



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202305053

中图分类号 X703

文献标识码 A

柏松, 刘军, 陈鸣, 等. 太阳光/ $\text{NH}_2\text{Cl}$  体系降解微污染物的效能及动力学[J]. 环境工程学报, 2023, 17(11): 3515-3524. [BAI Song, LIU Jun, CHEN Ming, et al. Performance and kinetics of Solar/ $\text{NH}_2\text{Cl}$  system on micro-pollutant degradation[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2023, 17(11): 3515-3524.]

# 太阳光/ $\text{NH}_2\text{Cl}$ 体系降解微污染物的效能及动力学

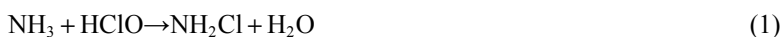
柏松<sup>1</sup>, 刘军<sup>1,2,3</sup>, 陈鸣<sup>2</sup>, 陈凯阳<sup>2</sup>, 谈超群<sup>3</sup>,

1. 江苏省南京环境监测中心, 南京 210041; 2. 南京市生态环境保护科学研究院, 南京 210041; 3. 东南大学土木工程学院, 南京 211189

**摘要** 利用太阳光和一氯胺 (太阳光/ $\text{NH}_2\text{Cl}$ ) 体系降解阿司匹林 ((aspirin, ASA)、氟尼辛葡甲胺 (flunixin meglumine, FMME)、苯甲酸 (benzoic acid, BA) 以及硝基苯 (nitrobenzene, NB) 4 种代表性微污染物, 探究该体系对于微污染物的降解效能以及动力学特征。结果表明, 单独太阳光以及单独  $\text{NH}_2\text{Cl}$  体系对污染物几乎均无降解效果 (降解率 < 5%), 而太阳光/ $\text{NH}_2\text{Cl}$  体系中污染物的降解效能显著提升, pH 的改变对 4 种污染物降解效能的影响各不相同。在实验 pH 条件下, 以活性氮自由基和活性氯自由基为主的其他活性组分和  $\text{NH}_2\text{Cl}$  对 FMME 的降解起主要作用 (贡献率为 79.27%~89.39%), 而羟基自由基 ( $\text{HO}\cdot$ ) 始终是 ASA 的降解中贡献最大的活性组分 (贡献率为 44.9%~76.8%)。在酸性环境中, 太阳光/ $\text{NH}_2\text{Cl}$  体系产生的消毒副产物质量浓度及毒性方面均大于单独  $\text{NH}_2\text{Cl}$  体系, 而在碱性条件下其产生的消毒副产物质量浓度则明显降低, 实际中应用本体系进行消毒时应考虑将 pH 调至碱性。

**关键词** 氯胺; 微污染物; 动力学; 活性组分; 消毒副产物

氯胺是一种常见的自来水消毒剂, 分为一氯胺 ( $\text{NH}_2\text{Cl}$ )、二氯胺 ( $\text{NHCl}_2$ ) 和三氯胺 ( $\text{NCl}_3$ ), 是氨分子中氢原子被氯原子取代后得到的衍生物。其中,  $\text{NH}_2\text{Cl}$  在自来水的消毒中应用最为广泛<sup>[1-2]</sup>, 一般通过氨与次氯酸 ( $\text{HClO}$ ) 在水溶液中反应制备 (式 (1)) 而成。相比于  $\text{HClO}$ ,  $\text{NH}_2\text{Cl}$  的稳定性更好, 消毒能力更持久, 含氯消毒副产物更少; 但其消毒性能比  $\text{HClO}$  差, 有更复杂的消毒副产物种类<sup>[3]</sup>。



除了直接用于自来水消毒外,  $\text{NH}_2\text{Cl}$  还是高级氧化技术 (advanced oxidation processes, AOPs) 的常用氧化剂之一, 其经过紫外 (ultraviolet, UV) 照射活化之后, 能够产生羟基自由基 ( $\text{HO}\cdot$ )、氯自由基 ( $\text{Cl}\cdot$ ) 等自由基<sup>[4]</sup> (式 (2)~式 (6)), 基于  $\text{NH}_2\text{Cl}$  的高级氧化技术具有选择性强, 药品利用率高等优点。目前, UV/ $\text{NH}_2\text{Cl}$  体系应用的领域包括饮用水、污水的杀菌消毒<sup>[5-6]</sup> 以及水中微污染物的降解等<sup>[7-8]</sup>。LU 等<sup>[9]</sup> 研究表明, 在中性条件下, 中压紫外/氯胺体系能够有效降解水中的常见抗生素环丙沙星, 去除率可达 84.9%。另外一项研究使用了  $\text{NH}_3/\text{Cl}_2$  体系对水中的阿特拉津进行了降解<sup>[10]</sup>, 结果表明, 体系中产生了  $\text{HO}\cdot$ , 活性氯自由基 (reactive chlorine species, RCS) 等活性组分, 并成功实现了对阿特拉津的降解 (降解率为 50%)。



