



# 中压紫外/甲酸盐还原体系对硝酸盐的去除效能及机制

任鹏飞<sup>1</sup>, 周建华<sup>1</sup>, 张锐<sup>2</sup>, 陈贻龙<sup>1</sup>, 张欣然<sup>2,✉</sup>

1. 广州市市政工程设计研究总院有限公司, 广州 510006; 2. 中山大学环境科学与工程学院, 广州 510006

**摘要** 研究了中压紫外/甲酸盐 (MPUV/ HCOO<sup>-</sup>) 还原体系对硝酸盐 (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) 的去除效能和机制。结果表明, MPUV/HCOO<sup>-</sup>体系的 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>去除效果显著高于单独 MPUV 光解。当 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>初始浓度为 0.1 mmol·L<sup>-1</sup>, HCOO<sup>-</sup>投加量为 1 mmol·L<sup>-1</sup> 时, MPUV/HCOO<sup>-</sup>体系中 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>的伪一级动力学降解速率 (5.7×10<sup>-3</sup> min<sup>-1</sup>) 是单独 MPUV(1.0×10<sup>-3</sup> min<sup>-1</sup>) 光解的 5.7 倍, 且 HCOO<sup>-</sup>的投加使得 120 min 后 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>还原率由 13.7% 提升至 44.1%。增大紫外光强和弱碱性 pH 环境均有利于 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>降解。该研究认为, 中压紫外直接光解 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>以及由 HCOO<sup>-</sup>转化生成的二氧化碳阴离子自由基 (CO<sub>2</sub><sup>-</sup>) 介导的还原过程被认为共同促进了 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>的还原效率。利用激光闪光光解技术, 首次定量了 CO<sub>2</sub><sup>-</sup>与 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>和 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>的二级反应速率常数分别为 1.57×10<sup>6</sup> L·(mol·s)<sup>-1</sup> 和 9.12×10<sup>7</sup> L·(mol·s)<sup>-1</sup>。MPUV/HCOO<sup>-</sup>体系将硝酸盐转化为亚硝酸盐, 补充投加过氧化氢促进 CO<sub>2</sub><sup>-</sup>的生成, CO<sub>2</sub><sup>-</sup>与亚硝酸盐反应进一步生成气态氮 (氮气、氧化亚氮等) 从水中脱除。在污水处理中, 借助中压紫外消毒和生物处理系统中剩余碳源甲酸盐构建中压紫外/甲酸盐体系, 有望强化污水深度脱氮, 具有良好的应用前景。

**关键词** 硝酸盐; 深度脱氮; 中压紫外; 甲酸盐; 二氧化碳阴离子自由基 (CO<sub>2</sub><sup>-</sup>)

硝酸盐 (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) 是一种在水体中广泛存在的无机污染物。近几十年来, 由于人类的工业和农业活动, 水体中的 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>浓度不断升高, 已逐渐成为世界各国密切关注的问题<sup>[1-2]</sup>。我国 30 个省 71 条主要河流样品的硝酸盐数据表明, 这些样品中有约 7.83% 的硝酸盐含量超过 45 mg·L<sup>-1</sup><sup>[1]</sup>。一般而言, 污水厂二沉池出水中的硝酸盐浓度在 10 mg·L<sup>-1</sup>, 约占我国污水厂一级 A 标准中规定出水总氮浓度要求 (15 mg·L<sup>-1</sup>) 的 67% 左右, 而一些水环境敏感地区 (如滇池、太湖等) 的污水厂出水总氮浓度的内控指标低至 5 mg·L<sup>-1</sup> (以氮计), 硝态氮去除对污水厂总氮控制造成极大压力。污水厂出水中硝酸盐氮浓度过高导致的总氮超标是城镇污水处理厂中最常见的问题之一<sup>[3]</sup>。目前, 污水中的 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>主要通过生物反硝化去除, 需要外加碳源、延长反硝化停留时间或增大回流比强化脱氮, 能耗和药耗高。化学还原法具有还原效率高、操作简单、成本低等优点, 如果能利用化学还原方法强化 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>脱除, 将有助于降低厌氧生物脱氮负荷, 进一步提高污水中的总氮去除效率。

近年来, 基于二氧化碳阴离子自由基 (CO<sub>2</sub><sup>-</sup>) 的高级还原技术逐步引起人们关注。CO<sub>2</sub><sup>-</sup>分子结构中存在着一个未成对的电子, 具有很强的还原特性, 还原电位  $E^0(\text{CO}_2/\text{CO}_2^-)$  为 -1.9 V<sup>[4]</sup>。CO<sub>2</sub><sup>-</sup>作为电子供体, 通过电子传递、亲核攻击等途径还原降解污染物<sup>[5-6]</sup>。研究表明, CO<sub>2</sub><sup>-</sup>能有效去除水中卤代有机物、全氟化合物、溴酸盐和六价铬等污染物<sup>[7-10]</sup>。近期研究发现, 基于 CO<sub>2</sub><sup>-</sup>的高级还原技术能将 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>定向还原为气态氮, 并且水中共存的溶解性有机物对 CO<sub>2</sub><sup>-</sup>驱动的 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>还原去除影响很小, 仅在有机物浓度 30 mg·L<sup>-1</sup> 时的 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>还原去除略有下降<sup>[11-12]</sup>。但是, 目前基于污水体系的 CO<sub>2</sub><sup>-</sup>的高级还原研究较少, 其实际应用仍存在诸多挑战<sup>[11]</sup>。

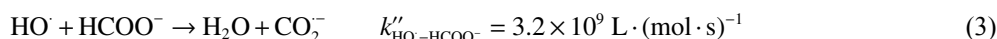
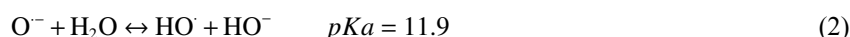
紫外消毒已在污水处理中广泛应用, 截至 2016 年我国已建成使用的 5 000 多座城镇污水厂中超过 50% 采用了中压紫外消毒。硝酸盐在波长 250~400 nm 具有吸光性, 特别是在 302 nm 处具有特征吸收峰,

收稿日期: 2024-04-17; 录用日期: 2024-08-08

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (22376230); 广州市市政工程设计研究总院有限公司科技开发项目 (KY-2021-020)

第一作者: 任鹏飞 (1984—), 男, 博士, 高级工程师, 研究方向为水污染控制, pengfeiren84@163.com ✉通信作者: 张欣然 (1986—), 女, 博士, 副教授, 研究方向为水污染控制, zhangxinr@mail.sysu.edu.cn

