

Активированное фотоокисление и фотолиз в воде: как работает УФ-глубокая очистка

Что такое активированные окислительные процессы (АОП) и зачем они водоподготовке?

Активированные окислительные процессы в воде опираются на генерацию гидроксильных радикалов $\text{OH}\cdot$ — одних из самых «жёстких» окислителей после фтора. Именно за счёт них скорость разрушения большинства органических соединений в таких схемах на порядки выше, чем при действии озона как единственного реагента. При этом сам механизм включает целую сеть конкурирующих реакций, и предсказать окончательный состав продуктов заранее сложно: многое решают концентрации радикалов, кислорода и целевых загрязнителей, а также условия среды. На радикалообразование заметно влияют pH, температура и присутствие ионов-ловушек (например, бикарбоната). Поэтому итоговую эффективность подбирают под задачу по результатам испытаний, а не по универсальным «таблицам на все случаи».

АОП применяют тогда, когда нужно убирать микрозагрязнители и устойчивые антропогенные соединения, плохо поддающиеся традиционным методам. К целевым относятся, в частности, вещества, формирующие запах (геосмин, метилизоборнеол), ряд фармацевтических и косметических субстанций, эндокринно-активные соединения, устойчивые загрязнители типа 1,4-диоксана и нитрозодиметиламина. Сорбция и обратный осмос работают избирательно и не закрывают весь спектр таких примесей, тогда как АОП позволяют добиваться требуемого снижения по широкому кругу органики.

Чем радикальное «ОН-окисление» отличается от прямого фотолиза?

Вода с примесями может очищаться двумя путями. Первый — прямой фотолиз: молекулы загрязнителя сами поглощают фотоны УФ-диапазона (обычно 200–300 нм) и распадаются. Такой путь селективен: он возможен для тех соединений, чьи спектры поглощения совпадают с излучением источника. Второй путь — неселективное «радикальное» окисление: под действием УФ и (или) реагентов генерируются $\text{OH}\cdot$, которые атакуют широкий набор органики почти без «разборчивости». В реальных схемах оба механизма могут работать вместе, но вклад каждого зависит от

состава воды и параметров процесса, поэтому дозы облучения и реагентов подбирают эмпирически.

Какие комбинации УФ и реагентов относятся к ФАОП и когда их выбирают?

К методам фото-АОП (ФАОП) относятся следующие проверенные сочетания:

- **H₂O₂/УФ** (перекись водорода + ультрафиолет);
- **O₃/УФ** (озон + ультрафиолет);
- **O₃/H₂O₂/УФ** (совместно озон, перекись и ультрафиолет);
- **O₃ при высоком pH** (щелочные условия ускоряют радикалообразование);
- **фотокатализ на TiO₂ + УФ**;
- **Fe³⁺/УФ**;
- **вакуумный УФ (<200 нм).**

Выбор делают по целевым загрязнителям, матрице воды и эксплуатационным ограничениям. Разные схемы по-разному генерируют ОН·, а значит, и по-разному расходуют энергию и реагенты.

Как именно в воде получают гидроксильные радикалы ОН·?

ОН-радикалы в АОП создают непрерывно — они крайне реакционноспособны и не накапливаются, поэтому источник должен «подпитывать» систему. Есть фотохимические и химические маршруты. К химическим относят четыре подхода:

1. озонирование при повышенном pH (>8,5);
2. комбинирование озона с перекисью водорода;
3. озон + каталитическое ускорение;
4. так называемый «фентон-процесс» — совместное применение окислителя (обычно H₂O₂ или O₃) и солей/оксидов металлов (типично железа, в системе «перекись водорода — ион двухвалентного железа»).

Сами варианты АОП развиваются: перечень технологий расширяется по мере появления новых практических решений и аппаратных реализаций.

Какие вещества лучше всего удаляются АОП и до каких уровней можно снижать концентрации?

АОП пригодны для разрушения растворённой органики — от галогенированных углеводородов (например, трихлорэтана и трихлорэтилена) до ароматических соединений (бензол, толуол, этилбензол, ксилол), а также пентахлорфенола, нитрофенолов, ПАВ, пестицидов. Методы также применимы к ряду неорганических загрязнителей (цианиды, сульфиды, нитриты). При корректной настройке удаётся снижать концентрации от сотен миллиграмм на литр до микрограммов на литр и ниже, то есть на несколько порядков. Именно высокая скорость радикальных реакций — ключ к работе с малыми дозами реагентов при заметном эффекте по удалению соединений.

Почему в системах АОП важны pH, ионы-ловушки и температура?

Конечная скорость окисления определяется не только уровнем излучения и дозами реагентов, но и «химией фона». Так, бикарбонат-ион выступает эффективной ловушкой радикалов, уводя их из реакции с целевым загрязнителем. В то же время рост pH при озонировании ускоряет образование $\text{OH}\cdot$, а температура влияет на баланс радикальных ветвей и скорость распада промежуточных продуктов. В результате даже при одном и том же исходном составе воды поведение системы может значительно отличаться — именно поэтому технологические параметры оптимизируют по результатам пилотных испытаний.

Что даёт схема $\text{O}_3/\text{УФ}$ и как она реализуется технически?

