

赵凯杰, 吴磊, 姜娥梅, 等. 紫外活化乙醇工艺还原硝酸盐的影响因素及动力学分析[J]. 净水技术, 2024, 43(3):99-109.

ZHAO K J, WU L, JIANG E M, et al. Influence factors and kinetics analysis of nitrate reduction by UV/C₂H₅OH/N₂ process[J]. Water Purification Technology, 2024, 43(3):99-109.

紫外活化乙醇工艺还原硝酸盐的影响因素及动力学分析

赵凯杰¹, 吴磊^{1,*}, 姜娥梅^{1,2}, 李宏辞¹, 刘双斐¹

(1. 东南大学能源与环境学院, 江苏南京 210098; 2. 江苏环保产业技术研究院股份公司, 江苏南京 210098)

摘要 地表水与地下水中硝酸盐浓度的快速增长, 已经成为一个全球性的问题。利用紫外活化简单有机物产生还原性活性物质去除硝酸盐的研究方兴未艾。常见的紫外活化底物有甲酸与甲酸盐、草酸与草酸盐等, 但是这些物质具有一定的毒性, 为此选择未见报道的乙醇作为活化底物, 考察了紫外活化乙醇还原硝酸盐的效率与乙醇投加量、硝酸盐浓度、pH、紫外光强度等因素的影响。研究表明: 在 $n_{\text{NO}_3^-}:n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$ 为 5:7、紫外光强度为 175 W、反应 90 min 的条件下, 硝态氮的还原率和总氮的去除率分别为 100% 和 86.8%; 增加紫外光强度可提高硝酸盐的还原率, 但会降低总氮去除率; 初始 pH 对硝态氮的还原率无明显影响, 但 pH 值 ≤ 2 会降低总氮去除率; 水体中腐植酸浓度的增加会降低硝酸盐的还原率和总氮的去除率。该体系在通氮气的条件下, 硝态氮还原过程符合一级反应动力学, 反应速率常数在 0.031 4~0.165 7 min^{-1} , 通过电子顺磁共振波谱仪证明该体系中还原性活性物质为二氧化碳自由基(CO_2^-)。

关键词 高级还原 硝酸盐 乙醇 动力学分析 二氧化碳自由基

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1009-0177(2024)03-0099-11

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2024.03.012

Influence Factors and Kinetics Analysis of Nitrate Reduction by UV/C₂H₅OH/N₂ Process

ZHAO Kaijie¹, WU Lei^{1,*}, JIANG Emei^{1,2}, LI Hongci¹, LIU Shuangfei¹

(1. School of Energy and Environment, Southeast University, Nanjing 210098, China;

2. Jiangsu Academy of Environmental Industry and Technology Corporation, Nanjing 210098, China)

Abstract The rapid growth of nitrate concentration in surface water and groundwater has become a global problem. The research on nitrate removal by using simple organic matter activated by UV to produce reductive active substances is in the ascendant. Common UV-activated substrates include formic acid and formate, oxalic acid and oxalate, etc. But these substances have certain toxicity. Therefore, ethanol, which has not been reported before, is selected as the activated substrate to investigate the efficiency of ultraviolet activated ethanol to reduce nitrate and the influence of alcohol dosage, nitrate concentration, pH, UV intensity and other factors. The results showed that under the conditions of $n_{\text{NO}_3^-}:n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}=5:7$, UV intensity of 175 W and reaction for 90 minutes, the nitrate nitrogen reduction rate and total nitrogen removal rate were 100% and 86.8% respectively; the nitrate nitrogen reduction rate increased with the increase of UV light intensity, but the total nitrogen removal rate decreased; The initial pH value had no obvious effect on the reduction rate of nitrate nitrogen, but when pH value was ≤ 2 , the total nitrogen removal rate could reduce; The increase of humic acid concentration in water could reduce nitrate reduction rate and total nitrogen removal rate. With nitrogen in the system, the nitrate reduction process of the system conformed to the first-order reaction kinetics, and the reaction rate constants were between 0.031 4~0.165 7 min^{-1} . And electron paramagnetic resonance spectrometer (EPR) proved that the active substance in the system was CO_2^- .

Keywords advanced reduction nitrate ethanol kinetics analysis CO_2^-

[收稿日期] 2023-03-03

[基金项目] 江苏省科技厅-农村生活污水精准化治理及信息化监管技术研究与科技示范(BE2021619)

[作者简介] 赵凯杰(1996—),男,硕士,研究方向为水污染控制工程,E-mail:1746071493@qq.com。

[通信作者] 吴磊,男,硕士生导师,E-mail:101003868@seu.edu.cn。

随着经济发展,地表水与地下水中硝酸盐浓度的快速增长,已经成为一个全球性的问题。世界卫生组织(WHO)规定饮用水中的硝酸盐氮标准值为 11.29 mg/L,西班牙加泰洛尼亚地区的地表水中约 38% 超过该标准值^[1];希腊北部安泰蒙塔斯盆地地下水中的硝酸盐氮质量浓度达到 36.58 mg/L^[2];印度南部的哥印拜陀和蒂鲁巴地区中 37% 的水样中硝态氮(NO_3^- -N)浓度超过了 WHO 标准^[3]。我国新发布的《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)中,硝酸盐(以 N 计)指标修订为 10 mg/L,我国许多地区的地表水和地下水中硝酸盐浓度已经超过了该值,如张鑫等^[4]调查了我国 71 条主要河流中硝酸盐含量数据,发现我国 7.83% 河流 NO_3^- -N 质量浓度超过 10 mg/L;青岛大沽河流域大部分地下水硝酸盐氮的质量浓度超过了 20 mg/L^[5];渭河流域关中段的整个流域 NO_3^- -N 平均质量浓度达 38.2 mg/L^[6]。

目前,去除水体中硝酸盐的主要方法包括物理法^[7]、化学法^[8]、生物法^[9]。物理方法具有稳定快速的优点,但只是将硝酸盐富集或转移,并未将其从水体去除;化学法快速高效,但容易产生副产物;生物法成本较低,但反应速率较慢。新兴的高级还原技术(advanced reduction processes, ARPs),以活化某种化学物质为手段而产生具有强还原性作用的自由基来高效去除目标污染物^[10],具有反应效率高、运行操作简单等优势。

报道中常见的还原硝酸盐的 ARPs 中,有紫外光(UV)活化甲酸^[11]、甲酸盐、Fe(III)-草酸盐^[12]等体系,但作为活化底物的甲酸、甲酸盐、草酸盐毒性较大。与之相比,乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)毒性较低,为此选择未见报道的 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 作为活化底物,研究 UV 活化 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 还原水体中硝酸盐体系的性能与 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 投加量、硝酸盐浓度、pH、UV 强度、原水中常见天然有机物腐植酸等因素的影响,并与以往的反应体系进行对比,以寻求更加安全的 ARPs 处理工艺。

