



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202209176 中图分类号 X703 文献标识码 A

贾璐瑶, 李文涛, 陈榕汶, 等. 背景水质对过流式 VUV/UV 反应器降解水中阿特拉津的影响[J]. 环境工程学报, 2022, 16(12): 3935-3944.
[JIA Luyao, LI Wentao, CHEN Rongwen, et al. Effect of water matrices on atrazine degradation in a flow-through VUV/UV reactor[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2022, 16(12): 3935-3944.]

背景水质对过流式 VUV/UV 反应器降解水中阿特拉津的影响

贾璐瑶¹, 李文涛¹, 陈榕汶¹, 李梦凯¹, 强志民^{1,2,✉}

1. 中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室, 北京 100085; 2. 中国科学院大学, 北京 100049

摘要 为探究连续流进水模式下水中复杂的背景物质对真空紫外/紫外 (VUV/UV) 高级氧化工艺效率的影响, 采用过流式 VUV/UV 反应器, 考察了水中不同浓度的氯离子 (Cl^-)、碱度 (HCO_3^-)、硝酸盐 (NO_3^-) 和溶解性有机物 (DOM) 对微量污染物阿特拉津 (ATZ) 降解的影响。结果表明, 上述背景组分对 ATZ 的 VUV/UV 降解均表现出一定的抑制作用, 辐照时间为 30 s 时, ATZ 去除率从空白组中的 57% 分别最多下降至 33%、29%、40% 和 35%, 且过流式条件下的抑制程度与文献中序批式反应器中的略有不同。污染物去除率下降的原因在于, 一方面, 三种无机阴离子都对 VUV 辐射有一定的蔽光效应, NO_3^- 强于 Cl^- 强于 HCO_3^- ; 另一方面, VUV 辐照下 Cl^- 产生的 Cl^\cdot 和 Cl_2^\cdot 、 NO_3^- 产生的 NO_2^\cdot 和 HO^\cdot 都能补充水中氧化性自由基浓度, 使得 VUV 贡献的 ATZ 降解速率常数的抑制程度低于 VUV 光子被阴离子竞争吸收的比例, 但 HCO_3^- 对 HO^\cdot 较强的清除作用则导致了 ATZ 的降解速率常数的快速下降。低浓度 DOM 在 VUV/UV 辐照下可能产生的活性物种抵消了其对于 VUV/UV 辐射的蔽光效应, 但高浓度 DOM 对 HO^\cdot 的清除作用仍使其对 ATZ 降解产生了显著的抑制。在所有考察的水质条件下, ATZ 降解所需的单位能耗 E_{EO} 介于 0.61~1.56 $\text{kWh}\cdot\text{m}^{-3}$ 。

关键词 真空紫外; 高级氧化技术; 过流式反应器; 阿特拉津; 背景水质; 能耗

随着合成化学工业的发展, 水体中检出的各类微量有机污染物也日渐增多, 包括不同种类的农药、内分泌干扰物、药物和个人护理品等。传统的饮用水和污水处理工艺通常无法有效去除这些微量污染物。基于紫外 (UV) 的高级氧化技术 (UV/ H_2O_2) 是去除微量有机污染物的有效方法^[1-2], 目前在国内饮用水厂和污水处理厂已有一定的应用。然而, 常规 UV 光源 (254 nm) 下的高级氧化工艺依赖于化学氧化剂的投加来产生 HO^\cdot 等活性物种, 这涉及到氧化剂的储存、运输以及残余药剂的去除等问题, 增加了操作的复杂性和处理成本。真空紫外线 (VUV) 技术是近年来的一个研究热点。与常规 UV 高级氧化工艺相比, VUV/UV 高级氧化的优点在于不需要化学氧化剂, 水分子在 VUV 辐照下的光解就可以产生高浓度的 HO^\cdot , 是一种很有前景的绿色高级氧化技术。另一方面, 由于 VUV 能量高, 仅 5 mm 的水层即可使 VUV 辐射强度衰减约 90%, 因此产生的 HO^\cdot 也主要集中在灯管附近很薄的水层内。此时, HO^\cdot 的利用率及相关影响因素决定了 VUV/UV 高级氧化技术的实际效率。在已有研究中, 大量基于 VUV/UV 工艺的研究均是在序批式反应器内进行的, 其中自

收稿日期: 2022-09-30; 录用日期: 2022-11-07

基金项目: 北京市自然科学基金资助项目 (8212037); 国家自然科学基金资助项目 (51908536)

第一作者: 贾璐瑶 (1996—), 女, 硕士研究生, jialuyao8@163.com; ✉通信作者: 强志民 (1970—), 男, 博士, 研究员, qiangz@rcees.ac.cn

由基可与目标污染物及背景物质充分接触反应。然而,实际应用中的 VUV/UV 反应器通常为过流式,这可能导致 HO·在整个反应器内分布不均匀,表现出与序批式反应器不同的效果^[3]。目前,在过流式条件下水中常见的背景物质对 VUV/UV 工艺降解微量污染物的影响研究还较少。此外,不同于常规高级氧化工艺, VUV 光解水产生 HO·的过程受到可吸收 185 nm 辐射的无机离子的显著影响,但对该蔽光效应的量化分析还比较缺乏。基于此,本研究探究了过流式 VUV/UV 反应器中氯离子 (Cl⁻)、碳酸氢根离子 (HCO₃⁻)、硝酸盐 (NO₃⁻) 和溶解性有机物 (dissolved organic matter, DOM) 对典型微量污染物阿特拉津 (atrazine) 降解的影响,并计算不同水质条件下 VUV/UV 工艺降解目标污染物所需的单位能耗。本研究可为 VUV/UV 技术在实际条件下的推广应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 试剂

阿特拉津 (ATZ) 购于梯希爱 (上海) 化成工业发展有限公司,纯度大于 98%。氯化钠、碳酸氢钠和硝酸钠购于国药集团化学试剂有限公司,均为分析纯。甲酸、乙腈购于西格玛-阿拉丁公司,纯度为色谱纯。用于配制溶解性有机物溶液的腐殖酸 (HA) 购于北京伊诺凯科技有限公司,纯度大于 90%。目标污染物 ATZ 的初始浓度固定为 2.5 μmol·L⁻¹,考察的 Cl⁻和 HCO₃⁻浓度设置为 1.0、2.5 和 5.0 mmol·L⁻¹,NO₃⁻浓度设置为 10.0 和 20.0 mg·L⁻¹(以氮计),DOM 浓度设置为 1.0、5.0 和 10.0 mg·L⁻¹(以碳计)。反应溶液均用去离子水配制。

