

净水技术前沿与热点综述

张炳辉, 龚思成, 王研谛, 等. 紫外/氯胺高级氧化工艺对水体微污染物降解和副产物控制的研究进展[J]. 净水技术, 2023, 42(s1): 1-10, 134.

ZHANG B H, GONG S C, WANG Y D, et al. Research progress of UV/chloramine AOPs for micropollutants degradation and DBPs control in water body[J]. Water Purification Technology, 2023, 42(s1): 1-10, 134.

紫外 / 氯胺高级氧化工艺对水体微污染物降解和副产物控制的研究进展

张炳辉, 龚思成, 王研谛, 赵宇彤, 史俊, 邓慧萍*

(同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092)

摘要 近年来, 紫外(UV)/氯胺工艺作为一项新兴高级氧化技术, 由于兼具氯胺的安全性和 UV 光化学反应的灵敏性, 逐渐成为高级氧化领域的研究热点。文章从 UV/氯胺工艺的反应机理出发, 阐明了 UV/氯胺体系内自由基的生成和转化机制, 在此基础上归纳了污染物在体系中降解的影响因素, 并结合近年的研究成果梳理了 UV/氯胺工艺当前的实际研究场景, 最后重点阐明了 UV/氯胺体系中各类消毒副产物的生成和控制情况, 并对 UV/氯胺工艺的后续研究趋势进行了展望。

关键词 紫外 氯胺 高级氧化工艺 污染物降解 消毒副产物 二甲基亚硝胺(NDMA)

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1009-0177(2023)s1-0001-11

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2023.s1.001

Research Progress of UV/Chloramine AOPs for Micropollutants Degradation and DBPs Control in Water Body

ZHANG Binghui, GONG Sicheng, WANG Yandi, ZHAO Yutong, SHI Jun, DENG Huiping*

(College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract In recent years, UV/chloramine process, as a new advanced oxidation process (AOP), has gradually become a research hotspot in the field of AOP due to the safety of chloramine and the sensitivity of UV photochemical reaction. Starting from the reaction mechanism of the UV/chloramine process, this article explains the formation and conversion mechanism of free radicals in the UV/chloramine system. Based on this, the influencing factors of pollutant degradation in the system are summarized, and the current research scenarios of UV/chloramine process are combed with recent research results. Finally, the formation and control of various disinfection by-products (DBPs) in the UV/chloramine system are emphasized, and the future research trends of UV/chloramine technology are prospected.

Keywords UV chloramine advanced oxidation process (AOP) pollutant degradation disinfection by-products(DBPs) dimethylnitrosamine (NDMA)

紫外高级氧化(UV-AOPs)属于光催化高级氧化技术, 通过将紫外线(UV)与不同的氧化剂(如过氧化氢、过一硫酸盐、过二硫酸盐、氯、臭氧、高锰酸钾等)耦合来强化对污染物的去除, 无需复杂的材料

制备流程, 相较于非均相催化体系具有更明显的优势。其中氯和氯胺作为水厂的一级消毒剂 and 二级消毒剂, 具有普遍性和易得性的优点, 因此, 在 UV-AOPs 的应用研究中备受关注^[1]。由于高稳定性和低

[收稿日期] 2023-04-30

[基金项目] 江西省饮用水安全重点实验室开放基金课题(2022001); 上海市“科技创新行动计划”社会发展科技攻关项目: 城市建筑光催化技术应用示范及环境净化性能评估(20dz1204102)

[作者简介] 张炳辉(1996—), 男, 硕士, 研究方向为饮用水深度处理技术, E-mail: zhangbinghui996@tongji.edu.cn。

[通信作者] 邓慧萍(1964—), 女, 教授, 研究方向为高级氧化水处理技术, E-mail: denghuiping@tongji.edu.cn。

反应性,部分水厂开始逐渐使用氯胺代替氯来减少三卤甲烷(THMs)和卤乙酸(HAAs)等受监管的有毒消毒副产物(DBPs)的形成。但氯胺的稳定性限制了其去除有机微污染的有效性,而UV耦合氯胺的AOPs由于可生成种类丰富的自由基^[2]、在特定场景下降解有机物具有更佳的能耗表现^[3],逐渐成为高级氧化领域的研究热点。

但截至2023年4月,国内尚无关于UV/氯胺工艺较为系统的中文综述,且在自由基转化和副产物生成机制方面仍需进一步的研究。因此,本文从反应机理、影响因素、研究场景、副产物控制4个角度对目前UV/氯胺工艺的研究进展进行了归纳,并由此展望了UV/氯胺工艺今后的研究趋势。

1 UV/氯胺的反应机理

1.1 UV/氯胺高级氧化工艺

UV/氯胺工艺的研究和其他光催化高级氧化一样,通常需要通过计算量子产率 φ 来量化分析UV和不同自由基对污染物降解的效果。 φ 可分为表观量子产率 φ_{app} 和固有量子产率 φ_{inn} 。其中 φ_{app} 根据表观衰变速率常数计算,用来解释氯胺与生成的自由基的直接光解和随后的反应,因此,受制于pH、溶解氧(DO)、共存物质等因素的影响;而 φ_{inn} 定义为母

体分子中吸收的每个光子所断裂的化学键(如氯胺中的N-Cl键)数量^[4],代表可归因于直接UV光解的量子产率,排除了自由基对化学键攻击的作用,因此,对应仅由UV光解的衰减速率常数。

污染物在UV体系中的降解与氧化剂的摩尔吸光系数 ε 和 φ 有密切关系,二者相乘得到的光解系数 k_p 可用来初步衡量特定物质的光解转化能力^[5]。在波长为254 nm的UV下,虽然一氯胺(NH₂Cl)的 φ 值为0.62,低于游离氯($\varphi_{HOCl}=1.46, \varphi_{ClO^-}=1.11$),但NH₂Cl的 ε 值为382 L/(mol·cm),远高于其他氧化剂 [$\varepsilon_{H_2O_2}=18.7$ L/(mol·cm), $\varepsilon_{HOCl}=62$ L/(mol·cm)],其 k_p 值为285.82,均大于游离氯($k_{p,HOCl}=86.14, k_{p,ClO^-}=73.26$),因此,NH₂Cl在UV-AOPs中更具有潜力^[6]。

1.2 UV/氯胺体系中自由基的相互转化

氯胺是一种由NH₂Cl、二氯胺(NHCl₂)、三氯胺(NHCl₃)共同组成的混合溶液,NH₂Cl的N-Cl键具有更高的解离能(BDE),是氯胺体系中的主要稳定组分,因此,NH₂Cl是UV/氯胺工艺的主要研究对象^[7]。如表1所示,UV/氯胺体系中的活性组分主要包括羟基自由基(HO·)、含氯活性物种(RCS)和含氮活性物种(RNS)3类。

