

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2025.03.014

# Cl<sup>-</sup>对HA/PMS体系降解废水中有机物的影响机制

董紫君<sup>1</sup>, 韩苗苗<sup>2</sup>, 李微<sup>2</sup>, 姜成春<sup>3</sup>

(1. 深圳大学土木与交通工程学院 未来地下城市研究院, 广东 深圳 518060; 2. 沈阳建筑大学 市政与环境工程学院, 辽宁 沈阳 110168; 3. 深圳职业技术大学 材料与环境工程学院, 广东 深圳 518055)

**摘要:** 沿海地区广泛存在的Cl<sup>-</sup>会在自由基作用下生成氯活性物质,进而影响废水中难降解有机物的去除效果。为探究Cl<sup>-</sup>对羟胺(HA)活化过硫酸盐(过一硫酸盐,PMS)高级氧化技术去除废水中难降解有机物的影响及产物生成规律,以苯酚为目标污染物,从初始pH、Cl<sup>-</sup>浓度、活性组分的鉴定以及反应过程中的毒性变化等角度展开研究。结果表明,pH为4时苯酚的降解速率最快,硝基酚和亚硝基酚分别在pH为6和4时产量最高,分别为4.96和13.84 μmol/L,产率分别为24.84%和69.19%。低浓度Cl<sup>-</sup>会对苯酚的降解产生轻微抑制作用,高浓度的Cl<sup>-</sup>则会产生促进作用,硝基酚与亚硝基酚的生成量随Cl<sup>-</sup>浓度的增加而升高。Cl<sup>-</sup>存在时,HA/PMS体系中存在羟基自由基(·OH)、硫酸根自由基(SO<sub>4</sub><sup>·-</sup>)、氯活性物质(RCS)及氮活性物质(RNS),这些活性组分的存在对污染物的降解及其硝基与亚硝基产物的生成具有重要作用。费氏弧菌发光试验结果显示,体系中生成的物质整体具有较高的毒性,随着氧化过程的进行,HA/PMS体系会进一步降解废水中高毒性的产物。

**关键词:** 氯离子; 羟胺; 过硫酸盐; 苯酚; 高级氧化

**中图分类号:** TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2025)03-0089-08

## Effect of Cl<sup>-</sup> on Degradation of Organic Pollutants in Wastewater within HA/PMS System

DONG Zi-jun<sup>1</sup>, HAN Miao-miao<sup>2</sup>, LI Wei<sup>2</sup>, JIANG Cheng-chun<sup>3</sup>

(1. Underground Polis Academy, College of Civil and Transportation Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China; 2. School of Municipal and Environmental Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang 110168, China; 3. School of Material and Environmental Engineering, Shenzhen Polytechnic University, Shenzhen 518055, China)

**Abstract:** Chlorine ions, which are prevalent in coastal regions, can generate chlorine active substances under the action of free radicals. This process may compromise the efficacy of refractory organic matter removal from wastewater. To investigate the impact of Cl<sup>-</sup> on the removal of phenol from wastewater using hydroxylamine (HA) activated persulfate (PMS) advanced oxidation technology and to elucidate the rules governing product formation, the experiments were carried out from multiple perspectives, including initial pH, Cl<sup>-</sup> concentration, identification of active species, and changes in toxicity during the reaction. The degradation rate of phenol was the highest at pH 4. The yields of

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(42477396); 深圳市科创委深港联合资助A项目(20230116110005011)

通信作者: 李微 E-mail: liwei02315@szju.edu.cn

nitrophenol and nitrosophenol peaked at pH 6 and pH 4, respectively, with concentrations of 4.96  $\mu\text{mol/L}$  and 13.84  $\mu\text{mol/L}$ , corresponding to yields of 24.84% and 69.19%, respectively. Low concentrations of  $\text{Cl}^-$  exerted a slight inhibitory effect on phenol degradation, whereas high concentrations of  $\text{Cl}^-$  enhanced the degradation process. The formation of nitrophenol and nitrosophenol increased in proportion to the rise in  $\text{Cl}^-$  concentration. In the presence of  $\text{Cl}^-$ , the HA/PMS system generated hydroxyl radicals ( $\cdot\text{OH}$ ), sulfate radicals ( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ), reactive chlorine species (RCS), and reactive nitrogen species (RNS). These reactive species played a crucial role in pollutant degradation and the formation of nitro- and nitroso-compounds. The results of the *Vibrio fischeri* luminescence assay indicated that the substances generated within the system exhibited significant toxicity overall. As the oxidation process advanced, the HA/PMS system progressively degraded the highly toxic compounds present in the wastewater.

**Key words:** chloride ion; hydroxylamine; persulfate; phenol; advanced oxidation

高级氧化工艺(AOPs)利用高活性的自由基可以有效去除水中的有机物,基于硫酸根自由基( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ )的高级氧化工艺以具有多种活化方式的技术优势而引起了广泛关注。目前,可通过活化过一硫酸盐(PMS)或过二硫酸盐(PDS)来产生降解污染物的活性物质<sup>[1]</sup>。羟胺(HA)可作为工业和制药过程中有机合成的原料,也是氮循环过程中的重要中间体。HA作为一种强还原剂,可直接与氧化剂如PMS、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、臭氧( $\text{O}_3$ )和高碘酸盐反应以产生活性物质。氯化物通常存在于天然水体中且浓度范围很广,其可以被 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 转化为 $\text{Cl}\cdot$ , $\text{Cl}\cdot$ 与 $\text{Cl}^-$ 和 $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$ 相互作用可转化为二氯自由基阴离子( $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ )和羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )<sup>[2]</sup>。

