

# 有机废水在UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>中的降解研究进展

许琳, 吴凡, 张洁, 杨美玲, 易欢, 熊伟, 何柏, 蒋松山\*

重庆科技大学化学化工学院, 重庆

收稿日期: 2024年8月12日; 录用日期: 2024年9月20日; 发布日期: 2024年10月8日

## 摘要

随着工业化进程的加快, 工厂排放的各种有机废水会对地下水和地表水资源造成严重污染。有机废水具有来源广、毒性强和难降解等特点, 对人类健康、动物生存及自然环境造成了极大威胁。UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>光化学技术属于高级氧化技术中的一种, 其利用光能激发过氧化氢产生强氧化性的羟基自由基, 将有机废水中的有毒物质转化为CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O和无机盐, 是一种绿色、环保、低成本的降解工艺。本文综述了UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>光化学技术对染料废水、酚类废水和药物废水的降解研究进展, 总结了降解过程中的光氧化机理。最后对该技术目前存在的问题以及未来发展前景进行了总结和展望。

## 关键词

UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 染料废水, 酚类废水, 药物废水, 机理探究

# Research Progress of Organic Wastewater Degradation by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Lin Xu, Fan Wu, Jie Zhang, Meiling Yang, Huan Yi, Wei Xiong, Bai He, Songshan Jiang\*

School of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University of Science and Technology, Chongqing

Received: Aug. 12<sup>th</sup>, 2024; accepted: Sep. 20<sup>th</sup>, 2024; published: Oct. 8<sup>th</sup>, 2024

## Abstract

With the acceleration of industrialization, an increasing number of factories are discharging various types of organic wastewater in significant quantities, severely polluting groundwater and surface water resources. Organic wastewater is characterized by its diverse origins, high toxicity, and resistance to biodegradation, posing significant threats to human health, animal life, and the natural environment. The UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> photochemical technology is an advanced oxidation technology which utilizes light energy to activate hydrogen peroxide, generating highly reactive hydroxyl radicals. These radicals can effectively degrade organic substances in wastewater into CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O and

\*通讯作者。

文章引用: 许琳, 吴凡, 张洁, 杨美玲, 易欢, 熊伟, 何柏, 蒋松山. 有机废水在 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 中的降解研究进展[J]. 环境保护前沿, 2024, 14(5): 1055-1063. DOI: 10.12677/aep.2024.145136

inorganic salts, making it a green and environmentally friendly process. This paper reviews the progress in the degradation of dye wastewater, phenolic wastewater, and pharmaceutical wastewater using UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> technology, and briefly summarizes the photo-oxidation mechanisms involved in the degradation processes. Finally, we provide a concise overview of the current issues associated with UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> technology and future development prospects.

## Keywords

UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Textile Wastewater, Phenolic Wastewater, Pharmaceutical Wastewater, Mechanism Exploration

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 有机废水

目前化工业、纺织业等发展迅速,不可避免地产生和排放有机废水,其通常有较高的化学需氧量(Chemical Oxygen Demand, COD)和在复杂环境中可保持稳定结构的特性。有机废水中通常含有各种有机化合物,这些物质不仅增加了水体的污染负荷,还对生态系统造成了潜在的危害。并且其在自然环境中降解时间长,对水体影响较深,不利于水的二次利用,同时对动植物的生存造成不可估量的危害,继而随着污染的加剧,对人类社会产生的影响也是深刻的。其中难以降解的主要成分为染料废水、酚类废水和药物废水。

### 1.1. 有机废水的危害

#### 1.1.1. 染料废水

染料作为食品、化妆品及染色工业中不可或缺的元素,其分子结构复杂、颜色鲜艳、毒性较大,且难以通过生物方法进行有效降解[1]。在染料不同的应用环境中,生产染料之初就导致了其成分复杂,通常具有较高的COD。在实际的废水中不仅有染料的成分,还包括无机盐、表面活性剂等[2]。当废水直接排放到环境中后,对水资源造成恶劣影响,严重破坏水生态系统的平衡,继而会导致水生动物和微生物等具有很强的致癌性、诱变性及致畸性[3]。目前,合成染料的种类已经高达十万多种,各种染料应用及生成过程中产生的污染物被排放到河流中,造成的环境问题不可小觑[4]。

#### 1.1.2. 酚类废水

酚类化合物是工业废水中毒性很强且难以自然降解的污染物之一,其含有多种有毒成分,如苯酚、氯酚、硝基苯酚及其衍生物,这些有毒成分经常存在于化学工业中,对人类和自然生态危害极大[5]。人或动物如果引用含有酚类物质的水,则可导致人或动物的消化道灼伤,进而引起胃穿孔或急性肾功能衰竭。世界卫生组织提出饮用水中含有的苯酚浓度小于1 μg/L,水体中挥发酚总浓度小于2 μg/L [6]。随着化工、制药和石油加工等行业的发展,酚类化合物在其中应用广泛,如果不及时处理或处理不当直接排放就会对生态环境和人类健康造成严重危害。

