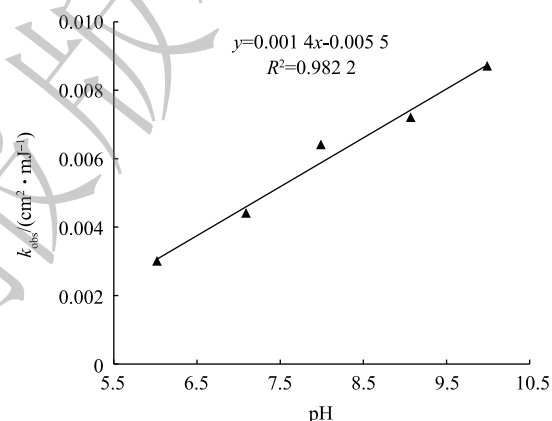


图 4 不同 pH 条件下自由氯的分解速率常数

Fig. 4 Decomposition rate constants of free chlorine under different pH conditions

2.3 腐殖酸对自由氯分解的影响

腐殖酸物质在自然界中广泛存在，腐殖质是天然水体中有机物的主要组成部分，约占水中总有机物的 50%~80%^[20]。已有研究发现在低压紫外下腐殖酸会作为一种内部过滤器抑制氯的分解^[1]，而在没有紫外光条件下腐殖酸的存在又会加快氯的衰减^[21-22]。另外腐殖酸也是一种光敏化剂，并且在很宽的波谱范围内具有较强的吸收能力，而中压紫外发射的光谱更广，腐殖酸能吸收到更多的光能量，因此，腐殖酸的存在也可能对氯在中压紫外下的分解具有较大影响。在 pH 为 7.25，温度为 25.9 ℃，氯浓度为 4.6 mg·L⁻¹ 条件下，给水样中投加不同浓度的腐殖酸，分别测定氯在不同中压紫外剂量下的余量，以明确具体影响规律。

由于腐殖酸在测定氯浓度采用的 515 nm 波长处有吸收，而且会被紫外光分解^[23]，因此，腐殖酸的存在可能对氯浓度的测定产生影响，为排除该影响，测定了不同照射时间时，水样 (即其中的腐殖酸) 在 515 nm 处的吸光度值，结果如表 1 所示。

由表 1 可知，在本实验条件下，腐殖酸在 515 nm 处的吸光度随照射时间增加而降低，说明腐殖酸在中压紫外下发生明显降解，直接测定的氯浓度获得的氯分解速率包含了腐殖酸的降解，因此，在氯浓度计算中将腐殖酸在此处的吸光度值扣除，获得氯的真实浓度及分解速率，结果如图 5 所示。由图 5 可看出，腐殖酸浓度越高，自由氯的分解速率越大，腐殖酸的存在明显促进了氯的

表1 不同浓度腐殖酸溶液的吸光度随时间的变化

Table 1 Absorbance of humic acid solutions with different concentrations at different irradiation times

腐殖酸浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	吸光度				
	0 min	1 min	2 min	3 min	5 min
0	0	0	0	0	0
5	0.017	0.015	0.013	0.012	0.008
10	0.032	0.031	0.029	0.027	0.024
20	0.068	0.066	0.064	0.062	0.060

分解。当溶液中不含腐殖酸时，自由氯的分解速率常数 k_{obs} 为 $0.013 \text{ l cm}^{-2}\cdot\text{mJ}^{-1}$ 。当腐殖酸浓度升高至 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时， k_{obs} 升高至 $0.0609 \text{ cm}^2\cdot\text{mJ}^{-1}$ ，分解速率提高了 3.6 倍。该结果与在低压紫外下腐殖酸作为一种内部过滤器抑制氯的分解不同^[1]，说明物质在中压紫外光下的降解规律并不会与低压紫外光完全一致。腐殖酸能促进氯在中压紫外下的分解可能有 2 方面因素：一方面腐殖酸本身与氯会发生反应^[21-22]，导致氯的衰减，并且腐殖酸浓度越大氯的衰减越快；另一方面腐殖酸的吸收光谱范围更广，中压紫外灯的发射光谱也更宽，因此腐殖酸能够为反应体系吸收更多的光能量，从而促进氯的光解。腐殖酸浓度为 $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，紫外剂量仅为 $34 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时，50% 的氯就会被分解，因此当水中腐殖酸浓度较高时要保持一定的氯浓度，需要提高氯投加量。