摩尔吸光系数为  $7.2 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{cm})^{-1}$ 。同时, 甲酸盐 ( $\text{HCOO}^-$ ) 可作为一种新型绿色碳源被投入到二级生物反应池中促进生物脱氮过程<sup>[13-14]</sup>, 未被生物利用的甲酸盐则进入紫外消毒阶段。污水中  $\text{NO}_3^-$  在紫外辐照下光解产生含氮活性物种 (RNS)(式 (1)) 和羟基自由基 ( $\text{HO}^\cdot$ )(式 (2))<sup>[15]</sup>,  $\text{HO}^\cdot$  与甲酸盐或者甲酸反应生成  $\text{CO}_2^-$ (式 (3)~(4))。  $\text{CO}_2^-$  的还原性可以促进进一步硝酸盐还原 (式 (5))。



基于此, 本研究将围绕污水处理的紫外消毒环节构建中压紫外/甲酸盐反应体系, 解析此体系中的  $\text{NO}_3^-$  还原效果和关键影响因素; 围绕硝酸盐光解以及  $\text{CO}_2^-$  与硝酸盐的反应活性揭示硝酸盐降解原理, 并进一步探索硝酸盐强化脱氮方法。研究结果将深化  $\text{CO}_2^-$  高级还原体系的基础数据和反应机制, 为污水的深度脱氮提供新思路。

## 1 材料及方法

### 1.1 实验药剂

硝酸钠、甲酸钠、甲酸均为分析纯, 采购于上海安谱瑞世有限公司; 过氧化氢为纯度 30%, 购于广州牌药剂公司。95%~98% 浓硫酸 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 为分析纯, 购于福晨 (天津) 化学试剂有限公司; 氢氧化钠 ( $\text{NaOH}$ ) 为分析纯, 购于国药集团化学试剂有限公司。所有试剂在使用前均未经过纯化或其他处理步骤, 实验用水均来自 Merck-Millipore 系统产生的超纯水。

### 1.2 实验装置及实验过程

硝酸盐的光还原降解实验在平行光紫外辐照装置中进行, 由中压紫外光源 (500 W, PLS-LAM500, Beijing PerfectLight)、反应石英皿和磁力搅拌装置组成。中压汞灯在 225~425 nm 的发射光谱, 主波长在 320 nm 和 360 nm, 与污水处理厂的中压汞灯消毒的特征波长一致, 所有实验未采用滤光手段控制光源辐照的波长。由于中压汞灯的特征波长的复杂性, 本研究以 254 nm 处的紫外光强作为指示光强, 其值为  $0.5 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。在研究紫外光强影响时, 通过改变中压紫外灯与水样的间距, 将光强划分为低、中、高 3 个水平, 其在 254 nm 处的光强值分别为  $0.04$ 、 $0.5$  和  $1.3 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

实验水样中初始  $\text{NO}_3^-$  浓度为  $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 甲酸或者甲酸盐为  $0\sim 10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。此实验中初始硝酸盐浓度低于实际污水中的硝酸盐存在水平, 其原因是为了与实验中较低光强的紫外光源相匹配。除研究 pH 影响的实验外, 水样初始 pH 为  $7.0 \pm 0.2$ , 不另加 pH 缓冲溶液。在研究 pH 影响时, 水样中加入  $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  磷酸盐缓冲溶液, 采用硫酸或氢氧化钠调节初始 pH。石英皿置于紫外装置下, 以加入甲酸/甲酸盐 ( $0\sim 10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 为反应起始点, 反应过程中采用磁力搅拌器搅拌, 确保溶液和试剂混合均匀。在一定时间间隔下取样测定硝酸盐及产物浓度。

### 1.3 $\text{CO}_2^-$ 与硝酸盐的二级反应速率常数测定

采用激光闪光光解技术测定  $\text{CO}_2^-$  与硝酸盐的二级反应速率常数。激光闪光光解系统 (LKS80, Applied Photophysics Ltd., United Kingdom) 的激发波长为 266 nm, 激光束截面为  $0.5 \text{ cm}^2$ , 脉冲激光能量为 ( $25 \pm 5$ ) mJ, 脉冲持续时间为 4~6 ns; 使用 150 W 氙灯作为检测光源。实验水样中含  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $\text{HCOO}^-$  ( $500 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ), 竞争参考物甲基紫精 ( $\text{MV}^{2+}$ ) 浓度为  $100 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 向溶液中投加不同浓度的硝酸盐 ( $0\sim 100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ )。激光实验前, 水样由氩气吹脱 30 min (溶解氧  $< 0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 并调节 pH 为 7.0。测定  $\text{MV}^{2+}$  反应产物  $\text{MV}^+$  在 600 nm 特征吸收峰信号。

### 1.4 分析与检测方法

硝酸盐、亚硝酸盐、甲酸盐浓度利用离子色谱仪 (ThermoFisher, ICS-600) 进行测定。离子色谱仪的主要

组成部分为：RFC-30 淋洗液自动发生器，ChromeLeon 色谱工作站，Dionex IonPac™ AG-19 保护柱 (4 mm×50 mm)，Dionex IonPac™ AS-19 分析柱 (4 mm×250 mm)。KOH 淋洗液由 RFC-30 淋洗液自动发生器在线自动产生，流速为  $1.0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。样品检测前需经过  $0.22 \mu\text{m}$  滤膜过滤。采用纳氏试剂分光光度法测定氨氮的浓度。pH 采用 pH 计 (S400, Mettler Toledo) 测定。反应溶液所受的中压汞灯辐照光强通过 UV<sub>254</sub> 光强测定仪 UVC-254A (Lutron electronic enterprise Co; LTD) 初步量化，以确定辐照光强的相对大小。

## 2 结果与讨论

### 2.1 MPUV/HCOO<sup>-</sup>体系对硝酸盐的降解效能

1) 甲酸盐浓度对硝酸盐光还原降解的影响。图 1 所示为不同 HCOO<sup>-</sup> 投加量 ( $0\sim 10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 条件下硝酸盐的光还原降解速率。当体系中不存在甲酸盐时，紫外辐照 120 分钟后硝酸盐去除率仅为 13.7%，NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 拟一级降解速率  $k_{\text{obs}}$  为  $1.0\times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 。HCOO<sup>-</sup> 投加量为 0.1、0.5、1、5 和  $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  时，反应 120min 的硝酸盐去除率分别为 20.6%、39.4%、44.1%、45.9% 和 43.9%。由此可见，甲酸盐在  $0.1\sim 1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  条件下，硝酸盐降解速率  $k_{\text{obs}}$  由  $2.41\times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  逐步增大到  $5.98\times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 。随着甲酸浓度继续增大 ( $1\sim 10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ )，NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的一级降解速率趋于稳定。可见，硝酸盐紫外光解产生的 HO 可以促进甲酸盐转化为 CO<sub>2</sub><sup>-</sup>，进而强化硝酸盐的还原降解 (式 (1)~式 (4))。然而，受到硝酸盐光解的 HO 生成量限制，高浓度的甲酸盐 (大于  $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 不能形成更多的 CO<sub>2</sub><sup>-</sup>，使得硝酸盐不能进一步降解。因此，硝酸盐和甲酸盐的摩尔浓度比在 1.5~1:10 的促进效果较好。