氯化物对HA/PMS体系的影响因目标化合物和条件的不同而异,这种差异可能跟氯活性物质(RCS)与目标化合物的反应性高低有关<sup>[3]</sup>。因此,HA/PMS体系中氯化物的存在会改变自由基种类并影响污染物的去除效果,不同自由基的具体作用需要进一步研究。在废水环境中,HA可通过微生物转化进一步氧化生成 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NO}$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 和 $\text{N}_2$ <sup>[4]</sup>。有研究讨论了酚类化合物在HA/PMS处理过程中硝基与亚硝基产物的生成情况<sup>[5]</sup>。硝基与亚硝基产物通常比其母体化合物毒性更大,具有致畸性、致突变性和致癌性。因此,在含有氯化物的废水中采用HA/PMS体系降解酚类化合物的过程中,要对形成的硝基与亚硝基产物进行谨慎评估。

苯酚是化工行业常见的原料和中间体,也是难降解废水中的典型有机物,已被世界卫生组织列入致癌物清单,因此对含酚高盐废水的处理受到广泛

关注。笔者以苯酚为目标污染物,分析氯化物存在下HA/PMS高级氧化技术对废水中苯酚的去除效果,讨论有毒产物硝基酚和亚硝基酚的生成情况及相关反应机理,并进一步研究体系中活性组分与毒性的变化,旨在为后续对污染物的控制提供参考。

## 1 材料和方法

### 1.1 试验试剂

试验试剂包括过一硫酸氢钾复合盐、硫酸羟胺、苯酚、2-硝基苯酚、4-硝基苯酚、4-亚硝基苯酚、氢氧化钠、硫酸、氯化钠、冰乙酸、苯甲酸(BA)、卡马西平(CBZ)、1,4-二甲氧基苯(DMOB)、硫代硫酸钠、甲醇、叔丁醇和酪氨酸等。费氏弧菌冻干粉购自北京中西远大科技有限公司。试验所用溶液均使用Milli-Q纯化系统的超纯水配制。

### 1.2 试验步骤

在室温( $25\pm 1$ ) $^\circ\text{C}$ 下,将50 mL锥形烧瓶置于磁力搅拌器上,以450~550 r/min进行分批试验。将HA(1 200  $\mu\text{mol/L}$ )和PMS贮备液(600  $\mu\text{mol/L}$ )同时加入30 mL含有目标化合物苯酚(20  $\mu\text{mol/L}$ )和目标组分[如NaCl、甲醇、叔丁醇、酪氨酸、苯甲酸或硝基苯(NB)]的缓冲液中引发反应。将10 mmol/L乙酸作为pH为3~6的缓冲溶液,以不同的时间间隔收集样品,并采用2 mol/L的硫代硫酸钠淬灭后置于高效液相色谱仪(HPLC)进行检测。在特定时间取样并加入100 mmol/L的5,5-二甲基-1-吡咯啉N-氧化物(DMPO)溶液或2 mmol/L的一氧化氮清除剂溶液,混匀后用毛细管装样封管,放入电子顺磁共振波谱仪(EPR)中测定 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{NO}$ 。

### 1.3 分析项目及方法

通过配备有 Waters Symmetry C18 柱(4.6 mm×250 mm, 5 μm)的 HPLC 分析有机物。苯酚的检测波长为 270 nm,亚硝基酚和硝基酚的检测波长均为 280 nm,流动相为 0.1% 甲酸溶液(A)和甲醇(B),洗脱液 A 和 B(体积比=50:50)的流速均为 1.0 mL/min。BA、CBZ 和 DMOB 的检测波长均为 240 nm,流动相为 0.1% 甲酸溶液(A)和乙腈(B),洗脱液 A 和 B(体积比=45:55)的流速均为 1.0 mL/min,进样体积均为 20 μL。采用 EPR 鉴别活性组分。利用费氏弧菌分析 HA/PMS 技术降解苯酚过程中溶液毒性的变化,检测仪器为便携式综合毒性检测仪。

## 2 结果与讨论

### 2.1 pH 对苯酚降解效果和产物生成的影响

#### 2.1.1 pH 对苯酚降解效果的影响

在含有 100 mmol/L 的 Cl<sup>-</sup>体系中加入 600 μmol/L 的 PMS、1 200 μmol/L 的羟胺和 20 μmol/L 的苯酚,分析初始 pH 对苯酚降解效果的影响,结果如图 1 所示。可知,pH 对苯酚的降解影响较大,在 pH 为 3~6 时,反应 60 min 后苯酚均能完全降解,且最佳 pH 为 4,一级反应速率常数为 13.326 s<sup>-1</sup>,在该 pH 下反应 20 min 时苯酚可完全降解。存在 Cl<sup>-</sup>的 PMS 体系中会发生复杂的自由基连锁反应并生成 Cl<sup>•</sup>或 HClO,这些氯活性物质选择性强,易与富电子污染物反应以促进其降解,但氯活性物质的氧化性远低于 SO<sub>4</sub><sup>•-</sup>或<sup>•</sup>OH,高浓度的 Cl<sup>-</sup>消耗大量的高氧化性自由基后会对污染物的降解产生抑制作用。

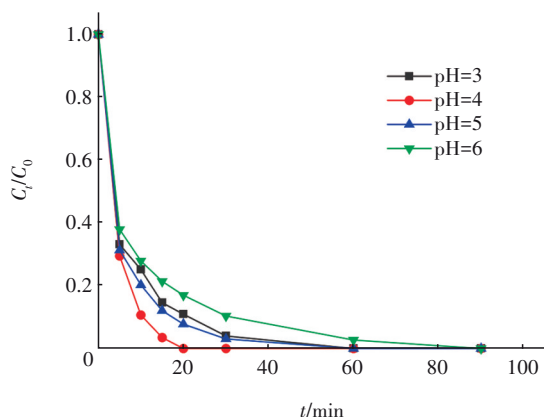


图1 初始 pH 对苯酚降解效果的影响

Fig.1 Effect of initial pH on phenol degradation

当 pH≤5 时,HA 主要存在形式为质子化 HA (NH<sub>3</sub>OH<sup>+</sup>),而小部分 HA 以未质子化(NH<sub>2</sub>OH)的形