将氯在不同浓度腐殖酸条件下的分解速率常数 k_{obs} 与腐殖酸浓度作图 (图 6) 发现， k_{obs} 与腐殖酸浓度呈线性关系，可决系数达 0.990 0，根据该线性关系可近似计算其他腐殖酸浓度条件下氯的分解速率常数。

2.4 水中无机离子对自由氯分解的影响

实际水体中最主要的几种阴离子包括 HCO_3^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 及 NO_3^- ，其中 HCO_3^- 是一种常见的自由基淬灭剂， NO_3^- 是一种光敏物质，它们的存在可能对氯的光解产生影响， Cl^- 和 SO_4^{2-} 也被发现会对紫外光降解系统产生影响^[24]。为研究清楚这些离子对氯在中压紫外下分解的影响，在 pH 为 7，温度为 $18 \text{ }^\circ\text{C}$ ，氯浓度为 $4.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，硫酸根离子、氯离子和碳酸氢根离子为 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，硝酸根离子为 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 条件下，考察了这些离子以较高浓度分别存在时氯的分解规律，结果如图 7 所示。由图 7 可知，水中不存在任何离子时，氯的分解速率常数 k_{obs} 为 $0.009 \text{ cm}^2\cdot\text{mJ}^{-1}$ ，当氯离子存

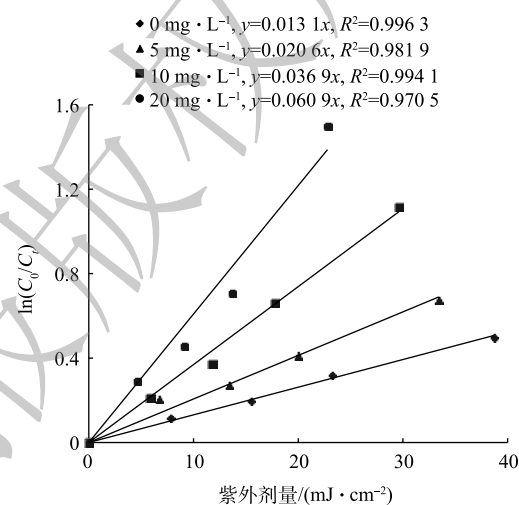


图5 腐殖酸浓度对自由氯分解的影响

Fig. 5 Effect of humic acid content on the decomposition rate of free chlorine

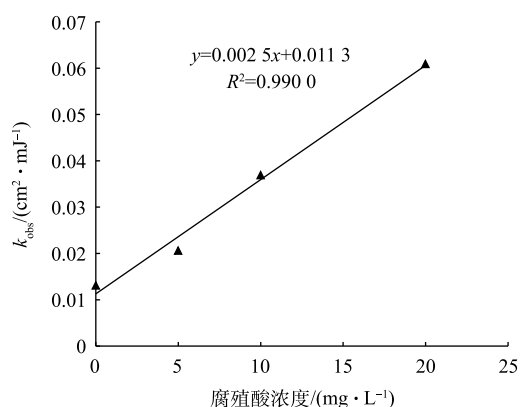


图6 分解速率常数随腐殖酸浓度变化曲线

Fig. 6 Change in k_{obs} of chlorine decomposition with humic acid concentration

在 pH 为 7，温度为 $18 \text{ }^\circ\text{C}$ ，氯浓度为 $4.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，硫酸根离子、氯离子和碳酸氢根离子为 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，硝酸根离子为 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 条件下，考察了这些离子以较高浓度分别存在时氯的分解规律，结果如图 7 所示。由图 7 可知，水中不存在任何离子时，氯的分解速率常数 k_{obs} 为 $0.009 \text{ cm}^2\cdot\text{mJ}^{-1}$ ，当氯离子存