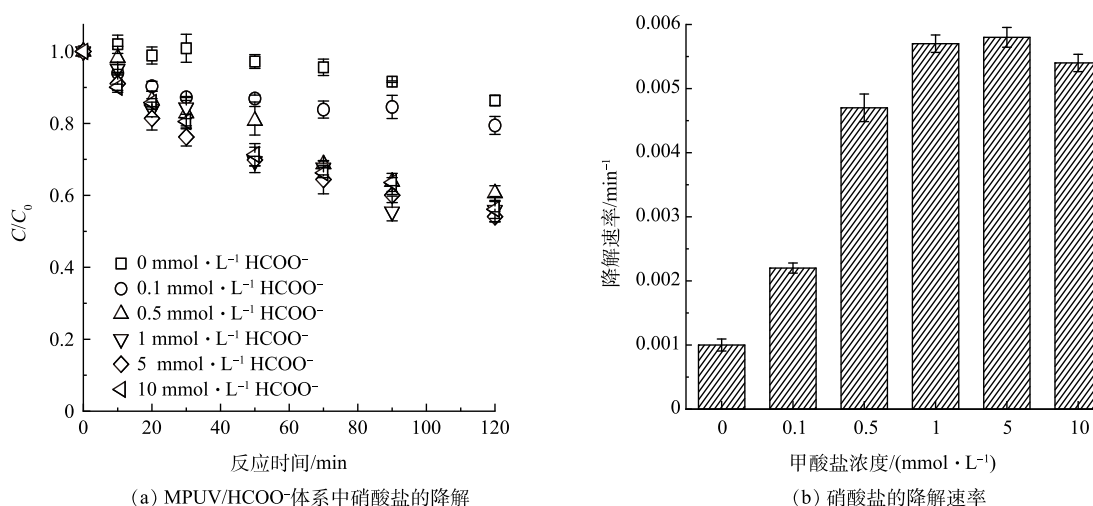


图 1 甲酸盐浓度对 MPUV/HCOO<sup>-</sup>体系降解硝酸盐的影响

Fig. 1 Effects of formate concentrations on nitrate degradation in MPUV/HCOO<sup>-</sup> system

2) 紫外光强对硝酸盐光还原降解的影响。图 2 为紫外光强对 MPUV/HCOO<sup>-</sup>体系降解硝酸盐的影响结果。将甲酸盐投加浓度设为  $2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，以防止高光强导致的甲酸盐快速消耗而影响实验结果。通过调节紫外灯与水样间距选定 3 种光强，其在 254 nm 处指示的低、中、高光强分别为  $0.04$ 、 $0.5$  和  $1.3 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。单独紫外光解 (无甲酸盐) 时，硝酸盐降解速率随着紫外光强增大而缓慢增大，在低、中、高光强条件下， $k_{\text{obs}}$  分别为  $1.8\times 10^{-4}$ 、 $1.0\times 10^{-3}$  和  $1.2\times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ，表明紫外光强增大能促进硝酸盐光解。当  $2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  甲酸盐存在时，MPUV/HCOO<sup>-</sup>体系中硝酸盐降解速率随紫外光强的增加而显著增加， $k_{\text{obs}}$  分别为  $9.9\times 10^{-4}$ 、 $3.6\times 10^{-3}$  和  $6.9\times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 。MPUV/HCOO<sup>-</sup>体系对

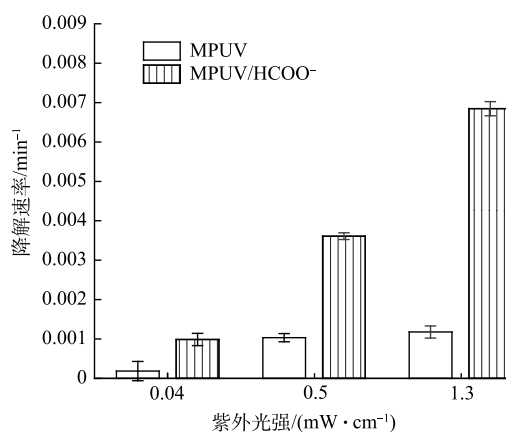


图 2 紫外光强对 MPUV/HCOO<sup>-</sup>体系降解硝酸盐的影响

Fig. 2 Effects of MPUV intensities on nitrate degradation in MPUV/HCOO<sup>-</sup> system

紫外强化的依赖性更高,说明增加紫外光强不仅促进了硝酸盐分解,也增大了硝酸盐光解介导的 $\text{CO}_2^-$ 生成,从2个途径加速了硝酸盐的光还原降解。因此,紫外光强是重要的硝酸盐光还原影响因素。

3) pH对硝酸盐光还原降解的影响。图3反映了pH对MPUV/ $\text{HCOO}^-$ 体系降解硝酸盐的影响。甲酸盐投加量设为 $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,以规避硝酸盐去除能力上限造成的干扰。溶液pH的增大可促进硝酸盐光降解。在pH为2.5、5.0和8.0条件下,MPUV/ $\text{HCOO}^-$ 体系中硝酸盐降解的 $k_{\text{obs}}$ 分别 $1.5\times 10^{-3}$ 、 $2.6\times 10^{-3}$ 和 $3.6\times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 。可见,碱性条件更利于MPUV/ $\text{HCOO}^-$ 体系的硝酸盐降解。溶液的pH对硝酸盐和甲酸盐的存在形态以及还原性自由基与硝酸盐的反应速率均存在影响。对于甲酸的存在形态, $\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$ 的 $\text{pK}_a$ 为3.8,pH=2.5时的 $k_{\text{obs}}$ 最低,说明 $\text{HCOO}^-$ 形式更助于硝酸盐的光还原降解。对于硝态氮,硝酸盐光敏化生成一种吸光度极高的中间体过氧亚硝酸盐( $\text{ONOO}^-$ ), $\text{ONOOH}/\text{ONOO}^-$ 的 $\text{pK}_a$ 为6.6,pH=8.0时的 $k_{\text{obs}}$ 高于pH=5.0,意味着以 $\text{ONOO}^-$ 形式存在更助于硝酸盐的光解,并促进自由基还原降解途径。以上多重因素叠加下,MPUV/ $\text{HCOO}^-$ 体系以去质子化形式存在的 $\text{CO}_2^-$ 、 $\text{HCOO}^-$ 和 $\text{ONOO}^-$ 相比于其质子化形式的 $\text{HCO}_2^-$ 、 $\text{HCOOH}$ 和 $\text{HOONO}$ ,更有助于硝酸盐的降解,碱性条件下MPUV/ $\text{HCOO}^-$ 体系降解硝酸盐效果更佳。