1 材料与方法

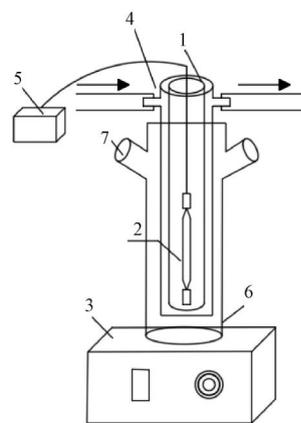
1.1 试验试剂及仪器

试验所需硝酸钾、盐酸和氢氧化钠购于国药集团化学试剂有限公司, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 购于科龙/科隆,高纯氮气购于南京特种气体厂股份有限公司。光源采用 3 种功率分别为 125、175、250 W,主波长为 365

nm 的高压汞灯,其光照强度分别为 178、226、280 W/m^2 。采用紫外可见分光光度计(TU-1810D)测定 UV 光强。采用台式电子顺磁共振波谱仪(型号 ESR5000)检测二氧化碳自由基(CO_2^-),采用动力学系列模式进行扫描,光谱数量为 20 个,动力学采样时间为 90 s,扫场值为 0.331~0.341 T,扫描时间为 20 s,调制振幅为 0.1 mT。

1.2 试验方法

试验装置如图 1 所示,试验开始前将高压汞灯置于冷阱中,先打开冷凝水开关,后打开光源进行 15 min 的预热,以确保 UV 能量能稳定输出。在这 15 min 期间,将混合溶液倒入反应器中,并连续通入 10 min 氮气以排除溶解氧的干扰,以保证体系的还原氛围。15 min 后,将反应器与冷阱组装,打开磁力搅拌器,并在反应器外部包裹一层铝箔纸,在增强 UV 在容器内的反射,提高光能利用率的同时,减弱试验所产生的 UV 对人员的伤害。反应过程中,每隔 15 min 进行取样,直至 90 min 反应结束。取出的样品通过测定并分析 NO_3^- -N、亚硝态氮(NO_2^- -N)、氨氮等指标来反映该条件下污染物的降解效能。



注:1—冷凝水进水口;2—紫外灯;3—磁力搅拌器;4—石英冷阱;5—紫外灯电源;6—光化学反应装置;7—取样口。

图 1 反应装置结构

Fig. 1 Structure of Reaction Unit

1.3 分析方法

本研究中, NO_3^- -N 还原率 η 计算如式(1)。

$$\eta = \frac{C_{\text{NO}_3^- \text{-N}, 0} - C_{\text{NO}_3^- \text{-N}, t}}{C_{\text{NO}_3^- \text{-N}, 0}} \times 100\% \quad (1)$$

总氮去除率 χ 计算如式(2)。

$$\chi = \frac{C_{\text{NO}_3^- \text{-N}, 0} - C_{\text{NO}_3^- \text{-N}, t} - C_{\text{NO}_2^- \text{-N}, t} - C_{\text{NH}_4^+ \text{-N}, t}}{C_{\text{NO}_3^- \text{-N}, 0}} \times 100\% \quad (2)$$

产物选择性 ζ , 即 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 、氨氮、气体的生成率计算如式(3)~式(5)。

$$\zeta_{\text{NO}_2^-} = \frac{C_{\text{NO}_2^- \text{-N}, t}}{C_{\text{NO}_3^- \text{-N}, 0} - C_{\text{NO}_3^- \text{-N}, t}} \times 100\% \quad (3)$$

$$\zeta_{\text{NH}_4^+} = \frac{C_{\text{NH}_4^+ \text{-N}, t}}{C_{\text{NO}_3^- \text{-N}, 0} - C_{\text{NO}_3^- \text{-N}, t}} \times 100\% \quad (4)$$

$$\zeta_{\text{gas}} = (1 - \zeta_{\text{NO}_2^- \text{-N}} - \zeta_{\text{NH}_4^+ \text{-N}}) \times 100\% \quad (5)$$

其中: $C_{\text{NO}_3^- \text{-N}, 0}$ —— $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 的初始质量浓度, mg/L;

$C_{\text{NO}_3^- \text{-N}, t}$ —— 反应 t 时刻 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 的质量浓度, mg/L;

$C_{\text{NO}_2^- \text{-N}, t}$ —— 反应 t 时刻 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 的质量浓度, mg/L;

$C_{\text{NH}_4^+ \text{-N}, t}$ —— 反应 t 时刻氨氮的质量浓度, mg/L。

2 结果与讨论

2.1 UV/ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 还原硝酸盐体系的确定及自由基鉴定

2.1.1 反应体系的确定

光源采用功率为 175 W、主波长为 365 nm 的高压汞灯; $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 的初始质量浓度为 15 mg/L, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 投加量为 3 mmol/L, 体系初始溶解氧约为 0.6 mg/L, 考察了 UV、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、UV/ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、UV/ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{N}_2$ 4 种体系对 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 的还原能力, 结果如图 2 所示。