#### 1.1.3. 药物废水

药物废水成分复杂,来源广泛,生物毒性强,在不同的环境下都表现得较为稳定,以至于很多传统的降解方法效果都不好,甚至降解不完全产生的中间产物毒性更高。近几年,在很多河域中都检测出超

标的药物废水排放,这对水生态系统及人类健康造成了极大的危害[7]。并且疫情期间新型冠状病毒的扩散也导致很多行业产生及排放了大量药物废水,其中医院的药物废水中含有多种有害污染物,如药物残留物、化学物质以及放射性同位素等微生物病原体和病毒,这些物质对人类健康和环境构成风险[8]。

## 1.2. 有机废水的处理进展

有机废水具有强烈的生物危害性、环境污染性等特点,对人类健康和环境造成了极大危害,所以能够高效完善处理有机废水也是急需攻克的一大难题。由于不同目标物的结构和成分不同,不同的处理方法都具有一定的缺陷。现有的处理方法主要分为物理分离法、生物降解法和化学氧化法[9]。物理分离法主要针对废水中的固体颗粒和悬浮物,操作简单,但无法有效转化废水中的有机物质。生物降解法能够降解有害物质且没有副产物,但是实验周期长,对实验环境苛刻,且对高浓度废水的降解效果差。化学氧化法是应用最广泛的,它能够快速有效地将有机废水中的难降解物质转化为小分子或其他物质,并且条件可控,适用范围广泛。同时对于各种处理方法,国内外都展开了大量研究。国外研究相对比较成熟,很多国外研究者在废水处理技术、反应器设计和工艺优化等方面都进行了系统化研究,尤其在光催化[10]、膜技术和生物技术等应用方面积累了丰富的成果和经验。相比之下,国内的研究起步较晚,许多研究仍集中在传统技术的优化,较少涉及前沿技术的研究和应用。此外,很多国家已经在处理有机废水方面引入了多种先进技术,如膜生物反应器[11]、混合氧化技术等,同时结合多种处理工艺形成复合系统,以实现更高效的有机污染物去除。国内虽然也在努力跟进,但综合性和系统性研究相对较少,缺乏研究的深度、广度以及创新性,需积极探索新技术的引入与应用。

通过近些年研究,发现高级氧化技术(AOP)是降解有机废水最具应用前景的化学方法之一,它是通过外界能量(如电能、光能)和物质(如  $O_2$ 、 $H_2O_2$ )发生化学反应,产生强氧化性的羟基自由基( $\cdot OH$ )将废水中的有机物质转化为  $H_2O$ 、 $CO_2$  和其他小分子物质,是一种绿色环保的技术[12]。其中光化学技术属于高级氧化技术中的一种利用光能和  $H_2O_2$  激发羟基自由基( $\cdot OH$ )的方法,其具有操作简单、高效降解、无副产品等优势[13]。当紫外光照射到含有  $H_2O_2$  的水中时,  $H_2O_2$  会发生光分解,生成高度活泼的  $\cdot OH$ ,其具有强氧化性,能够有效降解水中的有机污染物,破坏其分子结构,最终将其矿化为无毒无害的小分子物质。此技术的优势在于其处理效率高,对多种有机物具有良好的降解能力,而且反应过程相对温和,不产生二次污染。此外,UV/ $H_2O_2$  系统操作简单,适用性广泛,可以用于水处理、废水处理及污水再生等多个领域[10]。

## 2. UV/ $H_2O_2$ 降解有机废水

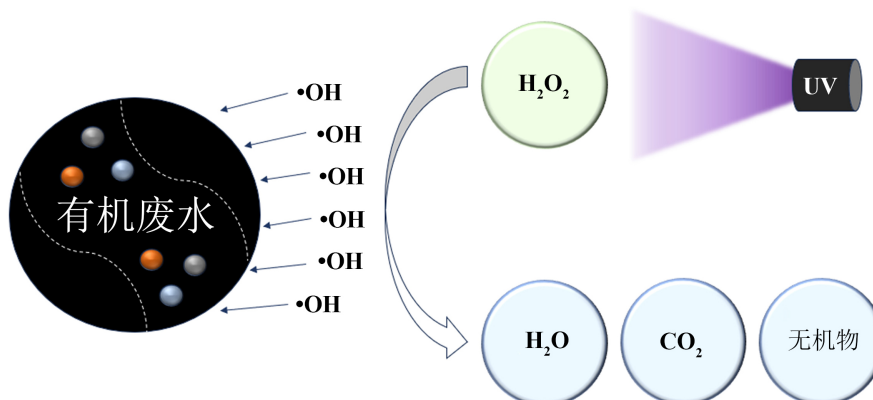


Figure 1. Diagram of the organic wastewater degradation by UV/ $H_2O_2$   
图 1. UV/ $H_2O_2$  工艺降解有机废水示意图

UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 光化学技术是一种高级氧化工艺, 这种均相光驱动氧化过程的选择性与非常活跃的物质有关, 比如羟基自由基。在 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 光化学技术中 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 不仅是氧化剂, 也可以利用光激发它产生羟基自由基。因其具有较高的氧化电位( $E_0 = 2.8 \text{ V}$ ), 对持久性有机物具有优异的去效率, 将其降解为 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O 和其他无机物, 并有较高的 COD 去除率。其中 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 工艺处理有机废水示意图见图 1。

## 2.1. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 降解染料废水

UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 光化学技术能够高效处理染料废水, 其在较短时间内可以让染料废水中的有机污染物达到高度脱色、分解甚至矿化, 并且不会产生二次污染。不同的研究者分别对不同的染料废水研究了 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 光氧化过程的操作参数、中间产物、反应动力学和反应机理等, 以下分别总结了典型的染料废水的降解研究。

AlHamedi [14] 等人和 Daneshvar [15] 等人研究了 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 光氧化降解罗丹明 B(RhB) 废水, 分别讨论了各项操作参数对整个氧化过程的影响、氧化降解机理和反应动力学。结果发现在紫外灯的照射下, RhB 会被脱色及降解, 最终分解成低分子量的脂肪酮、酸等, 并且整个反应过程符合准一级动力学。随着 RhB 初始浓度越高, 降解率和脱色率都会相应降低, 因为在高浓度的 RhB 环境中, 光的穿透能力将变低, 从而引起内部过滤效应, 导致紫外线很难渗透进溶液。对于 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的用量, 并不是越多效果越好, 当超过一定用量之后, RhB 降解率就会降低。原因是当体系中大量存在 •OH 后, 高浓度的 •OH 会和 •HO<sub>2</sub> 反应或者聚合成 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 从而参与降解过程的 •OH 就会减少。并且不同水质中各种离子也会对降解产生巨大影响, 这些离子会和 •OH 反应, 从而导致降解率降低, 因此突出了在废水暴露于紫外前去除这些离子的必要性。此外, 两者都探索了在体系中加入羟基自由基清除剂后, 降解率降低, 说明 •OH 在反应中起主要氧化作用。

Galindo [16] 等人和 Aleboyeh [17] 等人研究了 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化酸性蓝 74(AB74) 废水, 前者研究了 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 光氧化 AB74 的最佳反应工艺条件以及对中间产物的探索, 后者在前者的基础上补充了染料助剂对 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 光氧化 AB74 废水的影响。Galindo 发现 AB74 废水能被 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 工艺有效降解, 其原始染料首先会转化为异胰岛素酸, 然后转化为脂肪酸。但它的中间产物也是一种显色基团, 很难被 •OH 氧化, 所以要彻底矿化 AB74, 还需要采用其他方法继续降解。Aleboyeh 通过脱色和减少 TOC 两方面考察了染料助剂对 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 降解 AB74 的工艺效率的抑制作用, 结果发现碳酸盐和氯离子对脱色过程影响不大, 而碳酸氢盐在前 80 min 能提高其降解率, 但 200 min 后从 86% 降低为 64%。通过实验结果发现, 在碱性介质中, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 在紫外光照射下分解生成 O<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O, 而不是产生 •OH。所以在 •OH 起强作用的氧化反应中要更多地考虑 pH 的影响, 尽量避免 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 直接分解成 O<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O。

对于其他染料的研究也有很多, 比如 Haji [18] 等人用 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 工艺降解甲基橙(MO) 废水。在 UV 照射下, 向 20 mL  $7.8 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$  的 MO 溶液中加入  $4.58 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$  的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 3 min 便可以实现完全降解, 但如果没有 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 相同浓度 4 h 后降解率才 26%。Kurbus [19] 等人比较 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> 和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> 三种工艺对六种乙烯基砷活性染料的脱色降解效率。结果发现三种方法都能有效脱色, 虽时间有长有短, 但差距不大。根据实验结果判断, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 工艺是最环保的, 不产生污泥, 不产生额外的水污染, 且 COD 值较低。Shu [20] 等人采用 O<sub>3</sub>、UV/O<sub>3</sub> 和 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 工艺对六种偶氮染料进行了脱色实验, 结果都取得了较好的脱色效果, 但双偶氮染料比单偶氮染料更难脱色。