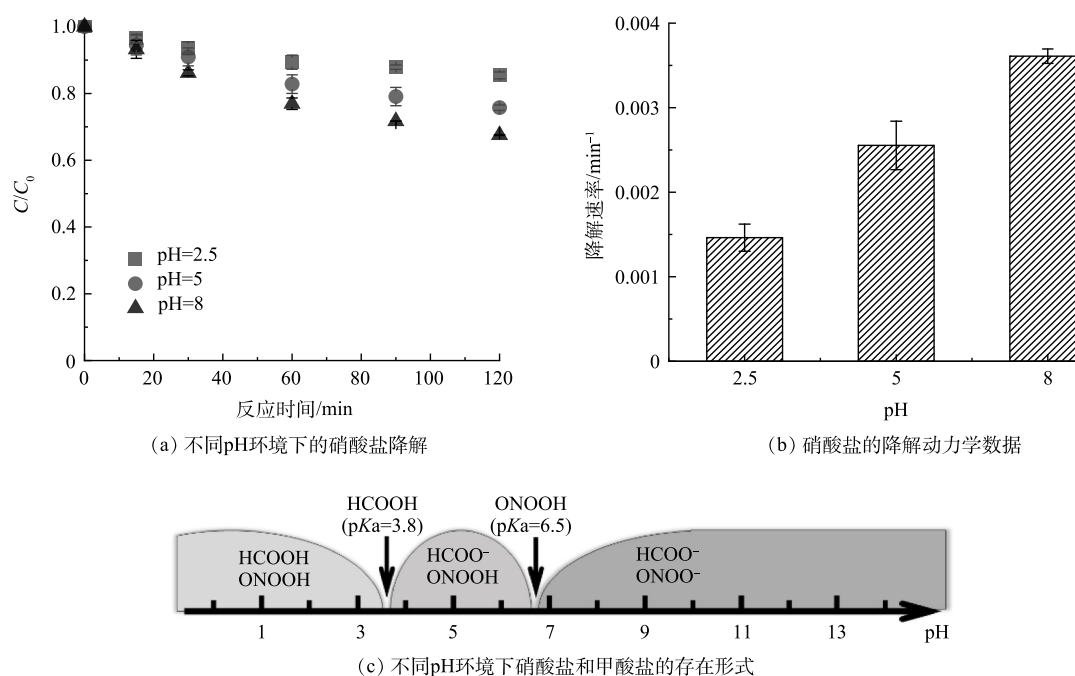


图3 pH条件对MPUV/ $\text{HCOO}^-$ 体系降解硝酸盐的影响

Fig. 3 Effects of pH conditions on nitrate degradation in MPUV/ $\text{HCOO}^-$  system

## 2.2 MPUV/ $\text{HCOO}^-$ 体系对硝酸盐的降解机制

1) 硝酸盐的紫外光解。图4为硝酸盐、甲酸和甲酸盐的紫外吸收光谱。可见硝酸盐在300 nm处存在特征吸收峰,而甲酸和甲酸盐不能直接光解。辐照波长( $\lambda$ )>280 nm条件下,硝酸盐光解主要产生自由基( $\text{NO}_2$ 和 $\text{HO}\cdot$ )(式(1)和式(2))。在波长<280 nm的区间内, $\text{NO}_3^-$ 异构化形成过氧亚硝酸盐( $\text{ONOO}^-$ )。并且, $\text{NO}_2$ 和 $\text{HO}\cdot$ 也可以重组形成过氧亚硝酸( $\text{HOONO}$ )通过去质子化生成 $\text{ONOO}^-$ <sup>[16]</sup>。过氧亚硝酸(盐)被认为是硝酸盐光还原降解过程中的重要活性中间体<sup>[17]</sup>, $\text{ONOO}^-$ 在300 nm处存在强吸收峰,摩尔吸光系数约为 $1600 \text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{cm})^{-1}$ 。但 $\text{ONOO}^-$ 的反应活性极高,

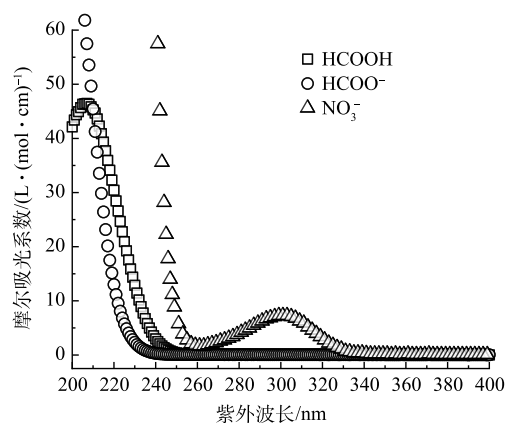
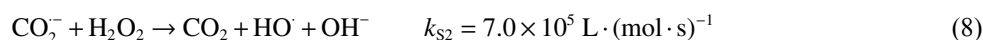
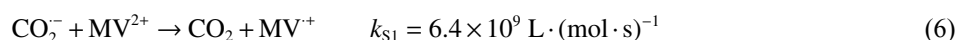


图4 硝酸盐的紫外吸收光谱

Fig. 4 Absorption spectra of nitrate

在  $\text{pH}<6.6$  时迅速异构化为硝酸盐 ( $\text{ONOOH}\rightarrow\text{NO}_3^-+\text{H}^+$ ,  $k=0.9\text{ s}^{-1}$ ), 而在  $\text{pH}>6.6$  时分解为一氧化氮和超氧阴离子 ( $\text{ONOO}^-\rightarrow\text{NO}+\text{O}_2^{\cdot-}$ ,  $k=0.023\text{ s}^{-1}$ )<sup>[18]</sup>, 导致  $\text{ONOO}^-$  仅为一种瞬态反应活性中间体, 可能参与了硝酸盐降解, 但反应过程难以捕捉。