当NH₂Cl暴露于UV中时,内部会出现N-Cl键

表1 UV/氯胺体系中的核心活性物种

Tab.1 Core Reactive Species in UV/Chloramine System

活性物种	核心反应组分	生成反应与主要转化反应	特点
HO·	HO·	$Cl^- + H_2O \rightarrow ClOH^- + H^+, k=2.5 \times 10^5 s^{-1}$ $ClOH^- \rightarrow HO^\cdot + Cl^-, k=6.1 \times 10^9 mol/(L \cdot s)$ $HO^\cdot + HOCl \rightarrow ClO^\cdot + H_2O, k=2.5 \times 10^9 mol/(L \cdot s)$ $HO^\cdot + NH_2Cl \rightarrow NHCl^\cdot + H_2O, k=5.1 \times 10^8 mol/(L \cdot s)$	氧化无选择性
RCS	Cl·, Cl ₂ ·-	$NH_2Cl + h\nu \rightarrow \cdot NH_2 + Cl^\cdot, k=(0.50 \pm 0.04) mol/Einstein$ $Cl^\cdot + Cl^- \rightarrow Cl_2^{\cdot-}, k=6.5 \times 10^9 mol/(L \cdot s)$ $Cl^\cdot + HOCl \rightarrow ClO^\cdot + H^+ + Cl^\cdot, k=2.0 \times 10^9 mol/(L \cdot s)$ $Cl^\cdot + NH_2Cl \rightarrow NHCl^\cdot + H^+ + Cl^\cdot, k=1.0 \times 10^9 mol/(L \cdot s)$ $Cl_2^{\cdot-} + NH_2Cl \rightarrow NHCl^\cdot + H^+ + 2Cl^-, k=10^2 \sim 10^6 mol/(L \cdot s)$	氧化具有选择性,更倾向于与C=C不饱和和双键发生亲电取代反应
RNS	·NH ₂ 、·NO、·NO ₂	$NH_2Cl + h\nu \rightarrow \cdot NH_2 + Cl^\cdot, k=(0.50 \pm 0.04) mol/Einstein$ $\cdot NH_2 + O_2 \rightarrow \cdot NH_2OO^\cdot, k=3.8 \times 10^8 mol/(L \cdot s)$ $\cdot NH_2OO^\cdot \rightarrow \cdot NO + H_2O, k=2 \times 10^9 mol/(L \cdot s)$ $\cdot NO + HO^\cdot \rightarrow \cdot NO_2 + H^+, k=1.0 \times 10^{10} mol/(L \cdot s)$ $HO^\cdot + NO_2^\cdot \rightarrow \cdot NO_2 + OH^-, k=1.2 \times 10^{10} mol/(L \cdot s)$ $\cdot NH_2 + NH_2Cl \rightarrow NHCl^\cdot + NH_3, k=1.0 \times 10^5 mol/(L \cdot s)$ $NHCl^\cdot + NHCl^\cdot \rightarrow N_2 + 2HCl, k=1.0 \times 10^9 mol/(L \cdot s)$	氧化具有选择性,可与苯酚和具有伯胺官能团等富电子化合物反应,但反应活性较低;RNS对含氮消毒副产物(N-DBPs)的生成有重要作用

的断裂,并产生初级自由基Cl·和·NH₂(图1)。对于Cl·,可以通过中间体氯羟基阴离子自由基(ClOH·-)进一步转化为HO·,并与Cl·和NH₂Cl分别生成二氯自由基阴离子(Cl₂·-)和氯胺自由基(NHCl·)^[8]。与此

同时,RCS中的Cl·、Cl₂·-和ClO·也会通过ClOH·-、O·-等不稳定的瞬态中间产物相互转化。对于·NH₂,根据体系中的O₂水平会产生两条不同的转化路径:在O₂不存在的情况下,·NH₂会和NH₂Cl反应形成

$\text{NHCl}^\cdot$, 并在 $\text{HO}^\cdot$ 、 $\text{Cl}^\cdot$ 和 $\text{Cl}_2^\cdot$ 的作用下最终转化为 N_2 ; 在 O_2 充足的情况下, $\text{NH}_2^\cdot$ 会先转化为中间产物 $\text{NO}_2\text{OO}^\cdot$, 并在 $\text{HO}^\cdot$ 和 $\text{Cl}_2^\cdot$ 的作用下形成 $\text{NO}_2^\cdot$, 并进一步生成 NO_2 。 $\text{HO}^\cdot$ 和 $\text{Cl}_2^\cdot$ 等核心反应组分会通过取

代、加成等方式氧化污染物, 最终形成相应的降解产物^[9]。当 NH_2Cl 过量时, 与 $\text{HO}^\cdot$ 、 $\text{Cl}^\cdot$ 、 $\text{Cl}_2^\cdot$ 和 $\text{NH}_2^\cdot$ 等自由基均会进一步反应产生淬灭作用, 生成 $\text{NHCl}^\cdot$ 。

目前研究普遍认为, RCS 更具有选择性, 倾向

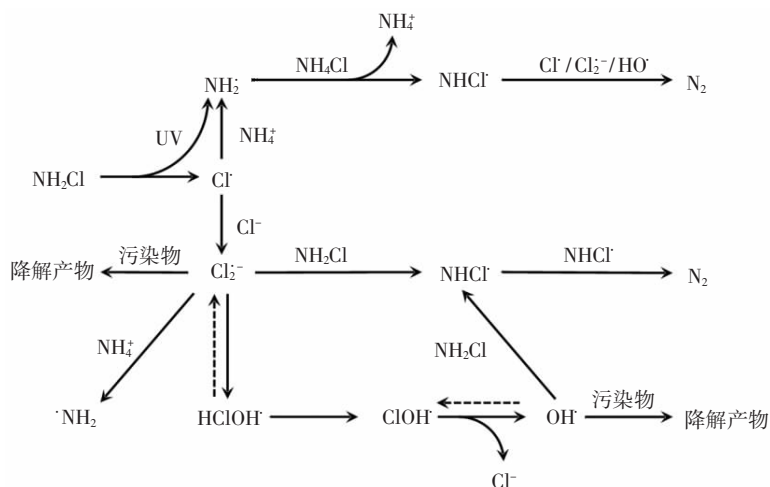


图1 UV/ NH_2Cl 体系中的自由基生成路径^[10]

Fig.1 Pathway of Free Radical Formation in UV/ NH_2Cl System^[10]

于与 $\text{C}=\text{C}$ 不饱和双键发生亲电取代反应, 使五元杂环、烷氧基苯、苯胺和苯酚等富电子结构化合物更容易在 RCS 的作用下降解^[11]。RNS 其氧化电位较低, 通常被认为反应活性较弱, 因此, 在既往研究中常被忽略。但 RNS 也是一类选择性自由基, 可氧化某些富电子有机物。其中 $\text{NO}_2^\cdot$ 可以作为一种单电子氧化剂与具有中等速率常数的部分富电子有机物反应, $\text{NH}_2^\cdot$ 与胺类和芳烃的反应活性有限^[2]。Wu 等^[12]研究表明, NO 对布洛芬和萘普生的降解起着重要作用, 并且 RNS 在降解污染物的过程中导致了 N-DBPs 的形成, 这也使得 UV/氯胺体系的产物情况相比 UV/氯体系更为复杂。

2 UV/氯胺工艺的影响因素

无机氯胺的光解是波长依赖的, 但许多研究观察到氯胺与波长的依赖关系 (φ_{app}) 并不一致。造成这种不一致的原因在于 φ_{app} 不是氯胺的固有特性, 而是受光照、pH、DO、水体共存物质等各项试验条件的影响。因此, 本节对 UV/氯胺工艺不同的影响因素进行了归纳。

2.1 光源

光源对反应体系的影响因素包括光源的强度和波长。单独 UV 对于某些污染物的降解能力有限, 但在 NH_2Cl 和 NHCl_2 活化形成 $\text{NH}_2^\cdot$ 和 $\text{Cl}^\cdot$ 等自由基的过程中起到了重要作用。通常, 光强与反应速率