1.2 实验装置及方法

污染物的降解实验在高为 450 mm、内径为 50 mm、有效体积为 750 mL 的管式反应器中进行。反应器竖直放置,中心固定一根长为 436 mm、外径为 20.5 mm、功率为 21 W 的 VUV/UV 灯 (GCL436T5VH/4, 莱劭思, 美国)。整个反应装置示意图如图 1。

在进行辐照实验前,至少提前 10 min 开启 VUV/UV 灯,使其输出达到稳定,并同时在反应器内循环冷却水以防灯管发热影响输出功率。进水箱中的反应溶液通过蠕动泵与反应器下端的进水口相连,进水模式为过流式,即溶液只通过 1 次反应器后从上端出口流出,在此处取样,进行后续分析。通过控制蠕动泵的转速来改变进入反应器的流量 (1.5~9.0 L·min⁻¹),进而改变每次进水在反应器内的水力停留时间 (HRT) (5~30 s) 以及接受的 UV 辐射剂量 (70.5~423 mJ·cm⁻²)。每次调整流量后先将反应器内的溶液排空,再进行新流量下的降解实验。在每个进水流量下,将该流量所对应的 HRT 认定为溶液通过反应器时所接收辐照的时间。实验温度控制在室温 (25±2 °C)。以 2 μmol·L⁻¹ 的 ATZ 为感光剂在同型号的 UV 灯 (GCL436T5L/4, 莱劭思, 美国) 下直接光解,确定反应器内的平均 UV 强度为 14.1 mW·cm⁻²。

1.3 分析方法

目标污染物 ATZ 的浓度由装有 C18 色谱柱 (安捷伦, 150 mm×2.1 mm, 3 μm, 美国) 的高效液相色谱 HPLC (安捷伦, 1200 系列, 美国) 来测定,测定条件如下:流动相由乙腈和 0.2% 甲酸水组成 (体积比为 75:25),流速为 0.8 mL·min⁻¹,柱温为 40 °C,检测波长为 234 nm,进样体积为 50 μL。NO₃⁻和 NO₂⁻的浓度用哈希试剂测定 (方法编号分别为 10020 和 10019)。DOM 的浓度用 TOC 分析仪

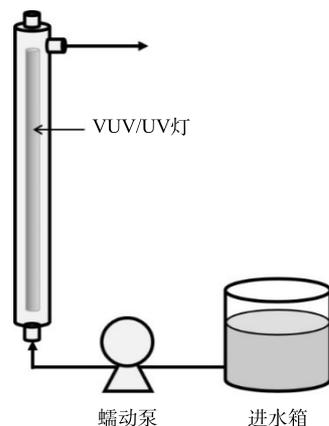


图 1 过流式 VUV/UV 反应装置示意图
Fig. 1 Schematic diagram of the flow-through VUV/UV reactor

(岛津, TOC-V_{CPH}, 日本) 测定。pH 由 pH 计 (赛多利斯, PB-10, 德国) 测定。

1.4 VUV 光子吸收比例

水和不同溶质对 185 nm VUV 有不同的吸收能力, 根据式 (1) 可以计算水和溶质对 VUV 光子的吸收比例。

$$f_i = \frac{a_i}{a_{\text{total}}} = \frac{\varepsilon_i C_i}{\sum_i \varepsilon_i C_i} \quad (1)$$

式中: f_i 为物质对 185 nm VUV 光子的吸收比例; a_i 为物质 i 在 185 nm 处的单位吸光度, cm^{-1} ; ε_i 为物质在 185 nm 处的摩尔吸收系数, $\text{L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{cm})^{-1}$; C_i 为物质的浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; a_{total} 为水中所有物质在 185 nm 处的单位吸光度, cm^{-1} 。

2 结果与讨论

2.1 氯离子对 ATZ 降解的影响

过流式 VUV/UV 反应器中 Cl^- 浓度对 ATZ 降解的影响结果如图 2 所示。由图 2 可见, 水中 Cl^- 的存在可抑制 VUV/UV 工艺对 ATZ 的降解, 且 Cl^- 浓度越高, 对 ATZ 降解抑制程度越高。当辐照时间为 30 s 时, 在 Cl^- 浓度为 1.0、2.5 和 5.0 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液中, ATZ 的去除率由空白组中的 57% 分别降至 42%、39% 和 33% (图 2(a))。对各 Cl^- 浓度下不同辐照时间时 ATZ 的降解率进行拟一级反应动力学拟合, 发现拟合程度较好 ($R^2 > 0.96$)。拟一级降解速率常数 $k_{\text{app,VUV/UV}}$ 从空白组中的 0.029 4 s^{-1} 分别降低至 0.021 5、0.017 7 和 0.015 0 s^{-1} ; 而 ATZ 在 UV 下发生直接光降解的速率常数 $k_{\text{app,UV}}$ 为 0.012 5 s^{-1} 。这表明 1.0、2.5 和 5.0 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ Cl^- 对 VUV 贡献的 ATZ 降解速率常数 $k_{\text{app,VUV}}$ (即 $k_{\text{app,VUV/UV}} - k_{\text{app,UV}}$) 的抑制程度分别为 47%、69% 和 85%。

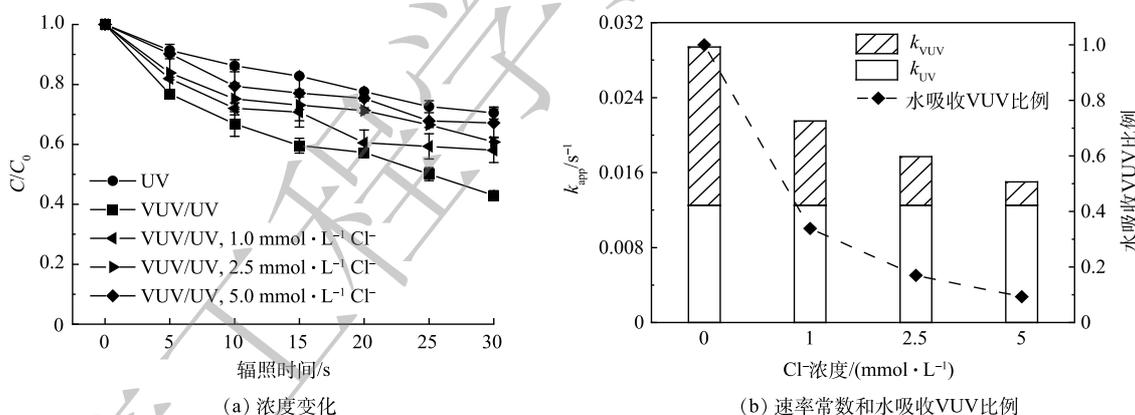
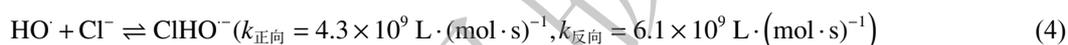
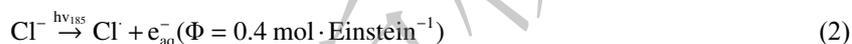