收稿日期: 2023-05-15; 录用日期: 2023-09-19

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (52070041); 江苏省自然科学基金面上项目 (BK20211175)

第一作者: 柏松 (1982—), 男, 硕士, 高级工程师, [baisong@jshb.gov.cn](mailto:baisong@jshb.gov.cn); 通信作者: 谈超群 (1989—), 男, 博士, 副教授, [tancq@seu.edu.cn](mailto:tancq@seu.edu.cn)



与基于紫外光 UV 的高级氧化系统相比, 基于模拟太阳光的高级氧化系统被认为是一种更为节能环保的处理技术。在到达地球的太阳辐射光谱中, 可见光 (波长为  $\lambda$ ,  $400 < \lambda < 760 \text{ nm}$ ) 约占 49%, 红外光 ( $760 < \lambda < 4\ 000 \text{ nm}$ ) 约占 46%, 紫外光 ( $\lambda < 400 \text{ nm}$ ) 约占 4%<sup>[11]</sup>。近年来, 太阳光 (solar) 耦合自由氯 (free available chlorine, FAC) 体系在水处理领域的应用越来越受到关注, 如消毒和药品和个人护理产品 (pharmaceuticals and personal care products, PPCPs) 的降解等<sup>[12]</sup>。HUA 等<sup>[13]</sup>研究了太阳光/FAC 系统对包括抗生素、非甾体抗炎药、 $\beta$  阻滞剂在内的 24 种典型 PPCPs 的降解效能, 结果表明, 当 pH 由 6.0 升至 8.0, 体系中  $\text{HO}\cdot$  和  $\cdot\text{Cl}$  稳态浓度下降, 而氧化氯 ( $\text{ClO}\cdot$ ) 稳态浓度有显著上升, 此时, 有 11 种 PPCPs 的去除率增大。此外, 由于臭氧 ( $\text{O}_3$ ) 的产生, 溶解氧 (dissolved oxygen, DO) 的存在能够显著提升大部分 PPCPs 的降解效果。整体而言, 目前对于 Solar/FAC 体系降解微污染物的反应动力学、反应机理以及消毒副产物的产生与演化等方面的研究已经十分深入, 但对于太阳光/ $\text{NH}_2\text{Cl}$  体系的相关研究仍然具有大片空白。相比于 FAC,  $\text{NH}_2\text{Cl}$  在水体中的存留时间更长, 消毒效果也更持久。此外, 城市污水中通常含有较高浓度的  $\text{NH}_4^+$ -N, 在对其进行处理与再利用的过程中也难免会产生  $\text{NH}_2\text{Cl}$ 。因此, 有必要对太阳光/ $\text{NH}_2\text{Cl}$  体系对污染物的降解效能、反应机理等进行深入的研究。

本研究选择阿司匹林 (aspirin, ASA) 和氟尼辛葡甲胺 (flunixin meglumine, FMME) 2 种典型的 PPCPs 作为目标污染物, 以硝基苯 (nitrobenzene, NB) 和苯甲酸 (benzoic acid, BA) 这 2 种常见的工业污染物作为指针物质, 探究了太阳光/ $\text{NH}_2\text{Cl}$  体系对有机污染物的降解效能及影响因素, 深入解析了太阳光/ $\text{NH}_2\text{Cl}$  体系中污染物的降解机理及活性因子的贡献率, 最后对这一体系降解微污染物的经济性进行了评估。

## 1 材料和方法

### 1.1 药品与仪器

主要药品试剂: 阿司匹林 ( $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$ , 分析纯), 购自上海阿拉丁试剂有限公司; 氟尼辛葡甲胺 ( $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_2\text{C}_7\text{H}_{17}\text{NO}_5$ , 纯度 98.0%), 购自上海源叶生物科技有限公司; 硝基苯 ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ , 纯度 99.0%), 购自上海阿拉丁试剂有限公司; 苯甲酸 ( $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ , 纯度 99.0%), 购自国药集团化学试剂有限公司; 三卤甲烷 (trihalomethanes, THMs) 标样 ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CHCl}_2\text{Br}$ ,  $\text{CHClBr}_2$  及  $\text{CHBr}_3$ , 色谱纯), 购自美国 o2si 标准品公司。