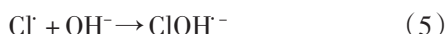
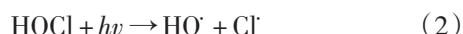
成正相关, 在相同时间内, 升高 UV 光源的强度可以提高污染物的 UV 接收剂量, 加快降解反应的进行^[13]。由于 NH_2Cl 和 NHCl_2 具有不同的光敏性, 光源的波长也会显著影响自由基的量子产率和氧化剂的利用率。Hsieh 等^[14]测定了 NH_2Cl 和 NHCl_2 在 220~450 nm 波长下的摩尔吸光特性, 该波长下二者的最大吸收波长分别为 245 nm 和 295 nm, 峰值处的吸光度分别是彼此的 4.72 倍和 10 倍。发光二极管紫外线光源 (UV-LED) 由于安全环保、灭菌高效、节能且寿命长等优点逐渐应用于水处理领域中^[15], 并且 UV-LED 可以通过调节光波长来匹配氧化剂的 UV 吸收, 通常为 260~330 nm, 因此, UV-LED 成为研究波长对光化学反应影响的常用手段^[16]。Zhao 等^[17]利用 UV-LED 在多个 UV 波长下比较了不同 AOPs 中的自由基和臭氧的浓度, 发现相比于 UV/氯和 UV/二氧化氯工艺适合使用波长较长的光源 (254~300 nm), UV/氯胺工艺使用波长较短的 254 nm 光源更具有优势。Hsieh 等^[14]利用氙灯模拟日光进行日光/ NH_2Cl 和日光/ NHCl_2 工艺降解美沙酮 (MTD) 的试验, 由于 NHCl_2 在大于 290 nm 处的吸光率高于 NH_2Cl , 在日光/ NHCl_2 体系中 MTD 的降解速率相比于日光/ NH_2Cl 体系提升了 2.2 倍^[18]。

2.2 pH

pH 对于 UV/氯胺体系的影响主要在于两方面:

一是会影响 NH_2Cl 、 NHCl_2 和 NCl_3 在体系中的比例分布;二是会改变反应体系内的优势活性物种,从而在表观上影响污染物的降解。当 pH 值 <4.5 时, NCl_3 为体系的优势组分,但在低压 UV 中会很快分解^[2];在 pH 值 $=6\sim 8$ 时, NH_2Cl 为氯胺体系的优势组分,由于 NH_2Cl 的最大吸收波长与常用的低压 UV 的波长(254 nm)接近,大部分基于 NH_2Cl 的 UV 光化学试验在该 pH 进行;在 pH 值 $=4.5\sim 6.5$ 时,由于 NH_2Cl 的自分解和与次氯酸的反应,可认为体系中只存在 NHCl_2 ^[19]。

此外,不同的 pH 下活性物种的分布也不同。Li 等^[20]测定了 pH 值在 2~12 时自由基捕获剂 5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO)在氯胺体系中的电子自旋共振(ESR)光谱,据此确定 pH 对优势活性物种的影响。pH 值 $=2$ 时, $\text{Cl}^\cdot$ 在体系中占主导;pH 值 $=4\sim 7$ 时,由于式(1)~式(4)的进行,DMPO 同时被 $\text{HO}^\cdot$ 和 $\text{Cl}^\cdot$ 同时氧化, $\text{HO}^\cdot$ 和 $\text{Cl}^\cdot$ 在体系中均占主导;pH 值 $=8\sim 10$ 时, $\text{Cl}^\cdot$ 在体系中占主导;pH 值 $=12$ 时,由于式(4)和式(5)的进行, $\text{HO}^\cdot$ 在体系中占主导。



不同类型的污染物与不同自由基之间的反应活性不同,因此,降解也会间接受到 pH 的影响。Jiang 等^[21]发现,UV/ NH_2Cl 体系中 $\text{HO}^\cdot$ 对氨基比林(AMP)的降解贡献率随 pH 的增加先升高后降低,该现象与 pH 的影响规律一致,可以证明在 UV/ NH_2Cl 体系中对 AMP 降解起主要作用的活性物质为 $\text{HO}^\cdot$,但安替比林(ANT)却不同,这与药物的结构有关。

2.3 DO

DO 对氯胺的量子产率和光解行为有显著影响。现有研究^[2]表明,UV/氯胺体系中的 NH_2Cl 和 NHCl_2 会产生不同影响,增加 DO 浓度会降低 NH_2Cl 的量子产率和光解速率,但 NHCl_2 的光解速率与 DO 无关。由于 NH_2 在 O_2 充足时会形成 NHCl 并在其他自由基的作用下最终转化为 N_2 ,在 O_2 不足时会形成 $\text{NO}_2^\cdot$,因此,DO 会影响 NH_2 的转化路径和氯胺的光解行为。De 等^[22]在氧饱和条件和缺氧条件下研究了氯胺的 UV 光解行为,发现氧饱和和状态下 NH_2Cl 和

NHCl_2 光解产生的 NO_3^- 和 NO_2^- 均高于无氧状态,氧饱和和状态下 UV/ NH_2Cl 体系中没有检测到无氧状态下产生的 NH_4^+ ,证明了 DO 参与并影响体系中的光化学反应。

2.4 共存物质

天然环境中的水体组分比较复杂,水基质中的天然有机质(NOM)、 HCO_3^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 等都会对 UV/氯胺反应体系产生影响。

2.4.1 NOM

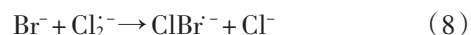
通常,NOM 在光化学反应体系中有遮光剂、光敏剂、活性物种捕获剂 3 种作用。NOM 作为大分子混合物,含有大量的不饱和基团,本身具有较强的光屏蔽系数,会削弱污染物的实际接收的 UV 剂量并产生屏蔽作用^[23]。同时,NOM 具备光敏化特性,自身也会吸收光子发生降解,过程中产生的自由基对污染物的降解有一定的促进作用^[24]。此外,NOM 作为活性物种捕获剂,可以与污染物本身竞争活性自由基,降低 $\text{HO}^\cdot$ 和 RCS 的稳态浓度,从而削弱 UV/氯胺工艺对有机物的降解效能^[25]。

2.4.2 无机阴离子

HCO_3^- 与水体的碱度直接相关,且和 $\text{HO}^\cdot$ 、 $\text{Cl}^\cdot$ 和 NH_2 均可直接反应形成活性较低的 $\text{CO}_3^{\cdot-}$,导致大多数有机物的降解受到抑制。但含有苯胺、酚羟基和萘环的有机物对 $\text{CO}_3^{\cdot-}$ 具有反应性, $\text{CO}_3^{\cdot-}$ 会使此类有机物的降解率升高^[26-27]。

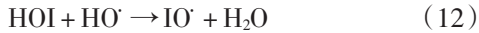
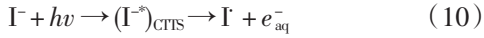
Cl^- 的存在一方面会与 $\text{Cl}^\cdot$ 直接反应形成 $\text{Cl}_2^\cdot$,另一方面会与 $\text{HO}^\cdot$ 反应形成 $\text{ClOH}^\cdot$ 并进一步转化为 $\text{Cl}_2^\cdot$,从而在降低 $\text{HO}^\cdot$ 贡献率的情况下提升富电子结构化合物的降解率^[28]。

Br^- 的存在会通过式(6)~式(8)显著消耗 $\text{HO}^\cdot$ 、 $\text{Cl}^\cdot$ 和 $\text{Cl}_2^\cdot$,导致 $\text{HO}^\cdot$ 和 RCS 减少,同时生成低活性的含溴自由基(RBS),无法弥补其他自由基减少所带来的损失,从而显著抑制各类有机污染物的降解^[29]。



I^- 对反应体系的影响则与污染物的类型有关。 I^- 存在时会通过式(9)被氯胺快速氧化成次碘酸(HOI),HOI 可与酚类物质(苯酚、甲基苯酚、硝基苯酚和双酚 A 等)快速反应,同时由于式(10)和式(11)生成的含碘自由基(RIS)与酚类物质和磺胺类