图 2 不同氯离子浓度下过流式 VUV/UV 反应器中 ATZ 降解的浓度变化和速率常数以及水吸收 VUV 比例

Fig. 2 Concentration changes and rate constants of ATZ degradation and the ratios of VUV absorbed by water in the flow-through VUV/UV reactor with Cl^- of different concentrations

Cl^- 对 ATZ 降解的抑制可归因于以下 2 点。一方面, Cl^- 在 185 nm 处的摩尔吸收系数较大 ($\varepsilon = 3\ 500 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{cm})^{-1}$)^[4], 根据式 (1) 计算可得 1.0、2.5 和 5.0 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Cl^- 在 185 nm 处的单位吸光度分别为 3.5、8.8 和 17.5 cm^{-1} , 而水的单位吸光度为 1.8 cm^{-1} (25 $^{\circ}\text{C}$)^[5]。这表明, 当水溶液中含有 1.0、2.5 和 5.0 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Cl^- 时, VUV/UV 发出的 185 nm 处 VUV 光子分别只有 34%、17% 和 9% 被水吸收 (图 2(b)), VUV 光解水产生的 $\text{HO}\cdot$ 浓度相对于空白组中的浓度显著降低, 这是导致 ATZ 降解受到抑制的主要原因。另一方面, Cl^- 在 VUV 辐照下会产生 $\text{Cl}\cdot$ (式 (2)), 而 $\text{Cl}\cdot$ 又会与 Cl^- 快速反应生成 $\text{Cl}_2\cdot^-$ (式 (3)), $\text{Cl}\cdot$ 氧化性强, 而 $\text{Cl}_2\cdot^-$ 氧化性较弱, 二者与 ATZ 的二级反应速率常数分别为 $6.9 \times 10^9 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ 和 $1.0 \times 10^7 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ ^[6], $\text{Cl}\cdot$ 与 ATZ 的反应活性甚至超过 $\text{HO}\cdot$ 与 ATZ 的反应活性 (后者的

二级反应速率常数 $2.3 \times 10^9 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ ^[7], 表明 ATZ 可能会因被 $\text{Cl} \cdot$ 氧化而降解。由图 2(b) 可见, 水溶液中 Cl^- 存在时由 VUV 贡献的 ATZ 降解速率常数 $k_{\text{app,VUV}}$ 的下降程度低于 VUV 光子被 Cl^- 吸收的比例 (如 $5.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的 85% vs. 空白组的 91%), 说明 Cl^- 在 VUV 辐射下产生的活性氯自由基 ($\text{Cl} \cdot$ 、 $\text{Cl}_2 \cdot^-$ 等) 确实在 ATZ 降解过程中发挥了作用。需要注意的是, 虽然 Cl^- 可能会与水中的 $\text{HO} \cdot$ 结合生成 $\text{ClHO} \cdot$, 但这个反应是可逆的, 且逆反应速率高于正反应速率 (式 (4)), 所以二者的结合产物 $\text{ClHO} \cdot$ 在产生后会立即解离而再次生成 $\text{HO} \cdot$, 因此 Cl^- 对 $\text{HO} \cdot$ 的影响可以忽略^[8-12]。本研究 VUV/UV 辐照下 Cl^- 对 ATZ 降解的抑制程度要略高于 YANG 等在细管流反应器内得到的结果^[13], 表明反应器内的流态对降解可能也有一定的影响。总体而言, Cl^- 对 VUV/UV 工艺降解水中微量污染物的影响程度主要取决于污染物自身特性。当目标污染物的 UV 直接光解速率低且与活性氯自由基反应慢时, Cl^- 对 VUV 光子的竞争可能导致污染物 (如三氯乙基磷酸酯^[14]) 降解速率超过 90% 以上的降幅。而当目标污染物与活性氯自由基的反应速率快且超过其与 $\text{HO} \cdot$ 的反应速率时, Cl^- 在 VUV 辐射下产生的活性氯自由基会促进污染物 (如尿素^[15]) 的降解。



2.2 碱度对 ATZ 降解的影响

过流式 VUV/UV 反应器中 HCO_3^- 浓度对 ATZ 的降解影响结果如图 3 所示。与上述 Cl^- 存在时的结果类似, 当水中 HCO_3^- 浓度较高时, ATZ 的降解受到了明显的抑制。当 HCO_3^- 浓度为 1.0 、 2.5 和 $5.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、辐照时间为 30 s 时, ATZ 的去除率分别为 49% 、 35% 和 29% (图 3(a))。对上述各 HCO_3^- 浓度下不同辐照时间的降解数据进行拟一级动力学拟合, 得到的降解速率常数 $k_{\text{app,VUV/UV}}$ 分别为 0.0240 、 0.0148 和 0.0115 s^{-1} ($R^2 > 0.98$)。

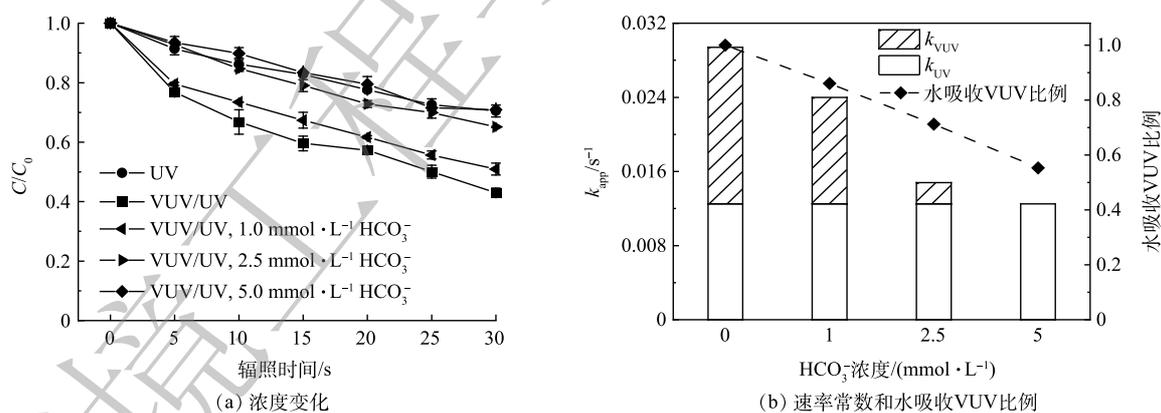


图 3 不同碳酸氢根离子浓度下过流式 VUV/UV 反应器中 ATZ 降解的浓度变化和速率常数以及水吸收 VUV 比例

Fig. 3 Concentration changes and rate constants of ATZ degradation and the ratios of VUV absorbed by water in the flow-through VUV/UV reactor with HCO_3^- of different concentrations