通过大量研究发现[21][22], 不管是容易还是较难降解的各种类型的染料废水, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 光化学技术都能够应用其中, 并且都能达到较高的降解率和脱色率, 但矿化率相对较低。并且某些染料在紫外光照射下可能会和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 反应生成中间产物, 因此需优化反应条件以确保完全降解。



## 2.2. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 降解酚类废水

对于酚类废水的降解, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 工艺同样简单高效, 其能够选择性地氧化某些酚类物质, 而不会影响其他污染物, 从而提高处理的精确性。此外, 处理过程中生成的中间产物多为无毒或低毒物质, 有助于减少二次污染。

Poulopoulos [23]等人和王锋[24]都研究了 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 工艺对苯酚废水的降解。前者的重点在于通过 COD 值来分析苯酚初始浓度以及 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 用量对降解过程的影响, 后者则是考察了 pH、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量和氯离子浓度对 UV 效果的影响。研究发现苯酚能够被 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 工艺有效降解, 并且符合一级反应动力学。但 COD 值在任何情况下都没能完全消除, 且矿化速度非常慢, 这表明中间产物对·OH 的攻击具有抵抗力, 可以采用生物法或其他方法对其进一步降解。此外, 两者对苯酚降解过程中的中间产物进行了深入分析, 结果表明苯酚会生成苯醌, 然后是有机酸, 最后再矿化为 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O 和其他无机物。但是通过实验发现苯酚在 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 光氧化下, 很难矿化为小分子, 大多数最终产物都为无机酸。

在对氯酚的处理中, 重点在于脱氯。Trapido [25]等人对 6 种氯酚采用 O<sub>3</sub>、UV/O<sub>3</sub>、UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 工艺氧化降解, 发现所有方法均能对氯酚成功降解。在酸性条件下采用 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 工艺是对氯酚更为有效的处理方法, 因为此方法在酸性条件下会破坏氯酚的结构, 使其氧化和脱氯并产生相对不稳定的中间体, 这些中间体很容易进一步降解。但矿化氯酚较为困难, 在最优条件下, 矿化率不到 60%。朱琨[26]等人采用 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 工艺降解 2,4-二氯酚, 研究了氧化过程中各物质的添加比例。最终结果表明在 2,4-二氯酚起始浓度 20 mg/L 时, 添加 1.28 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 在 25℃ 条件下用 UV 光照射 80 min, 降解率可超过 91%, 且符合准一级动力学。Ghaly [27]等人用 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 工艺降解较高浓度的对氯苯酚(100 mg/L), 在 0.02 mol/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 下, 仅用 35 min 即可完全降解。综合说明 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 光化学技术能够有效降解氯酚, 主要是通过氧化和脱氯完成的, 其中间产物也不会产生二次污染。并且发现 pH 是氯酚降解过程中极为重要的考察因素, 在酸性条件下能实现更高的降解率。说明在氧化过程中, 酚类化合物的降解速率受 pH 值影响较大, 需根据水样特性调整反应条件。

通过各项研究表明[28]-[30], UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 光化学技术降解酚类废水是非常高效的, 能快速破坏其分子结构, 转化为无毒无害物质, 并且该工艺对于低浓度的酚类废水降解效果明显且反应速度快。酚类废水的中间产物不太稳定, 采用其他方法很容易进一步降解。但酚类废水和染料废水存在着相同的问题, 无法完全矿化有机物和化学需氧量无法完全消除的问题, 还需在后续研究中持续深入考察。

## 2.3. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 降解药物废水

UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 工艺能有效降解难以被生物降解的药物分子, 尤其是那些对传统污水处理方法不敏感的药物残留, 并且能够同时处理多种污染物。

对于抗生素类药物废水的 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 光氧化降解, 国内外都进行了大量研究。Yuan [31]等人对比研究了土霉素、强力霉素和环丙沙星三种抗生素在 UV 和 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 处理下的降解效率。结果表明在 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 处理过程中, 三种抗生素都能被降解且完全解毒, 但 TOC 去除率仅为 10% 左右。说明脱毒比矿化更容易, 毒性会先升高后降低, 最后氧化成无毒产物, 但总的矿化还是需要更多能量。Jesus [32]等人考察了 UV 和 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 工艺对地表水、地下水和废水中四环素、氯四环素和土霉素三种抗生素的去除效果。结果发现对于抗生素类药物而言, 完全矿化是很困难的, 因为其结构中的芳香环体系倾向于稳定光解过程中形成的氧化副产物。说明 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 工艺能实现对抗生素类药物的第一步降解, 但彻底矿化还很难实现。

近些年, 很多研究者采用 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 工艺对布洛芬(IB)进行降解研究。Kwon [33]等人考察了 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和 UV/PS 工艺处理和回收布洛芬, 结果表明两种工艺都能够对其有效降解。但在不同水质中效果有所差异, 对去离子水, UV/PS 工艺对 IB 的去除率高于 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 工艺; 对废水出水, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 工艺对 IB 的去