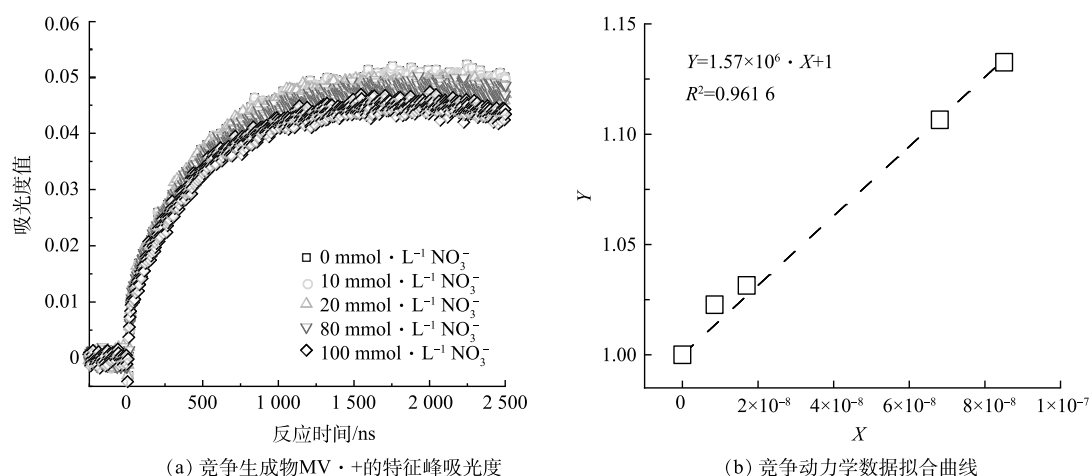
2)  $\text{CO}_2^{\cdot-}$  与硝酸盐的二级反应动力学常数。基于激光闪光光解技术, 建立了以  $\text{MV}^{2+}$  为竞争参考物的  $\text{CO}_2^{\cdot-}$  与硝酸盐二级反应速率常数 ( $k''_{\text{CO}_2^{\cdot-}-\text{NO}_3^-}$ ) 的测定方法。266 nm 激光辐射实验水样产生的  $\text{CO}_2^{\cdot-}$  在 340 nm 处呈现特征吸收峰。但由于硝酸盐的单电子还原产物 ( $\text{NO}_3^{\cdot-}$ ) 的特征吸收峰与  $\text{CO}_2^{\cdot-}$  的吸收信号存在重叠, 不能采用  $\text{CO}_2^{\cdot-}$  衰减动力学方法直接测定。鉴于甲基紫精 ( $\text{MV}^{2+}$ ) 与  $\text{CO}_2^{\cdot-}$  具有较高的反应活性 (式 (6))<sup>[19]</sup>, 以  $\text{MV}^{2+}$  ( $100\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 为竞争参考物, 采用竞争动力学法间接测定  $k''_{\text{CO}_2^{\cdot-}-\text{NO}_3^-}$ 。具体而言, 实验溶液中被激光激发产生的  $\text{CO}_2^{\cdot-}$  主要被硝酸盐、 $\text{MV}^{2+}$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  反应消耗 (式 (6)~(8))<sup>[20]</sup>。固定实验溶液中  $\text{MV}^{2+}$  浓度为  $100\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 改变硝酸盐浓度 ( $0\sim 100\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), 测定  $\text{MV}^+$  在 600 nm 特征吸收峰的信号的变化, 带入式 (9), 即可计算得到  $k''_{\text{CO}_2^{\cdot-}-\text{NO}_3^-}$ 。



$$Y = \frac{A}{A_0} = \frac{k''_{\text{CO}_2^{\cdot-}-\text{NO}_3^-} [\text{NO}_3^-] + k_{\text{S1}} [\text{MV}^{2+}] + k_{\text{S2}} [\text{H}_2\text{O}_2]}{k_{\text{S1}} [\text{MV}^{2+}] + k_{\text{S2}} [\text{H}_2\text{O}_2]} = \frac{k''_{\text{CO}_2^{\cdot-}-\text{NO}_3^-} [\text{NO}_3^-]}{k_{\text{S1}} [\text{MV}^{2+}] + k_{\text{S2}} [\text{H}_2\text{O}_2]} + 1 = k''_{\text{CO}_2^{\cdot-}-\text{NO}_3^-} \cdot X + 1 \quad (9)$$

式中:  $A_0$  和  $A$  分别表示无硝酸盐和硝酸盐浓度为  $10\sim 100\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  时  $\text{MV}^+$  在 600 nm 处的吸光度值;  $[\text{MV}^{2+}]$  和  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  分别表示溶液中  $\text{MV}^{2+}$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  的浓度,  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $k_{\text{S1}}$  和  $k_{\text{S2}}$  分别表示  $\text{CO}_2^{\cdot-}$  与  $\text{MV}^{2+}$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  的二级反应速率常数,  $\text{L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$ 。

图 5(a) 反映了在不同  $\text{NO}_3^-$  浓度 ( $0\sim 100\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 下,  $0\sim 2\text{ }500\text{ ns}$  内竞争物与  $\text{CO}_2^{\cdot-}$  反应生成的中间体自由基  $\text{MV}^+$  在 600 nm 的吸光信号值。可见, 随着硝酸盐浓度的逐渐升高,  $\text{MV}^+$  的信号逐渐减弱, 证明了一部分  $\text{CO}_2^{\cdot-}$  被硝酸盐反应消耗, 使  $\text{MV}^+$  生成速率降低。图 5(b) 为基于式 (9) 的线性拟合方程, 通过拟合曲线得到斜率值  $k''_{\text{CO}_2^{\cdot-}-\text{NO}_3^-}$  为  $1.57 \times 10^6 \text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$ 。另外, 采用自由基衰减动力学方法测定了  $\text{CO}_2^{\cdot-}$  与亚硝酸盐的二级反应速率常数为  $9.12 \times 10^7 \text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$ , 表明亚硝酸盐相较于硝酸盐更容易被  $\text{CO}_2^{\cdot-}$  还原。同时也有文献报道了  $\text{CO}_2^{\cdot-}$  与一些活性氮中间体的化学反应及其二级反应速率常数 (式 (10)~(12))<sup>[21]</sup>。基于以上分析, 硝酸

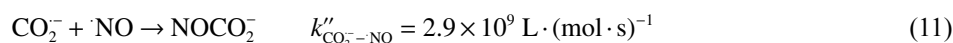
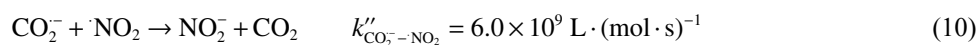


$$\text{注: } Y = \frac{A}{A_0}, X = \frac{[\text{NO}_3^-]}{k_{\text{S1}} \cdot [\text{MV}^{2+}] + k_{\text{S2}} \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]}。$$