物质的反应活性较高,该类污染物的降解效率提升。对于其他有机污染物,HOI 会通过式(12)快速消耗 $\text{HO}^\cdot$,从而显著抑制污染物的降解^[30]。



3 UV/氯胺工艺的研究场景

由于 UV/氯胺工艺可以通过上述机理产生 $\text{HO}^\cdot$ 、 $\text{Cl}^\cdot$ 、 $\text{Cl}_2^\cdot$ 等活性较高的自由基,具备降解实际水体中各类污染物的能力。目前利用 UV/氯胺工艺处理微污染水体的研究场景主要集中在 NOM 的去除、药物和个人护理产品(PPCPs)的降解和饮用水的回用 3 大类。

3.1 NOM 的去除

NOM 是由陆地植被和水生生物分解而成的有机化合物的复杂混合物,主要包含腐殖质、可生物降解有机物、藻源有机物等^[25]。NOM 是环境水体色度、臭和味的来源,也是 DBPs 的前体物,因此,控制水体中 NOM 的含量有助于降低 DBPs 的生成风险。

在 UV/氯胺体系中,UV 照射可以使更多的活性位点暴露在氯胺环境中,从而增加氯胺对取代的需求,提升高分子量的芳香族腐殖质的降解率^[31]。Guo

等^[32]将含有腐殖质的实际水体暴露于 UV/氯胺体系中,并利用荧光光谱对处理后的水体进行表征,发现在 UV 的作用下产生了更多的 $-\text{NH}_2$ 取代基,使体系的荧光强度增加,证明了 UV 对氯胺取代的强化作用。对藻源有机物而言,胞外有机物(EOM)和胞内有机物(IOM)在 UV/氯胺体系中均能通过脱水和去甲基化被显著降解,但 UV 和氯胺会不可避免地造成藻类细胞破裂,从而释放出更多的 IOM^[33]。Liu 等^[34]认为,EOM 和 IOM 中的可溶性微生物产物(SMPs)是藻类衍生有机物中的主要前体,有助于 N-DBPs 的形成。Luo 等^[35]在酸性条件下降解藻源嗅味物质 2-甲基异莰醇(2-MIB)时,观察到三氯甲烷(TCM)的显著升高。因此,UV/氯胺工艺处理藻源有机物的安全性有待进一步验证。

3.2 PPCPs 的降解

PPCPs 是一类新兴的环境污染物。由于 PPCPs 具有稳定性高、环境浓度低、种类复杂等特点,常规水处理工艺无法有效去除 PPCPs。和其他 AOPs 类似,UV/氯胺工艺对某些类型的 PPCPs 有良好的降解效果,污染物的降解通常符合准一级反应。表 2 归纳了部分 PPCPs 在 UV 波长为 254 nm 的 UV/ NH_2Cl 体系中的降解表现。

表 2 部分 PPCPs 在 UV/氯胺体系中的降解表现
Tab.2 Degradation Performance of PPCPs in UV/ NH_2Cl System

序号	药物名称	药物物质的量浓度/ $(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	NH_2Cl 物质的量浓度/ $(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	pH 值	UV 强度/ $(\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2})$	降解速率/ min^{-1}	二级速率/ $(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$	文献
1	卡马西平 Carbamazepine	4.23	625	7.0	0.34	0.038 0	$K_{\text{OH}} = 9.10 \times 10^9$ $k_{\text{Cl}} = 1.50 \times 10^{10}$	[36]
2	环丙沙星 Ciprofloxacin	15.1	50	7.0	0.22	0.068 9	$K_{\text{OH}} = 5.94 \times 10^9$ $k_{\text{Cl}} = 1.39 \times 10^{10}$ $k_{\text{Cl}_2^\cdot} = 2.19 \times 10^8$	[37]
3	乙酰磺胺 Acesulfame	5	60	7.0	0.75	0.115 0	$K_{\text{OH}} = 3.80 \times 10^9$	[38]
4	四环素(TC) Tetracycline	11.25	194.0	7.0	0.42	0.110 7	$K_{\text{OH}} = 4.60 \times 10^9$	[39]
5	MTD Methadone	500	2 500	7.0	0.70	0.014	$K_{\text{OH}} = 9.10 \times 10^9$ $k_{\text{Cl}} = 1.50 \times 10^{10}$	[40]
6	氯霉素 Chloramphenicol	5	200	7.0	0.16	0.017 2	$K_{\text{OH}} = 9.10 \times 10^9$ $k_{\text{Cl}} = 1.50 \times 10^{10}$	[41]
7	异丙基安替比林 Isopropylphenazone	10	500	7.0	0.67	0.059 4	$K_{\text{OH}} = 5.41 \times 10^9$	[21]
8	AMP Aminopyrine	10	500	7.0	0.67	0.276 1	$K_{\text{OH}} = 1.16 \times 10^{10}$	[10]
9	雷尼替丁 Ranitidine	20	50	5.6	2.10	0.190 0	$K_{\text{OH}} = 1.30 \times 10^{10}$ $k_{\text{Cl}_2^\cdot} = 4.50 \times 10^9$	[3]
10	泛影葡胺 Diatrizoate	2	25	7.0	0.70	0.251 8	—	[30]

由于不同类型的 PPCPs 在结构上有较大的差异,与 $\text{HO}^\cdot$ 、RCS 和 RNS 的反应活性也不尽相同,在降解机理和降解行为上也有所区别。若将 PPCPs 根据不同活性物种下拟一级反应速率常数的比值 ($k_{\text{HO}^\cdot}'/k_{\text{RCS}+\text{RNS}}'$) 分为 3 个区间,则比值大于 2 的污染物主要被 $\text{HO}^\cdot$ 降解,比值小于 0.5 的污染物主要被 RCS 和 RNS 降解,比值为 0.5~2.0 的污染物被 $\text{HO}^\cdot$ 、RCS 和 RNS 的降解比例相当。Chen 等^[27]以抗生素、精神药物等 36 种典型微污染物作为目标物,研究了在 UV/氯胺体系中不同结构微污染物的降解规律和机制,通过考察药物的 k' 值与哈密特常数 $\Sigma\sigma^+$ 之间的相关性,确定了不同类型自由基与 PPCPs 反应的偏好,其中 $\text{HO}^\cdot$ 选择性较小,而 RCS 和 RNS 优先与富电子芳香化合物反应。一些 PPCPs 中叔胺基团的存在可能会导致整个基团的不稳定性增强,使得与 $\text{HO}^\cdot$ 的反应均更容易发生^[10]。

3.3 饮用水的回用

目前,多数市政饮用水回用工艺中采用的两个关键单元是反渗透(RO)膜分离和 UV 照射^[9],在 RO 膜的工艺上游会添加氯胺用作消毒,因而 UV 对 RO 渗滤液的照射处理环节形成了事实上的 UV/氯胺工艺^[42]。工业溶剂稳定剂 1,4-二氧六环(1,4-D)因其中性电荷和低分子量而很难被 RO 膜截留,其去除效率是检验饮用水回用工艺性能的一个关键指标^[43],因此,近年来围绕饮用水回用场景评估 UV/氯胺对 1,4-D 去除效果的研究逐渐增多。