除率高于 UV/PS 工艺。这是由于在不同水质中  $\text{SO}_2\text{-4}$  和  $\bullet\text{OH}$  的产生量不同。说明 UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  工艺对药物废水的降解,水质是很重要的一个考察因素,不同水质中所含有的物质有所差异,可能会促进或抑制  $\bullet\text{OH}$  发挥氧化作用。李中华[34]通过研究 UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  工艺降解布洛芬的降解动力学和影响因素深入地探讨了此过程的降解机理。文中提出了最佳实验方案及检测方案,并推测出了布洛芬在降解过程中的中间产物及其毒性检测。中间产物有异丁基苯乙烷、异丁基苯乙烯、异丁基甲基苯甲醇等,其毒性是先升高后降低。说明 UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  工艺对某些药物废水的降解得不彻底反而会导致毒性升高,所以需要联合其他技术降解或者寻求更优的降解工艺。还有研究表明[35]-[37],UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  工艺能高效降解布洛芬,且随着  $\text{H}_2\text{O}_2$  用量增多,降解率先升高后降低。通过对反应动力学的探究,发现其过程均符合一级动力学。

对于其他药物废水的降解, Vogna [38]等人对比研究了 UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  光氧化和臭氧氧化降解双氯芬酸,两种方法均能成功降解。在 UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  体系中氯离子的矿化度更高,为 39%;但其氯离子转化率较低,只有 52%。说明不同的自由基都能对同一物质进行降解,但药物对自由基的敏感程度不一样,双氯芬酸对  $\bullet\text{OH}$  更为敏感。B.A. Wols [39]等人考察了 UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  光氧化 40 种药物。结果表明药物之间的降解率差异比较大。例如酮洛芬、强的松龙、品多洛尔被 UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  很好地去除,而二甲双胍、环磷酰胺、异环磷酰胺则很难被 UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  去除。这是由于药物分子结构的变异性,有些物质对紫外线和羟基自由基都非常敏感,而有些物质只对其中一种敏感,甚至都不敏感。

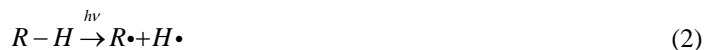
根据查阅大量文献[40] [41],综合说明采用 UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  工艺能良好地降解含有多种药物成分的药物废水。但由于药物废水中有机污染物很复杂且比较稳定,可能需要更高剂量的  $\text{H}_2\text{O}_2$  和更长的反应时间。而且并不是所有的药物都能够被有效降解,需要更多地考察药物是否对 UV 和  $\bullet\text{OH}$  敏感以及其结构是否能被  $\bullet\text{OH}$  进攻。

### 3. UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ 光化学氧化降解的机理探究

UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  光化学氧化降解的机理涉及三个部分,首先是 UV 激发有效光子直接降解有机物,然后是利用  $\text{H}_2\text{O}_2$  直接氧化降解有机物,最后是 UV 和  $\text{H}_2\text{O}_2$  的相互作用,这是起关键作用的步骤。Tian [42]等人通过比较紫外线诱导的高级氧化过程(UV/ $\text{Cl}_2$ 、UV/ $\text{NH}_2\text{Cl}$ 、UV/ $\text{ClO}_2$  和 UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ )对有机物的降解率,发现每个体系中产生的不同自由基对同一物质的降解效果有所差异。UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  工艺是产生  $\bullet\text{OH}$  对有机污染物进行降解,  $\bullet\text{OH}$  具有高反应性和氧化能力,是一种适用于广泛化学结构的自由基。当紫外光照射含有  $\text{H}_2\text{O}_2$  的溶液时,  $\text{H}_2\text{O}_2$  会发生光解反应,生成强氧化性的  $\bullet\text{OH}$  和其他活性物种。这些羟基自由基可以与水中的有机污染物发生反应,导致其分子结构发生断裂,从而将复杂的有机分子转化为小分子物质,如  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ 。总的来说,羟基自由基是一种非常活泼且非选择性的氧化剂,能够攻击有机物的化学键,促使其发生氧化分解。这一过程不仅能有效降解难降解的有机物,还可以减少水中的毒性。

具体反应步骤如下[43] [44]:

a) UV 直接光解



b)  $\text{H}_2\text{O}_2$  直接氧化降解



c) UV- $\text{H}_2\text{O}_2$  产生  $\bullet\text{OH}$  间接氧化降解[41] [45]