图 5  $\text{MV}^{2+}$  竞争动力学法测定  $\text{CO}_2^{\cdot-}$  与  $\text{NO}_3^-$  的二级反应速率常数

Fig. 5 Determination of second-order reaction rate constant of  $\text{CO}_2^{\cdot-}$  with  $\text{NO}_3^-$  using  $\text{MV}^{2+}$  competition kinetics method

盐向亚硝酸盐转化的过程是  $\text{CO}_2^-$  诱导的硝酸盐还原的限速步骤,  $\text{CO}_2^-$  的主要贡献为还原硝酸盐紫外光解过程中产生的活性氮中间体。



3) 还原产物及反应机理分析。进一步分析了 MPUV/HCOO<sup>-</sup> 体系降解硝酸盐的主要产物。由图 6 可见, 在初始 HCOO<sup>-</sup> 浓度 0.5 mmol·L<sup>-1</sup> 时, 在 pH 为 2.5、5.0、8.0 的条件下, 硝酸盐减少量与亚硝酸盐增加量的比值接近 1:1, 并且未检测到氨氮的生成, 说明 MPUV/HCOO<sup>-</sup> 体系主要将硝酸盐转化为亚硝酸盐。由二级反应速率常数可知, 如果体系中  $\text{CO}_2^-$  充足, 可以实现亚硝酸盐的进一步还原。图 7 为 MPUV/HCOO<sup>-</sup> 体系促进硝酸盐的降解过程: 步骤 1, 紫外光解硝酸盐生成含氮活性物种和羟基自由基; 步骤 2, 羟基自由基与甲酸盐反应生成  $\text{CO}_2^-$ ; 步骤 3,  $\text{CO}_2^-$  促进了活性氮中间体还原 (主要过程) 且其可与硝酸盐直接发生还原反应 (次要过程)。因此, 硝酸盐的紫外光解及  $\text{CO}_2^-$  主导的高级还原过程共同促进了硝酸盐还原降解。

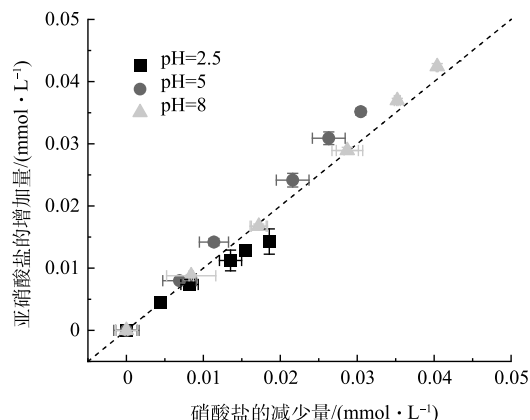


图 6 MPUV/HCOO<sup>-</sup> 体系中的硝酸盐降解产物

Fig. 6 Products of  $\text{NO}_3^-$  reduction in MPUV/HCOO<sup>-</sup> system

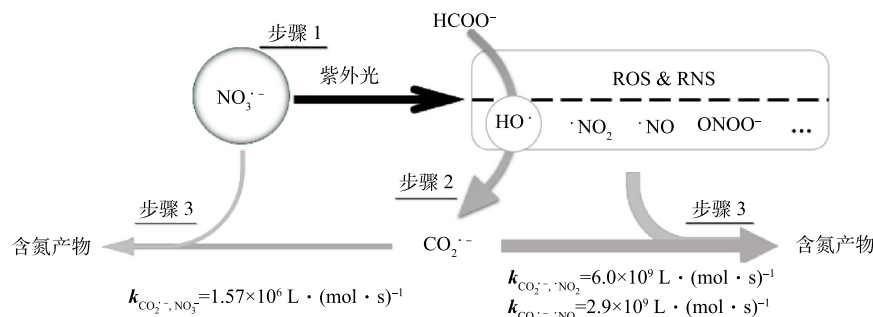
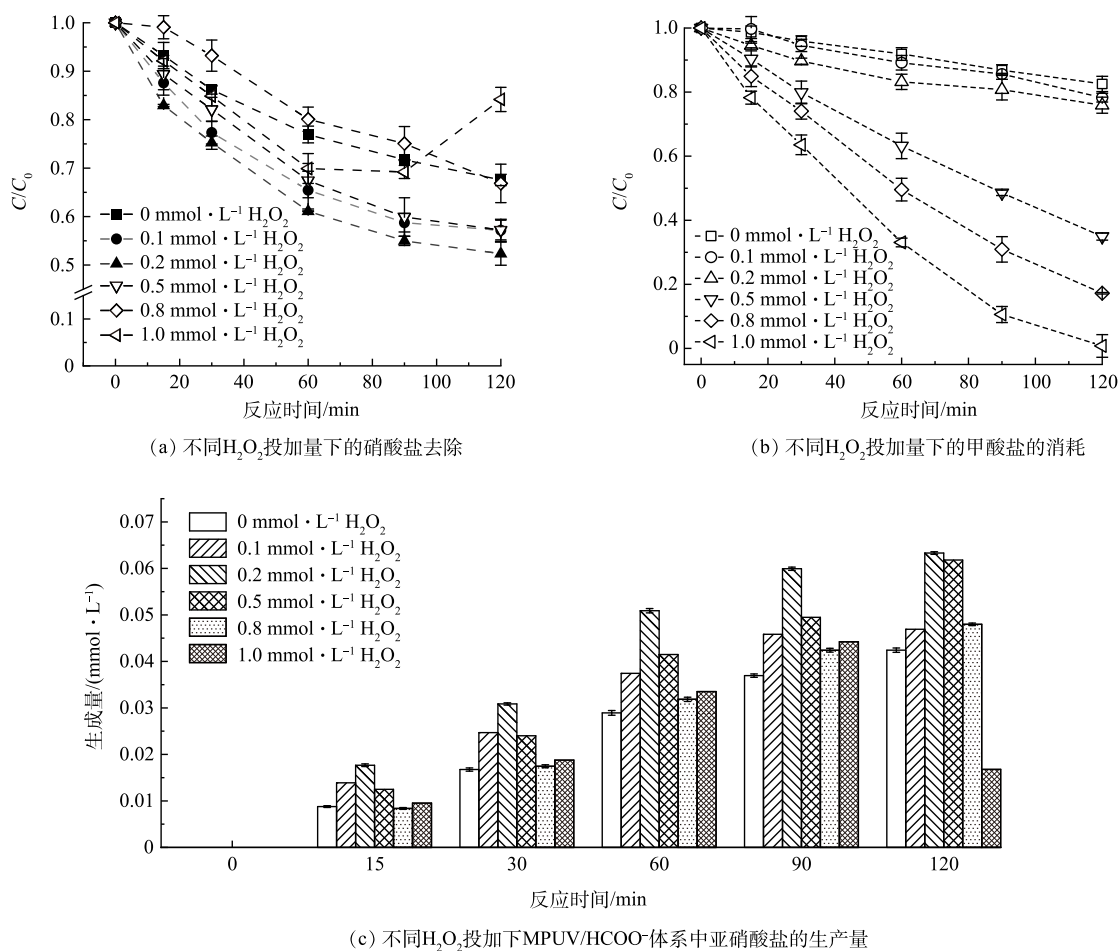