在时, k_{obs} 上升为 $0.0093 \text{ cm}^2 \cdot \text{mJ}^{-1}$, 升高仅为 3.3%。当碳酸氢盐或硝酸根存在时, k_{obs} 下降为 $0.0085 \text{ cm}^2 \cdot \text{mJ}^{-1}$, 下降了 5.6%, 当硫酸根存在时, k_{obs} 为 $0.0089 \text{ cm}^2 \cdot \text{mJ}^{-1}$, 下降仅为 1.1%。以上结果表明, 水体中的这几种主要阴离子对氯的分解速率几乎没有影响。由于这些离子本身在中压紫外/氯下可能产生活性大小不同的自由基, 因此, 虽然这些离子的存在对氯浓度变化的影响较小, 但是对不同污染物质在中压紫外/氯下的降解规律可能不同^[6,9]。

2.5 温度对自由氯分解的影响

在实际水处理过程中, 不同季节水温会发生较大变化, 一般温度对紫外光降解效率影响较小, 但是也有研究^[25]发现, 土霉素在紫外光下的降解会受到温度的影响。因此, 在 pH 为 7.25, 氯浓度为 $4.94 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 条件下, 研究了不同温度下自由氯的分解作用, 结果如图 8 所示。由图 8 可以看出, 温度越高, 自由氯的分解速率越快。当水温为 $15.1 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 分解速率常数 k_{obs} 为 $0.0067 \text{ cm}^2 \cdot \text{mJ}^{-1}$; 温度升高到 $25.8 \text{ }^\circ\text{C}$, k_{obs} 升高到 $0.0131 \text{ cm}^2 \cdot \text{mJ}^{-1}$, 分解速率提高了 1 倍。根据万巧玲等^[26]的研究结果, 当温度从 $15 \text{ }^\circ\text{C}$ 升高到 $24 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 氯本身的衰减速率常数提高了 1.3 倍, 该变化规律与本实验结果近似, 由此可推断, 温度升高引起氯在中压紫外下的分解速率加快, 这主要是由于氯本身的衰减速率随温度升高加快导致, 而中压紫外光对氯的光解速率可能受温度的影响较小。由此可推测, 当中压紫外/氯工艺用于处理水中污染物时, 温度对处理效果的影响可能主要是由于氯浓度发生了变化, 进而引起产生的自由基浓度变化导致, 而不是紫外光降解效率受温度影响。由于温度引起氯的分解速率变快, 在夏季水温较高时, 要保持相同的余氯量需适当提高氯的投加量。

3 结论

- 1) 氯在中压紫外/氯工艺过程中的分解遵循一级动力学, 且分解速率常数随其浓度升高而降低, 浓度超过 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以后, 分解速率常数降低的趋势变缓。
- 2) 氯的分解速率常数随 pH 升高而增大, 且在 pH 6~10 内与 pH 成线性关系, ClO^- 的分解速率要明显快于 HOCl 。
- 3) 腐殖酸的存在会大大加快自由氯的分解, 且氯的分解速率常数与腐殖酸的浓度成正相关关系, 当原水中腐殖酸浓度较高时, 要适当提高氯投加量。
- 4) 实际水体中存在的主要离子 (HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 Cl^-) 对氯的分解速率影响非常小。
- 5) 氯的分解速率常数随其温度升高而增大, 夏季温度较高时保持相同余氯量需适当提高氯投加量。