式存在。PMS 与 NH<sub>2</sub>OH 之间的反应速率比 PMS 与 NH<sub>3</sub>OH<sup>+</sup>之间的反应速率快得多。因此,随着 pH 的升高,NH<sub>2</sub>OH 的比例逐渐增加,并且产生的 SO<sub>4</sub><sup>•-</sup>也逐渐增加,所以苯酚在 pH 由 3 升至 4 时降解速率加快。当 pH>5 时,NH<sub>2</sub>OH 逐渐占据优势,SO<sub>4</sub><sup>•-</sup>与 NH<sub>2</sub>OH 的反应速率常数是 NH<sub>3</sub>OH<sup>+</sup>的 50 倍以上<sup>[6]</sup>,HA 对 SO<sub>4</sub><sup>•-</sup>的竞争消耗增强,导致在 pH 为 5~6 时苯酚的降解速率下降。

#### 2.1.2 pH 对硝基酚和亚硝基酚生成的影响

考察初始 pH 对硝基酚与亚硝基酚生成的影响,结果如图 2 所示。

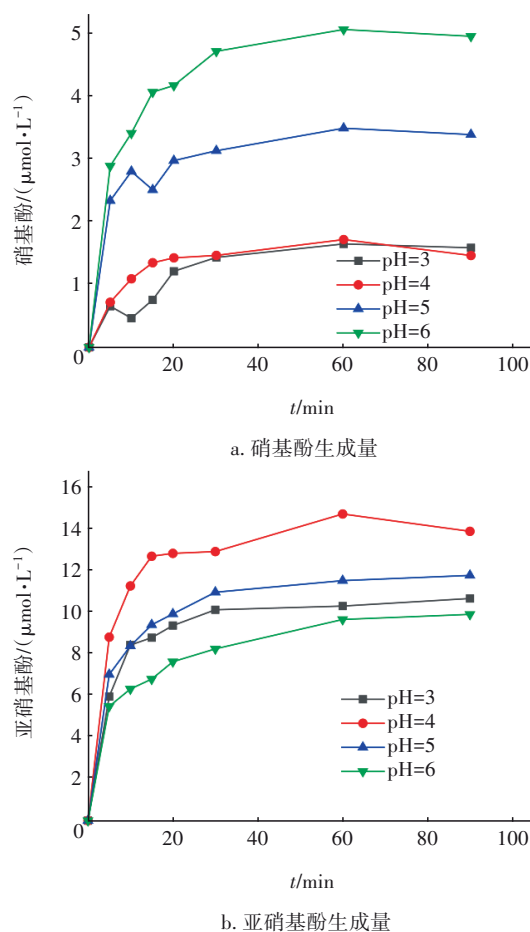


图2 初始 pH 对硝基酚和亚硝基酚生成的影响

Fig.2 Effect of initial pH on formation of nitrophenol and nitrosophenol

从图 2 可以看出,pH 对硝基酚和亚硝基酚的生成有显著的影响,但这两种产物的生成并没有随着 pH 的变化而同步改变。硝基酚和亚硝基酚分别在 pH 为 6 和 4 时产量和产率达到最大,其中产量分别为 4.96 和 13.84 μmol/L,产率分别为 24.84% 和 69.19%。有研究表明<sup>[7]</sup>,苯酚氧化的苯氧基自由基

是形成硝基酚和亚硝基酚的关键中间体。对于HA/PMS体系,HA与PMS相互作用产生的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 能够通过电子转移与苯酚反应生成阳离子自由基,由于其 $\text{pK}_a$ 为-2.75,在水溶液中能很快地去质子化并生成苯氧基自由基,此外, $\cdot\text{NO}$ 可以与苯酚反应生成 $\text{PhO}\cdot$  [8],这些途径可以促进硝化和亚硝化过程,硝基酚与亚硝基酚产物的生成量随着反应时间的延长不断增加,一定时间后保持平衡。苯酚降解的最佳pH与硝基酚生成量最大时的pH并不一致,即活性氧物质稳态浓度最高时硝基酚产量并非最大。这说明体系中的活性氧物质( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ )并没有直接参与到苯酚的硝化过程中。

## 2.2 $\text{Cl}^-$ 浓度对苯酚降解效果和产物生成的影响

### 2.2.1 $\text{Cl}^-$ 浓度对苯酚降解效果的影响

在乙酸缓冲溶液中加入不同浓度的 $\text{Cl}^-$ ,在PMS投加量为 $600\ \mu\text{mol/L}$ 、羟胺投加量为 $1\ 200\ \mu\text{mol/L}$ 、苯酚投加量为 $20\ \mu\text{mol/L}$ 、初始pH为4的条件下,考察 $\text{Cl}^-$ 浓度对苯酚降解效果的影响,结果如图3所示。