HCO_3^- 对 VUV/UV 辐照下 ATZ 降解的影响可从蔽光效应和自由基反应两个方面解释。 HCO_3^- 在 185 nm 处的摩尔吸光系数 ($\epsilon = 290 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{cm})^{-1}$)^[4] 远低于 Cl^- , 相应地, 1.0 、 2.5 和 $5.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCO_3^- 在 185 nm 处的单位吸光度分别为 0.29 、 0.73 和 1.45 cm^{-1} , 会分别吸收 14% 、 29% 和 45% 的 VUV 光子 (图 3(b)), 导致水分子在 VUV 辐射下产生 $\text{HO} \cdot$ 的途径受到抑制。但不同于 Cl^- 存在的情况, 高浓度 (如 $5.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) HCO_3^- 对 VUV 光子的竞争吸收程度远小于其对 VUV 贡献的 ATZ 降解的抑制程度 (分别为 45% 和 100%), 表明此时 HCO_3^- 对 $\text{HO} \cdot$ 的清除作用不可忽略。事实上,

HCO_3^- 对 $\text{HO}\cdot$ 的二级反应速率常数为 $8.5 \times 10^6 \text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$, 当 HCO_3^- 浓度为 1.0、2.5 和 $5.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, HCO_3^- 对 $\text{HO}\cdot$ 的消耗速率为 8.5×10^3 、 2.1×10^4 和 $4.3 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$, 分别为 ATZ 对 $\text{HO}\cdot$ 消耗速率 ($5.8 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$) 的 1.5、3.7 和 7.4 倍。这表明当 HCO_3^- 浓度较低(如 $1.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)时, ATZ 降解速率的降低可以主要用 HCO_3^- 对 VUV 的蔽光效应来解释; 而当 HCO_3^- 浓度较高(如 $5.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 以上)时, 除了蔽光效应外, HCO_3^- 对 $\text{HO}\cdot$ 较强的清除作用也是导致 ATZ 降解速率显著降低的重要原因。 $5.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HCO_3^- 可以完全抑制由 VUV 贡献的 ATZ 降解, 此时 ATZ 只有在 UV 下的直接光降解途径。虽然 HCO_3^- 在 VUV 辐射下以及在清除 $\text{HO}\cdot$ 的过程中会产生新自由基 $\text{CO}_3^{\cdot-}$ (式 (5)), 但 $\text{CO}_3^{\cdot-}$ 与 ATZ 的二级反应速率常数为 $4.0 \times 10^6 \text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$ [16], 与 $\text{HO}\cdot$ 的相比低了 1 000 倍以上, 因此 $\text{CO}_3^{\cdot-}$ 与 ATZ 的反应在该体系中可以忽略。此外, 水体碱度的增加也会带来 pH 的升高。当 HCO_3^- 的浓度分别为 1.0、2.5 和 $5.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 溶液的 pH 分别为 7.8、8.2 和 8.5, 而 $\text{HO}\cdot$ 的氧化还原电位在高 pH 条件下有所下降 [17], 这也是导致 ATZ 降解速率降低的原因之一。本研究中 HCO_3^- 对 VUV/UV 工艺降解 ATZ 的影响程度同样高于 YANG 等在细管流反应器中的结果 [13], 但 HCO_3^- 对不同种类的微量有机污染物的降解均体现出明显的抑制效果, 究其原因在于 $\text{CO}_3^{\cdot-}$ 与大部分的目标污染物的反应活性都偏低 [18], 难以表现出其额外的氧化作用。



2.3 硝酸盐对 ATZ 降解的影响

在过流式 VUV/UV 反应器中, NO_3^- 浓度对 ATZ 的降解影响结果如图 4 所示。 NO_3^- 同样可抑制 ATZ 的降解。当辐照时间为 30 s、 NO_3^- 为 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, ATZ 的降解率从空白组中的 57% 分别降至 42% 和 40%(图 4(a))。对上述 2 个浓度 ($10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 下不同辐照时间的降解率进行拟一级动力学拟合, 得到的降解速率常数 $k_{\text{app,VUV/UV}}$ 从空白组中的 0.0294 s^{-1} 分别降低至 0.0211 s^{-1} 和 0.0190 s^{-1} ($R^2 > 0.95$)。

NO_3^- 在 VUV 辐照下对 ATZ 降解的影响归因于一下几点。首先, NO_3^- 在 185 nm 处的摩尔吸光系数 ($\epsilon = 4800 \text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{cm})^{-1}$) [4] 高于 Cl^- , $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ NO_3^- 对 VUV 光子的吸收比例分别为 66% 和 79%(图 4(b)), 高于相应条件下 VUV 贡献的 ATZ 降解速率常数 $k_{\text{app,VUV}}$ 的下降程度 (分别为 49% 和 62%), 说明 ATZ 除了被 VUV 辐照水分子产生的 $\text{HO}\cdot$ 氧化外还存在其他的降解途径。事实上, NO_3^- 在 UV 辐照下可以产生 $\text{NO}_2\cdot$ 和 $\text{HO}\cdot$ (式 (6)), 但该反应在 254 nm 辐照下的量子产率较小, 而在 185 nm 辐照下的量子产率较大, 所以 VUV 辐照下 NO_3^- 产生的 $\text{NO}_2\cdot$ 和 $\text{HO}\cdot$ 会在一定程度上补充水中氧化性自由基。已有研究 [19-20] 表明, UV 高级氧化过程中 NO_3^- 的存在可能会促进水中目标污

