



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202101151

中图分类号 X703.1

文献标识码 A

谷永, 闫志明, 王兴, 等. 氯离子对过硫酸盐氧化苯胺的影响[J]. 环境工程学报, 2021, 15(8): 2627-2638.

GU Yong, YAN Zhiming, WANG Xing, et al. Effect of chloride ions on the oxidation of aniline using persulfate[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(8): 2627-2638.

氯离子对过硫酸盐氧化苯胺的影响

谷永, 闫志明*, 王兴, 胡悦立, 李霞, 孙贻超

天津市生态环境科学研究院, 天津 300191

第一作者: 谷永 (1992—), 男, 硕士, 工程师。研究方向: 水污染控制技术。E-mail: guyong12306@163.com

*通信作者: 闫志明 (1977—), 男, 博士, 高级工程师。研究方向: 水污染控制和资源化。E-mail: yanzhiming.77@163.com

摘要 在高级氧化工艺 (AOPs) 降解有机污染物过程中, 卤代消毒副产物 (DBPs) 的形成已引起了广泛的关注。然而, 氯离子 (Cl⁻) 在过硫酸盐 (PS) 降解污染物的过程中的作用机制仍存在争议。基于此, 探究了在不同 pH 下 Cl⁻ 对 PS 的作用机理, 并对可能的反应途径进行了推断。结果表明: 在酸性条件 (pH=2.5) 下, Cl⁻ 可以与 PS 反应生成 HClO, 从而可促进对苯胺 (AN) 的去除, 但并不能对 AN 进行有效矿化, 在 PS 溶液中加入 10 mmol·L⁻¹ 的 Cl⁻ 后, AN 的去除率升高了 47.82%, 但 TOC 去除率仅提高了 9.78%, 且会生成 2,4,6-三氯苯胺等有害的氯代副产物; 相反, 在中性 (pH=7.5) 或碱性条件 (pH=11.5) 下 PS 自身能够有效矿化 AN, AN 的去除率分别提高了 57.90% 和 74.96%, 此时 TOC 去除率分别升高了 44.98% 和 67.15%, 而 Cl⁻ 的作用并不显著。通过加入不同淬灭剂对反应过程中的氧化物质进行了识别, 发现 PS 在碱性条件下会生成羟基自由基 (HO·)、硫酸根自由基 (SO₄⁻) 和超氧自由基 (O₂⁻), 且在反应过程中起主要作用的为 HO·。在碱性条件下, 当苯胺的去除率为 74.96% 时, HO·、SO₄⁻ 和 O₂⁻ 对苯胺去除的贡献率分别为 51.36%、11.25% 和 9.79%。对 NaCl/PS 体系中的产物进行鉴定, 检测到 7 种中间产物, 并在此基础上探讨了 PS 氧化降解 AN 的可能途径。以上研究结果有助于更好地理解与 PS 相关的高级氧化技术在实际应用中的污染控制。

关键词 过硫酸钠; 氯离子; 苯胺; 活性氯; 反应机理

近年来, 基于 SO₄⁻ (E₀=2.5~3.1 V) 的高级氧化技术 (sulfate radical based advanced oxidation processes, SR-AOPs) 由于其具有氧化性强、使用范围广等优点越来越广泛的被应用于污水和地下水的处理^[1]。特别是由于过硫酸盐稳定性强、溶解性好和不易挥发, 而且具有适用 pH 范围广和产生的 SO₄⁻ 的比 HO· 寿命长等优点, 更有利于降解高浓度有机污染物^[2]。氯离子 (Cl⁻) 是影响污水和地下水处理的最重要的影响因素之一。水体中含有大量的盐类 (主要是 NaCl), 其中湖水 < 1 000 mg·L⁻¹、苦咸水为 1 000~10 000 mg·L⁻¹ 和海水为 10 000~35 000 mg·L⁻¹^[3]。同时, 工厂的生产废水中也含有大量 Cl⁻, 例如在食品加工厂、石油精炼工艺厂、反渗透工艺出水中均会含有大量的 Cl⁻^[3], 故在实际水处理中需要考虑 Cl⁻ 的影响。已有研究^[4] 表明, Cl⁻ 对 SR-AOPs 有较大的影响, Cl⁻ 作为自由基的淬灭剂和金属络合剂可能会影响氧化反应的途径、动力学和反应效率^[5]。此外, Cl⁻ 能够与过硫酸盐氧化过程中产生的活性物质发生链式反应^[6]。在修复沿海含水层和各种受污染的水体时, 经常会遇到高浓度 Cl⁻ 的问题。因此, 在应用 SR-AOPs 氧化处理实际废水中有机物时, 需要考虑 Cl⁻ 的影响。

收稿日期: 2021-01-23; 录用日期: 2021-06-28

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2017ZX07107-005)

关于 Cl^- 对SR-AOPs氧化过程的影响,目前已有部分研究报道。CHEN等^[7]通过热活化过硫酸钠(PS)对对羟基苯甲酸甲酯(MeP)和羟苯乙酯(EtP)进行降解,结果表明,加入 $10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Cl^- 后,MeP和EtP的降解率分别下降了22.8%和26.0%。MA等^[8]通过对热活化PS氧化苯酚时发现,当加入1、10和 $100\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Cl^- 后,苯酚的去除率基本没有发生变化。PENG等^[9]利用硫化铜活化PS降解农药阿特拉津(ATZ)时发现,当分别加入4、8和 $20\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Cl^- 后,对ATZ的去除率有较弱的提升,其中加入 $20\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Cl^- 后,ATZ去除率仅提高了约10%。目前关于 Cl^- 对PS氧化过程影响的研究主要考察了 Cl^- 浓度对目标有机物去除率的影响,而对相关的反应机理和反应过程中生成的活性氧化物质尚未有深入的研究。

苯胺是重要的有机化工原料和精细化工中间体,广泛应用于染料、农药、医药、军工、香料和橡胶硫化等行业^[10]。苯胺类化合物有毒,有致癌、致畸、致突变“三致”作用,如不经有效处理就直接排放,将会对周围环境产生严重污染^[10]。基于此,本研究选择苯胺(AN)作为目标污染物,通过 Fe^{2+} 活化PS氧化体系去除AN,对不同pH下 Cl^- 对AN去除的影响和作用机理进行了研究,并通过添加淬灭剂对反应过程中的活性物质进行识别,通过对总有机碳(TOC)的测定探究其矿化效果,利用GC-MS对反应过程的中间产物进行了鉴定并依此推断出其可能的反应路径。

1 实验与方法

1.1 材料和试剂

过硫酸钠($\geq 99\%$)、氢氧化钠($\geq 99\%$)和硫酸(95%~98%)均购于天津光复精细化工研究所。氯化钠($\geq 99.8\%$)和七水硫酸亚铁($\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 98%)购于天津市大茂化学试剂厂。苯胺购于上海TCI试剂公司。甲醇(MeOH, 色谱纯)和叔丁醇(TBA, 色谱纯)购自Fisher公司。硫酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\cdot\text{SO}_4]$ 、N,N-二乙基-1,4-苯二胺(DPD)和对苯醌(BQ)均为分析纯购于国药集团化学试剂有限公司。所用超纯水电导率为 $18.2\ \Omega\cdot\text{cm}^{-1}$ 。