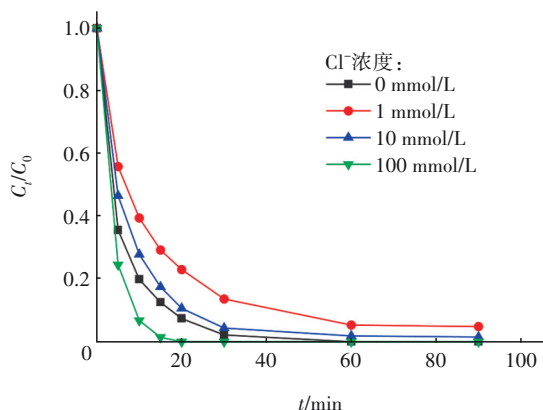


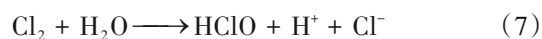
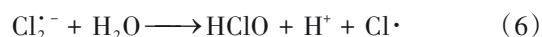
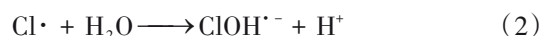
图3  $\text{Cl}^-$ 浓度对苯酚降解效果的影响

Fig.3 Effect of  $\text{Cl}^-$  concentration on phenol degradation

从图3可以看出,当 $\text{Cl}^-$ 浓度为1和10 mmol/L时会对苯酚的降解效果产生抑制作用,但随着 $\text{Cl}^-$ 浓度的增加,抑制程度不断减小。反应30 min后,苯酚降解率从无 $\text{Cl}^-$ 时的99%分别降至86.4%和95.6%,一级反应速率常数从 $7.289\ \text{s}^{-1}$ 分别降至 $1.947$ 和 $2.666\ \text{s}^{-1}$ 。而继续提高 $\text{Cl}^-$ 浓度至100 mmol/L则会明显促进苯酚的降解,反应20 min后苯酚即可完全降解。

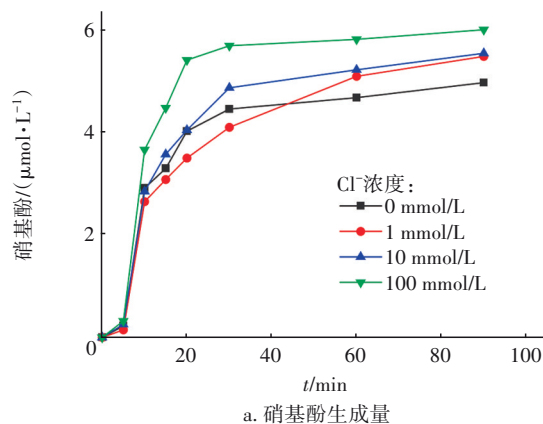
当pH为4时HA/PMS体系中活性物质的稳态浓度最高,而 $\text{Cl}^-$ 可以被 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 转化为 $\text{Cl}\cdot$ ,见式(1)。随后 $\text{Cl}\cdot$ 可以通过一系列反应产生 $\cdot\text{OH}$ ,见式(2)和

(3)。添加 $\text{Cl}^-$ 后产生的 $\text{Cl}\cdot$ 和 $\cdot\text{OH}$ 同样可以参与苯酚的降解。 $\text{Cl}^-$ 的加入会导致体系中自由基种类的改变,消耗大量的高氧化性活性物质,因此低浓度 $\text{Cl}^-$ (1、10 mmol/L)的存在会抑制苯酚的降解。同时具有较强选择性的 $\text{Cl}\cdot$ 、 $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ 等自由基的氧化还原电位虽然低于 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ,但其对苯酚也有降解效果,一定程度上弥补了强氧化性自由基被消耗导致的污染物降解效果下降。体系中较多的 $\text{Cl}^-$ 会消耗 $\text{Cl}\cdot$ 生成 $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ ,见式(4), $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ 可以与自身以及 $\text{Cl}\cdot$ 发生相互淬灭反应生成 $\text{Cl}^-$ 和 $\text{Cl}_2$ ,见式(5)。 $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ 和 $\text{Cl}_2$ 可以与 $\text{H}_2\text{O}$ 反应生成半衰期较长、具有氧化能力的 $\text{HClO}$ ,见式(6)和(7),所以高浓度的 $\text{Cl}^-$ (100 mmol/L)会促进苯酚降解。



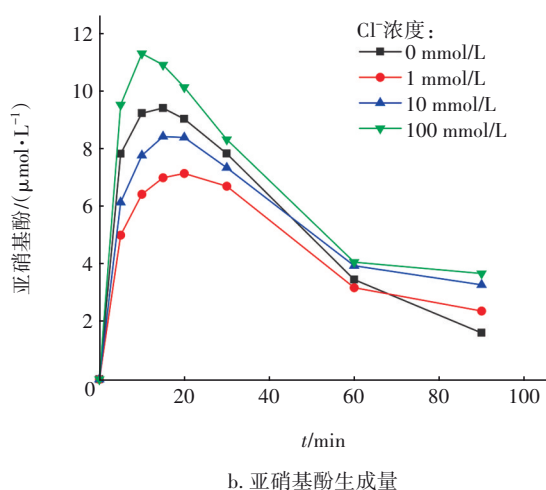
### 2.2.2 $\text{Cl}^-$ 浓度对硝基酚和亚硝基酚生成的影响

$\text{Cl}^-$ 浓度对硝基酚和亚硝基酚生成的影响如图4所示。可知,随着 $\text{Cl}^-$ 浓度的提高,硝基酚与亚硝基酚的生成量增加。当 $\text{Cl}^-$ 浓度分别从0升高至100 mmol/L时,90 min内硝基酚的产量从 $4.97\ \mu\text{mol/L}$ 升高至 $6.00\ \mu\text{mol/L}$ ,亚硝基酚的产量从 $1.61\ \mu\text{mol/L}$ 升高至 $3.67\ \mu\text{mol/L}$ 。当 $\text{Cl}^-$ 浓度为100  $\mu\text{mol/L}$ 时,硝基酚和亚硝基酚的产率分别为30.00%和18.35%。