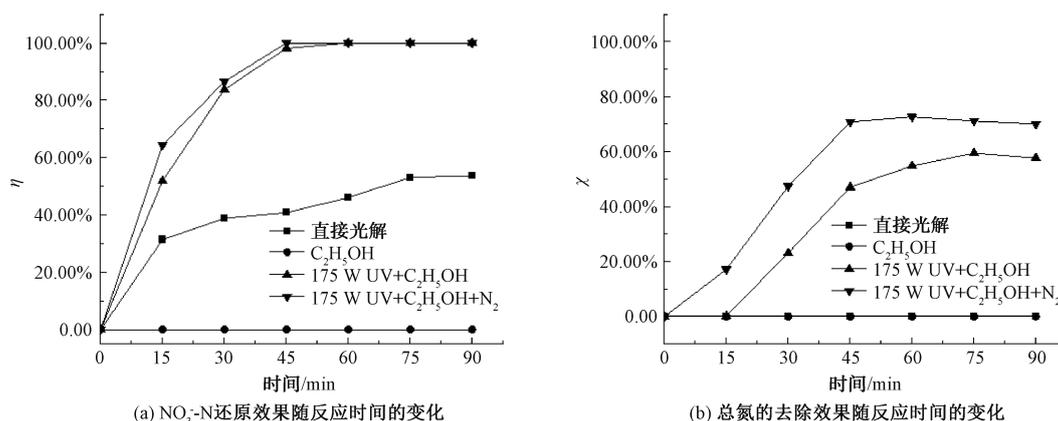


图 2 4 种体系还原硝酸盐能力的对比

Fig. 2 Comparison of Nitrate Reduction Capacity of Four Systems

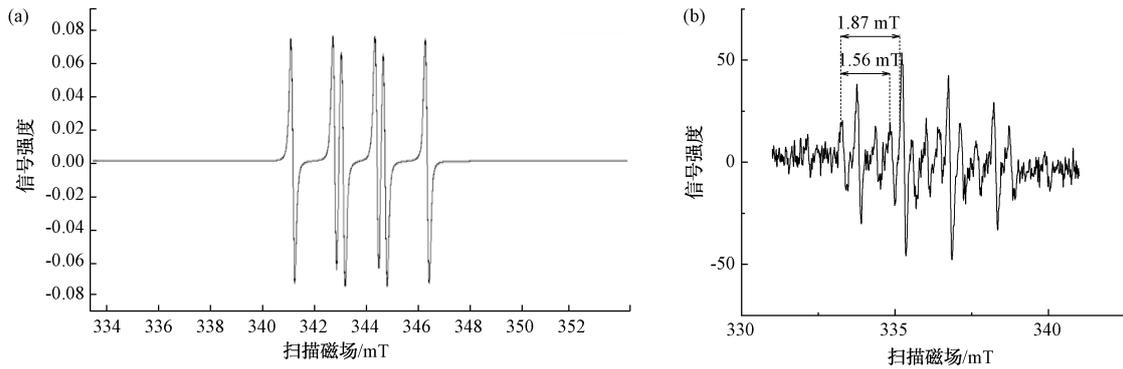
图 2 (a) 显示了 UV、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、UV/ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、UV/ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{N}_2$ 4 种体系 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 还原效果随反应时间的变化, 90 min 时 4 种体系下 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 的还原率分别为 53.6%、0、100%、100%。UV/ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、UV/ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{N}_2$ 两种体系对 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 的还原率都能达到 100%。进一步研究该 4 种体系对总氮的去除率, 结果如图 2(b) 所示, 90 min 时 4 种体系下总氮的去除率分别为 0、0、57.6%、70.0%。说明 UV 体系下 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 并未转化成气体从体系中去除; UV/ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{N}_2$ 对总氮的去除率明显高于 UV/ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 体系, 将更多的 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 还原成了气体。分析其原因, 可能是 UV 能够活化 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 产生强还原性自由基, N_2 曝气体系可通过驱逐氧气强化还原氛围,

隔离自由基与氧气反应, 从而提高总氮去除率并加快 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 的去除速率。因此, 本研究 UV/ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{N}_2$ 作为反应的基本条件。

2.1.2 自由基鉴定

采用电子顺磁共振法 (EPR) 对体系中作用的自由基进行分析。EPR 是基于自由基不配对电子自旋产生磁矩的一种磁共振技术, 目前已取得广泛的应用。开始反应前在体系中加入物质的量浓度为 3 mmol/L 的 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 和质量浓度为 30 mg/L 的 $\text{NO}_3^- \text{-N}$, 同时加入二甲基吡啶 N-氧化物 (DMPO) 作为捕捉剂。

CO_2^- 的 EPR 光谱图如图 3 (a) 所示, 本试验检测结果如图 3 (b) 所示。研究^[13]表明, DMPO 作为

图3 (a) CO_2^- 的 EPR 光谱图与 (b) 反应溶液中的 CO_2^- 顺磁共振谱图Fig. 3 (a) EPR Spectrum of CO_2^- and (b) Paramagnetic Resonance Spectra of CO_2^- in Reaction Solution

EPR 自旋标识剂对水溶液中 CO_2^- 进行表征, 得到的超精细耦合常数分别为 $A_N = 15.6 \text{ G}$, $A_H = 18.7 \text{ G}$ 。图 2(b) 中所示信号峰符合 CO_2^- 特征, 证明了体系中 CO_2^- 的存在。

2.2 UV/ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{N}_2$ 还原硝酸盐的影响因素

2.2.1 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 投加量的影响

以初始质量浓度为 15 mg/L 的 NO_3^- -N 作为目

标污染物, 功率为 175 W 、主波长为 365 nm 的高压汞灯作为 UV 光源, 分别投加 1.0 、 1.5 、 2.0 、 2.5 、 3.0 mmol/L 的 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 进行了 90 min 反应, 并对反应体系中氮的浓度进行测定分析。

由图 4(a) 可知, 随着 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 投加量的增加, NO_3^- -N 的还原率开始增高, 当 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 投加量为 1.5 mmol/L 时, NO_3^- -N 还原率便可达到 100% , 继续

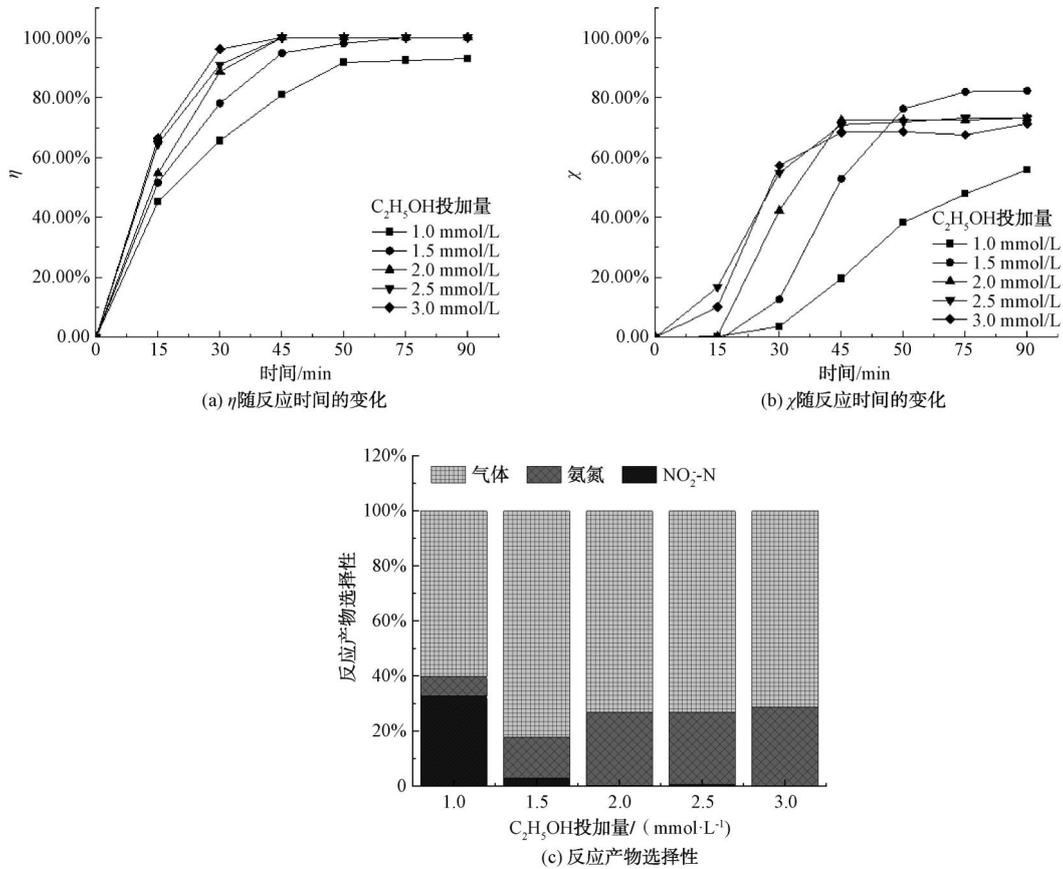
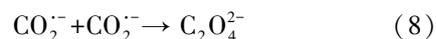
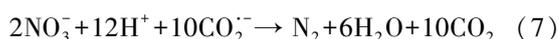
图4 不同 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 投加量还原硝酸盐效果的对比

Fig. 4 Comparison of Nitrate Reduction Effects of Different Ethanol Dosages

增加 C₂H₅OH 投加量对 NO₃⁻-N 还原率没有影响,但会略微加快 NO₃⁻-N 还原速率。图 4(b) 表明随着 C₂H₅OH 投加量的增加,总氮去除率呈现先升高后下降的趋势。当 C₂H₅OH 投加量为 1.5 mmol/L 时,总氮在 90 min 时的还原率达到最高的 82.3%。