Patton 等^[42]通过试验确定,当 NH_2Cl 与 1,4-D 的物质的量浓度比为 8.0 时,UV/氯胺体系对 1,4-D 的降解效果最佳,过量 NH_2Cl 会清除活性自由基,降低处理效率。Kwon 等^[44]利用中试规模的 UV 反应器对比了 UV/氯胺等组合工艺对于 RO 渗滤液中 1,4-D 的去除效果,在相同的电能消耗下,工艺去除效率 $\text{UV/氯胺}/\text{HOCl} > \text{UV/氯胺}/\text{H}_2\text{O}_2 > \text{UV/氯胺}$,即使在 4 400 mJ/cm^2 的高 UV 通量下,UV/氯胺体系对 1,4-D 的降解仍未达到 0.5log 的对数去除率。但 Zhang 等^[45]认为,当 RO 渗滤液中氯胺质量浓度大于 3 mg/L 时,UV/氯胺工艺由于节省了氧化剂用量,对于 RO 渗滤液的处理而言是具有最佳成本效益的 AOP。和 UV/氯工艺相比,UV/氯胺工艺在 RO 渗滤液中降解 TOC 的能耗 E_{EO} 更低 [$E_{\text{EO,UV/NH}_2\text{Cl}} = 53.3 \text{ kW} \cdot \text{h}/(\text{m}^3 \cdot \text{order})$, $E_{\text{EO,UV/Cl}_2} = 150.0 \text{ kW} \cdot \text{h}/(\text{m}^3 \cdot \text{order})$]^[3]。

4 UV/氯胺工艺的副产物控制

UV-AOPs 在通过活性物种降解污染物的过程中不可避免地产生了大量中间产物,这些中间产物可能会进一步与氧化剂或活性物种反应,生成具有“三致”危害的 DBPs。已有研究^[27]表明,UV/ NH_2Cl 工艺相比单独使用 NH_2Cl 可能具有更大的无机副产物的计算毒性、总有机氯浓度、有机副产物浓度和有机副产物的计算细胞毒性。因此,在研究 UV/氯胺工艺时有必要了解 UV 条件下氯胺化过程中副产物的控制水平。

4.1 含碳消毒副产物(C-DBPs)

C-DBPs 为有机物在氯化后的产物,是饮用水消毒过程中最常检出的 DBPs,常见类型有 THMs 和 HAAs,占总 DBPs 的 25%^[46]。

与 UV/氯工艺相较而言,UV/氯胺在降解 NOM 时的 C-DBPs 可以控制在更低的生成水平^[31]。然而在某些情况下,UV/氯胺的 C-DBPs 生成表现受污染物种类的影响较大^[47]。Cai 等^[39]利用 UV/ NH_2Cl 工艺降解 TC 时,观察到 UV 的加入可以减少 TCM、二氯乙酸(DCAA)和三氯乙酸(TCAA)的生成,这可能是 $\text{HO}^\cdot$ 等自由基与 TCM 等 DBPs 的进一步反应导致的。而 Bu 等^[48]利用 UV/氯胺工艺降解卡马西平(CBZ)时发现,TCM 浓度相比于暗光条件出现了升高,原因在于 UV 作用下 CBZ 的转化产物比 CBZ 更容易提供碳源来生成 TCM。

4.2 N-DBPs

目前 UV/ NH_2Cl 体系中检测到的 N-DBPs 主要有卤代乙腈(HANs)、卤代硝基甲烷(HNMs)和亚硝胺(NAs)3 大类。

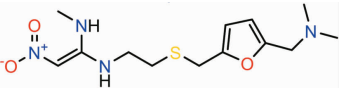
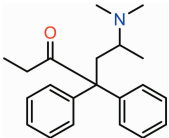
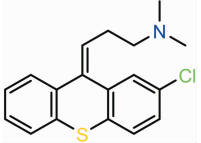
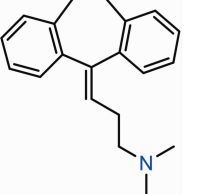
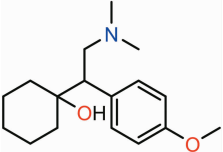
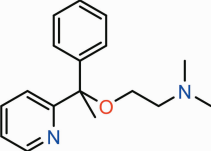
刘汝鹏等^[49]利用 UV/氯胺工艺降解氯霉素时,发现二氯乙腈(DCAN)的产量和单独氯胺相比有所降低,UV/氯胺中产生的 $\text{HO}^\cdot$ 和 RCS 对 HANs 的生成均有抑制作用,从而降低了 DBPs 的生成潜力。Huang 等^[49]的研究表明,UV/氯胺可以有效减少 HNMs 的形成和毒性。Xu 等^[50]研究了在波长为 254 nm 的 UV 作用下 NH_2Cl 对氯代卤代硝基甲烷(Cl-HNMs)的降解动力学模型及降解机理,研究发现,UV 对 Cl-HNMs 降解的贡献占主导地位(>60%),其次为 $\text{HO}^\cdot$ (3.8%~24.5%)、RCS (0.9%~28.8%) 和 $\text{CO}_3^{\cdot-}$ (0~26.1%)。其中,Cl $^\cdot$ 和 $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ 是 CNM 和 DCNM 降解的主要自由基,而 $\text{ClO}^\cdot$ 负责 TCNM 的降解,因此,UV/ NH_2Cl 体系对于已生成的 DBPs——

Cl-HNMs 有降解作用。

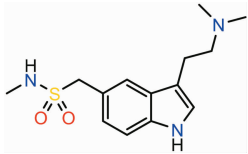
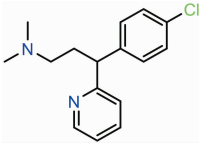
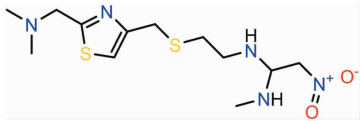
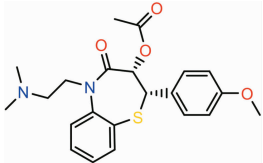
二甲基亚硝胺(NDMA)是 NAs 中最常见的一种类型,由于极高的致癌风险,逐渐受到环境毒理研究学者的重视。Liu 等^[51]通过密度泛函理论(DFT)计算研究氯胺化过程中 NDMA 的形成机理,认为含有苄基、芳香族杂环和邻接于 DMA 基团的二烯取代亚甲基的叔胺是潜在的 NDMA 前体物质^[52]。目前研究^[12]表明,在 UV 参与的氯胺化过程中,NDMA 的生成得到了极大的削弱,适当延长 UV 的光照时间有助于降低 NDMA 及其前体物的水平。但也有研究认为,在 H₂O₂ 存在的情况下,UV/氯胺体系中 NDMA 的生成潜力不降反增。Farré 等^[53]在利用 UV 光化学反应降解抗组胺药物多西拉敏时发现,在 H₂O₂ 共存

的 UV/氯胺体系中,多拉西敏降解后的 NDMA 产率高出了单独氯胺氧化的 3 倍以上。这说明 NDMA 前体的进一步氧化并不一定会降低 NDMA 的生成潜力,由羟基化诱导的降解副产物可能具有更高的亲核取代率和 NDMA 形成率。NDMA 高产率的 PPCPs 类污染物众多,但目前对于他们在 UV/氯胺体系中降解的相关研究较少,UV 下的氯胺化产物是否会削弱 NDMA 的产率还有待研究。目前 NDMA 产率排名前 10 的化合物中,仅雷尼替丁和多西拉敏在 UV/氯胺体系中的 NDMA 生成情况有相关报道,因此,表 3 中的高 NDMA 摩尔产率药物将来有潜力成为研究的热点对象。

表 3 氯胺化过程中 NDMA 摩尔产率排名前 10 的 PPCPs
Tab.3 PPCPs with NDMA Molar Yield Ranking Top 10 in Chloramination Process