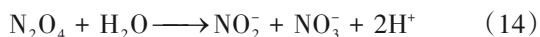
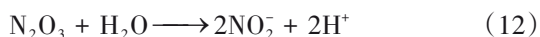
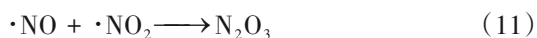
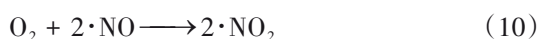
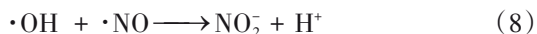


a. 硝基酚生成量



图4 Cl<sup>-</sup>浓度对硝基酚和亚硝基酚生成的影响Fig.4 Effect of Cl<sup>-</sup> on formation of nitrophenol and nitrosophenol

在pH为4时,向HA/PMS体系中添加Cl<sup>-</sup>后抑制了原有的SO<sub>4</sub><sup>·-</sup>与羟胺之间的反应,并使得产生的活性氮物质数量减少,但是由于NO<sub>2</sub><sup>-</sup>与·OH之间的反应速率远快于NO<sub>2</sub><sup>-</sup>与SO<sub>4</sub><sup>·-</sup>之间的反应速率,这就导致了在Cl<sup>-</sup>存在时HA/PMS体系中产生了更多的·NO<sub>2</sub>。·NO与·OH等自由基反应后可形成NO<sub>2</sub><sup>-</sup>,见式(8);同时,NO<sub>2</sub><sup>-</sup>迅速与自由基反应可形成·NO<sub>2</sub>,见式(9)<sup>[9]</sup>。后续反应会生成氮氧化物和氮氧化物离子,见式(10)~(14)。例如,·NO进一步与·NO<sub>2</sub>反应可形成N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,·NO<sub>2</sub>二聚后形成N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>。·NO<sub>2</sub>加成到苯酚的芳环上产生中间体芳族基团(邻或对羟基硝基环己二烯基),然后由·NO<sub>2</sub>或O<sub>2</sub>夺氢产生硝基酚<sup>[10]</sup>。此外,苯酚与N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的亲电反应或亚硝基酚氧化也会产生硝基酚。·NO与PhO·结合或N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>与苯酚反应会产生亚硝基酚。因此,氯离子浓度增加相应地也会生成更多的硝基酚与亚硝基酚。



## 2.3 活性物质的鉴定

### 2.3.1 ·OH与SO<sub>4</sub><sup>·-</sup>

由于不同自由基对有机物的转化机理不同,因此体系中自由基的鉴定必不可少。·OH和SO<sub>4</sub><sup>·-</sup>能够被DMPO捕获,形成DMPO-OH或DMPO-SO<sub>4</sub>加合物,通过EPR鉴定。在pH为4时进行EPR测试,结果如图5所示。可以看出,当Cl<sup>-</sup>浓度由0升高至100 mmol/L时,DMPO-OH的信号强度逐渐降低。有研究认为,1 mmol/L的氯化物可以将超过90%的SO<sub>4</sub><sup>·-</sup>转化为Cl·,并进一步转化为·OH<sup>[11]</sup>。而较高浓度的氯化物增强了Cl·和·OH向Cl<sub>2</sub><sup>·-</sup>的转化<sup>[12]</sup>,因此体系中的·OH逐渐减少。DMPO-OH的信号强度高于DMPO-SO<sub>4</sub>,但由于DMPO-SO<sub>4</sub>能通过亲核取代反应迅速转化为DMPO-OH,因此需进行淬灭试验来区分基于PMS的高级氧化工艺中不同活性物质对污染物降解的贡献。

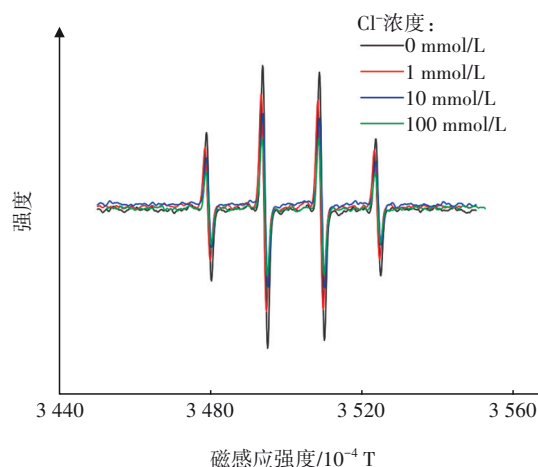
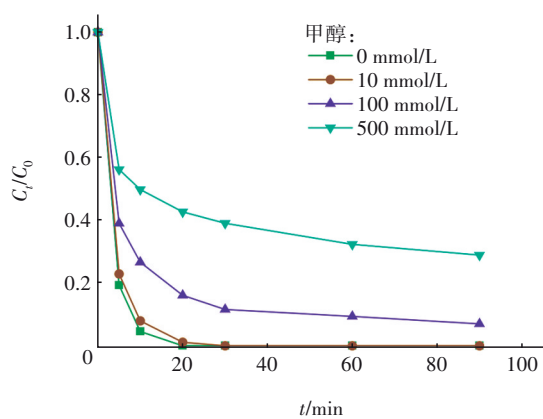


图5 ·OH的EPR信号强度变化

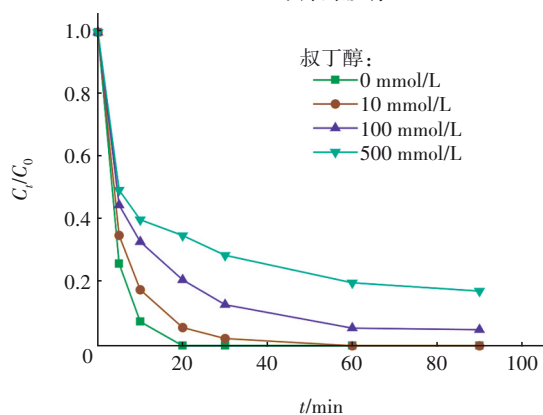
Fig.5 Change in EPR signal intensity of ·OH