图 4(c) 还反映了不同 C₂H₅OH 投加量时各产物的选择性,随着 C₂H₅OH 投加量的增加,中间产物 NO₃⁻-N 的选择性降低,在 C₂H₅OH 投加量为 2.0 mmol/L 时开始接近 0; 另一种副产物氨氮的选择性随着 C₂H₅OH 投加量的增加而增加,在 C₂H₅OH 投加量达到 2.0 mmol/L 后稳定在 27% 左右,即氨氮的质量浓度在 4 mg/L 左右。

分析产生上述现象的原因,随着 C₂H₅OH 投加量增多,CO₂⁻ 产生量增多,过多的 CO₂⁻ 会将 NO₃⁻-N 还原为氨氮^[14],如式(6)和式(7)。同时,大量 CO₂⁻ 部分重组为 C₂O₄²⁻,可与 NO₃⁻ 直接反应生成 NH₄⁺^[15],如式(8)和式(9)。



因此,虽然本试验结果表明,投加 1.5 mmol/L 的 C₂H₅OH,反应 90 min 后 NO₃⁻-N 和总氮去除率最佳,但最终产物中仍有较多毒性较大的 NO₂⁻-N 残余,为保证产物中 NO₂⁻-N 的选择性较低,在下述影响因素研究过程中仍以 3 mmol/L 的 C₂H₅OH 投加量进行试验。

2.2.2 NO₃⁻-N 初始浓度的影响

分别以初始质量浓度为 15、20、25、30、35 mg/L 的 NO₃⁻-N 作为目标污染物,功率为 175 W 高压汞灯作为 UV 光源,投加 3 mmol/L 的 C₂H₅OH 进行了 90 min 反应,考察不同 NO₃⁻-N 初始浓度对还原过程的影响。由图 5(a) 可知,随着 NO₃⁻-N 初始浓度的增加,NO₃⁻-N 的还原率开始增高,当 NO₃⁻-N 初始质量浓度 ≤ 30 mg/L 时,NO₃⁻-N 还原率便可达到 100%;

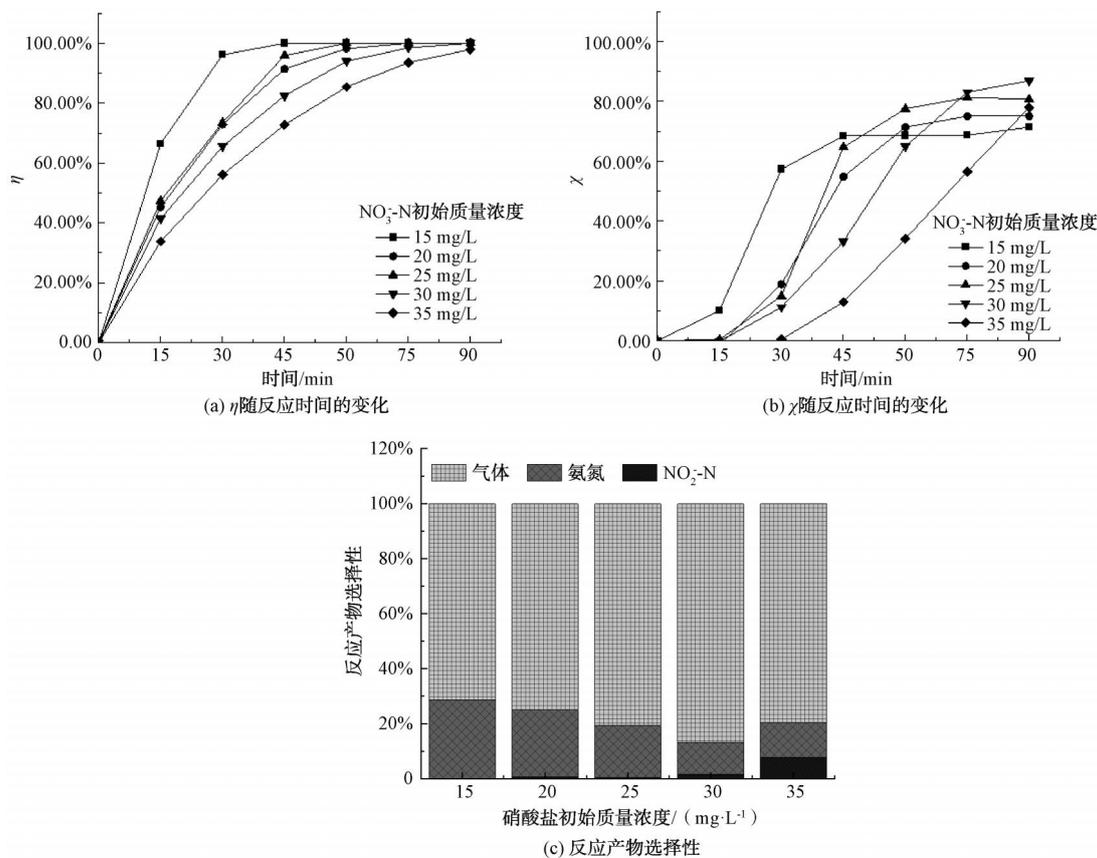


图 5 不同 NO₃⁻-N 初始浓度还原硝酸盐效果的对比

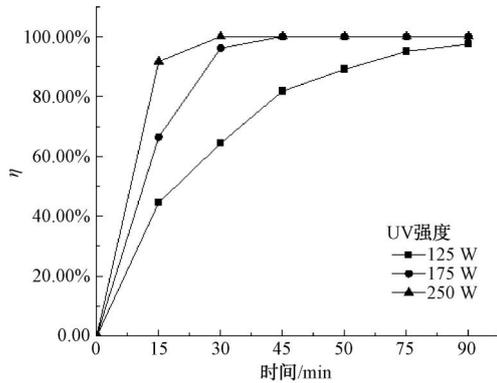
Fig. 5 Comparison of Nitrate Reduction Effects of Different Initial Concentrations of Nitrate Nitrogen

当继续将 NO_3^- -N 初始质量浓度增加到 35 mg/L 时, NO_3^- -N 的还原率降低为 97.9%, 这说明 3 mmol/L $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 可还原约 34 mg/L NO_3^- -N。图 5 (b) 表明, 随着 NO_3^- -N 投加量的增加, 总氮去除率呈现先升高后下降的趋势, 当初始 NO_3^- -N 质量浓度为 30 mg/L 时, 总氮在 90 min 时的还原率达到最高的 86.83%。

图 5(c) 还反映了不同 NO_3^- -N 初始浓度时的产物选择性, 随着 NO_3^- -N 初始浓度的增加, 产物中氨氮的选择性逐渐降低, 这是因为 NO_3^- -N 浓度的增加会使 CO_2^- 不足而导致 NO_2^- -N 积累, 氨氮生成量较少。此外, 光解会产生更多的 $\cdot\text{OH}$, 将部分还原环境转化为氧化环境, 而阻止 NO_3^- -N 还原为氨氮, 反应如式 (10) 和式 (11) [16]。



因此, NO_3^- -N 质量浓度为 30 mg/L, 即 $n_{\text{NO}_3^-}$:



(a) η 随反应时间的变化

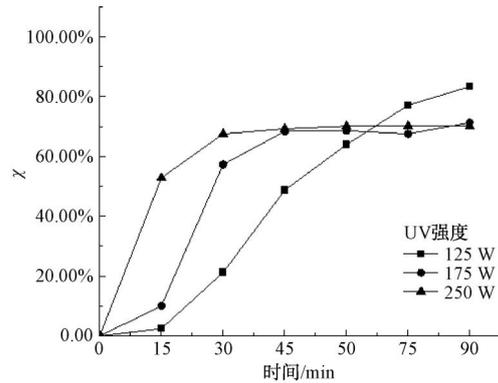
$n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 5:7$ 时, NO_3^- -N 的还原率和总氮的去除率均为最佳, 这与上述 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 投加量试验的结果相吻合。

2.2.3 UV 强度的影响

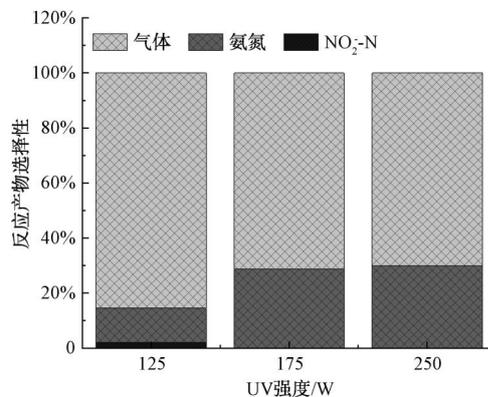
以初始质量浓度为 15 mg/L 的 NO_3^- -N 作为目标污染物, 分别采用 125、175 W 和 250 W 的高压汞灯作为 UV 光源, 投加 3 mmol/L 的 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 进行了 90 min 反应, 考察不同 UV 强度对还原过程的影响。

由图 6(a) 可知, 随着 UV 强度的增加, NO_3^- -N 的还原率开始增高, 250 W 时 NO_3^- -N 的还原率达到 100%。但图 6(b) 表明, 随着 UV 光强度的增加, 总氮去除率降低的趋势。

进一步对 90 min 反应结束后的产物选择性进行分析 [图 6(c)], 随着光照强度的增加, 反应结束时气体和 NO_2^- -N 的选择性降低, 而副产物氨氮的选择性增加。推测其原因, 可能是 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 产生 CO_2^- 的量随着 UV 强度的增大而增加, 这促进了 NO_3^- -N 的还原, 并加快了 NO_2^- -N 的转化过程 [17], 但



(b) χ 随反应时间的变化



(c) 反应产物选择性

图 6 不同 UV 强度还原硝酸盐效果的对比

Fig. 6 Comparison of Nitrate Reduction Effects of Different UV Intensity

也促使了更多硝酸盐直接转化为氨氮,使得总氮的去除率降低。

2.2.4 初始 pH 的影响

以初始质量浓度为 15 mg/L 的 NO_3^- -N 作为目标污染物,175 W 的高压汞灯作为 UV 光源,投加 3

mmol/L 的 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 进行了 90 min 反应,通过向混合体系中滴加盐酸和氢氧化钠溶液,将溶液初始 pH 值分别控制为 2.00、4.00、6.95(未调节)、8.00、10.00 考察不同 pH 对还原过程的影响,如图 7 所示。

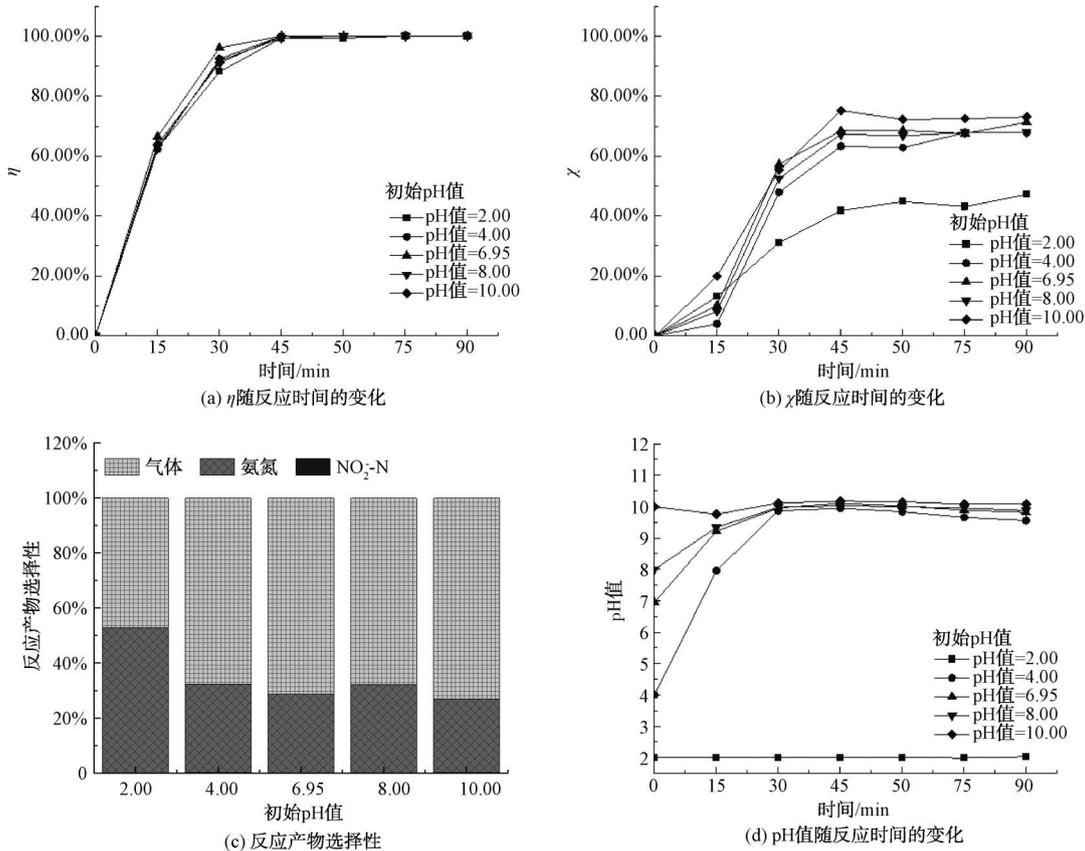


图 7 不同初始 pH 值还原硝酸盐效果的对比

Fig. 7 Comparison of Nitrate Reduction Effects of Different Initial pH Value

由图 7(a)可知,初始 pH 对 NO_3^- -N 还原率没有明显影响,均为 100%。由图 7(b)可知,初始 pH 值为 4.00、6.95、8.00、10.00 时,90 min 时总氮的去除率相差较小,均在 70% 上下,但当初始 pH 值为 2.0 时,90 min 时总氮去除率仅仅在 47.18%。

结合图 7(c)的产物选择性分析,反应产物中氨氮选择性分别为 52.67%、32.00%、28.67%、32.00%和 26.67%,可见 pH 对氨氮的生成量具有明显影响。推测可能在初始 pH 值为 2 的环境下更多的 NO_3^- -N 会直接转化为氨氮,这也是 pH 值为 2 时总氮去除率显著低于其余几组的原因;而 pH 值为 4~10 时,产物中氨氮和 NO_2^- -N 选择性接近,故总氮的去除率也接近。