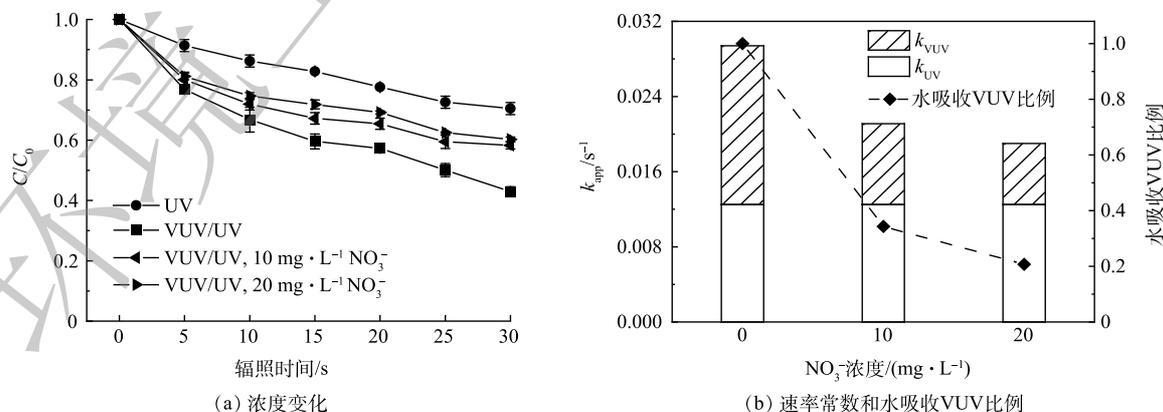


图 4 不同硝酸盐浓度下过流式 VUV/UV 反应器中 ATZ 降解的浓度变化和速率常数以及水吸收 VUV 比例

Fig. 4 Concentration changes and rate constants of ATZ degradation and the ratios of VUV absorbed by water in the flow-through VUV/UV reactor with NO_3^- of different concentrations

染物的降解,其原因同样在于 NO_3^- 在低波长($< 240 \text{ nm}$)辐照下产生了氧化性自由基。本研究中 NO_3^- 对VUV/UV辐照下ATZ降解的抑制程度低于YANG等的研究结果^[13],其原因主要在于后者采用的 NO_3^- 浓度更高。

另一方面,VUV辐照水分子除了产生 $\text{HO}\cdot$ 外,还会同时产生还原性物种如水合电子 e_{aq}^- ,进而将 NO_3^- 还原为 NO_2^- 。另外, NO_3^- 的直接VUV光解也会产生 NO_2^- (式(7))。但 NO_2^- 在产生的同时又能被 $\text{HO}\cdot$ 快速氧化为 NO_3^- (式(8))。因此在探究 NO_3^- 影响ATZ降解的过程中,监测了 NO_3^- 和 NO_2^- 的浓度变化。由图5可见,反应溶液中 NO_2^- 的浓度随辐照时间的延长而线性增加。 $10.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ NO_3^- 在VUV/UV辐照30 s后, NO_2^- 浓度从反应起始的 $0.008 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 升高至 $0.040 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,净生成量为 $0.032 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$;而 $20.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NO_3^- 在相同的辐照条件下, NO_2^- 浓度从反应起始的 $0.010 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 升高至 $0.047 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,净生成量为 $0.037 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。而 NO_3^- 的浓度基本没有发生变化, $10.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $20.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ NO_3^- 在被VUV/UV辐照30 s(相应的UV剂量为 $423 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$)后,两者的浓度均只降低了 $0.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。这一结果表明在 NO_3^- 浓度为 $10.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $20.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, NO_2^- 生成速率的限制因素并不是 NO_3^- 的浓度,而可能是反应体系中还原性物种和氧化性物种的浓度。溶液中的 e_{aq}^- 可以和溶解氧快速发生反应被清除, $\text{HO}\cdot$ 则容易将 NO_2^- 氧化为 NO_3^- 。这两方面原因共同导致在上述反应条件下 NO_2^- 的生成量不高。本研究中 NO_2^- 的生成量要显著低于HAN等在平行光束仪下反应皿中得到的结果^[21],说明实际反应器内溶液的流态可能会加快 NO_2^- 向 NO_3^- 的转化。亚硝酸盐是一种致癌物,在多国的饮用水标准中都有明确的限值。例如,我国饮用水标准中规定 NO_2^- 浓度不得超过 $1.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (以N计),而在欧盟的标准中,这一限值更低至 $0.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (以N计)。本实验中选用的 NO_3^- 浓度为我国饮用水标准中规定的 NO_3^- 上限。实验结果表明,将VUV/UV作为饮用水深度处理工艺以去除水中微量有机污染物时,在UV剂量为 $400 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ 左右时,生成的 NO_2^- 不会有超标的风险。

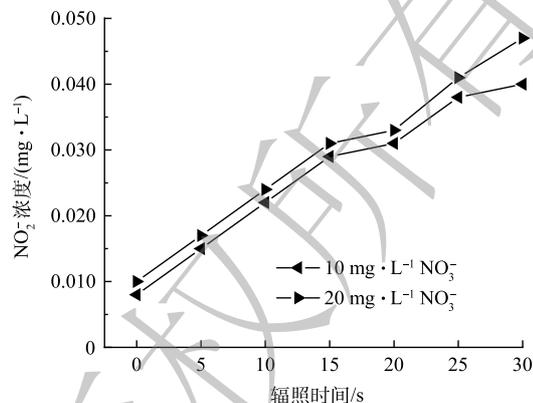
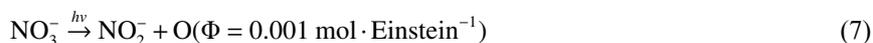
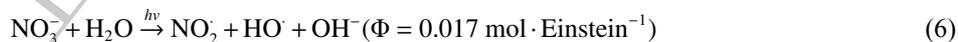


图5 不同硝酸盐浓度下过流式VUV/UV反应器中亚硝酸盐的浓度变化

Fig. 5 Concentration changes of NO_2^- in the flow-through VUV/UV reactor under NO_3^- of different concentrations



2.4 溶解性有机物对ATZ降解的影响

在过流式VUV/UV反应器中,DOM浓度对ATZ降解的影响结果如图6所示。与空白组相比,DOM浓度为 $1.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,对ATZ的降解几乎没有影响,而当DOM浓度增大至 5.0 和 $10.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,ATZ的降解明显受到抑制。且DOM浓度越高,ATZ降解被抑制的程度越大。VUV/UV辐照30 s,在 1.0 、 5.0 和 $10.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ DOM的影响下,ATZ的去除率分别为53%、39%和35%(图6(a))。对上述3个DOM浓度不同HRT时的降解数据进行拟一级动力学拟合,得到的降解速率常数 $k_{\text{app,VUV/UV}}$ 分别为 0.0276 、 0.0187 和 0.0148 s^{-1} ($R^2 > 0.96$)。