图 7 MPUV/HCOO<sup>-</sup> 体系降解硝酸盐的反应机制

Fig. 7 Mechanisms of nitrate degradation in the MPUV/HCOO<sup>-</sup> system

### 2.3 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 对 MPUV/HCOO<sup>-</sup> 体系降解硝酸盐的强化作用

由于硝酸盐光解的 HO 生成量较低, 限制了  $\text{CO}_2^-$  的转化生成和硝酸盐的  $\text{CO}_2^-$  还原路径。因此, 向 MPUV/HCOO<sup>-</sup> 体系中投加过氧化氢 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) 提升 HO 生成量, 从而进一步强化生成  $\text{CO}_2^-$  以促进硝酸盐的脱除。如图 8(a) 所示, 在 HCOO<sup>-</sup> 浓度为 2 mmol·L<sup>-1</sup>、光照反应 120 min 后,  $\text{H}_2\text{O}_2$  投量为 0、0.1、0.2、0.5、0.8 和 1 mmol·L<sup>-1</sup> 时的硝酸盐去除率分别为 32.5%、42.8%、47.7%、42.8%、33.2% 和 15.8%, 在  $\text{H}_2\text{O}_2$  投量为 0.2 mmol·L<sup>-1</sup> 时硝酸盐去除率最高, 而  $\text{H}_2\text{O}_2$  投量增大到 1 mmol·L<sup>-1</sup> 反而抑制了硝酸盐降解。相比不加  $\text{H}_2\text{O}_2$  的 MPUV/HCOO<sup>-</sup> 体系降解硝酸盐 ( $k=3.6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ), 投加 0.2 mmol·L<sup>-1</sup> 的  $\text{H}_2\text{O}_2$  使硝酸盐降解速率 ( $k=6.2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ) 提高了 1.7 倍。在  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量为 0.2 mmol·L<sup>-1</sup> 时, 通过紫外光解  $\text{H}_2\text{O}_2$  促进 HO 产生, 进而提升了体系中  $\text{CO}_2^-$  浓度水平并强化了硝酸盐还原。由图 8(b) 可见, 甲酸盐消耗量随着  $\text{H}_2\text{O}_2$  投量的增大而增大, 证明了在中压汞灯/甲酸盐体系中补充  $\text{H}_2\text{O}_2$  会促进甲酸盐向  $\text{CO}_2^-$  的转化。并且, 当体系中存在剩余甲酸盐时可以通过适量投加  $\text{H}_2\text{O}_2$  淬灭, 如 1 mmol·L<sup>-1</sup>  $\text{H}_2\text{O}_2$  反应 120 min 后的甲酸盐基本全部去除。图 8(c) 显示了  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量为 0.2 mmol·L<sup>-1</sup> 时反应 120 min 后的硝酸盐向亚硝酸盐的转化率为

图8 外加 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 对 MPUV/HCOO<sup>-</sup>体系降解硝酸盐的影响Fig. 8 Effects of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> addition on nitrate degradation in MPUV/HCOO<sup>-</sup> system

63.3% 且无氨氮被检出, 说明 36.7% 的硝态氮转化为气态氮 (如氧化亚氮、氮气等) 排出, 与 CHEN 等<sup>[21]</sup> 的研究结果一致。而紫外光解过量的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1.0 mmol·L<sup>-1</sup>) 形成了以 HO· 主导的氧化体系, 导致硝酸盐光解产生的活性氮中间体被重新氧化为硝态氮, 使硝酸盐浓度在 90~120 min 反而增加 (图 8(a))。在本研究紫外条件下, 甲酸盐和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的摩尔比为 10:1 时, 硝酸盐还原降解效果最佳。

### 3 结论

1) 相较于单独中压紫外 (MPUV) 光解, MPUV/HCOO<sup>-</sup>体系促进了硝酸盐的还原降解, CO<sub>2</sub><sup>-</sup>对促进硝酸盐降解具有重要的贡献。

2) 在 MPUV/HCOO<sup>-</sup>体系中, 甲酸盐与硝酸盐摩尔浓度比在 5:1~10:1 条件下的硝酸盐去除效果最好。增大紫外光强和弱碱性 (pH=8.0) 环境能有效促进硝酸盐的还原降解。

3) 利用激光闪光光解技术量化了 CO<sub>2</sub><sup>-</sup>与 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>和 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>反应的二级反应速率常数, 分别为 1.57×10<sup>6</sup> L·(mol·s)<sup>-1</sup> 和 9.12×10<sup>7</sup> L·(mol·s)<sup>-1</sup>。虽然 CO<sub>2</sub><sup>-</sup>与硝酸盐反应活性较低, 但可以促进硝酸盐光解产生的活性氮中间体的还原, 中压紫外光解和 CO<sub>2</sub><sup>-</sup>的介导还原共同促进了硝酸盐还原效能。

4) 在 MPUV/HCOO<sup>-</sup>体系中投加 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 能进一步促进硝酸盐降解, 投加 0.2 mmol·L<sup>-1</sup> 的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 使硝酸盐降解速率提高了 1.7 倍, 并将 36.7% 的硝态氮转化为气态氮排出。

### 参考文献

- [1] ZHANG X, DAVIDSON E A, MAUZERALL D L, et al. Managing nitrogen for sustainable development[J]. *Nature*, 2015, 528(7580): 51-59.