向体系中加入不同浓度的甲醇和叔丁醇来捕捉反应过程中产生的·OH、SO<sub>4</sub><sup>·-</sup>和氯自由基,甲醇用来淬灭·OH和SO<sub>4</sub><sup>·-</sup>,叔丁醇用于淬灭·OH,两者都可以淬灭氯自由基,试验结果如图6所示。可以看出,当体系中存在100 mmol/L的氯离子时,加入500 mmol/L甲醇后苯酚的降解率由100%显著下降至71.1%,说明体系中存在·OH、SO<sub>4</sub><sup>·-</sup>和氯自由基。当加入500 mmol/L叔丁醇后,苯酚降解率下降至82.6%,说明体系中存在·OH和氯自由基。由于PMS具有非对称结构,在被HA活化后会分解产生·OH和SO<sub>4</sub><sup>·-</sup>。在羟胺与PMS相互作用过程中,会产生·OH和SO<sub>4</sub><sup>·-</sup>。淬灭试验结果表明,该体系主要的

活性氧化剂不是 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ,据此推测 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 或 $\cdot\text{OH}$ 与 $\text{Cl}^-$ 反应生成的 $\text{HClO}$ 起主要氧化作用。



a. 甲醇的影响



b. 叔丁醇的影响

图6 甲醇和叔丁醇对HA/PMS体系中苯酚降解效果的影响

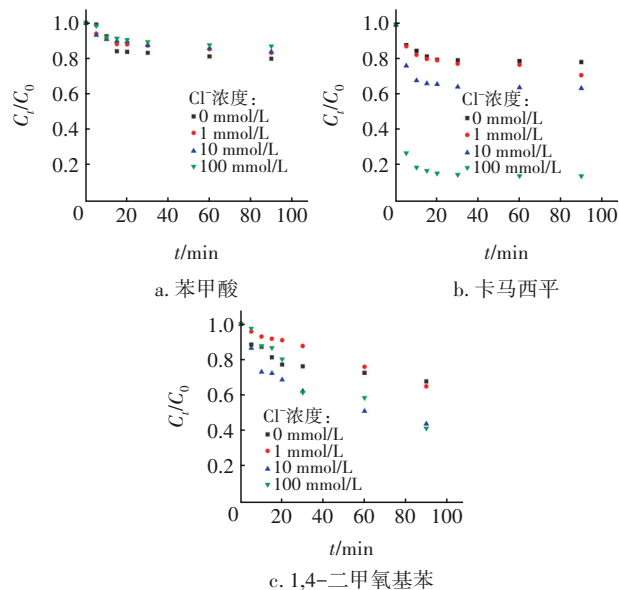
Fig.6 Effect of methanol and tert-butanol on phenol degradation in HA/PMS system

### 2.3.2 氯活性组分

由于EPR无法用于检测活性氯自由基( $\text{Cl}\cdot$ 、 $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ 、 $\text{ClO}\cdot$ ),因此通过探针化合物并结合相对速率法分析其浓度。选取苯甲酸、卡马西平和1,4-二甲氧基苯三种能被 $\text{Cl}\cdot$ 、 $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ 和 $\text{ClO}\cdot$ 氧化的探针化合物,通过液相色谱仪检测其不同 $\text{Cl}^-$ 浓度HA/PMS体系中的反应动力学,结果如图7所示。可以看出,随 $\text{Cl}^-$ 浓度的升高探针化合物的降解速率变化趋势不同,其中卡马西平的降解速率明显增大,即表观速率常数增加,而探针化合物和自由基的二级反应速率常数是恒定的, $\text{Cl}^-$ 浓度升高,活性氯自由基浓度增加,这可能会导致苯酚的降解速率加快。

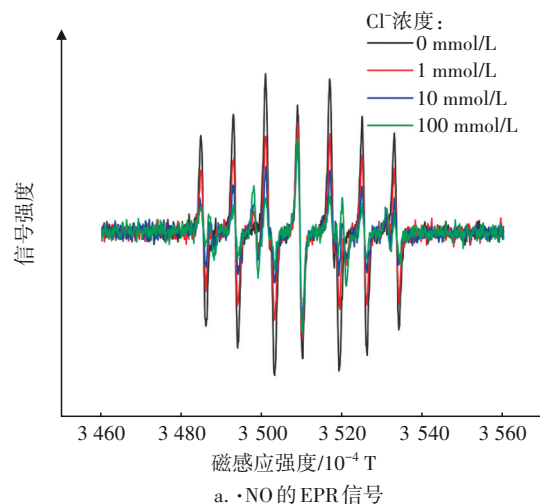
为了明确有机物降解速率变化的主要原因,进一步对比 $\text{Cl}\cdot$ 、 $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ 和 $\text{ClO}\cdot$ 的变化<sup>[13]</sup>,结果表明,当 $\text{Cl}^-$ 浓度为1、10、100 mmol/L时,相应的 $\text{Cl}\cdot$ 浓度分别