1.2 实验装置和实验方法

所有实验均在50 mL棕色玻璃瓶中进行,通过恒温磁力搅拌装置控制搅拌速度 $600\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 和反应温度 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 。在棕色玻璃瓶加入 $0.1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的AN溶液和一定浓度的PS溶液。通过使用 $10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 或NaOH溶液将其调节至所需的pH。然后加入一定浓度的 $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶液,反应过程中不对溶液pH进行调节。在一定的时间间隔下取1 mL样品,用MeOH终止反应,然后用 $0.45\ \mu\text{m}$ 滤膜过滤后放入液相小瓶中分析。为了进一步研究 Cl^- 对 Fe^{2+} 活化PS过程的反应活性物质,使用MeOH、TBA和BQ作为自由基淬灭剂。MeOH与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ($(1.6\sim 7.7)\times 10^7\text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$)和 $\text{HO}\cdot$ ($(1.2\sim 2.8)\times 10^9\text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$)反应速率较快,TBA与 $\text{HO}\cdot$ 反应很快 ($(3.8\sim 7.6)\times 10^8\text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$),但与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ($(4.0\sim 9.1)\times 10^5\text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$)反应速率较慢^[11]。因此,MeOH可以同时清除 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{HO}\cdot$,而TBA可选择性地清除 $\text{HO}\cdot$,利用这2种自由基淬灭剂对自由基的选择性不同,可识别溶液中生成的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{HO}\cdot$ 。BQ可以用做超氧自由基 $\text{O}_2^{\cdot-}$ ($(0.9\sim 1)\times 10^9\text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$)的淬灭剂^[12]。所有实验至少进行2次,取平均值计算去除率。

1.3 分析方法

AN浓度的测定均采用高效液相色谱(LC-2010型,日本岛津)直接进样的方式测定,反相C18柱($250\text{ mm}\times 4.6\text{ mm}$),流动相为乙腈/缓冲盐($v:v=65:35$),柱温为 $25\text{ }^\circ\text{C}$,流速为 $1.0\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,紫外检测波长为280 nm。溶液pH采用pHS-3C型pH计(上海雷磁)测定;总有机碳(TOC)的测定采用TOC-L型TOC分析仪(日本岛津)进行测定;对于游离氯的测定,采用DPD与游离氯反应生成红色化合物,用分光光度法测量其吸光度的方法测定其浓度;苯胺中间产物的测定采用三重四级杆气质联用仪(GC-MS-TQ8040)测定中间产物,以高纯氮气为载气,进样口温度 $280\text{ }^\circ\text{C}$,分流比

50:1, 色谱柱为 Rtx-5MS 毛细管柱, 柱流量为 $1.0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ (恒流模式), 线速度 $36.1 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$, 吹扫流量为 $5.0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 柱温箱升温程序为初始柱温 $40 \text{ }^\circ\text{C}$, 保持 1 min , 以 $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升至 $280 \text{ }^\circ\text{C}$, 保持 5.0 min , 进样体积 $1.0 \mu\text{L}$, 分流比 10:1。MS 条件: 离子源为电子轰击电离源 (EI), 电子能量为 70 eV , 离子源温度 $230 \text{ }^\circ\text{C}$, 接口温度 $250 \text{ }^\circ\text{C}$, 采集模式为 Q3 扫描模式, 扫描范围为 35~450, 扫描速率为 $0.25 \text{ s}\cdot\text{次}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 Cl^- 浓度对 Fe^{2+}/PS 氧化苯胺的影响

当 AN 浓度为 $0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, Fe^{2+} 和 PS 浓度分别为 $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 不同 Cl^- 浓度对 Fe^{2+}/PS 氧化 AN 的影响见图 1, 反应过程中未对 pH 调节 (反应初始 $\text{pH}=2.5$)。由图 1 可知, 当 Cl^- 浓度分别为 0.5 、 2 、 5 和 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, AN 的去除率逐渐升高。当 Cl^- 浓度为 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 反应 10 min 后 AN 的去除率由 48.77% 升高至 84.36% 。 Cl^- 可以与 SO_4^- 和 $\text{HO}\cdot$ (式 (1)~式 (2)) 发生反应生成氯自由基 ($\text{Cl}\cdot$ 、 $\text{Cl}_2\cdot$ 和 $\text{HOCl}\cdot$) (式 (3)~式 (11)) 和游离氯 (HClO 、 Cl_2 和 ClO^-) (式 (12)~式 (15))^[13]。因此, 在 Fe^{2+}/PS 氧化 AN 的过程中加入 Cl^- 后可能会形成 3 类氧化活性物质: SO_4^- 和 $\text{HO}\cdot$; $\text{Cl}\cdot$ 、 $\text{Cl}_2\cdot$ 以及其他氯自由基; ClO^- 、 HClO 和 Cl_2 。已有研究表明, $\text{Cl}\cdot$ 、 $\text{Cl}_2\cdot$ 以及其他氯自由基的氧化活性相比 SO_4^- 和 $\text{HO}\cdot$ 更弱^[14], 所以对 AN 去除的促进作用不是由于 Cl^- 与 SO_4^- 或 $\text{HO}\cdot$ 反应生成氯自由基造成的。由式 (10)~(11) 知, Cl^- 可以在不消耗 SO_4^- 和 $\text{HO}\cdot$ 情况下生成 HClO 或 ClO^- , 而 HClO 和 ClO^- 能够对有机物有效去除。由式 (15) 可知, 在酸性条件下游离氯主要以 HClO 形式存在。因此, Cl^- 之所以可以促进 PS 对 AN 的去除, 可能是因为生成了 HClO 。YUAN 等曾研究 Cl^- 对 Co^{2+} 活化过一硫酸盐 (PMS) 降解偶氮染料酸性橙 7 (AO7) 的影响, 发现 Cl^- 可能会与 PMS 反应生成 HClO , 使得 AO7 的降解速率大大提高^[15]。LEI 等^[16] 同样发现, 利用 PMS 氧化亚甲蓝 (MB) 时, 当加入 $50 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Cl^- 后 MB 的反应速率提高了 66 倍, 这可能是由于 Cl^- 与 PMS 反应生成 HClO 或 Cl_2 所致。

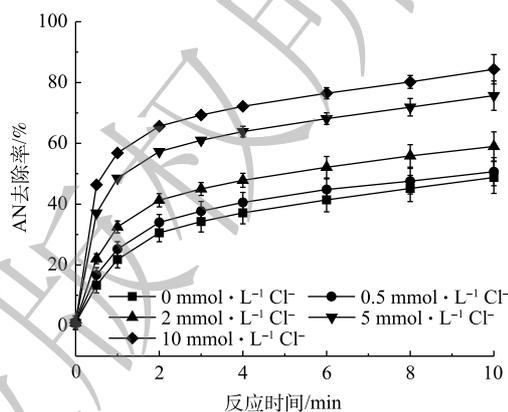
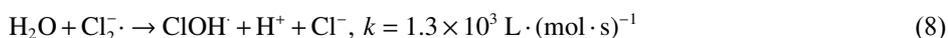
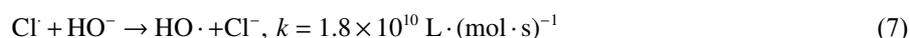
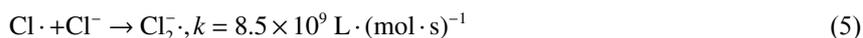
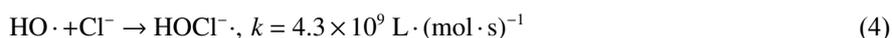
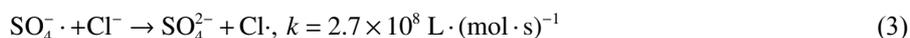
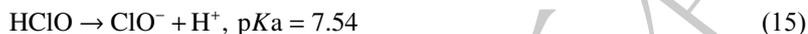