序号	药物名称	CAS	类型	结构式	反应条件	NDMA 摩尔产率	文献
1	雷尼替丁 Ranitidine	66357-35-5	抗胃痛药物		[PPCP] ₀ =25 nmol/L; [NH ₂ Cl] ₀ =2.5 mg/L; Cl ₂ /N=4.2:1; pH 值=7.0;t=24 h	80.2%	[12]
2	MTD Methadone	76-99-3	镇痛类药物		[PPCP] ₀ =25 nmol/L; [NH ₂ Cl] ₀ =18 mg/L; Cl ₂ /N=4.2:1; pH 值=8.0;t=72 h	60.0%	[40]
3	氯丙噻吨 Chlorprothixene	113-59-7	镇静类药物		[PPCP] ₀ =20 μmol/L; [NH ₂ Cl] ₀ =51.48 mg/L; pH 值=7.0;t=10 d	18.6%	[52]
4	阿米替林 Amitriptyline	50-48-6	抗抑郁药物		[PPCP] ₀ =20 μmol/L; [NH ₂ Cl] ₀ =51.48 mg/L; pH 值=7.0;t=10 d	17.7%	[53]
5	文拉法辛 Venlafaxine	93413-69-5	抗抑郁药物		[PPCP] ₀ =20 μmol/L; [NH ₂ Cl] ₀ =51.48 mg/L; Cl ₂ /N=4.2:1; pH 值=7.0;t=10 d	16.3%	[54]
6	多西拉敏 Doxylamine	469-21-6	安眠类药物		[PPCP] ₀ =25 nmol/L; [NH ₂ Cl] ₀ =2.5 mg/L; Cl ₂ /N=4.2:1; pH 值=7.0;t=24 h	9.7%	[55]

(续表 3)

序号	药物名称	CAS	类型	结构式	反应条件	NDMA 摩尔产率	文献
7	舒马曲坦 Sumatriptan	103628-46-2	抗偏头痛药物		[PPCP] ₀ =25 nmol/L; [NH ₂ Cl] ₀ =2.5 mg/L; Cl ₂ /N=4.2:1; pH 值=7.0; t=24 h	6.1%	[56]
8	氯苯那敏 Chlorpheniramine	132-22-9	抗过敏药物		[PPCP] ₀ =25 nmol/L; [NH ₂ Cl] ₀ =2.5 mg/L; Cl ₂ /N=4.2:1; pH 值=7.0; t=24 h	5.5%	[54]
9	氯苯那敏 Chlorpheniramine	76963-41-2	抗胃痛药物		[PPCP] ₀ =25 nmol/L; [NH ₂ Cl] ₀ =2.5 mg/L; Cl ₂ /N=4.2:1; pH 值=7.0; t=24 h	4.8%	[57]
10	氯苯那敏 Chlorpheniramine	42399-41-7	心血管病药物		[PPCP] ₀ =25 nmol/L; [NH ₂ Cl] ₀ =2.5 mg/L; Cl ₂ /N=4.2:1; pH 值=7.0; t=24 h	2.6%	[58]

5 结论与展望

UV/氯胺工艺相比于传统水处理工艺对复杂有机污染物有着更高的去除效率,相较于 UV/H₂O₂ 等光催化高级氧化工艺能够产生更加丰富的活性物种,因此,UV/氯胺工艺具有很高的科学研究和工程应用价值。结合本文对 UV/氯胺工艺研究进展的归纳和总结,UV/氯胺工艺在今后的研究方向上有如下 3 个重点。

1) 深化对 UV/氯胺工艺反应机理的研究。前期多数研究集中在 UV/氯工艺,因此,对于 HO· 与 RCS 之间的相互转化研究得较为透彻,但对于 UV/氯胺中 RNS 的生成和转化机制目前研究尚少,而 RNS 在某些 DBPs 的形成过程中有着重要的作用,是今后研究的重点。

2) 细化对 UV/氯胺体系下污染物降解最佳参数的研究。不同类型污染物的结构有所区别,与不同类型自由基的反应活性不一,且反应速率会受到氯胺构成、光源、pH、共存 NOM 和无机阴离子等各种因素的影响。因此,筛选适合 UV/氯胺工艺降解的污染物,并针对不同污染物探究 UV/氯胺工艺的最佳参数,尽可能提升 UV 和氯胺的能量利用率,是完善 UV/氯胺工艺实际应用的方向。

3) 强化对 UV/氯胺工艺副产物控制的研究。氯胺在 UV 的活化作用下会产生不同类型的活性物种促进污染物降解,降解的过程中也会不可避免地形成 DBPs 及其前体物,特别是某些药物类污染物在氯胺化过程中有着较高的 NDMA 摩尔产率,因此,需要准确识别并通过调整工艺参数加以控制。

参考文献

- [1] LI J, BLATCHLEY I E R. UV photodegradation of inorganic chloramines[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43 (1): 60-65.
- [2] CAO Z, YU X, ZHENG Y, et al. Micropollutant abatement by the UV/chloramine process in potable water reuse: A review[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 424: 127341. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.127341.
- [3] SEID M G, LEE C, CHO K, et al. Degradation of ranitidine and changes in N-nitrosodimethylamine formation potential by advanced oxidation processes: Role of oxidant speciation and water matrix[J]. Water Research, 2021, 203: 117495. DOI: 10.1016/j.watres.2021.117495.
- [4] YIN R, BLATCHLEY E R, SHANG C. UV photolysis of mono- and dichloramine using UV-LEDs as radiation sources: Photodecay rates and radical concentrations[J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(13): 8420-8429.
- [5] 凌艳晨. 紫外氯胺高级氧化技术去除水中环丙沙星的效能和机