$\text{O}_3/\text{УФ}$ используют как радикальный ускоритель: фотолиз озонированной воды под действием УФ генерирует окислительные частицы, которые добиваются до трудноокисляемых молекул. Технически это — УФ-реактор, перед которым дозируют озон по стандартной схеме озонирования. Входной контроль обеспечивает измерение фактической концентрации O_3 прямо перед реактором. Конкретная доза излучения и расход озона подбираются по пилотным испытаниям; серийные установки выполняют в виде единых блоков с автоматизированным контролем и могут обеспечивать производительность до нескольких тысяч кубометров в час.

Когда целесообразно сочетать O_3 , H_2O_2 и УФ в одном процессе?

Совместное применение $O_3/H_2O_2/УФ$ объединяет преимущества трёх глубоко окислительных технологий — $УФ+H_2O_2$, $УФ+O_3$ и прямого фотолиза. Высокие окислительные потенциалы озона, перекиси и ОН-радикалов формируют синергетический эффект. Дополнительный плюс — «поддержка» озона перекисью водорода: такое сочетание помогает избегать образования броматов в воде, что критично из-за их канцерогенности. Эффективность подхода подтверждена на «сложных» загрязнителях: упоминаются 1,4-диоксан, МТВЭ, ТХЭ, ПХЭ, NDMA и др.

Как ведёт себя H_2O_2 под УФ и почему иногда требуется её нейтрализация?

При УФ-облучении вода с перекисью образует радикалы, которые и обеспечивают глубокую окислительную способность процесса. Но H_2O_2 расходуется на радикалообразование далеко не полностью — характерный пример: при вводе 5 мг/л перекиси без УФ концентрация геосмина не менялась, а при совместном применении H_2O_2 и УФ удалось добиться требуемого снижения на порядок. При этом в реакторе разложилось лишь около 15% введённой перекиси, поэтому перед подачей воды в сеть потребовалось удалять её остаток. Для нейтрализации может использоваться хлор; в качестве стехиометрической ориентировки приводится: на 1 мг/л H_2O_2 требуется 2,1 мг/л активного хлора.

Почему дозы и режимы в АОП определяют «по месту»?

Даже при одной и той же группе целевых веществ эффект будет зависеть от конкретной матрицы воды и технологической схемы. Поэтому концентрации озона, дозы H_2O_2 и уровни УФ-облучения подбирают по результатам пилотных испытаний. Такой подход универсален для всех систем с применением АОП.

Какие примеры применения глубокой фотоокислительной обработки описаны в практике?

Описана крупная система глубокой фотоокислительной доочистки на базе $УФ/H_2O_2$, работающая в составе комплекса непрямого повторного

использования высокоочищенной сточной воды для питьевых целей. Схема включает последовательные ступени (биологическую, двухступенчатую физико-химическую и собственно глубокую фотоокислительную), обеспечивая подготовку воды перед обратным закачиванием в водоносный горизонт. Важные технологические моменты — высокий пропуск воды на 254 нм (порядка 96,9–97,5%) и необходимость последующего удаления остаточной перекиси (см. стехиометрию нейтрализации выше).

Почему «скорость — всё»: сравнение с озоном и значение кинетики

Радикальные цепи обеспечивают реакции окисления гораздо быстрее, чем «молекулярные» окислители. Для ряда соединений скорость окисления ОН-радикалом превосходит озон на многие порядки, что делает возможной обработку в реальном времени при умеренных дозах. Отдельные данные по скоростям указываются для типичных представителей (ароматика, галогенированные этилены, спирты), подчёркивая контраст между константами для O_3 и $OH\cdot$. Общая мысль — «радикальная ветвь» даёт кинетическое преимущество, особенно на следовых концентрациях.

Когда целесообразно переходить к фотокатализу и вакуумному УФ?

В ряде задач задействуют фотокатализ (чаще на TiO_2) — это также ФАОП, где УФ активирует твёрдый катализатор и формирует на его поверхности высокоокислительные центры. Альтернатива — работа в диапазоне вакуумного УФ (длины волн менее 200 нм), где фотоны генерируют окислительные частицы другим путём. Оба подхода относятся к «инструментариям» ФАОП и подбираются исходя из химии примесей и допустимой сложности оборудования.

Кратко о практических ограничениях и контроле процесса

1. **Матрица воды:** ионы-ловушки (например, HCO_3^-) заметно «съедают» радикалы; без учёта этого дозы окажутся заниженными.
2. **pH и температура:** меняют баланс ветвей радикалообразования и распада; особенно критично при озонировании и в $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{УФ}$.
3. **Оптика потока:** пропускание на 254 нм влияет на глубину слоя и распределение дозы; при высоком пропускании легче реализовать требуемую радикальную мощность.
4. **Реагентный след:** остаточная H_2O_2 требует целенаправленного удаления перед подачей воды потребителю (возможен хлор с известной стехиометрией).
5. **Управление и масштабирование:** для $\text{O}_3/\text{УФ}$ промышленная реализация — это единые блоки с автоматизированным контролем и высокой производительностью; параметры в больших блоках также верифицируют пилотами.