图 1 不同 Cl^- 浓度对 Fe^{2+}/PS 去除 AN 的影响

Fig. 1 Effect of Cl^- concentration on AN removal efficiency by Fe^{2+}/PS





2.2 Cl⁻在Fe²⁺/PS反应体系中生成HClO的验证

1) Fe²⁺/NaCl和PS/NaCl对AN去除率的影响。为了验证Cl⁻加入Fe²⁺/PS过程中生成了HClO,分别考察了在Fe²⁺/NaCl和PS/NaCl体系中AN的去除率变化情况,结果见图2。由图2可知,当只有PS或Fe²⁺存在时,AN基本不发生去除,可见在常温下PS非常稳定,不能对有机物进行氧化。TSITONAKI等^[17]的研究表明,常温下PS与有机物的反应速率较低,且Fe²⁺和NaCl同时存在对AN的去除也基本没有影响。而当只有NaCl和PS同时存在时,可以促进AN的去除,且随着Cl⁻浓度的升高,AN的去除率也逐渐提高,当AN浓度为0.1 mmol·L⁻¹、PS浓度为8 mmol·L⁻¹、Cl⁻浓度为0、0.5、2和10 mmol·L⁻¹时,反应10 min后AN的去除率由2.95%上升至50.77%。以上结果表明,Cl⁻促进Fe²⁺/PS对AN的去除是由于Cl⁻与PS反应生成了氧化活性物质。

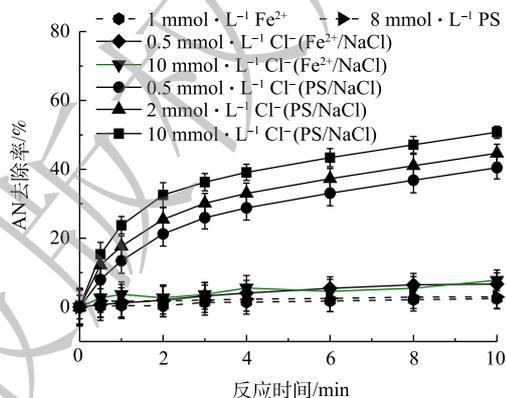
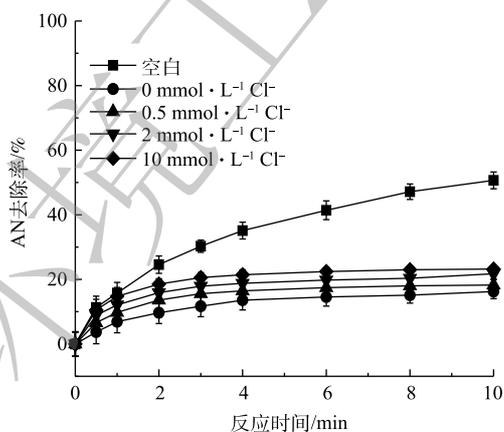


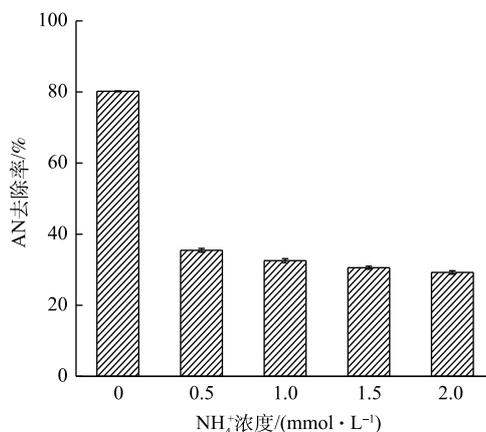
图2 Fe²⁺/NaCl和PS/NaCl对AN去除的影响

Fig. 2 Effect of Fe²⁺/NaCl and PS/NaCl on AN removal efficiency

2) 活性物质的淬灭实验。在Fe²⁺/PS/NaCl反应过程中添加自由基淬灭剂MeOH,过量的MeOH会淬灭反应过程中生成的SO₄⁻和HO[·]。分别添加0.1 mmol·L⁻¹AN, 1 mmol·L⁻¹Fe²⁺和8 mmol·L⁻¹PS,然后加入0.5、2和10 mmol·L⁻¹NaCl,结果如图3所示。其中空白表示只添加Fe²⁺和PS。由图3(a)可知,当加入MeOH后,Fe²⁺/PS体系对AN的去除率迅速降低,反应10 min后AN去除率由50.65%降低至16.24%,可见Fe²⁺/PS体系中起主要作用的是SO₄⁻和HO[·],这与CHEN等^[18]的研究结



(a) 添加MeOH



(b) 添加NH₄⁺

图3 添加MeOH和NH₄⁺后Cl⁻对AN去除的影响

Fig. 3 Effect of Cl⁻ on AN removal efficiency after adding EtOH and NH₄⁺

果一致。CHEN 等在利用 Fe^{2+} 活化 PS 氧化去除 2,4-二氯苯氧乙酸 (2,4-D) 时同样发现, 2,4-D 的降解主要是 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{HO}\cdot$ 的作用。但由图 3(a) 也可以看出, 在 Fe^{2+} /PS 体系中加入 MeOH 和 Cl^- 后, AN 的去除率逐渐升高, 且随着 Cl^- 浓度的增大而升高, 这表明 Fe^{2+} /PS/NaCl 体系中不仅生成了 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{HO}\cdot$, 同时生成了非自由基类的氧化物 (如 HClO)。CHOI 等^[19] 利用水动力空化活化过硫酸盐降解双酚 A (BPA) 时发现, Cl^- 的加入可以促进 PS 降解 BPA, 这可能是反应过程中 Cl^- 与 PS 反应生成的氯自由基通过促进 PS 的链式反应生成更多的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 。由于本研究中加入 MeOH 后 Cl^- 仍能够促进 AN 的去除, 显然并不是 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 作用的结果。在 Fe^{2+} /PS/NaCl 中加入 NH_4^+ (可用作 HClO 的淬灭剂^[20]), 由于 NH_4^+ 可以与 HClO 发生反应生成氯胺, 而氯胺的氧化活性弱于 HClO。当反应过程中加入 $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Fe^{2+} , $8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ PS 和 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaCl, 并添加不同浓度的 NH_4^+ , 反应 8 min 后结果见图 3(b)。由图 3(b) 可知, 当加入不同浓度的 NH_4^+ 后, AN 的去除率降低。以上结果表明, 在 Fe^{2+} /PS 体系中加入 Cl^- 可促进 AN 的去除, 这是由于 Cl^- 与 PS 在反应过程中生成了 HClO, 有利于 AN 的去除。

3) 反应过程中游离氯的测定。为了进一步验证 Cl^- 与 PS 反应过程中生成的活性物质是 HClO, 对反应过程中的游离氯 (包括 Cl_2 、HClO、 ClO^-) 的生成量 (以 Cl_2 计) 进行测定, 在 $8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ PS 中添加浓度为 0.5、2、5、10 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Cl^- 和 $0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 AN (未添加 Fe^{2+}), 反应后游离氯浓度如图 4 所示。由图 4 可以看出, 随着 Cl^- 浓度升高, 游离氯含量也逐渐增多, 这直接证明 Cl^- 与 PS 反应过程中生成了 HClO。可见, 在酸性条件下时, Cl^- 能够促进 PS 氧化去除 AN 是由于 Cl^- 与 PS 反应生成了非自由基形态的 HClO。