- 理研究[D]. 苏州: 苏州科技大学, 2021.
- LING Y C. A research on the efficacy and mechanisms for the degradation of ciprofloxacin in water by UV/NH₂Cl advanced oxidation process[D]. Suzhou: Suzhou University of Science and Technology, 2021.
- [6] CAO Y, QIU W, LI J, et al. Mechanism, kinetics and DBP formation of UV/NH₂Cl process on contaminant removal in aqueous solution: A review[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 420: 130405. DOI: 10.1016/j.cej.2021.130405.
- [7] HOSSAIN S, CHOW C W K, COOK D, et al. Review of chloramine decay models in drinking water system[J]. Environmental Science: Water Research & Technology, 2022, 8 (5): 926–948.
- [8] PAN R, ZHANG T Y, ZHENG Z X, et al. Insight into mixed chlorine/chloramines conversion and associated water quality variability in drinking water distribution systems[J]. Science of the Total Environment, 2023, 880: 163297. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2023.163297.
- [9] CHUANG Y H, CHEN S, CHINN C J, et al. Comparing the UV/monochloramine and UV/free chlorine advanced oxidation processes (AOPs) to the UV/hydrogen peroxide AOP under scenarios relevant to potable reuse[J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(23): 13859–13868.
- [10] 姜兵琦. 吡唑酮类药物在紫外/氯胺消毒过程中的降解行为及遗传毒性变化规律的研究[D]. 北京: 北京林业大学, 2020.
- JIANG B Q. Study on the oxidation of pyrazolone during UV/chloramine disinfection process: Transformation behavior and water toxicity[D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2020.
- [11] CHENG S, ZUO Y, LI A, et al. Developing a UV dosing strategy for UV/chlorine process towards the trade-off between pharmaceuticals and personal care products degradation and disinfection by-products formation[J]. Journal of Cleaner Production, 2023, 385: 135584. DOI: 10.1016/j.jclepro.2022.135584.
- [12] WU Y, ZHU S, WANG J, et al. Role of reactive nitrogen species in ranitidine degradation in UV/chloramine process: Transformation pathways and NDMA formation[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 404: 126557. DOI: 10.1016/j.cej.2020.126557.
- [13] GUO K, ZHANG J, LI A, et al. Ultraviolet irradiation of permanganate enhanced the oxidation of micropollutants by producing HO[•] and reactive manganese species[J]. Environmental Science & Technology Letters, 2018, 5(12): 750–756.
- [14] HSIEH M C, LAI W W P, LIN A Y C. Sunlight photolysis mitigates the formation of N-nitrosodimethylamine (NDMA) during the chloramination of methadone[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 384: 123307. DOI: 10.1016/j.cej.2019.123307.
- [15] NYANGARESI P O, RATHNAYAKE T, BECK S E. Evaluation of disinfection efficacy of single UV-C, and UV-A followed by UV-C LED irradiation on *Escherichia coli*, *B. spizizenii* and MS2 bacteriophage, in water[J]. Science of the Total Environment, 2023, 859: 160256. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2022.160256.
- [16] ZHANG Y L, WANG W L, LEE M Y, et al. Promotive effects of vacuum-UV/UV (185/254 nm) light on elimination of recalcitrant trace organic contaminants by UV-AOPs during wastewater treatment and reclamation: A review[J]. Science of the Total Environment, 2022, 818: 151776. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.151776.
- [17] ZHAO J, PENG J, YIN R, et al. Multi-angle comparison of UV/chlorine, UV/monochloramine, and UV/chlorine dioxide processes for water treatment and reuse[J]. Water Research, 2022, 217: 118414. DOI: 10.1016/j.watres.2022.118414.
- [18] HSIEH M C, PANCHANGAM S C, LAI W W P, et al. Degradation of methadone by the sunlight/fc process: Kinetics, radical species participation and influence of the water matrix[J]. Chemosphere, 2018, 209: 104–112. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.06.076.
- [19] SÁNCHEZ-MONTES I, SANTOS G O S, DOS S A J, et al. Toxicological aspect of water treated by chlorine-based advanced oxidation processes: A review[J]. Science of the Total Environment, 2023, 878: 163047. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2023.163047.
- [20] LI S, AO X, LI C, et al. Insight into PPCP degradation by UV/NH₂Cl and comparison with UV/NaClO: Kinetics, reaction mechanism, and DBP formation[J]. Water Research, 2020, 182: 115967. DOI: 10.1016/j.watres.2020.115967.
- [21] JIANG B, TIAN Y, ZHANG Z, et al. Degradation behaviors of isopropylphenazone and aminopyrine and their genetic toxicity variations during UV/chloramine treatment[J]. Water Research, 2020, 170: 115339. DOI: 10.1016/j.watres.2019.115339.
- [22] DE L J, BOUDIAF N, DOSSIER-BERNE F. Effect of dissolved oxygen on the photodecomposition of monochloramine and dichloramine in aqueous solution by UV irradiation at 253.7 nm [J]. Water Research, 2010, 44(10): 3261–3269.
- [23] ZHANG R, CHEN Y, OUYANG X, et al. Resolving natural organic matter and nanoplastics in binary or ternary systems via UV-Vis analysis[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2023, 632: 335–344. DOI: 10.1016/j.jcis.2022.11.050.
- [24] AHN Y, LEE D, KWON M, et al. Characteristics and fate of natural organic matter during UV oxidation processes[J]. Chemosphere, 2017, 184: 960–968. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.06.079.
- [25] LI J, SONG Y, JIANG J, et al. Oxidative treatment of nom by selective oxidants in drinking water treatment and its impact on DBP formation in postchlorination[J]. Science of the Total Environment, 2023, 858: 159908. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2022.159908.
- [26] YANG H, LI Y, CHEN Y, et al. Comparison of ciprofloxacin degradation in reclaimed water by UV/chlorine and UV/persulfate advanced oxidation processes[J]. Water Environment Research, 2019, 91(12): 1576–1588.
- [27] CHEN C, WU Z, HUA Z, et al. Mechanistic and kinetic understanding of micropollutant degradation by the UV/NH₂Cl

- process in simulated drinking water[J]. *Water Research*, 2021, 204: 117569. DOI: 10.1016/j.watres.2021.117569.
- [28] WANG J, ZHANG J, HUANG S Q, et al. Treatment of iodine-containing water by the UV/NH₂Cl process: Dissolved organic matters transformation, iodinated trihalomethane formation and toxicity variation[J]. *Water Research*, 2021, 200: 117256. DOI: 10.1016/j.watres.2021.117256.
- [29] 付爽. Br⁻在紫外/氯胺消毒下对藻溶液生成卤代硝基甲烷的影响[D]. 南京: 东南大学, 2021.
- FU S. Effect of bromide ion on the formation of halonitromethanes from algae solution under UV/chloramine disinfection[D]. Nanjing: Southeast University, 2021.
- [30] WU Y, ZHU S, ZHANG W, et al. Comparison of diatrizoate degradation by UV/chlorine and UV/chloramine processes: Kinetic mechanisms and iodinated disinfection byproducts formation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 375: 121972. DOI: 10.1016/j.cej.2019.121972.
- [31] LI J, ZHANG Z, XIANG Y, et al. Role of UV-based advanced oxidation processes on nom alteration and DBP formation in drinking water treatment: A state-of-the-art review[J]. *Chemosphere*, 2023, 311: 136870. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.136870.
- [32] GUO Q, ZHANG Z, MA Z, et al. Fluorescence characteristics of natural organic matter in water under sequential exposure to UV irradiation/chlor (am)ination[J]. *Water Supply*, 2013, 14(1): 22–30.
- [33] LI H, LI L, YIN Q, et al. Different drinking water production schemes to treat authentic algae-laden source water: Removal of 2-methylisoborneol in different forms[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 440: 135962. DOI: 10.1016/j.cej.2022.135962.
- [34] LIU D, RAO L, SHI X, et al. Comparison of the formation of N-nitrosodimethylamine (NDMA) from algae organic matter by chlor (am)ination and UV irradiation[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 838: 156078. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2022.156078.
- [35] LUO Z N, ZHANG T Y, XU M Y, et al. Enhanced 2-MIB degradation by UV-LED/chlorine process: Reaction kinetics, wavelength dependence, influencing factors and degradation pathways[J]. *Environmental Technology*, 2023: 1–12. DOI: 10.1080/09593330.2023.2165455.
- [36] WANG X, AO X, ZHANG T, et al. Ultraviolet-light-emitting-diode activated monochloramine for the degradation of carbamazepine: Kinetics, mechanisms, by-product formation, and toxicity[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 806: 151372. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.151372.
- [37] LU Z, LING Y, WANG X, et al. Insight into the degradation of ciprofloxacin by medium-pressure UV-activated monochloramine process[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 832: 154850. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2022.154850.
- [38] CHOW C H, LAW J C F, LEUNG K S Y. Degradation of acesulfame in UV/monochloramine process: Kinetics, transformation pathways and toxicity assessment[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 403: 123935. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.123935.
- [39] CAI A, DENG J, XU M, et al. Degradation of tetracycline by UV activated monochloramine process: Kinetics, degradation pathway, DBPs formation and toxicity assessment[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 395: 125090. DOI: 10.1016/j.cej.2020.125090.
- [40] HANIGAN D, THURMAN E M, FERRER I, et al. Methadone contributes to N-nitrosodimethylamine formation in surface waters and wastewaters during chloramination[J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2015, 2(6): 151–157.
- [41] 刘汝鹏, 郝玉友, 罗从伟, 等. 紫外/一氯胺降解水中氯霉素的性能与机理研究[J]. *中国给水排水*, 2021, 37(9): 51–56.
- LIU R P, HAO Y Y, LUO C W, et al. Performance and mechanism of chloramphenicol degradation in aqueous solution by ultraviolet /monochloroamine[J]. *China Water & Wastewater*, 2021, 37(9): 51–56.
- [42] PATTON S, LI W, COUCH K D, et al. Impact of the ultraviolet photolysis of monochloramine on 1,4-dioxane removal: New insights into potable water reuse[J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2017, 4(1): 26–30.
- [43] PATTON S, ROMANO M, NADDEO V, et al. Photolysis of mono- and dichloramines in UV/hydrogen peroxide: Effects on 1,4-dioxane removal and relevance in water reuse[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(20): 11720–11727.
- [44] KWON M, ROYCE A, GONG Y, et al. UV/chlorine vs. UV/H₂O₂ for water reuse at orange county water district, CA: A pilot study [J]. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 2020, 6(9): 2416–2431.
- [45] ZHANG Z, CHUANG Y H, SZCZUKA A, et al. Pilot-scale evaluation of oxidant speciation, 1,4-dioxane degradation and disinfection byproduct formation during UV/hydrogen peroxide, UV/free chlorine and UV/chloramines advanced oxidation process treatment for potable reuse[J]. *Water Research*, 2019, 164: 114939. DOI: 10.1016/j.watres.2019.114939.
- [46] KRASNER S W, WEINBERG H S, RICHARDSON S D, et al. Occurrence of a new generation of disinfection byproducts [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(23): 7175–7185.
- [47] ZHANG X, ZHAI J, LEI Y, et al. Enhanced formation of trichloronitromethane precursors during UV/monochloramine treatment[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 422: 126813. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.126813.
- [48] BU L, ZHOU S, ZHU S, et al. Insight into carbamazepine degradation by UV/monochloramine: Reaction mechanism, oxidation products, and DBPs formation[J]. *Water Research*, 2018, 146: 288–297. DOI: 10.1016/j.watres.2018.09.036.
- [49] HUANG T, DENG L, WANG T, et al. Effects of bromide ion on the formation and toxicity alteration of halonitromethanes from nitrate containing humic acid water during UV/chlor (am)ine disinfection[J]. *Water Research*, 2022, 225: (下转第 134 页)