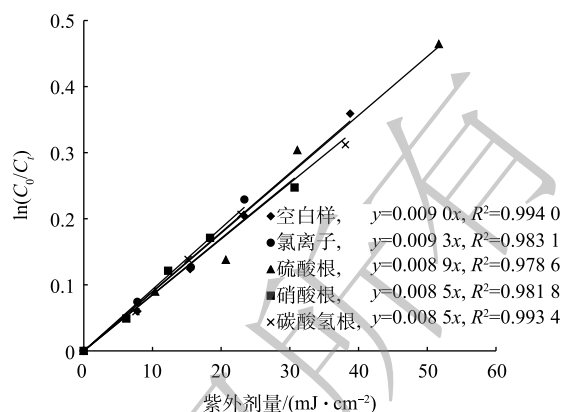


图 7 水体中主要阴离子对自由氯分解速率的影响

Fig. 7 Effect of anions on the rate constant of free chlorine decomposition

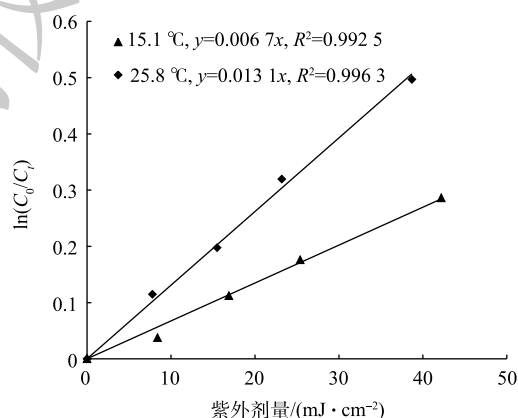


图 8 不同温度下自由氯在中压紫外线下的分解动力学

Fig. 8 Decomposition of free chlorine under MPUV irradiation at different temperatures

参考文献

- [1] FANG J, 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.
- [2] 吴铮笛, 陈芳艳, 唐玉斌, 等. VUV/UV/Cl₂工艺去除饮用水中的乐果[J]. *环境工程学报*, 2020, 14(2): 305-311.
- [3] XIANG Y Y, FANG J Y, SHANG C. Kinetics and pathways of ibuprofen degradation by the UV/chlorine advanced oxidation process[J]. *Water Research*, 2016, 90: 301-308.
- [4] WANG Z, LIN Y L, XU B, et al. Degradation of iohexol by UV/chlorine process and formation of iodinated trihalomethanes during post-chlorination[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 283: 1090-1096.
- [5] 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.
- [6] 伊学农, 方佳男, 高玉琼, 等. 紫外线-氯联合高级氧化体系降解水中的萘普生[J]. *环境工程学报*, 2019, 13(5): 28-35.
- [7] 王婷, 吴乾元, 王文龙, 等. 紫外线/氯高级氧化降解甲基异噻唑啉酮[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(1): 21-26.
- [8] 高泽晨, 张天阳, 黄飘怡, 等. 应用紫外/氯组合工艺去除微污染原水中氨氮的特性研究[J]. *环境科学学报*, 2019, 39(10): 3427-3433.
- [9] 张欣然. 氯/紫外组合工艺去除水中氨氮和控制DBPs的效能与机理[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2016.
- [10] FENG Y, SMITH D W, BOLTON J R. Photolysis of aqueous free chlorine species (HOCl and OCl⁻) with 254 nm ultraviolet light[J]. *Journal of Environmental Engineering and Science*, 2007, 6(1): 179-180.
- [11] ÖRMECI B, DUCOSTE J J, LINDEN K G. UV disinfection of chlorinated water: Impact on chlorine concentration and UV dose delivery[J]. *Journal of Water Supply: Research and Technology-AQUA*, 2005, 54(3): 189-199.
- [12] 杜斌. 紫外光降解水中磷酰基乙酸的特性研究[J]. *太原理工大学学报*, 2019, 50(2): 44-49.
- [13] 赵锋, 罗婧, 王鸣华. 哒嗪硫磷在液相中的光化学降解[J]. *环境科学学报*, 2012, 32(11): 2755-2762.
- [14] 彭娜, 王开峰, 刘国光, 等. 水中普萘洛尔的紫外光降解机制及其产物毒性[J]. *环境科学*, 2014, 35(10): 3794-3799.
- [15] 王雅洁. 紫外光降解硝酸盐体系中四环素[J]. *环境工程学报*, 2019, 13(6): 1329-1337.
- [16] 贾娜, 施海燕, 王鸣华. 2, 4-D丁酯的水解与光解特性研究[J]. *农业环境科学学报*, 2011, 30(6): 1082-1086.
- [17] OLIVER B G, CAREY J H. Photochemical production of chlorinated organics in aqueous solutions containing chlorine[J]. *Environmental Science & Technology*, 1977, 11(9): 893-895.
- [18] BUXTON G V, SUBHANI M S. Radiation-chemistry and photochemistry of oxychlorine ions. Part 1. Radiolysis of aqueous solutions of hypochlorite and chlorite ions[J]. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 1972, 68: 947-957.
- [19] NOWELL L H, HOIGNE J. Photolysis of aqueous chlorine at sunlight and ultraviolet wavelengths: I. Degradation rates[J]. *Water Research*, 1992, 26(5): 593-598.
- [20] 李明, 曾光明, 张盼月, 等. 强化混凝去除水源水中天然有机物的研究进展[J]. *环境科学与技术*, 2006, 29(2): 109-111.
- [21] 张永吉, 胡领文, 叶河秀, 等. 紫外线消毒对水中余氯衰减规律的影响研究[J]. *给水排水*, 2011, 37(8): 22-25.
- [22] 周建华, 赵洪宾, 薛罡. 配水管网中与有机物反应的余氯衰减动力学模型[J]. *环境科学*, 2003, 24(3): 45-49.
- [23] 吴敦虎, 任淑芬, 盛晓梅. 紫外光照射水中腐殖酸分解的研究[J]. *环境化学*, 1985, 5(3): 58-62.
- [24] 张文兵, 肖贤明, 傅家谟, 等. 溶液中阴离子对UV/H₂O₂降解4-硝基酚的影响[J]. *中国环境科学*, 2002, 22(4): 301-304.
- [25] 张维玮. 水中土霉素的检测及光解作用研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2018.
- [26] 万巧玲, 王良超. 自来水中氯消毒能力在不同温度下的变化规律研究[J]. *环境科学与管理*, 2016, 41(8): 60-62.
- (本文编辑: 曲娜)