2.3 pH 对 PS /NaCl 反应过程的影响

pH 可以影响氧化活性物质的生成 ($\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{HO}\cdot$) 以及污染物的形态, 因此, 溶液 pH 为 PS 氧化有机物的重要影响因素。以上研究结果表明, 当未调节初始 pH (pH 为 2.5) 时, Cl^- 可以与 PS 反应生成 HClO。本研究继续对在其他 pH 条件下 Cl^- 对 PS 氧化过程的影响进行研究。为避免加入的缓冲溶液 (PBS 缓冲液) 中的阴离子对反应过程造成影响, 本实验采用 NaOH 和 H_2SO_4 调节反应溶液的 pH。已有研究^[21] 表明, Fe^{2+} /PS 在酸性条件下对有机物的氧化效率更高; 而当在碱性条件时 (pH > 4.0), 由于 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 会发生沉淀而减少, 且会形成 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的羟基化合物, 从而导致 PS 的氧化活性降低。当 AN 浓度为 $0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、PS 浓度为 $8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 Cl^- 浓度为 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、pH 分别为 2.5、7.5 和 11.5 时, AN 的去除效果见图 5。由图 5 可知, 在不投加 Fe^{2+} 时, 碱性条件有利于 AN 的去除, 与 Fe^{2+} 存在时 pH 的作用效果完全相反, 有研究^[22-24] 也表明, 碱性条件能够活化 PS 降解有机物。由 2.2 节可知, 在酸性条件下 Cl^- 能够促进 AN 的去除是由于反应过程中生成了 HClO, 而 HClO

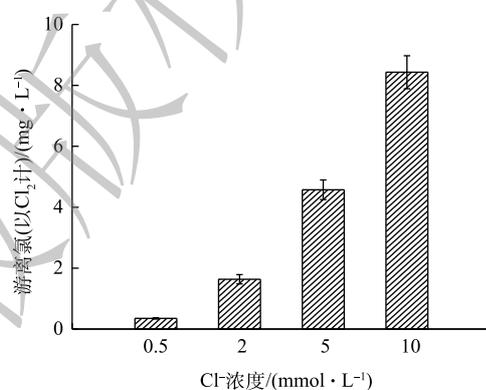


图 4 在 PS 溶液中加入不同浓度 Cl^- 时游离氯的生成量
Fig. 4 Yield of reactive chloride species in PS/ Cl^- system at different Cl^- concentrations

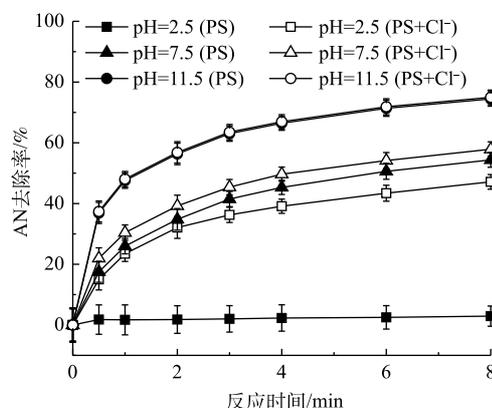


图 5 pH 对 NaCl/PS 去除 AN 的影响
Fig. 5 Effect of pH on AN removal efficiency in NaCl/PS system

是微弱酸性物质,随着 pH 的升高会电离成 ClO^- 和 H^+ ,且 ClO^- 的氧化性 ($E_0=0.94\text{ V}$) 要小于 HClO ($E_0=1.49\text{ V}$)^[25],而本实验中发现碱性条件下更有利于 AN 的氧化,可见并不是 HClO 或 ClO^- 作用的结果。进一步对不同 pH 下 NaCl/PS 反应过程中的自由氯含量进行测定,结果如图 6。由图 6 中可以看出,当 pH 为 7.5 时,反应过程中仍然有自由氯的生成,而在 pH=11.5 时反应过程中没有自由氯的生成。同时,由图 5 可见,在 pH 为 11.5 时 Cl^- 对 AN 的去除率远大于 pH 为 2.5 时的去除率。以上结果均表明,在中性和碱性条件下, Cl^- 与 PS 生成了除活性氯之外的氧化性物质。

利用自由基淬灭剂与不同自由基反应速率的不同,可以用来识别反应体系中可能存在的自由基。自由基淬灭剂的存在可以降低自由基对目标化合物降解的反应活性。因此,自由基淬灭剂可以用来间接推测反应体系中可能存在的优势自由基。为了验证反应过程中的活性物质,在 pH 为 11.5 时向反应中添加淬灭剂 MeOH 和 TBA,反应结果见图 7。由图 7 可以看出,加入 TBA 后 AN 的去除率由 74.96% 下降至 23.61%,可见反应过程中 $\text{HO}\cdot$ 对 AN 的去除有 51.35% 的贡献率。加入 MeOH 后,AN 的去除率下降至 12.36%,可见反应过程中 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 对 AN 的去除有 11.25% 的贡献率。此外,当同时加入 MeOH 和 BQ 后基本完全抑制了 AN 的去除。由此可见,在该反应体系中的活性氧化物质有 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\text{HO}\cdot$ 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 。经计算可得 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 对 AN 的去除率为 9.79%,而由图 7 得到的加入 BQ 后 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 对 AN 的去除贡献率为 24.36%。这可能是由于 BQ 与 PS 之间的反应所致^[12]。

由图 5 可以得出,在酸性条件下,对 AN 去除起主要作用的是 Cl^- 。而在中性或碱性条件下,对 AN 去除起主要作用的是 pH,而 Cl^- 的作用影响很弱,在 pH=11.5 时 AN 的去除率在加 Cl^- 前后基本不发生改变。FURMAN 等^[26] 同样发现,碱活化 PS 氧化去除有机物的主要作用的是 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\text{HO}\cdot$ 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 。而对于 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\text{HO}\cdot$ 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的生成,目前认为主要有 2 种路径:在碱性条件下 PS 水解生成 HO_2^{\cdot} (式 (16)), HO_2^{\cdot} 继续与 PS 反应生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 SO_4^{2-} (式 (17)),与此同时, HO_2^{\cdot} 被氧化生成 $\text{O}_2^{\cdot-}$,生成的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 大部分与 $\text{HO}\cdot$ 反应生成 $\text{HO}\cdot$ (式 (18))^[27]; PS 水解生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 H_2O_2 (式 (19)), H_2O_2 与 HO^- 反应生成 HO_2^{\cdot} (式 (20)), HO_2^{\cdot} 再与 H_2O_2 反应生成 $\text{HO}\cdot$ 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$ (式 (21))^[28]。

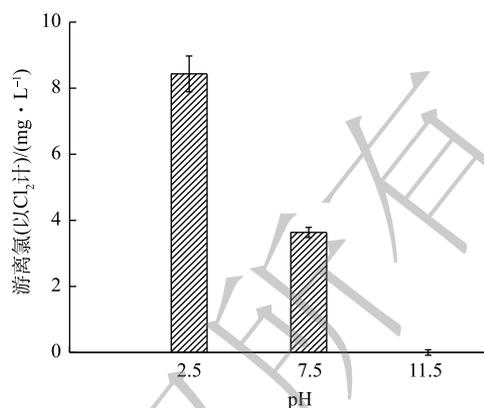
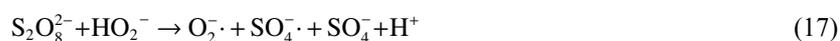