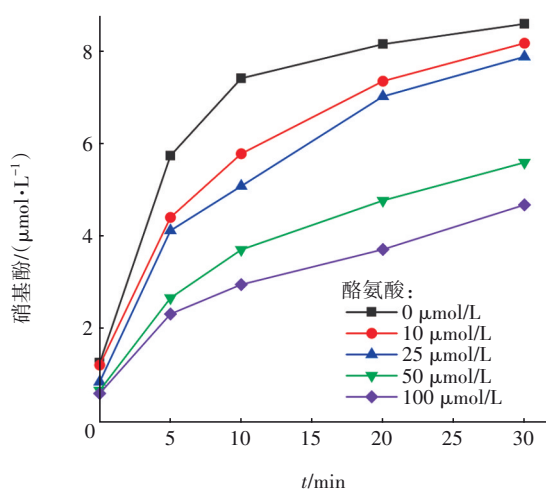
为 $1.872\times 10^{-15}$ 、 $1.800\times 10^{-15}$ 、 $1.430\times 10^{-15}$  mol/L,  $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ 浓度分别为 $1.034\times 10^{-14}$ 、 $5.349\times 10^{-13}$ 、 $7.193\times 10^{-12}$  mol/L,  $\text{ClO}\cdot$ 浓度分别为 $2.187\times 10^{-14}$ 、 $5.670\times 10^{-14}$ 、 $6.508\times 10^{-14}$  mol/L。可见,随着氯离子浓度的升高, $\text{Cl}\cdot$ 浓度有所下降, $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ 和 $\text{ClO}\cdot$ 浓度增加,且 $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ 的变化幅度最为明显,这是因为较高浓度( $>1$  mmol/L)的氯化物增强了 $\text{Cl}\cdot$ 和 $\cdot\text{OH}$ 向 $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ 的转化。

图7 不同 $\text{Cl}^-$ 浓度下HA/PMS体系中探针化合物的降解动力学Fig.7 Degradation kinetics of probe compounds under different concentrations of  $\text{Cl}^-$  in HA/PMS system

### 2.3.3 氮活性组分

$\cdot\text{NO}$ 可以诱导苯酚转化为亚硝化芳香族化合物,因此需要鉴定体系中的 $\cdot\text{NO}$ 。 $\cdot\text{NO}$ 的EPR信号如图8(a)所示,这为HA活化PMS产生 $\cdot\text{NO}$ 提供了直接证据。

a.  $\cdot\text{NO}$ 的EPR信号



b. 酪氨酸对硝基酚生成的影响

图8 ·NO的EPR谱图及酪氨酸对对硝基酚生成的影响

Fig.8 EPR spectrum of ·NO and effect of tyrosine on formation of nitrophenol

当氯离子浓度从0升高至100 mmol/L时,·NO的信号强度逐渐减小,表明体系中的·NO含量逐渐降低,由于Cl<sup>-</sup>的添加抑制了体系中原有的SO<sub>4</sub><sup>·-</sup>与羟胺之间的反应,并使得产生的活性氮物质数量减少。·NO<sub>2</sub>是许多高级氧化反应中诱导硝化过程的关键硝化剂。由于酪氨酸自由基与·NO<sub>2</sub>可快速反应,因此被作为·NO<sub>2</sub>的潜在清除剂<sup>[14]</sup>。从图8(b)可以看出,当pH为4时,在HA/PMS体系中硝基酚随着苯酚的降解而连续产生,当酪氨酸从0增至100 μmol/L时,硝基酚的生成被显著抑制。这些结果证明了HA/PMS体系中·NO和·NO<sub>2</sub>的存在。

## 2.4 毒性变化

利用费氏弧菌发光细菌检测HA/PMS技术降解苯酚过程中综合急性毒性的变化,结果如图9所示。可知,初始溶液发光强度为 $2.5 \times 10^6$ ,而当反应30 min时,溶液发光强度显著降低,说明溶液中生成的硝基酚与亚硝基酚产物具有较高的毒性。随着反应的继续进行,体系中的发光强度小幅度增强,表明体系整体毒性有所降低,这可能是由于HA/PMS体系进一步降解了硝基酚与亚硝基酚含高毒性官能团的产物。上述毒性变化规律与过硫酸盐降解水中2,3,6-三氯苯甲醚所得结论相似<sup>[15]</sup>。基于过硫酸盐的高级氧化工艺具有氧化还原电位高、反应性物种产率大、处理效率对水基质的依赖性小、过硫酸盐储存和运输成本低的优势。羟胺作为全球氮循环的中间体与PMS自然接触或被人为引入后,

用于活化PMS处理苯酚废水时可能会生成与目标污染物或中间降解产物相关的有毒副产物,因此,在实际工程应用中不仅要考虑目标污染物的去除效果,还应重视有毒副产物的生成情况。

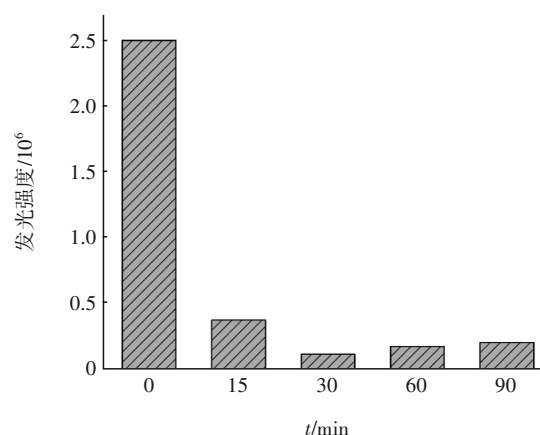


图9 HA/PMS体系的发光强度

Fig.9 Luminous intensity of HA/PMS system

## 3 结论

① 在HA/PMS体系中,pH对苯酚的降解效果影响较大,在pH为3~6时,反应60 min后苯酚均能完全降解。最佳降解pH为4,一级反应速率常数为 $13.326 \text{ s}^{-1}$ ,反应20 min时苯酚可完全降解。硝基酚和亚硝基酚分别在pH为6和4时产量最高,且产率最大。反应90 min时体系中生成的硝基酚和亚硝基酚产量分别为4.96和13.84 μmol/L,产率分别为24.84%和69.19%。