DOM对VUV/UV工艺降解微量有机污染物的影响也有多条途径的参与。首先是蔽光效应,

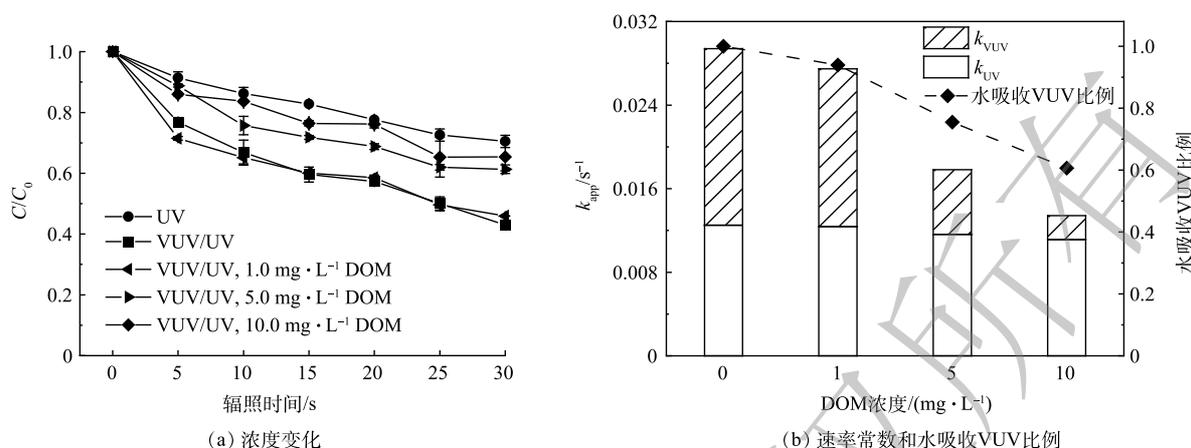


图 6 不同溶解性有机物浓度下过流式 VUV/UV 反应器中 ATZ 降解的浓度变化和速率常数以及水吸收 VUV 比例
Fig. 6 Concentration changes and rate constants of ATZ degradation and the ratios of VUV absorbed by water in the flow-through VUV/UV reactor with DOM of different concentrations

DOM 成分(如腐殖酸、黄腐酸等)中通常含有大量的共轭和芳香结构,在 254 nm 波长下通常具有较高的吸光度,本研究中测得 1.0、5.0 和 10.0 mg·L⁻¹ DOM 溶液对 UV(254 nm) 的单位吸光度分别为 0.022、0.073 和 0.109 cm⁻¹。溶液吸光度的增大会导致反应器内的平均 UV 强度降低,因此,引入水介质因子 F_w (式 (9)) 对具有一定吸光能力的溶液所接收的平均 UV 强度进行校正(式 (10))。在 DOM 为 1.0、5.0 和 10.0 mg·L⁻¹ 时,溶液的平均 UV 强度分别降低至空白组的 97%、92% 和 88%,这会导致 ATZ 的 UV 直接光降解速率常数 $k_{app,UV}$ 降低。而 DOM 在 185 nm 处的单位吸光度要高于其在 254 nm 处的单位吸光度,有文献报道作为 DOM 标准物质的 SRNOM 在 185 nm 处的摩尔吸光系数为 1402 L·(mol·cm)⁻¹(25 °C)^[22],即 0.117 L·mg⁻¹·cm⁻¹。参考该数值,本研究中 1.0、5.0 和 10.0 mg·L⁻¹ 的 DOM 在 185 nm 下的单位吸光度分别为 0.117、0.585 和 1.170 cm⁻¹,分别可以竞争吸收 6%、25% 和 39% 的 VUV 光子(图 6(b)),因此 VUV 光解水产生的 HO·浓度降低。值得一提的是,部分 DOM 在 UV 辐照下可以转变为激发态 DOM*,并同时产生单线态氧¹O₂等活性物种^[23-24],可能会促进目标污染物的降解^[25-26]。本研究中 DOM 浓度为 1.0 mg·L⁻¹ 时,ATZ 的降解并未受到抑制,可能与 DOM 在 UV 辐照下激发产生上述活性氧化物种的促进作用有关。而另一方面,DOM 是一种反应容量极大的 HO·清除剂,其二级反应速率常数一般在 10⁴ L·(mg·s)⁻¹ 级别^[27-28],具体数值与 DOM 的结构及组成有关。因此 DOM 的存在会使得溶液中 HO·浓度降低,从而导致 ATZ 被 HO·氧化降解的途径受到一定程度的抑制。

$$F_w = \frac{1 - 10^{-A}}{A \ln 10} \quad (9)$$

$$E'_{avg} = E_{avg} F_w \quad (10)$$

式中: A 为实际水样在 254 nm 处的吸光度; E_{avg} 为高透光率溶液条件下反应器内的平均 UV 强度, mW·cm⁻²; E'_{avg} 为实际水样条件下反应器内的平均 UV 强度, mW·cm⁻²。

2.5 能耗评估

采用目标污染物降解 90% 所需的电能 (E_{EO} , kWh·m⁻³) 对 VUV/UV 工艺在不同水质条件下的能耗进行评估,其计算公式如式 (11) 所示,计算结果如表 1 所示。

$$E_{EO} = \frac{P}{Q \lg(C_{in}/C_{out})} = \frac{P \ln 10}{3.6 k_{app} V} \quad (11)$$