图 6 不同 pH 时游离氯的生成量

Fig. 6 Yield of free chlorine at different pH

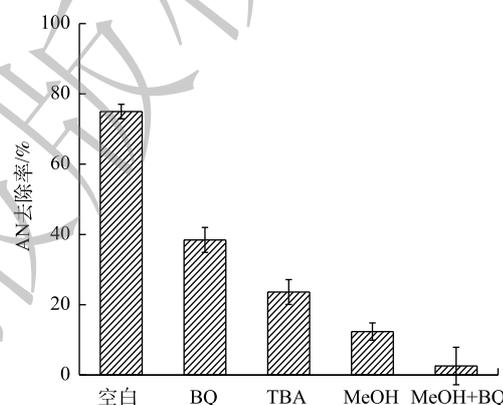


图 7 不同自由基淬灭剂对 PS/NaCl 去除 AN 的影响

Fig. 7 Effect of various radical scavengers on the AN removal efficiency in PS/NaCl system



2.4 Cl⁻对 PS 反应过程中 AN 和 TOC 去除的影响

为了进一步研究 Cl⁻促进 AN 去除的同时, 其对 AN 矿化程度, 对反应过程中的 TOC 进行了测定, 其中反应条件为添加 0.1 mmol·L⁻¹ AN、1 mmol·L⁻¹ Fe²⁺、8 mmol·L⁻¹ PS 和 10 mmol·L⁻¹ NaCl, 反应时间为 8 min, 实验结果如图 8 所示。由图 8 可以计算得出, Fe²⁺/PS 对 AN 的去除率为 48.77%, TOC 去除率为 41.66%, 说明 SO₄⁻和 HO·能矿化 AN。而在 NaCl/Fe²⁺/PS 去除 AN 过程中, AN 的浓度虽然降低了 84.36%, 但其中 TOC 只降低了 56.35%。这表明虽然 Cl⁻可以促进对 Fe²⁺/PS 对 AN 的去除, 但并不能将其彻底矿化为 CO₂ 和 H₂O。CHEN 等^[29]利用碳纳米管活化 PMS 时同样发现, 当在反应过程中加入一定量的 Cl⁻后能够提高偶氮染料的去除率, 但反应体系中的 TOC 并不会降低。由图 8 同样可以得出, 当在酸性条件下, AN 的去除率为 61.77%, TOC 的去除率仅为 9.78%, 可见, PS/NaCl 体系不能对 AN 有效矿化。而在碱性和中性条件下 PS 可以对 AN 矿化较为彻底, 在中性条件 (pH=7.5) 下, AN 的去除率为 57.90%, TOC 的去除率为 44.98%; 在碱性条件 (pH=11.5) 下, AN 的去除率为 74.96%, TOC 的去除率为 67.15%, 可见 O₂⁻同样能够对 AN 进行有效矿化去除。

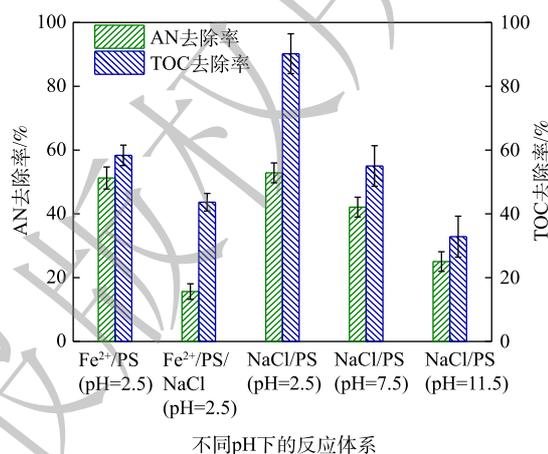
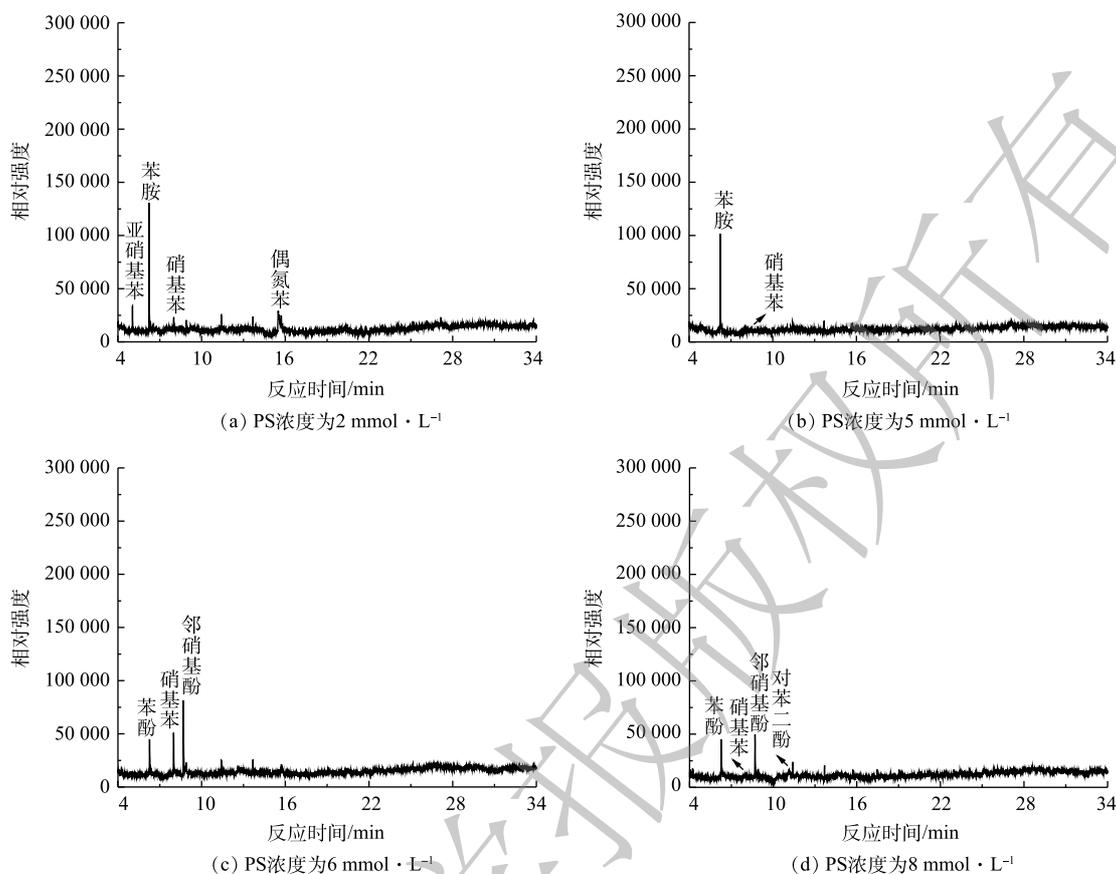