② 在当Cl<sup>-</sup>浓度为1和10 mmol/L时会对HA/PMS体系降解苯酚产生抑制作用,但随着Cl<sup>-</sup>浓度的增加,抑制程度不断减小。反应30 min时苯酚降解率从99%分别降至86.4%和95.6%,一级反应速率常数从 $7.289 \text{ s}^{-1}$ 分别降至1.947和2.666  $\text{s}^{-1}$ 。继续提高Cl<sup>-</sup>浓度至100 mmol/L则会明显促进对苯酚的降解,20 min时即可完全去除污染物。

③ 在Cl<sup>-</sup>存在时,淬灭试验结果表明,SO<sub>4</sub><sup>·-</sup>或·OH与Cl<sup>-</sup>反应生成的HClO在体系中起主要氧化作用。采用探针化合物结合相对速率法计算活性氯自由基(Cl·、Cl<sub>2</sub><sup>·-</sup>、ClO·)的浓度发现,随着Cl<sup>-</sup>浓度由1 mmol/L升高至100 mmol/L,Cl·浓度有所降低,而Cl<sub>2</sub><sup>·-</sup>和ClO·的浓度增加,这是因为较高浓度(>1 mmol/L)的氯化物增强了Cl·和·OH向Cl<sub>2</sub><sup>·-</sup>的转化。通过EPR和酪氨酸证明了体系中存在·NO和·NO<sub>2</sub>,且随着Cl<sup>-</sup>浓度的增加,·NO和·NO<sub>2</sub>的浓度逐渐

降低。

④ 费氏弧菌发光试验显示,当Cl<sup>-</sup>存在时,HA/PMS技术降解苯酚过程中生成的物质整体具有较高的毒性,且随着反应的进行,毒性有所降低,这是由于HA/PMS体系进一步降解了含高毒性官能团的产物。

#### 参考文献:

- [1] OH W D, DONG Z L, LIM T T. Generation of sulfate radical through heterogeneous catalysis for organic contaminants removal: current development, challenges and prospects[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 194: 169–201.
- [2] ZHANG K, PARKER K M. Halogen radical oxidants in natural and engineered aquatic systems [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(17): 9579–9594.
- [3] WANG Q F, SHAO Y S, GAO N Y, *et al.* Degradation kinetics and mechanism of 2,4-Di-tert-butylphenol with UV/persulfate [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 304: 201–208.
- [4] SOLER-JOFRA A, PÉREZ J, VAN LOOSDRECHT M C M. Hydroxylamine and the nitrogen cycle: a review [J]. *Water Research*, 2021, 190: 116723.
- [5] DONG Z J, JIANG C C, DUAN J B, *et al.* Formation of nitrosated and nitrated aromatic products of concerns in the treatment of phenols by the combination of peroxymonosulfate and hydroxylamine[J]. *Chemosphere*, 2021, 282: 131057.
- [6] NETA P, HUIE R E, ROSS A B. Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution [J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1988, 17(3): 1027–1284.
- [7] CHEN C Y, DU Y, ZHOU Y J, *et al.* Formation of nitro(so) and chlorinated products and toxicity alteration during the UV/monochloramine treatment of phenol [J]. *Water Research*, 2021, 194: 116914.
- [8] WU Z H, CHEN C Y, ZHU B Z, *et al.* Reactive nitrogen species are also involved in the transformation of micropollutants by the UV/monochloramine process [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(19): 11142–11152.
- [9] VIONE D, MAURINO V, PELIZZETTI E, *et al.* Phenol photolysis and photolysis upon nitrite photolysis in basic solution [J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2004, 84(6/7): 493–504.
- [10] WANG A N, HUA Z C, CHEN C Y, *et al.* Radical chemistry and PPCP degradation in the UV/peroxydisulfate process in the presence of chloride at freshwater levels [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 426(2): 131276.
- [11] WU Y X, YANG Y, LIU Y Z, *et al.* Modelling study on the effects of chloride on the degradation of bezafibrate and carbamazepine in sulfate radical-based advanced oxidation processes: conversion of reactive radicals [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 358: 1332–1341.
- [12] CHI H Z, WANG Z Y, HE X, *et al.* Activation of peroxymonosulfate system by copper-based catalyst for degradation of naproxen: mechanisms and pathways [J]. *Chemosphere*, 2019, 228: 54–64.
- [13] 郑玉珍. 水中常见共存物质对Co<sup>2+</sup>/PMS体系降解有机物的联合影响和机制研究[D]. 济南: 山东大学, 2022.
- ZHENG Yuzhen. Joint Effects and Mechanism Research of Common Coexisting Substance in Water on Degradation of Organic Compounds by Co<sup>2+</sup>/PMS Process [D]. Jinan: Shandong University, 2022 (in Chinese).
- [14] 朱欢欢. 紫外联用高级氧化工艺去除水中三氯苯甲醚的应用研究[D]. 济南: 济南大学, 2020.
- ZHU Huanhuan. Application Research of Ultraviolet Combined Advanced Oxidation Process to Remove Trichloroanisole from Water [D]. Jinan: University of Jinan, 2020 (in Chinese).
- [15] SHARMA M, PRASAD D S N, GUPTA K S. Kinetics and mechanism of oxidation of hydroxylamine by peroxomonosulphate [J]. *International Journal of Chemical Kinetics*, 1992, 24(7): 665–670.

作者简介:董紫君(1983—),女,广东深圳人,博士,副教授,给排水高级工程师,主要研究方向为水污染控制。

E-mail: dongzijun@szu.edu.cn

收稿日期: 2024-08-05

修回日期: 2024-09-15

(编辑:任莹莹)