工程运行效果良好,出水水质达到预期目标,可为同类提标改造项目提供经验参考。

参考文献

- [1] 陈孔明, 毛先勇, 马雪峰, 等. 合肥某污水厂提至巢湖流域排放标准的工程案例[J]. 中国给水排水, 2019, 35(24): 75-79, 84
CHEN K M, MAO X Y, MA Y F, et al. Engineering case of a municipal wastewater upgrade project to reach the Chaohu Basin discharge standard in Hefei[J]. China Water & Wastewater, 2019, 35(24): 75-79, 84.
- [2] 宋磊. 污水处理厂高标准提标改造设计——以安徽某污水处理厂为例[J]. 净水技术, 2021, 40(6): 115-119.
SONG L. Design of higher standard upgrading and reconstruction project — A WWTP case in Anhui[J]. Water Purification Technology, 2021, 40(6): 115-119.
- [3] 杜林竹, 艾胜书, 刘轩彤, 等. 城市污水处理新型生物脱氮除磷技术研究进展[J]. 净水技术, 2021, 40(11): 28-34.
DU L Z, AI S S, LIU X T, et al. Research progress on novel biological denitrification and dephosphorization technology for urban wastewater treatment[J]. Water Purification Technology, 2021, 40(11): 28-34.
- [4] 谈小雁, 李军, 李志伟, 等. 华东某污水处理厂采用 MBBR 工艺升级改造的效果分析[J]. 净水技术, 2022, 41(7): 144-153.
TAN X Y, LI J, LI Z W, et al. Effect analysis of MBBR process on upgrading and reconstruction for a WWTP in east China[J]. Water Purification Technology, 2022, 41(7): 144-153.
- [5] BARWAL A, RUBINA C. To study the performance of biocarriers in moving bed biofilm reactor (MBBR) technology and kinetics of biofilm for retrofitting the existing aerobic treatment systems: A review[J]. Reviews in Environmental Science and Biotechnology, 2014, 13(3): 285-299.
- [6] 吴迪. MBBR 在国内的工程应用与发展前景[J]. 中国给水排水, 2018, 34(16): 22-31.
WU D. Application and development prospect of MBBR in China [J]. China Water & Wastewater, 2018, 34(16): 22-31.
- [7] 王咏华. MBBR 工艺应用于某污水处理厂的升级改造[J]. 建设科技, 2021(22): 67-69.
WANG Y H. The MBBR process is applied to the upgrading of a sewage treatment plant[J]. Construction Science and Technology, 2021(22): 67-69.
- [8] 郑伟波, 单伊娜, 胡如意, 等. 高效沉淀池+反硝化深床滤池用于污水厂提标改造[J]. 中国给水排水, 2021, 37(16): 124-129, 136.
ZHENG W B, SHAN Y N, HU R Y, et al. Application of high efficiency sedimentation tank and DDBF in upgrading and reconstruction of a WWTP[J]. China Water & Wastewater, 2021, 37(16): 124-129, 136.
- [9] 吕瑞滨, 汪喜生, 沈怡雯, 等. 反硝化深床滤池工艺在污水处理厂的应用效果[J]. 净水技术, 2020, 39(2): 106-108.
LÜ R B, WANG X S, SHEN Y W, et al. Effect of process of denitrification deep bed filter on application in wastewater treatment plant[J]. Water Purification Technology, 2020, 39(2): 106-108.

(上接第 10 页)119175. DOI: 10.1016/j.watres.2022.119175.

- [50] XU B, DENG L, ZHANG S, et al. Analysis of degradation kinetic modeling and mechanism of chlorinated-halonitromethanes under UV/monochloramine treatment[J]. Environmental Pollution, 2023, 319: 120972. DOI: 10.1016/j.envpol.2022.120972.
- [51] LIU Y D, SELBES M, ZENG C, et al. Formation mechanism of NDMA from ranitidine, trimethylamine, and other tertiary amines during chloramination: A computational study[J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(15): 8653-8663.
- [52] LÜ J, LI N. Characterization of seven psychoactive pharmaceuticals as N-nitrosodimethylamine precursors during free chlorine and chlorine dioxide chlorination processes: Characterization of seven psychoactive pharmaceuticals as N-nitrosodimethylamine precursors[J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2019, 94(1): 53-62.
- [53] FARRÉ M J, RADJENOVIC J, GERNJAK W. Assessment of degradation byproducts and NDMA formation potential during UV and UV/H₂O₂ treatment of doxylamine in the presence of monochloramine[J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(23): 12904-12912.
- [54] SHEN R, ANDREWS S A. Demonstration of 20 pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) as nitrosamine precursors during chloramine disinfection[J]. Water Research, 2011, 45(2): 944-952.
- [55] SHEN R, ANDREWS S A. NDMA formation kinetics from three pharmaceuticals in four water matrices[J]. Water Research, 2011, 45(17): 5687-5694.
- [56] SHEN R, ANDREWS S A. NDMA formation from amine-based pharmaceuticals-Impact from prechlorination and water matrix[J]. Water Research, 2013, 47(7): 2446-2457.
- [57] WANG X, YANG H, ZHOU B, et al. Effect of oxidation on amine-based pharmaceutical degradation and N-nitrosodimethylamine formation[J]. Water Research, 2015, 87: 403-411. DOI: 10.1016/j.watres.2015.07.045.
- [58] CHEN H W, CHEN C Y, WANG G S. Performance evaluation of the UV/H₂O₂ process on selected nitrogenous organic compounds: Reductions of organic contents vs. corresponding C-, N-DBPs formations[J]. Chemosphere, 2011, 85(4): 591-597.