图 8 不同反应体系对 AN 的降解

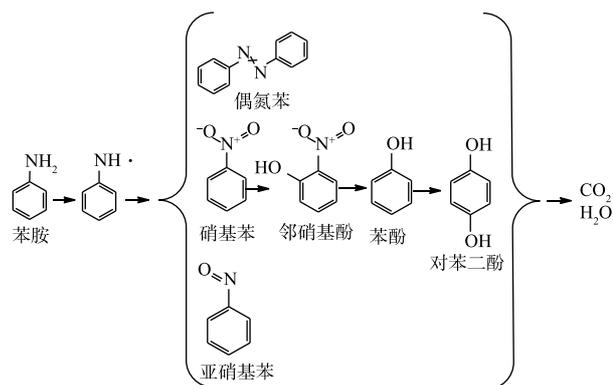
Fig. 8 Degradation of AN by different reaction system

2.5 Fe²⁺/PS 和 NaCl/PS 反应途径的推断

为了进一步研究当 Cl⁻存在时 PS 的反应机理, 我们利用 GC-MS 对 NaCl/PS 和 Fe²⁺/PS 去除 AN 的反应产物进行了检测。已有研究表明, 卤素离子会导致过硫酸盐氧化过程中生成有害的卤代副产物^[7]。ANIPSITAKIS 等^[30]的研究表明, 在利用金属钴复合物活化 PMS 降解苯酚时, Cl⁻的加入会使反应过程中生成 2-氯苯酚、4-氯苯酚、2,4-二氯苯酚、2,6-二氯苯酚等氯代副产物。CHEN 等^[29]利用碳纳米管活化 PMS 降解偶氮染料过程中同样发现, Cl⁻的加入会导致 7-氯-2-萘酚、2,4-二氯-1-萘酚、5-氯异苯呋喃-1,3-二酮等有毒卤代副产物的生成。WALDEMER 等^[31]研究发现, 在处理全氯乙烯 (PCE) 过程中, 由于活性氯的存在, 甚至可以形成六氯乙烷。虽然这些氯代副产物生成量很少, 但由于其毒性很大, 故可对环境造成危害。本研究的结果表明, 在苯胺的降解过程中, 苯胺溶液的颜色由无色逐渐变为黄色和棕色, 最后变为无色, 可见, 在反应过程中生成了一些复杂的有机产物, 从而造成了溶液颜色的变化。图 9 为加入 0.1 mmol·L⁻¹ AN、1 mmol·L⁻¹ Fe²⁺且反应 8 min 后, 含有不同 PS 浓度的 Fe²⁺/PS 体系在反应过程中的降解产物生成情况。由图 9 可知, 在 Fe²⁺/PS 去除 AN 过程中降解产物有偶氮苯、硝基苯、亚硝基苯、邻硝基酚、苯酚、对苯二酚。有研究^[32]表明, HO·和 SO₄⁻会对 AN 的芳香环进攻发生脱质子形成苯胺自由基。苯胺自由基可进一步被氧化成硝基苯和亚硝基苯, 硝基苯可以氧化为邻硝基酚。邻硝基酚通过脱硝反应生成苯酚, 然后苯酚氧化产生对苯二酚, 这与 BRILLAS 等的研究结果一致^[33]。反应过程中生成的偶氮苯同样可能是苯胺自由基的反应产物。有研究^[34]表明, 活化 PS 降解 AN 的过程中生成了对苯醌。但在本研究中并未发现对苯醌的生成, 可能是对苯醌在该反应体系中容易被氧化, 故难以被检测到。最终, AN 被矿化生成 CO₂、H₂O 和 NO₃⁻(在 313 nm 波长的紫外-可见分光光度计验证)。根据在水溶液中确定的反应中间体, 可以推断 Fe²⁺活化过硫酸盐法降解苯胺的合理途径 (图 10)。

图9 利用GC/MS对 Fe^{2+} /PS降解AN的产物分析Fig. 9 Degradation product analysis of AN in the Fe^{2+} /PS systems by GC/MS

进一步对 $\text{NaCl}/\text{PS}(\text{pH}=2.5)$ 反应过程的反应产物进行测试, 发现生成了多种含氯有毒副产物(2,6-二氯苯胺, 2,4,6-三氯苯胺, 2,4,6-三氯硝基苯等)的生成。图11为加入 $0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ AN和 $8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ PS后, 在反应8 min时不同浓度NaCl下NaCl/PS体系中的降解产物生成情况。由图11可知, 随着Cl浓度的增加, AN的浓度逐渐降低, 表明AN被逐步降解并转化为其他物质。邻氯苯胺和对氯苯胺的浓度先升高后逐渐降低, 这表明邻氯苯胺和对氯苯胺是AN反应过程的中间产物。2,6-二氯苯胺和2,4-二氯苯胺分别随着邻氯苯胺和对氯苯胺的减少而增加; 2,4,6-三氯苯胺随着2,6-二氯苯胺和2,4-二氯苯胺的降低而逐渐生成; 2,4,6-三氯硝基苯的含量随着2,4,6-三氯苯胺含量的降低而逐渐增加。以上结果表明, 邻氯苯胺和对氯苯胺氧化为2,6-二氯苯胺和2,4-二氯苯胺; 2,6-二氯苯胺和2,4-二氯苯胺进一步氧化生成2,4,6-三氯苯胺, 然后2,4,6-三氯苯胺氧化生成2,4,6-三氯硝基苯, 该结论与之前的报道结果一致^[35]。根据以上推断, 对苯胺的降解途径如图12所示。以上结果表明, 在酸性条件下Cl可以与PS反应生成HClO进而降解AN, 但该过程不能彻底矿化AN, 且会生成有害的

图10 Fe^{2+} /PS降解AN的反应过程路径推断Fig. 10 Proposed degradation pathway of AN in the Fe^{2+} /PS system