式中: P 表示紫外灯的输出功率, kW; Q 表示进水溶液的体积流速, m³·h⁻¹; k_{app} 表示目标污染物

的降解速率常数, s^{-1} ; V 表示反应器有效辐照体积, L。

在空白组中, 单独 UV 辐照下 ATZ 降解的速率常数为 $0.0125 s^{-1}$, 计算得到相应的 E_{EO} 为 $1.43 kWh \cdot m^{-3}$, 而在 VUV/UV 辐照下 ATZ 降解的速率常数提高至 $0.0294 s^{-1}$, 相应的 E_{EO} 降低至 $0.61 kWh \cdot m^{-3}$ 。计算可知 UV 和 VUV 对 ATZ 降解的贡献率分别为 43% 和 57%。由表 1 可见, VUV/UV 辐照下, $5.0 mmol \cdot L^{-1} HCO_3^-$ 对 ATZ 降解效率的影响最大, 具体而言, $5.0 mmol \cdot L^{-1} HCO_3^-$ 对 HO·较强的清除作用使得 VUV 对 ATZ 降解的贡献几乎可以忽略不计, 如 ATZ 在 $5.0 mmol \cdot L^{-1} HCO_3^-$ 的背景下降解的 E_{EO} 为 $1.56 kWh \cdot m^{-3}$, 与 ATZ 在单独 UV 辐照下降解的 E_{EO} 相当。Cl⁻和 DOM 也会显著影响 VUV/UV 工艺降解 ATZ 的效率, 在 $5.0 mmol \cdot L^{-1} Cl^-$ 和 $10.0 mg \cdot L^{-1} DOM$ 的背景下, ATZ 降解的 E_{EO} 分别升高至 $1.19 kWh \cdot m^{-3}$ 和 $1.21 kWh \cdot m^{-3}$, 与 ATZ 在空白组中降解的 E_{EO} 相比, 增加了 95% 和 98%。我国生活饮用水卫生标准 (GB 5749-2022) 中规定的氯离子、硝酸盐和总有机碳的质量浓度上限分别为 250 (即 $7.0 mmol \cdot L^{-1}$)、20 和 $5.0 mg \cdot L^{-1}$ 。上述 3 个上限条件中, 硝酸盐的影响最弱, 在 $20 mg \cdot L^{-1} NO_3^-$ 的背景下, ATZ 降解的 E_{EO} 为 $0.94 kWh \cdot m^{-3}$, 与空白组中的 E_{EO} 相比增加了 54%。我国北方地区水源水中的无机离子浓度要高于南方地区, 因此, VUV/UV 工艺在基础水质良好而微量污染物风险较高的南方地区饮用水处理中具有更好的应用前景。

3 结论

1) 过流式 VUV/UV 反应器中 ATZ 的降解受到水中 Cl⁻、HCO₃⁻、NO₃⁻和 DOM 的抑制, 当这些背景物质分别为 $5.0 mmol \cdot L^{-1}$ 、 $5.0 mmol \cdot L^{-1}$ 、 $20.0 mg \cdot L^{-1}$ 和 $10.0 mg \cdot L^{-1}$ 时, 在辐照时间为 30 s 的条件下, ATZ 的去除率由空白组中的 57% 分别下降至 33%、29%、40% 和 35%。

2) 3 种无机阴离子 (Cl⁻、HCO₃⁻和 NO₃⁻) 均对 185 nm 的 VUV 辐射有一定的吸收能力, 因此, 会对 VUV 产生蔽光效应, 其中 NO₃⁻>Cl⁻>HCO₃⁻。但 Cl⁻和 NO₃⁻在 VUV 辐照下产生的活性自由基 Cl₂^{-·}、NO₂^{-·}和 HO·能在一定程度上补充水中氧化性自由基, 使得由 VUV 贡献的 ATZ 降解速率常数 $k_{app,VUV}$ 被抑制的比例低于 VUV 光子被相应阴离子竞争吸收的比例, 且在本研究中 NO₃⁻在 VUV 辐照下产生的 NO₂⁻不超过国家生活饮用水标准限值。HCO₃⁻对 VUV 的蔽光作用较弱, 而 HCO₃⁻对 ATZ 降解的抑制作用主要是由于 HCO₃⁻对 HO·较强的清除作用导致的。低浓度 DOM 对 ATZ 的降解几乎没有抑制作用, 这与 DOM 在 VUV/UV 辐照下可能产生活性物种有关, 而高浓度 DOM 对 ATZ 的降解有显著抑制主要是由于 DOM 对 HO·的清除作用导致的。

3) 水中复杂的背景物质会使 VUV/UV 工艺降解微量有机污染物时的能耗增加, 在 $5 mmol \cdot L^{-1} Cl^-$ 、 $5 mmol \cdot L^{-1} HCO_3^-$ 、 $20 mg \cdot L^{-1} NO_3^-$ 和 $10 mg \cdot L^{-1} DOM$ 的影响下, ATZ 降解的 E_{EO} 从空白组中的 $0.61 kWh \cdot m^{-3}$ 分别升高至 1.19、1.56、0.94 和 $1.21 kWh \cdot m^{-3}$ 。因此 VUV/UV 工艺更适合用于基础水质良好而微量污染物风险较高的饮用水深度处理中。

表 1 过流式 VUV/UV 反应器中 ATZ 在不同水质条件下降解的能耗 E_{EO}

Table 1 The energy consumption of ATZ degradation under different matrices in the flow-through VUV/UV reactor

背景物质	浓度	k_{app}/s^{-1}	$E_{EO}/(kWh \cdot m^{-3})$
Cl ⁻	$1.0 mmol \cdot L^{-1}$	0.021 5	0.83
	$2.5 mmol \cdot L^{-1}$	0.017 7	1.01
	$5.0 mmol \cdot L^{-1}$	0.015 0	1.19
HCO ₃ ⁻	$1.0 mmol \cdot L^{-1}$	>0.024 0	0.75
	$2.5 mmol \cdot L^{-1}$	0.014 8	1.21
	$5.0 mmol \cdot L^{-1}$	0.011 5	1.56
NO ₃ ⁻	$10.0 mg \cdot L^{-1}$	0.021 1	0.85
	$20.0 mg \cdot L^{-1}$	0.019 0	0.94
DOM	$1.0 mg \cdot L^{-1}$	0.027 6	0.65
	$5.0 mg \cdot L^{-1}$	0.018 7	0.96
	$10.0 mg \cdot L^{-1}$	0.014 8	1.21