Decomposition of chlorine during medium pressure UV/chlorine water treatment process

TIAN Fang¹, LU Yu¹, GUO Guang^{1,*}, BEN Weiwei², DING Keqiang¹, LIANG Zhengchao¹, GUO Xiaozheng¹, ZHANG Shugui¹

1. College of Environmental Engineering, Nanjing Institute of Technology, Nanjing 211167, China

2. Key Laboratory of Drinking Water Science and Technology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China

*Corresponding author, E-mail: guoguang007007@163.com

Abstract Chlorine concentration will decrease with the increase of UV dose due to photolysis during the application of medium pressure UV/chlorine advanced oxidation technology to remove micro-pollutants in water, which affects the treatment efficiency of the technology. By measuring the change of chlorine concentration under different medium pressure UV doses, the decomposition laws of chlorine were studied at different chlorine dosage, pH, temperature, humic acid and common anions. The results show that the decomposition of chlorine followed the first-order kinetics, and its decomposition rate constant (k_{obs}) increased with the decrease of initial concentration of chlorine, while it increased with the increase of pH, humic acid concentration and temperature. Within a certain range, k_{obs} presented a linear positive correlation with pH or humic acid concentration. The k_{obs} was doubled when the temperature increased from 15 °C to 26 °C, which was mainly due to the increase of decomposition rate of chlorine itself with the increase of temperature, not due to the increase of chlorine photolysis rate by UV. The main anions Cl^- , NO_3^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} in water had little effect on the decomposition rate of chlorine. This study can provide data support and theoretical basis for the design of medium pressure ultraviolet/chlorine water treatment process, especially for the design of chlorine and ultraviolet dosages.

Keywords medium pressure UV; water treatment; free chlorine; kinetics