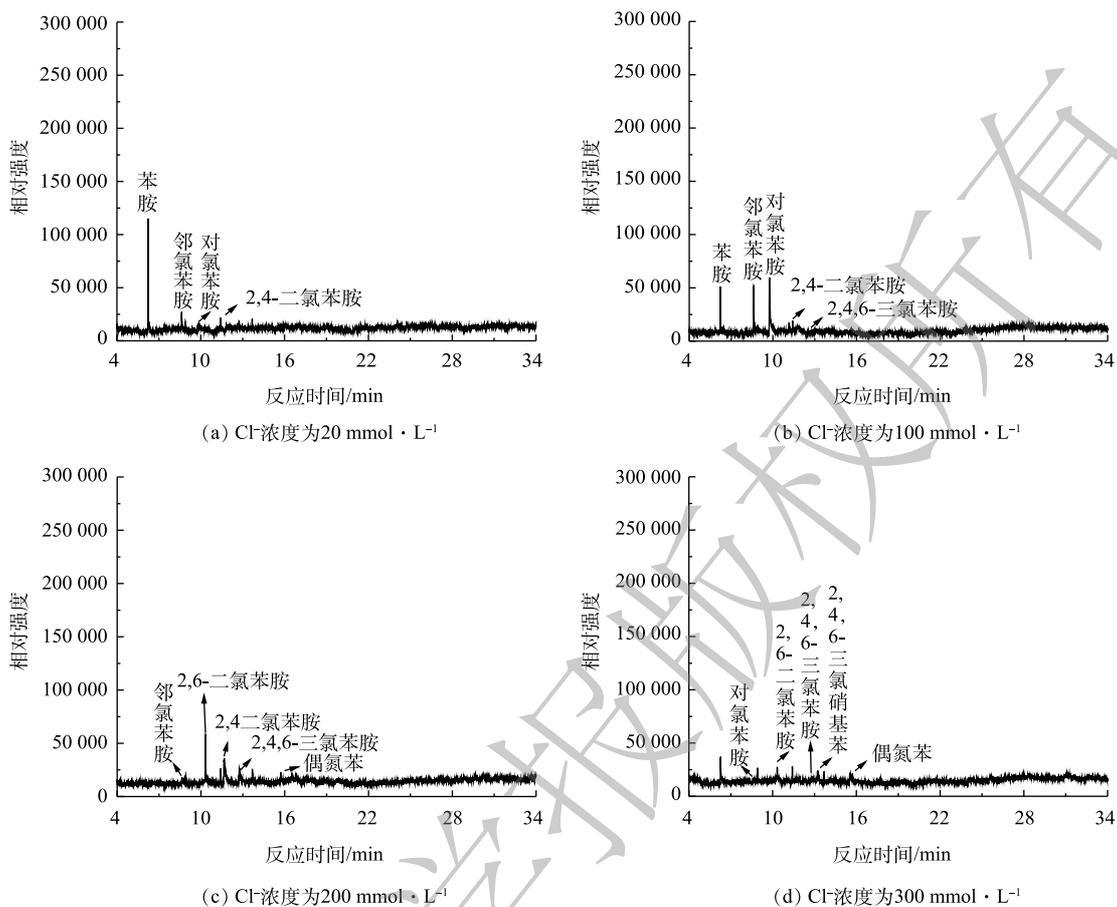


图 11 利用 GC/MS 对 NaCl/PS 降解 AN 的产物分析

Fig. 11 Degradation product analysis of AN in the NaCl/PS systems by GC/MS

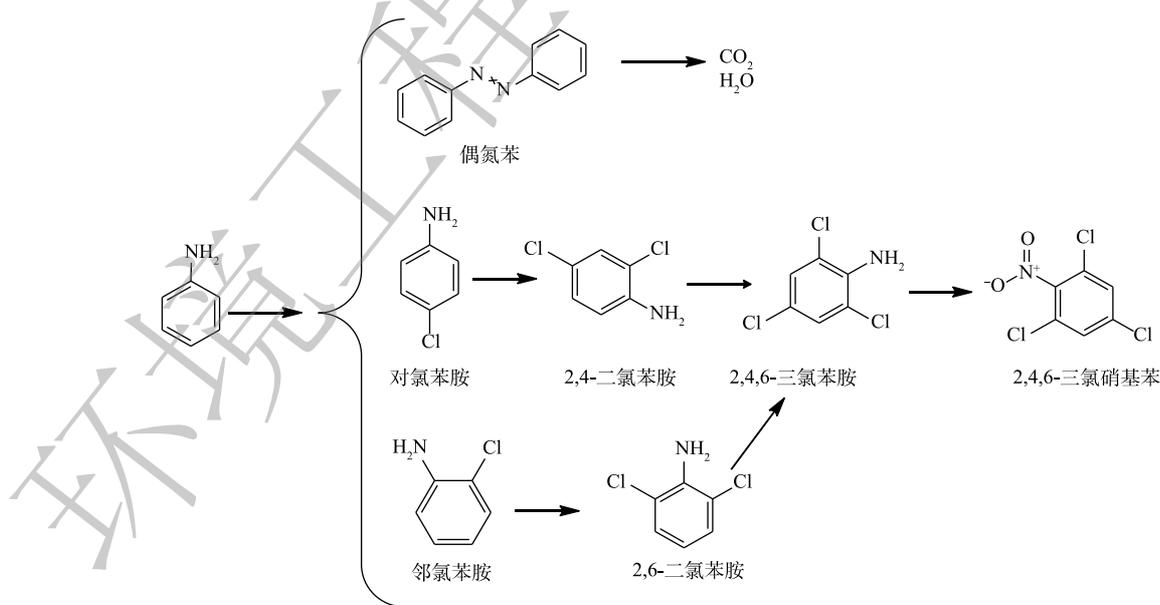


图 12 NaCl/PS 降解 AN 的反应过程路径推断

Fig. 12 Proposed degradation pathway of AN in the NaCl/PS system

氯代副产物。

3 结论

1) Fe^{2+}/PS 在酸性条件下可以高效氧化去除 AN, 且能矿化 AN, 在反应过程中起主要作用的是 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{HO}\cdot$ 。

2) 在酸性条件下, Cl^- 可以与 PS 反应生成 HClO , 其可促进 AN 的去除, 但不能对 AN 有效矿化; 当在 PS 溶液中加入 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Cl^- 后, AN 的去除率升高了 47.82%, 但 TOC 去除率仅提高了 9.78%, 且会生成 2,4,6-三氯苯胺等有害的氯代副产物。

3) 在中性或碱性条件下, PS 能够有效去除 AN, 而 Cl^- 的作用不显著, 主要作用为 PS 自身在碱性条件下生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\text{HO}\cdot$ 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$, 且起主导作用的是 $\text{HO}\cdot$, 并发现该过程能够对 AN 较彻底矿化; 在碱性条件下, 苯胺的去除率为 74.96% 时, $\text{HO}\cdot$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 对苯胺的去除率分别为 51.36%、11.25% 和 9.79%。

4) 在不同 pH 下 Cl^- 对 PS 的作用机理不同, 氯化物在活性过硫酸盐中发挥重要作用, 不应简单的认为 Cl^- 是自由基的淬灭剂, 更好地了解氯化物的影响可降低其负面影响。

参考文献

- [1] DONG H, HE Q, ZENG G, et al. Degradation of trichloroethene by nanoscale zero-valent iron (nZVI) and nZVI activated persulfate in the absence and presence of EDTA[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 316: 410-418.
- [2] QI C, LIU X, LIN C, et al. Activation of peroxymonosulfate by microwave irradiation for degradation of organic contaminants[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 315: 201-209.
- [3] KIM C, THAO T, KIM J, et al. Effects of the formation of reactive chlorine species on oxidation process using persulfate and nano zero-valent iron[J]. *Chemosphere*, 2020, 250: 1262-1266.
- [4] DAS T N. Reactivity and role of $\text{SO}_5^{\cdot-}$ radical in aqueous medium chain oxidation of sulfite to sulfate and atmospheric sulfuric acid generation[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2001, 105(40): 9142-9155.
- [5] LAAT D J, LE G T, LEGUBE B. A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H_2O_2 and organic compounds by $\text{Fe(II)}/\text{H}_2\text{O}_2$ and $\text{Fe(III)}/\text{H}_2\text{O}_2$ [J]. *Chemosphere*, 2004, 55: 715-723.
- [6] YU X, BARKER J R. Hydrogen peroxide photolysis in acidic aqueous solutions containing chloride ions. I. Chemical mechanism[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2003, 107: 1313-1324.
- [7] CHEN Y, DENG P, XIE P, et al. Heat-activated persulfate oxidation of methyl-and ethyl-parabens: Effect, kinetics, and mechanism[J]. *Chemosphere*, 2017, 168: 1628-1636.
- [8] MA J, YANG Y, JIANG X, et al. Impacts of inorganic anions and natural organic matter on thermally activated persulfate oxidation of BTEX in water[J]. *Chemosphere*, 2018, 190: 296-306.
- [9] PENG J, LU X, JIANG X, et al. Degradation of atrazine by persulfate activation with copper sulfide (CuS): Kinetics study, degradation pathways and mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 354: 740-752.
- [10] DURAN A, MONTEAGUDO J M, MARTIN I S, et al. Mineralization of aniline using hydroxyl/sulfate radical-based technology in a waterfall reactor[J]. *Chemosphere*, 2017, 186: 177-184.
- [11] GAO H, CHEN J, ZHANG Y, et al. Sulfate radicals induced degradation of Triclosan in thermally activated persulfate system[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 306: 522-530.
- [12] WANG Y, ZHAO M, DONG X, et al. Potential of the base-activated persulfate for polymer-plugging removal in low temperature reservoirs[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2020, 189: 107000.
- [13] LUTZE H V, KERLIN N, SCHMIDT T C. Sulfate radical-based water treatment in presence of chloride: Formation of