关于 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 高级氧化工艺反应机理, 目前最常用的研究手段是通过向溶液中加入各种自由基捕获剂, 考察·OH 在反应过程中的角色和重要性以及不同投加量对有机污染物脱除过程的影响。但 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 工艺处理不同的有机废水时, 多数情况下无法完全矿化, 会产生中间产物, 从而导致机理有所不同, 所以需要高效液相色谱仪、气相色谱-质谱仪等分析仪器来确定降解过程的中间产物, 从而更加深入地分析反应机理。总的来说, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 光化学技术的原理是一致的, 都是利用光能和化学剂的协同作用, 羟基自由基在其中起主要作用, 氧化降解有机污染物, 是一种高效的水处理方法, 具有广泛的应用潜力。

## 4. 总结与展望

### 4.1. 总结

通过各项研究证明了 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 光化学技术是一种高效、环保的高级氧化工艺, 其能够在短时间内对各种有机废水高效降解, 且不会对环境造成二次污染。UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 工艺在不同废水中的反应效率和降解性能会有所差异, 通常是染料废水 > 酚类废水 > 药物废水。对于染料废水, 不管是大分子还是小分子染料, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 工艺能使其在短时间内实现高度脱色, 并且有较高降解率; 对于酚类废水, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 工艺对低浓度废水有较高降解率, 并且能降低甚至消除酚类化合物较高的毒性; 对于药物废水, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 工艺对于多种药物成分(如抗生素、非甾体抗炎药等)有良好的降解能力, 并且可以显著降低水中药物残留量, 满足环保标准。但此方法也存在一些局限性, 在面对结构复杂的有机物无法完全降解, 会产生中分子或小分子的中间产物, 而这些中间产物可能比原始有机物更难降解, 这需要在之后的研究中进一步探索解决。

### 4.2. 展望

UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 光化学技术在有机废水降解领域展现出巨大的潜力和应用前景, 未来的研究将重点围绕提高降解效率、完善技术体系和增强经济性等方面展开。在后续研究中, 针对复杂且难降解的有机污染物可以尝试添加各种催化剂来促进反应进行以及帮助激发更多自由基来更高效地降解有机废水, 从而实现高矿化率和低 COD 值。并且由于此技术具备适应性强特点, 可以与其他废水处理工艺联用, 进一步增强废水处理效果, 从而实现更全面的污染物去除。总之, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 工艺在未来将通过持续的技术进步, 为有机废水的有效处理贡献更大的力量。

## 基金项目

重庆科技大学硕士研究生创新计划项目(YKJCX2320513 和 YKJCX2320526), 重庆科技大学大学生科技创新训练计划项目(2004052)。

## 参考文献

- [1] Wong, J.K.H., Tan, H.K., Lau, S.Y., Yap, P. and Danquah, M.K. (2019) Potential and Challenges of Enzyme Incorporated Nanotechnology in Dye Wastewater Treatment: A Review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **7**, Article 103261. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103261>