进一步分析其原因,通过图 7(d)可知,初始 pH 值为 2 的一组中,反应开始后 pH 并无明显变化,而其余几组在反应过程中 pH 会逐渐升高并稳定在 10 左右。根据式(12)~式(14)^[12], H^+ 会参加 NO_3^- 还原过程,在反应过程中 pH 会伴随着 H^+ 的消耗而上升。当 pH 较低时,会促进 NO_3^- -N 向氨氮的转化。



2.2.5 腐植酸的影响

腐植酸是天然饮用水中的主要有机物质,一般

水源中腐植酸的质量浓度在 10 mg/L 左右, 占水中总有机物的 50%~90%^[18]。因此, 本研究中以初始质量浓度为 15 mg/L 的 NO_3^- -N 作为目标污染物, 175 W 的高压汞灯作为 UV 光源, 投加 3 mmol/L 的 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 分别以 0、1、10 mg/L 腐植酸作为天然水体中的有机物干扰进行试验。

由图 8 可知, 当体系中腐植酸质量浓度为 0、1、10 mg/L 时, NO_3^- -N 还原率为 100%、98.74% 和

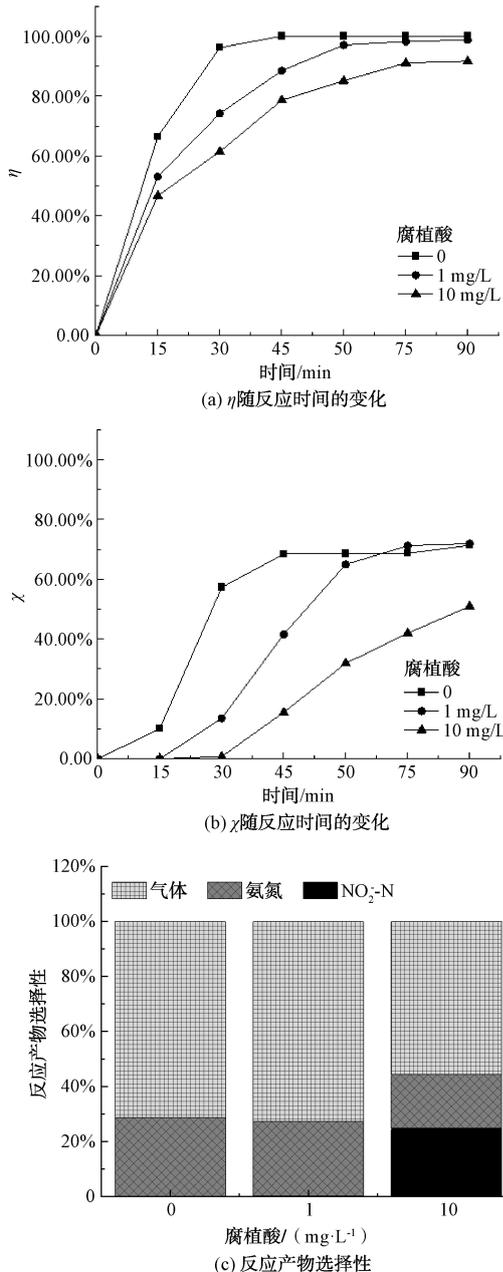


图 8 不同腐植酸含量对硝酸盐还原效果的影响

Fig. 8 Comparison of Nitrate Reduction Effects of Humic Acid Content

91.61%, 总氮去除率为 71.28%、72.74% 和 55.59%, NO_3^- -N 还原率和总氮去除率总体上呈下降趋势。结合图 8(c) 可知, 随着腐植酸含量的增加, 反应 90 min 后, 副产物中 NO_2^- -N 选择性逐渐增加、氨氮选择性逐渐下降, 气体选择性也呈下降趋势。

分析其原因, 可能是腐植酸作为天然有机物可以捕获水中的活性物质来淬灭自由基, 而且还会竞争 UV, 对光有屏蔽作用^[19]。

2.3 UV/ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 体系还原硝酸盐的动力学分析

为研究不同影响因素下硝酸盐还原反应的动力学变化情况, 分别对不同反应情况以时间 t 为横坐标, $\ln(C/C_0)$ 为纵坐标对反应过程进行一级动力学拟合, 结果如表 1 所示。

由表 1 可知, 在不同的 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 投加量、 NO_3^- -N 初始浓度、UV 强度、初始 pH、腐植酸浓度条件下, UV/ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{N}_2$ 体系对硝酸盐的降解均符合一级动力学模型 ($R^2 > 0.95$)。当 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 投加量、UV 强度增大时, 反应速率增大; 而硝酸盐和腐植酸浓度的增大会导致反应速率的降低; 而 pH 对反应速率的影响较小。这均与上述试验现象相符。

2.4 CO_2^- 还原硝酸盐的降解途径推测

2.4.1 降解产物分析

(1) NO_2^- -N 生产与转化规律

由 UV/ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 体系还原硝酸盐的影响因素可知, 体系中的 NO_2^- -N 是中间产物, 总体呈先上升后下降的趋势。

如图 9 所示, 在 NO_3^- -N 初始质量浓度为 15 mg/L、UV 功率为 175 W、主波长为 365 nm 的高压汞灯、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 投加量为 3 mmol/L、未调 pH, 反应时间为 90 min 的反应条件下, 体系中 NO_2^- -N 浓度先上升后下降, 在 15 min 达到最大累积质量浓度 (4.10 mg/L), 反应结束时质量浓度下降至 0.01 mg/L, 能够得到有效去除。

可见 NO_2^- -N 在反应过程中属于中间产物。体系中生成 NO_2^- -N 一方面是 NO_3^- -N 受 UV 直接光解, 另一方面是由于体系中生成了 CO_2^- 与 NO_3^- -N 反应, 具体反应式 (15)~式 (23)^[20-21]。

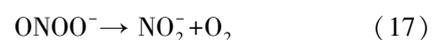
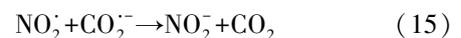