- chlorate, inter-conversion of sulfate radicals into hydroxyl radicals and influence of bicarbonate[J]. *Water Research*, 2015, 72: 349-360.
- [14] FANG G, DIONYSIOU D D, WANG Y, et al. Sulfate radical-based degradation of polychlorinated biphenyls: Effects of chloride ion and reaction kinetics[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 227: 394-401.
- [15] YUAN R, RAMJAUN S N, WANG Z H, et al. Effects of chloride ion on degradation of acid orange 7 by sulfate radical-based advanced oxidation process: Implications for formation of chlorinated aromatic compounds[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 196: 173-179.
- [16] LEI Y, CHEN C S, AI J, et al. Selective decolorization of cationic dyes by peroxymonosulfate: Non-radical mechanism and effect of chloride[J]. *RSC Advances*, 2015, 6(2): 866-871.
- [17] TSITONAKI A, PETRI B, CRIMI M, et al. In situ chemical oxidation of contaminated soil and groundwater using persulfate: A review[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2010, 40: 55-91.
- [18] CHEN H, ZHANG Z, FENG M, et al. Degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in water by persulfate activated with FeS (mackinawite)[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 313: 498-507.
- [19] CHOI J, CUI M, LEE Y, et al. Hydrodynamic cavitation and activated persulfate oxidation for degradation of bisphenol A: Kinetics and mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 338: 323-332.
- [20] QIANG Z, ADAMS C D. Determination of monochloramine formation rate constants with stopped-flow spectrophotometry[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38: 1435-1444.
- [21] WANG Z Y, SHAO Y, GAO N, et al. Degradation kinetic of phthalate esters and the formation of brominated byproducts in heat-activated persulfate system - ScienceDirect[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 359: 1086-1096.
- [22] 葛勇建, 蔡显威, 林翰, 等. 碱活化过一硫酸盐降解水中环丙沙星[J]. *环境科学*, 2017, 38(12): 5116-5223.
- [23] 朱杰, 罗启仕, 郭琳, 等. 碱热活化过硫酸盐氧化水中氯苯的试验[J]. *环境化学*, 2013, 32(12): 2256-2262.
- [24] 吴楠, 王三反, 李乐卓, 等. 碱热活化过硫酸盐降解柴油精制废水中的有机硫化物[J]. *环境污染与防治*, 2019, 41(4): 435-444.
- [25] LOU X Y, GUO Y G, XIAO D, et al. Rapid dye degradation with reactive oxidants generated by chloride-induced peroxymonosulfate activation[J]. *Environmental Science Pollution Research*, 2013, 20: 6317-6323.
- [26] FURMAN O S, TEEL A L, WATTS R J. Mechanism of base activation of persulfate[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(16): 6423-6428.
- [27] QI C D, LIU X T, MA J, et al. Activation of peroxymonosulfate by base: Implications for the degradation of organic pollutants[J]. *Chemosphere*, 2016, 151: 280-288.
- [28] FURMAN O S, TEEL A L, AHMAD M, et al. Effect of basicity on persulfate reactivity[J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2011, 137: 241-247.
- [29] CHEN J, ZHANG L, HUANG T, et al. Decolorization of azo dye by peroxymonosulfate activated by carbon nanotube: Radical versus non-radical mechanism[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 320: 571-580.
- [30] ANIPSITAKIS G P, DIONYSIOU D D, GONZALEZ M A. Cobalt-mediated activation of peroxymonosulfate and sulfate radical attack on phenolic compounds: Implications of chloride ions[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(3): 1000-1007.
- [31] WALDEMER R H, TRATNYEK P G, JOHNSON R L, et al. Oxidation of chlorinated ethenes by heat-activated persulfate: Kinetics and products[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(3): 1010-1015.
- [32] XIE X, ZHANG Y, HUANG W, et al. Degradation kinetics and mechanism of aniline by heat-assisted persulfate oxidation[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2012, 24(5): 821-826.
- [33] BRILLAS E, MUR E, SAULEDA R, et al. Aniline mineralization by AOPs: Anodic oxidation, photocatalysis, electro-Fenton

and photoelectro-Fenton processes[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1998, 16(1): 31-42.

[34] CHEN W S, HUANG C P. Mineralization of aniline in aqueous solution by electro-activated persulfate oxidation enhanced with ultrasound[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 266: 279-288.

[35] MADSEN H T, SØGAARD E G, MUFF J. Study of degradation intermediates formed during electrochemical oxidation of pesticide residue 2, 6-dichlorobenzamide (BAM) in chloride medium at boron doped diamond (BDD) and platinum anodes[J]. *Chemosphere*, 2015, 120: 756-763.

(责任编辑: 曲娜)

Effect of chloride ions on the oxidation of aniline using persulfate

GU Yong, YAN Zhiming*, WANG Xing, HU Yueli, LI Xia, SUN Yichao

Tianjin Academy of Eco-Environmental Sciences, Tianjin 300191, China

*Corresponding author, E-mail: yanzhiming.77@163.com

Abstract The formation of halogenated disinfection by-products (DBPs) during organic pollutants degradation in advanced oxidation process (AOPs) has raised growing concerns. However, the detailed roles of chlorine ions (Cl^-) in pollutant degradation by persulfate (PS) remain controversial so far. Herein, the degradation mechanisms of Cl^- on PS at different pH were investigated, and the pathway of reaction process was proposed in the presence/absence of Cl^- . The results showed that at acidic condition (pH=2.5), PS could not directly react with AN but could active Cl^- to generate HClO. The removal rate of AN increased from 2.95% to 47.82% when $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Cl^- was added in PS solution. This process would be helpful to degrade AN, but it cannot completely mineralize AN, and will produce 2, 4, 6-Trichlorobenzamine and other chlorinated by-products. At neutral (pH=7.5) or alkaline condition (pH=11.5), PS alone can effectively mineralize AN and the impact of Cl^- became negligible, the corresponding removal rates of AN increased by 57.90% and 74.96%, of TOC increased by 44.98% and 67.15%, respectively. By adding radical scavengers, we proved that the degradation of AN occurred as a result of reactions initiated by $\text{SO}_4^{\cdot-}$, $\text{HO}\cdot$, and $\text{O}_2^{\cdot-}$ at alkaline condition, and $\text{HO}\cdot$ played the dominant role in the degradation process. When the removal rate of AN was 74.96%, the respective contributions of $\text{HO}\cdot$, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ and $\text{O}_2^{\cdot-}$ to AN removal were 51.36%, 11.25% and 9.79%, respectively. Based on the analysis of GC-MS, 7 major intermediate products were identified in NaCl/PS systems. Tentative pathways for the degradation of AN were proposed. Our findings may benefit an improved understanding and optimization of PS-associated AOPs for pollution control in real environmental towards high sustainability and ecological security.

Keywords persulfate; chloride ions; aniline; reactive chlorine species; reaction mechanism