- [2] Aziz, H.A., Razak, M.H.A., Rahim, M.Z.A., Kamar, W.I.S.W., Abu Amr, S.S., Hussain, S., *et al.* (2018) Evaluation and Comparison the Performance of Titanium and Zirconium(IV) Tetrachloride in Textile Wastewater Treatment. *Data in Brief*, **18**, 920-927. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2018.03.113>
- [3] Dasgupta, J., Sikder, J., Chakraborty, S., Curcio, S. and Drioli, E. (2015) Remediation of Textile Effluents by Membrane Based Treatment Techniques: A State of the Art Review. *Journal of Environmental Management*, **147**, 55-72. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.08.008>
- [4] 翟英华. 探析印染废水的危害及其治理措施[J]. 黑龙江科技信息, 2017(11): 7.
- [5] Shen, J., Li, J., Li, F., Zhao, H., Du, Z. and Cheng, F. (2021) Effect of Lignite Activated Coke Packing on Power Generation and Phenol Degradation in Microbial Fuel Cell Treating High Strength Phenolic Wastewater. *Chemical Engineering Journal*, **417**, Article 128091. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.128091>
- [6] 尚菊红. 废水中苯酚处理方法研究进展[J]. 辽宁化工, 2019, 48(2): 137-139.
- [7] 孙亮, 牛华英, 王冬晶, 等. 纳米技术在药物废水处理中的应用进展[J]. 中国抗生素杂志, 2021, 46(9): 829-836.
- [8] Achak, M., Alaoui Bakri, S., Chhiti, Y., M'hamdi Alaoui, F.E., Barka, N. and Boumya, W. (2021) SARS-CoV-2 in Hospital Wastewater during Outbreak of COVID-19: A Review on Detection, Survival and Disinfection Technologies. *Science of The Total Environment*, **761**, Article 143192. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143192>
- [9] Busca, G., Berardinelli, S., Resini, C. and Arrighi, L. (2008) Technologies for the Removal of Phenol from Fluid Streams: A Short Review of Recent Developments. *Journal of Hazardous Materials*, **160**, 265-288. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.03.045>
- [10] Sinar Mashuri, S.I., Ibrahim, M.L., Kasim, M.F., Mastuli, M.S., Rashid, U., Abdullah, A.H., *et al.* (2020) Photocatalysis for Organic Wastewater Treatment: From the Basis to Current Challenges for Society. *Catalysts*, **10**, Article 1260. <https://doi.org/10.3390/catal10111260>
- [11] Iorhemen, O., Hamza, R. and Tay, J. (2016) Membrane Bioreactor (MBR) Technology for Wastewater Treatment and Reclamation: Membrane Fouling. *Membranes*, **6**, Article 33. <https://doi.org/10.3390/membranes6020033>
- [12] 孙怡, 于利亮, 黄浩斌, 等. 高级氧化技术处理难降解有机废水的研发趋势及实用化进展[J]. 化工学报, 2017, 68(5): 1743-1756.
- [13] Mierzwa, J.C., Rodrigues, R. and Teixeira, A.C.S.C. (2018) UV-Hydrogen Peroxide Processes. In: Ameta, S.C. and Ameta, R., Eds., *Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment*, Elsevier, 13-48. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-810499-6.00002-4>
- [14] AlHamed, F.H., Rauf, M.A. and Ashraf, S.S. (2009) Degradation Studies of Rhodamine B in the Presence of UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Desalination*, **239**, 159-166. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.03.016>
- [15] Daneshvar, N., Behnajady, M.A., Mohammadi, M.K.A. and Dorraji, M.S.S. (2008) UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Treatment of Rhodamine B in Aqueous Solution: Influence of Operational Parameters and Kinetic Modeling. *Desalination*, **230**, 16-26. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.11.012>
- [16] Galindo, C., Jacques, P. and Kalt, A. (2001) Photochemical and Photocatalytic Degradation of an Indigoid Dye: A Case Study of Acid Blue 74 (AB74). *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **141**, 47-56. [https://doi.org/10.1016/s1010-6030\(01\)00435-x](https://doi.org/10.1016/s1010-6030(01)00435-x)
- [17] Aleboye, A., Kasiri, M.B. and Aleboye, H. (2012) Influence of Dyeing Auxiliaries on AB74 Dye Degradation by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Process. *Journal of Environmental Management*, **113**, 426-431. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.10.008>
- [18] Haji, S., Benstaali, B. and Al-Bastaki, N. (2011) Degradation of Methyl Orange by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Advanced Oxidation Process. *Chemical Engineering Journal*, **168**, 134-139. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.12.050>
- [19] Kurbus, T. (2003) Comparison of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> Processes for the Decolorisation of Vinylsulphone Reactive Dyes. *Dyes and Pigments*, **58**, 245-252. [https://doi.org/10.1016/s0143-7208\(03\)00085-8](https://doi.org/10.1016/s0143-7208(03)00085-8)
- [20] Shu, H. and Chang, M. (2005) Decolorization Effects of Six Azo Dyes by O, UV/O and UV/HO Processes. *Dyes and Pigments*, **65**, 25-31. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2004.06.014>
- [21] Muruganandham, M. (2004) Photochemical Oxidation of Reactive Azo Dye with UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Process. *Dyes and Pigments*, **62**, 269-275. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2003.12.006>
- [22] Galindo, C. (1999) UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Oxidation of Azodyes in Aqueous Media: Evidence of a Structure-Degradability Relationship. *Dyes and Pigments*, **42**, 199-207. [https://doi.org/10.1016/s0143-7208\(99\)00035-2](https://doi.org/10.1016/s0143-7208(99)00035-2)
- [23] Pouloupoulos, S., Arvanitakis, F. and Philippopoulos, C. (2006) Photochemical Treatment of Phenol Aqueous Solutions Using Ultraviolet Radiation and Hydrogen Peroxide. *Journal of Hazardous Materials*, **129**, 64-68. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.06.044>
- [24] 王锋. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 高级氧化处理苯酚废水研究[J]. 当代化工研究, 2021(3): 1-3.