表 1 不同影响因素下 NO₃⁻-N 反应动力学参数

Tab. 1 Reaction Kinetic Parameters of NO₃⁻-N under Different Influencing Factors

影响因素	数值	反应速率常数(k)	动力学方程	相关系数 R ²	拟合时间/min
C ₂ H ₅ OH 投加量	1.0 mmol/L	0.040 2	y=0.040 2x-0.044 0	0.989 1	60
	1.5 mmol/L	0.067 5	y=0.067 5x-0.195 2	0.984 0	80
	2.0 mmol/L	0.072 6	y=0.072 6x-0.099 0	0.975 8	30
	2.5 mmol/L	0.080 1	y=0.080 1x-0.055 4	0.993 7	30
	3.0 mmol/L	0.108 4	y=0.108 4x-0.177 9	0.965 3	30
NO ₃ ⁻ -N 初始质量浓度	15 mg/L	0.108 4	y=0.108 4x-0.177 9	0.965 3	30
	20 mg/L	0.065 8	y=0.065 8x-0.300 7	0.959 7	60
	25 mg/L	0.068 4	y=0.068 4x-0.248 9	0.923 2	45
	30 mg/L	0.054 2	y=0.054 2x-0.309 1	0.957 0	75
	35 mg/L	0.041 4	y=0.041 4x-0.2796	0.959 9	90
UV 强度	125 W	0.040 6	y=0.040 6x-0.080 6	0.994 6	90
	175 W	0.108 4	y=0.108 4x-0.177 9	0.965 3	30
	250 W	0.165 7	y=0.165 7x	1.000 0	15
初始 pH 值	2.00	0.093 9	y=0.093 9x-0.185 7	0.930 2	60
	4.00	0.086 1	y=0.086 1x-0.105 8	0.980 3	30
	6.95	0.108 4	y=0.108 4x-0.177 9	0.965 3	30
	8.00	0.111 5	y=0.111 5x-0.366 8	0.956 7	45
	10.00	0.080 8	y=0.080 8x-0.064 1	0.991 7	30
腐植酸	0	0.108 4	y=0.108 4x-0.177 9	0.965 3	30
	1 mg/L	0.051 9	y=0.051 9x-0.024 4	0.981 0	90
	10 mg/L	0.031 4	y=0.031 4x+0.063 7	0.994 4	75

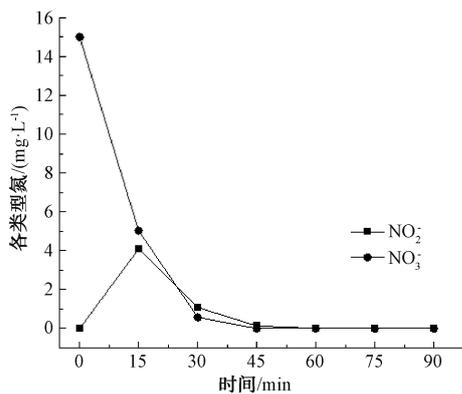
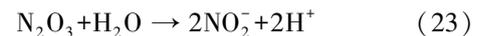
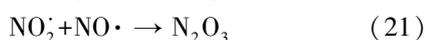
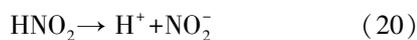
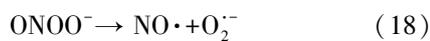
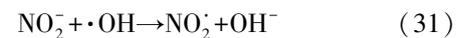
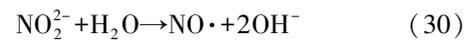
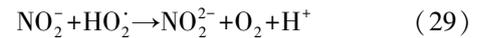
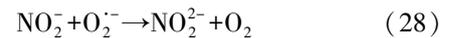
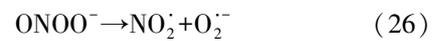
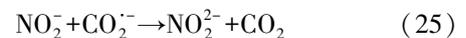


图 9 NO₃⁻ 在 UV/C₂H₅OH 体系中的生成和转化规律

Fig. 9 Formation and Transformation of NO₃⁻ in UV-Activated Ethanol System



在 CO₂⁻ 作用下, NO₂⁻ 进行转化, 相关反应式如式(24)~式(31)^[19,21]。



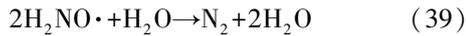
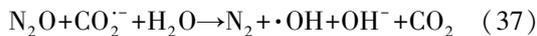
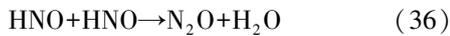
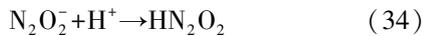
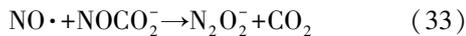
根据式(24)~式(31), UV/C₂H₅OH 体系还原硝酸盐的过程中, NO₂⁻-N 转化主要生成 NO₂⁻ 和 NO₂⁻, 其中反应过程中起作用的 O₂⁻ 和 HO₂ 产生方式如式

(26)和式(27)。

(2) 含氮气体生成规律

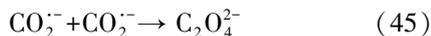
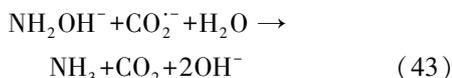
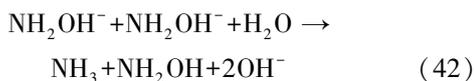
含氮气体的生成量可通过总氮去除率间接反应。在 NO_3^- -N 初始质量浓度为 15 mg/L、UV 功率为 250 W 的高压汞灯、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 投加量为 3 mmol/L, 未调 pH, 反应时间为 90 min 的反应条件下, 总氮去除率可达到 89.53%。

研究^[19,22-23]表明, CO_2^- 作用下, NO_3^- -N 所转化的气体包含 N_2 和 N_2O , 如式(32)~式(39)^[21,23-24]。



(3) 氨氮生成规律

由上述研究可知, UV/ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 体系中氨氮自反应开始 15 min 便大量生成, 结合 NO_2^- -N 转化规律, 可推测当体系中有大量 CO_2^- 时, NO_3^- -N 会直接转化为氨氮, 同时会延长反应路径, 增加生成氨氮的可能性。体系中若 CO_2^- 过多, 生成氨氮的可能性就会增加。生成氨氮的具体反应如式(40)~式(46)^[19,22]。



2.4.2 降解途径推测

结合上述自由基鉴定和降解产物分析, 推测出 CO_2^- 还原硝酸盐的可能降解途径, 如图 10 所示。

3 结论

(1) 对比了 UV、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、UV/ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、UV/

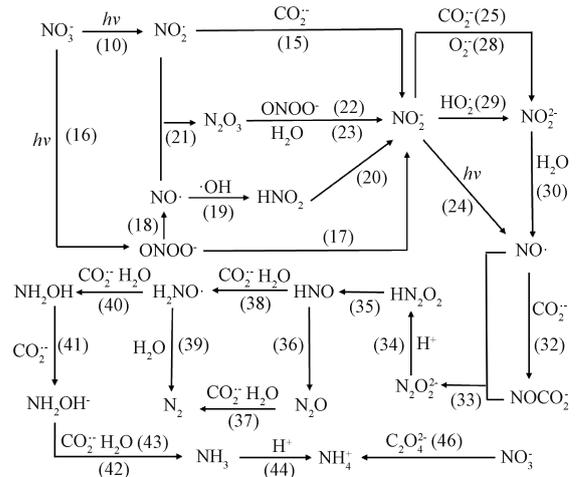


图 10 CO_2^- 还原硝酸盐的降解途径

Fig. 10 Degradation Pathway of Nitrate Reduction by CO_2^-

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{N}_2$ 4 种体系对硝酸盐的还原效果, 证明了单独的 UV 或 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 与硝酸盐的反应体系没有效果或效果很差。UV/ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 或 UV/ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{N}_2$ 与硝酸盐的反应体系均有理想的硝酸盐和总氮去除效果, 而 UV/ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{N}_2$ 体系则效果最佳, 通过 EPR 证明了该两种反应体系中的活性物质为 CO_2^- 。

(2) 综合考虑 NO_3^- -N 还原率和总氮去除率, NO_3^- -N 初始质量浓度为 30 mg/L 时, 最佳投加比例为 $n_{\text{NO}_3^-}:n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 5:7$ 。

(3) UV/ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{N}_2$ 体系对 NO_3^- -N 的还原过程符合一级反应动力学, 反应速率常数在 $0.0314 \sim 0.1657 \text{ min}^{-1}$ 。

参考文献

- [1] CAREEY R, BALLESTE E, BLANCH A R, et al. Combining multi-isotopic and molecular source tracking methods to identify nitrate pollution sources in surface and groundwater[J]. Water Research, 2021, 188: 116537. DOI: 10.1016/j.watres.2020.116537.
- [2] KAZAKIS N, MATIATOS I, NTONA M, et al. Origin, implications and management strategies for nitrate pollution in surface and ground waters of Anthemountas basin based on a $\delta^{15}\text{N}$ - NO_3^- and $\delta^{18}\text{O}$ - NO_3^- isotope approach[J]. Science of the Total Environment, 2020, 724: 138211. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.138211.
- [3] PAZHUPARAMBIL J S K, KURIACHAN L. Exposure and health risk assessment of nitrate contamination in groundwater in Coimbatore and Tirupur districts in Tamil Nadu, South India[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2021, 28(8): 10248-10261.