参考文献

- [1] 胡晋博, 李梦凯, 蔡恒文, 等. 不同光源UV/H₂O₂工艺降解四环素动力学[J]. *环境工程学报*, 2021, 15(8): 2618-2626.
- [2] 詹露梦, 李文涛, 李梦凯, 等. 过流式UV/H₂O₂反应器中阿特拉津降解动力学的测定及模拟评估[J]. *环境工程学报*, 2021, 15(3): 982-991.
- [3] 邵婉婷, 王文龙, 杜焯, 等. 双波长紫外线(VUV/UV)对有机污染物强化去除特性与原理[J]. *环境科学研究*, 2021, 34(6): 1397-1406.
- [4] FURATIAN L, MOHSENI M. Influence of major anions on the 185 nm advanced oxidation process - Sulphate, bicarbonate, and chloride[J]. *Chemosphere*, 2018, 201: 503-510.
- [5] WEEKS J L, MEABURN G, GORDON S. Absorption coefficients of liquid water and aqueous solutions in far ultraviolet[J]. *Radiation Research*, 1963, 19(3): 559-567.
- [6] YE B, LIU Z Y, ZHU X Q, et al. Degradation of atrazine (ATZ) by ammonia/chlorine synergistic oxidation process[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 415(14): 128841.
- [7] DE LAAT J, BERGER P, POINOT T, et al. Modeling the oxidation of atrazine by H₂O₂/UV. Estimation of kinetic parameters[J]. *Ozone-Science & Engineering*, 1997, 19(5): 395-408.
- [8] JAYSON G G, PARSONS B J, SWALLOW A J. Some simple, highly reactive, inorganic chlorine derivatives in aqueous-solution - their formation using pulses of radiation and their role in mechanism of fricke dosimeter[J]. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions*, 1973, 1(9): 1597-1607.
- [9] ANASTASIO C, MATTHEW B M. A chemical probe technique for the determination of reactive halogen species in aqueous solution: Part 2 - chloride solutions and mixed bromide/chloride solutions[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2006, 6: 2439-2451.
- [10] GUAN Y H, MA J, LI X C, et al. Influence of pH on the formation of sulfate and hydroxyl radicals in the UV/peroxymonosulfate system[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(21): 9308-9314.
- [11] LIAO C H, KANG S F, WU F A. Hydroxyl radical scavenging role of chloride and bicarbonate ions in the H₂O₂/UV process[J]. *Chemosphere*, 2001, 44(5): 1193-1200.
- [12] GREBEL J E, PIGNATELLO J J, MITCH W A. Effect of halide ions and carbonates on organic contaminant degradation by hydroxyl radical-based advanced oxidation processes in saline waters[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(17): 6822-6828.
- [13] YANG L X, LI M K, LI W T, et al. Bench- and pilot-scale studies on the removal of pesticides from water by VUV/UV process[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 342: 155-162.
- [14] CHEN Y J, YE J S, CHEN Y, et al. Degradation kinetics, mechanism and toxicology of tris(2-chloroethyl) phosphate with 185 nm vacuum ultraviolet[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 356: 98-106.
- [15] LONG L C, BU Y A, CHEN B Y, et al. Removal of urea from swimming pool water by UV/VUV: The roles of additives, mechanisms, influencing factors, and reaction products[J]. *Water Research*, 2019, 161: 89-97.
- [16] CANONICA S, KOHN T, MAC M, et al. Photosensitizer method to determine rate constants for the reaction of carbonate radical with organic compounds[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(23): 9182-9188.
- [17] XIAO Y J, ZHANG L F, ZHANG W, et al. Comparative evaluation of iodoacids removal by UV/persulfate and UV/H₂O₂ processes[J]. *Water Research*, 2016, 102: 629-639.
- [18] WOJNAROVITS L, TOTTH T, TAKACS E, et al. Rate constants of carbonate radical anion reactions with molecules of environmental interest in aqueous solution: A review[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 717: 137219.
- [19] SUN P Z, PAVLOSTATHIS S G, HUANG C H. Photodegradation of veterinary ionophore antibiotics under UV and solar irradiation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(22): 13188-13196.
- [20] WANG Y F, RODDICK F A, FAN L H. Direct and indirect photolysis of seven micropollutants in secondary effluent from a wastewater lagoon[J]. *Chemosphere*, 2017, 185: 297-308.
- [21] HAN M Q, MOHSENI M. Impact of organic and inorganic carbon on the formation of nitrite during the VUV photolysis of nitrate containing water[J]. *Water Research*, 2019, 168: 115169.
- [22] SERRANO M A, MOHSENI M. Temperature dependence of the absorbance of 185 nm photons by water and commonly occurring solutes and its influence on the VUV advanced oxidation process[J]. *Environmental Science:Water Research & Technology*, 2018, 4(9): 1303-1309.
- [23] LESTER Y, SHARPLESS C M, MAMANE H, et al. Production of photooxidants by dissolved organic matter during UV water treatment[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(20): 11726-11733.
- [24] MAIZEL A C, REMUCAL C K. Molecular composition and photochemical reactivity of size-fractionated dissolved organic matter[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(4): 2113-2123.
- [25] DALRYMPLE R M, CARFAGNO A K, SHARPLESS C M. Correlations between dissolved organic matter optical properties and quantum yields of singlet oxygen and hydrogen peroxide[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(15): 5824-5829.
- [26] WENK J, von GUNTEN U, 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.
- [27] GOLDSTONE J V, PULLIN M J, BERTILSSON S, et al. Reactions of hydroxyl radical with humic substances: bleaching, mineralization, and

production of bioavailable carbon substrates[J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36: 362-372.

[28] WESTERHOFF P, MEZYK S P, COOPER W J, et al. Electron pulse

(责任编辑: 曲娜)

radiolysis determination of hydroxyl radical rate constants with suwannee river fulvic acid and other dissolved organic matter isolates[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(13): 4640-4646.

Effect of water matrices on atrazine degradation in a flow-through VUV/UV reactor

JIA Luyao¹, LI Wentao¹, CHEN Rongwen¹, LI Mengkai¹, QIANG Zhimin^{1,2,*}

1. Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

*Corresponding author, E-mail: qiangz@rcees.ac.cn

Abstract In order to explore the impact of complex water matrices on VUV/UV advanced oxidation efficiency under continuous flow mode, the degradation of atrazine (ATZ) in water with additional chloride (Cl^-), bicarbonate (HCO_3^-), nitrate (NO_3^-) and dissolved organic matter (DOM) at different concentrations were investigated in a flow-through VUV/UV reactor. The results showed that all these water constituents had some inhibition effects on ATZ degradation. The ATZ removal decreased from 57% in deionized water to 33%, 29%, 40% and 35% under the largest investigated matrix concentrations at an irradiation time of 30 s. These inhibition extents were somewhat different from those reported in batch reactors in literatures. The reduction of ATZ removal could be ascribed to following reasons. On the one hand, all the three anions have a certain shielding effect on VUV irradiation, following the order: $\text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{HCO}_3^-$. On the other hand, reactive species under VUV irradiation, such as $\text{Cl}\cdot$ and $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ produced from chloride, $\text{NO}_2\cdot$ and $\text{HO}\cdot$ formed by nitrate, could supplement the concentration of oxidative radicals in water and contribute to ATZ degradation, which resulted in a lower reduction of ATZ degradation contributed by VUV than the proportion of VUV photons absorbed by the anions. In contrast, the strong scavenging of $\text{HO}\cdot$ by HCO_3^- led to a significant reduction of ATZ degradation. The reactive species generated from DOM at low contents could counteract the shielding effect, while DOM at high concentration still had a prominent inhibition on ATZ degradation due to its remarkable scavenging of $\text{HO}\cdot$. The specific energy consumption under the investigated water matrices ranged between 0.61~1.56 $\text{kWh}\cdot\text{m}^{-3}$.

Keywords vacuum-Ultraviolet (VUV); advanced oxidation processes; flow-through reactor; atrazine; water matrix; energy consumption