- [25] Trapido, M., Hirvonen, A., Veressina, Y., Hentunen, J. and Munter, R. (1997) Ozonation, Ozone/UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Degradation of Chlorophenols. *Ozone: Science & Engineering*, **19**, 75-96. <https://doi.org/10.1080/01919519708547319>
- [26] 朱琨, 王海涛, 谢春娟, 等. UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 系统对水中 2,4-二氯酚氧化降解研究[J]. 工业用水与废水, 2006, 37(1): 27-31.
- [27] Ghaly, M.Y., Härtel, G., Mayer, R. and Haseneder, R. (2001) Photochemical Oxidation of *p*-Chlorophenol by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Photo-Fenton Process. A Comparative Study. *Waste Management*, **21**, 41-47. [https://doi.org/10.1016/s0956-053x\(00\)00070-2](https://doi.org/10.1016/s0956-053x(00)00070-2)
- [28] 高乃云, 祝淑敏, 马艳, 等. 2,4,6-三氯酚的 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 光化学降解[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2013, 44(3): 1262-1268.
- [29] Zhang, A. and Li, Y. (2014) Removal of Phenolic Endocrine Disrupting Compounds from Waste Activated Sludge Using UV, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Oxidation Processes: Effects of Reaction Conditions and Sludge Matrix. *Science of the Total Environment*, **493**, 307-323. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.05.149>
- [30] 苟玺莹, 张盼月, 钱锋, 等. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 降解水中对乙酰氨基酚的动力学及反应途径[J]. 环境科学学报, 2018, 38(6): 2123-2130.
- [31] Yuan, F., Hu, C., Hu, X., Wei, D., Chen, Y. and Qu, J. (2011) Photodegradation and Toxicity Changes of Antibiotics in UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Process. *Journal of Hazardous Materials*, **185**, 1256-1263. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.10.040>
- [32] López-Peñalver, J.J., Sánchez-Polo, M., Gómez-Pacheco, C.V. and Rivera-Utrilla, J. (2010) Photodegradation of Tetracyclines in Aqueous Solution by Using UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Oxidation Processes. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, **85**, 1325-1333. <https://doi.org/10.1002/jctb.2435>
- [33] Kwon, M., Kim, S., Yoon, Y., Jung, Y., Hwang, T., Lee, J., *et al.* (2015) Comparative Evaluation of Ibuprofen Removal by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> Processes for Wastewater Treatment. *Chemical Engineering Journal*, **269**, 379-390. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.01.125>
- [34] 李中华. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 工艺对水中布洛芬的降解研究[D]: [硕士学位论文]. 新乡: 河南师范大学, 2016.
- [35] 袁芳. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 高级氧化工艺对水中布洛芬的去除试验[J]. 净水技术, 2015, 34(5): 33-38.
- [36] 李华杰, 周婧, 彭明国, 等. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 工艺降解典型消炎药布洛芬影响因素和降解机理[J]. 环境工程学报, 2017, 11(2): 839-846.
- [37] 苏葵葵. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 高级氧化技术降解布洛芬的研究[J]. 南昌航空大学学报(自然科学版), 2017, 31(2): 97-102, 108.
- [38] Vogna, D., Marotta, R., Napolitano, A., Andreozzi, R. and d'Ischia, M. (2004) Advanced Oxidation of the Pharmaceutical Drug Diclofenac with UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Ozone. *Water Research*, **38**, 414-422. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2003.09.028>
- [39] Wols, B.A., Hofman-Caris, C.H.M., Harmsen, D.J.H. and Beerendonk, E.F. (2013) Degradation of 40 Selected Pharmaceuticals by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Water Research*, **47**, 5876-5888. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.07.008>
- [40] Rosario-Ortiz, F.L., Wert, E.C. and Snyder, S.A. (2010) Evaluation of UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Treatment for the Oxidation of Pharmaceuticals in Wastewater. *Water Research*, **44**, 1440-1448. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.10.031>
- [41] Tan, C., Gao, N., Deng, Y., Zhang, Y., Sui, M., Deng, J., *et al.* (2013) Degradation of Antipyrine by UV, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/PS. *Journal of Hazardous Materials*, **260**, 1008-1016. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.06.060>
- [42] Tian, F., Ye, W., Xu, B., Hu, X., Ma, S., Lai, F., *et al.* (2020) Comparison of UV-Induced AOPs (UV/Cl<sub>2</sub>, UV/NH<sub>2</sub>Cl, UV/ClO<sub>2</sub> and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) in the Degradation of Iopamidol: Kinetics, Energy Requirements and DBPs-Related Toxicity in Sequential Disinfection Processes. *Chemical Engineering Journal*, **398**, Article 125570. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125570>
- [43] Afzal, A., Oppenländer, T., Bolton, J.R. and El-Din, M.G. (2010) Anatoxin—A Degradation by Advanced Oxidation Processes: Vacuum-UV at 172 nm, Photolysis Using Medium Pressure UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Water Research*, **44**, 278-286. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.09.021>
- [44] Chang, M., Chung, C., Chern, J. and Chen, T. (2010) Dye Decomposition Kinetics by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: Initial Rate Analysis by Effective Kinetic Modelling Methodology. *Chemical Engineering Science*, **65**, 135-140. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2009.01.056>
- [45] Aleboyeh, A., Moussa, Y. and Aleboyeh, H. (2005) The Effect of Operational Parameters on UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Decolourisation of Acid Blue 74. *Dyes and Pigments*, **66**, 129-134. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2004.09.008>