- [4] 张鑫, 张妍, 毕直磊, 等. 中国地表水硝酸盐分布及其来源分析[J]. 环境科学, 2020, 41(4): 1594-1606.
ZHANG X, ZHANG Y, BI Z L, et al. Distribution and source analysis of nitrate in surface waters of China [J]. Environmental Science, 2020, 41(4): 1594-1606.
- [5] 刘贯群, 周书玉, 黄修东, 等. 多种方法识别青岛大沽河平原区地下水硝酸盐污染源[J]. 环境科学学报, 2017, 37(1): 347-356.
LIU G Q, ZHOU S Y, HUANG X D, et al. Multiple methods to recognize sources of underground water nitrate contamination in plain area of Dagu River, Qingdao, China [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2017, 37(1): 347-356.
- [6] 张妍, 毕直磊, 张鑫, 等. 土地利用类型对渭河流域关中段地表水硝酸盐污染的影响[J]. 生态学报, 2019, 39(12): 4319-4327.
ZHANG Y, BI Z, ZHANG X, et al. Effects of land-use types on nitrate pollution of surface water in Guanzhong area in the Weihe River basin[J]. Acta Ecologica Sinica, 2019, 39(12): 4319-4327.
- [7] NUNELL G V, FERNÁNDEZ M E, BONELLI P R, et al. Conversion of biomass from an invasive species into activated carbons for removal of nitrate from wastewater[J]. Biomass and Bioenergy, 2012, 44: 87-95. DOI: 10.1016/j.biombioe.2012.05.001.
- [8] 童娜, 杨新宇, 花绍龙, 等. 化学法高效去除废水中硝酸盐的研究[J]. 工业水处理, 2003, 23(12): 48-50.
TONG N, YANG X Y, HUA S L, et al. Researches on the highly efficient chemical treatment of nitrate wastewater [J]. Industrial Water Treatment, 2003, 23(12): 48-50.
- [9] 李纯, 岑况, 范彬. 脱除地下水中硝酸盐氮的研究进展[J]. 环境科学与技术, 2003, 26(s2): 91-92.
LI C, CEN K, FAN B. Study on nitrate denitrification in groundwater [J]. Environmental Science and Technology, 2003, 26(s2): 91-92.
- [10] CHEN Y X, ZHANG Y, CHEN G H. Appropriate conditions for maximizing catalytic reduction efficiency of nitrate into nitrogen gas in groundwater[J]. Water Research, 2003, 37(10): 2489-2495.
- [11] 郑天怡. 紫外光诱导甲酸还原水体中硝态氮的研究[D]. 南京: 东南大学, 2020.
ZHENG T Y. Study on reduction of nitrate nitrogen in water by formic acid induced by ultraviolet light [D]. Nanjing: Southeast University, 2020.
- [12] CHEN J L, ZHANG R N, CHEN D, et al. Carbon dioxide radical reducing nitrate to nitrogen gas in a UV/Fe(III)-oxalate system[J]. Journal of Water Process Engineering, 2021, 40: 101934. DOI: 10.1016/j.jwpe.2021.101934.
- [13] BUETTNER G R. Spin trapping: ESR parameters of spin adducts 1474 1528V [J]. Free Radical Biology and Medicine, 1987, 3(4): 259-303.
- [14] 卢成龙, 常红, 孙福红. 环境水体中自由基的检测技术研究进展[J]. 环境工程技术学报, 2022, 12(1): 70-80.
LU C L, CHANG H, SUN F H, et al. Progress on the detection technology of free radicals in waters [J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2022, 12(1): 70-80.
- [15] COOPER W J, CRAMER C J, MARTIN N H, et al. Free Radical mechanisms for the treatment of methyltert-butyl ether (MTBE) via advanced oxidation/reductive processes in aqueous solutions[J]. Chemical Reviews, 2009, 109(3): 1302-1345.
- [16] SHANKAR M V, NELIEU S, KERHOAS L, et al. Photo-induced degradation of diuron in aqueous solution by nitrites and nitrates: Kinetics and pathways [J]. Chemosphere, 2007, 66(4): 767-774.
- [17] 张磊, 林子雨, 张文静. 紫外强化 CuO 活化过硫酸盐降解罗丹明 B 染料废水[J]. 环境科学与技术, 2020, 43(11): 82-89.
ZHANG L, LIN Z Y, ZHANG W J. Degradation of dyeing wastewater containing rhodamine B by CuO-activated persulfate with UV strengthening [J]. Environmental Science & Technology, 2020, 43(11): 82-89.
- [18] 杨兰兰. 溶解性有机质 DOM 对典型抗生素甲硝唑光降解的影响研究[D]. 上海: 东华大学, 2016.
YANG L L. Study on the effect of dissolved organic matter (DOM) to photodegradation of typical antibiotic metronidazole [D]. Shanghai: Donghua University, 2016.
- [19] WENK J, GUNTEN U V, CANONICA S. Effect of dissolved organic matter on the transformation of contaminants induced by excited triplet states and the hydroxyl radical [J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(4): 1334-1340.
- [20] GOLDSTEIN S, LIND J, MERÉNYI G. Chemistry of peroxyxynitrites as compared to peroxyxynitrates [J]. Chemical Reviews, 2005, 105(6): 2457-2470.
- [21] CHEN G, HANUKOVICH S, CHEBEIR M, et al. Nitrate removal via a formate radical-induced photochemical process [J]. Environmental Science & Technology, 2018, 53(1): 316-324.
- [22] MERÉNYI G, LIND J, GOLDSTEIN S, et al. Mechanism and thermochemistry of peroxyxynitrite decomposition in water [J]. The Journal of Physical Chemistry A, 1999, 103(29): 5685-5691.
- [23] GOLDSTEIN S, BEHAR D, RAJ T, et al. Nitric oxide reduction to ammonia by TiO₂ electrons in colloid solution via consecutive one-electron transfer steps [J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2015, 119(12): 2760-2769.
- [24] CZAPSKI G, HOLCMAN J, BIELSKI B H J. Reactivity of nitric oxide with simple short-lived radicals in aqueous solutions [J]. Journal of the American Chemical Society, 1994, 116(25): 11465-11469.