- [2] PENNINO M J, COMPTON J E, LEIBOWITZ S G. Trends in drinking water nitrate violations across the United States[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(22): 13450-13460.
- [3] 石岩, 郑凯凯, 邹吕熙, 等. 城镇污水处理厂总氮超标逻辑分析方法及应用[J]. *环境工程学报*, 2020, 14(5): 1412-1420.
- [4] SCHWARZ H, DODSON R. Reduction potentials of  $\text{CO}_2$  and the alcohol radicals[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1989, 93: 409-414.
- [5] ALSALKA Y, AL-MADANAT O, CURTI M, et al. Photocatalytic  $\text{H}_2$  evolution from oxalic acid: Effect of cocatalysts and carbon dioxide radical anion on the surface charge transfer mechanisms[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, 3(7): 6678-6691.
- [6] TANG P, JIANG W, LYU S, et al. Application of glutamate to enhance carbon tetrachloride (CT) degradation by Fe(II) activated calcium peroxide in the presence of methanol: CT removal performance and mechanism[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 236: 116259.
- [7] LIU X, ZHONG J, FANG L, et al. Trichloroacetic acid reduction by an advanced reduction process based on carboxyl anion radical[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 303: 56-63.
- [8] GU X, LU S, FU X, et al. Carbon dioxide radical anion-based  $\text{UV}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{HCOOH}$  reductive process for carbon tetrachloride degradation in aqueous solution[J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 172: 211-216.
- [9] 李炳智. 二氧化碳阴离子自由基还原降解水溶液中全氟辛酸磺酸盐研究[J]. *上海环境科学*, 2019, 38(2): 47-52.
- [10] 秦宝雨, 唐海, 严律, 等. 紫外活化过硫酸盐/甲酸体系还原水中 Cr(VI) 机理及影响因素[J]. *环境工程学报*, 2019, 13(9): 105-113.
- [11] TUGAOEN H O, GARCIASEGURA S, HRISTOVSKI K, et al. Challenges in photocatalytic reduction of nitrate as a water treatment technology[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 599: 1524-1551.
- [12] CHEN G, HANUKOVICH S, CHEBEIR M, et al. Nitrate removal via a formate radical-induced photochemical process[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(1): 316-324.
- [13] DONG N, ZENG Z, RUSSENBERGER M, et al. Investigating cake layer development and functional genes in formate- and acetate-driven heterotrophic denitrifying AnMBRs[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 485: 149623.
- [14] YISHAI O, LINDNER S N, GONZALEZ DE LA CRUZ J, et al. The formate bio-economy[J]. *Current Opinion in Chemical Biology*, 2016, 35: 1-9.
- [15] MACK J, BOLTON J R. Photochemistry of nitrite and nitrate in aqueous solution: A review[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, 1999, 128(1): 1-13.
- [16] MARK G, KORTH H-G, SCHUCHMANN H-P, et al. The photochemistry of aqueous nitrate ion revisited[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 1996, 101(2): 89-103.
- [17] GOLDSTEIN S, RABANI J. Mechanism of nitrite formation by nitrate photolysis in aqueous solutions: The role of peroxyxynitrite, nitrogen dioxide, and hydroxyl radical[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129(34): 10597-10601.
- [18] BENEDICT K B, MCFALL A S, ANASTASIO C. Quantum yield of nitrite from the photolysis of aqueous nitrate above 300 nm[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(8): 4387-4395.
- [19] NESHVAD G, HOFFMAN M Z. Reductive quenching of the luminescent excited state of tris (2, 2'-bipyrazine) ruthenium (2+) ion in aqueous solution[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1989, 93(6): 2445-2452.
- [20] BUXTON G V, GREENSTOCK C L, HELMAN W P, et al. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ( $\text{OH}/\text{O}^-$  in aqueous solution)[J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1988, 17(2): 513-886.
- [21] CHEN J, LIU J, ZHOU J, et al. Reductive removal of nitrate by carbon dioxide radical with high product selectivity to form  $\text{N}_2$  in a  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{HCOOH}$  system[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2020, 33: 101097.

(责任编辑: 曲娜)



## Removal efficiency and mechanism of nitrate in the medium pressure ultraviolet/formate system

REN Pengfei<sup>1</sup>, ZHOU Jianhua<sup>1</sup>, ZHANG Rui<sup>2</sup>, CHEN Yilong<sup>1</sup>, ZHANG Xinran<sup>2,\*</sup>

1. Guangzhou Municipal Engineering Design & Research Institute, Guangzhou 510060, China; 2. School of Environmental Science and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510060, China

\*Corresponding author, E-mail: [zhangxinr@mail.sysu.edu.cn](mailto:zhangxinr@mail.sysu.edu.cn)

**Abstract** In this study, the nitrate removal efficiency and mechanism in the combination of medium pressure ultraviolet and formate (MPUV/HCOO<sup>-</sup>) system was investigated. The results showed that the nitrate removal efficiency in the MPUV/HCOO<sup>-</sup> system was significantly higher than that of MPUV photolysis alone. When the initial NO<sub>3</sub><sup>-</sup> concentration was 0.1 mmol·L<sup>-1</sup> and the HCOO<sup>-</sup> dosage was 1 mmol·L<sup>-1</sup>, the pseudo-first-order degradation rate of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> in the MPUV/HCOO<sup>-</sup> system ( $5.7 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ) was 5.7 times higher than that of MPUV photolysis alone ( $1.0 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ). The addition of HCOO<sup>-</sup> increased the NO<sub>3</sub><sup>-</sup> reduction efficiency from 13.7% to 44.1% after 120 minutes. Increasing MPUV intensity and weakly alkaline pH condition were conducive to nitrate degradation. This study indicated that the reduction efficiency of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> was collectively enhanced by the direct photolysis of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> by MPUV and the reduction process mediated by carbon dioxide radical anion (CO<sub>2</sub><sup>-</sup>) generated from HCOO<sup>-</sup>. Using the laser flash photolysis technology, the second order rate constants of the reaction between CO<sub>2</sub><sup>-</sup> and nitrate or CO<sub>2</sub><sup>-</sup> and nitrite were first quantified as  $1.57 \times 10^6 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$  or  $9.12 \times 10^7 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ , respectively. The MPUV/HCOO<sup>-</sup> system could lead to the transformation from NO<sub>3</sub><sup>-</sup> to NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, supplemental hydrogen peroxide promoted the formation of CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, which could react with NO<sub>2</sub><sup>-</sup> and produce gaseous nitrogen (such as nitrogen gas and nitrous oxide) discharged from water. In wastewater treatment, the MPUV/HCOO<sup>-</sup> system could be constructed with the medium pressure ultraviolet disinfection and the residual formate as the carbon source of biological treatment, which is expected to strengthen the deep denitrification of sewage and has a good application prospect.

**Keywords** nitrate; deep denitrification; medium pressure ultraviolet; formate; carbon dioxide radical anion (CO<sub>2</sub><sup>-</sup>)