主要仪器: 高亮度平行光源系统 (CHF-XM-500W); 超高效液相色谱仪 (B16CHA763G); 总有机碳分析仪 (TOC-L CPH); 低温恒温循环器 (MQA-30); 紫外可见分光光度计 (DR6 000) 等。

### 1.2 实验方法

本研究使用的装置为特殊定制的光化学氧化反应实验装置 (图 1(a))。采用容量为 50 mL 的圆形反应皿作为反应器, 置于低温恒温水浴加热器中。反应器内部安装高亮度平行光源以模拟可见光, 其光谱见图 1(b)。

污染物降解实验: 若无特殊说明, 则实验所用的污染物浓度均为  $10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 投加  $\text{NH}_2\text{Cl}$  初始浓度为  $0.2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。 $\text{NH}_2\text{Cl}$  采用现用现配的方式, 在 pH=8.5 的条件下将  $\text{Cl}_2$  与 N 的质量比为 4:1 的  $\text{NaClO}$  和  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液混合 30 min 后使用, 然后将配制好的反应溶液置于装置中进行水浴控温, 加入  $\text{NH}_2\text{Cl}$  后打开灯罩开始反应, 随后在取样时间检测污染物的浓度。

消毒副产物生成情况检测实验。取 20 mL 4 种污染物的混合溶液加入棕色管, 并向其中加入相当于混合溶液的总有机碳 (total organic carbon, TOC) 总量 5 倍的  $\text{NaClO}$  溶液, 反应 24 h。随后加入  $200 \mu\text{L}$   $500 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  抗坏血酸溶液, 终止反应。加入约 3.0 g 无水硫酸钠和 4.0 mL 甲基叔丁基醚, 振荡后静置 10 min, 从上层有机相取 1.0 mL 样品进行检测。

### 1.3 分析检测方法

使用美国 Waters 公司 ACQUITY UPLC H-Class 超高效液相色谱仪来检测实验中目标污染物浓度, 色谱柱为 ACQUITY UPLC BEH 1.7  $\mu\text{m}$  C18 色谱柱 (2.1 mm $\times$ 100 mm), 进样体积 10  $\mu\text{L}$ , 柱温 40  $^\circ\text{C}$ 。紫外

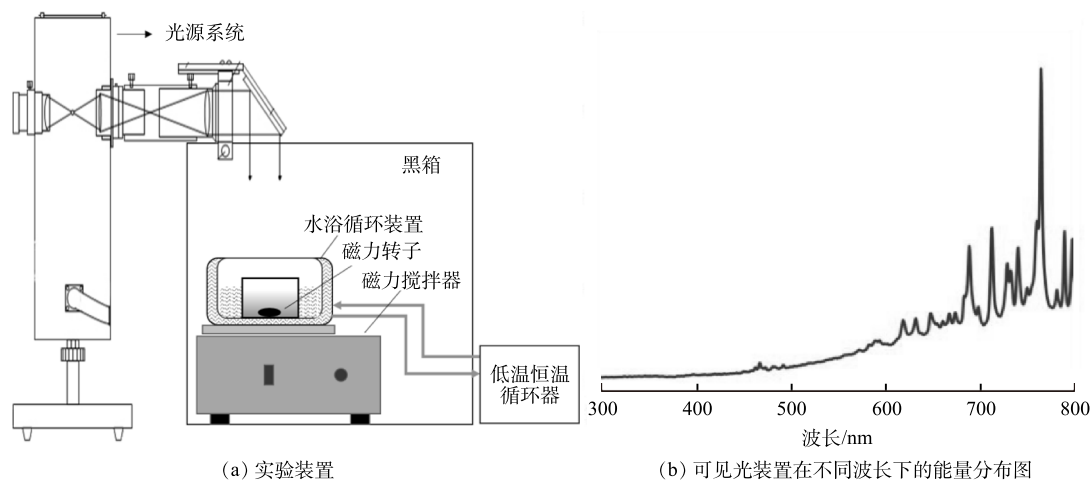


图 1 实验装置示意图与可见光装置在不同波长下的能量分布图

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental device and diagram of the energy distribution at different wavelengths of the visible light device

检测器中 ASA 与 BA 的检测波长为 230 nm, FMME 和 NB 的检测波长为 270 nm。NH<sub>2</sub>Cl 浓度的检测采用 N, N-二乙基-1, 4 苯二胺分光光度法。TOC 的检测采用日本 Shimadzu 公司的 TOC-L CPH 型 TOC 分析仪, 使用 680 °C 催化燃烧氧化-非色散红外探测法来测定反应溶液的 TOC。使用气相色谱/电子捕获检测器 GC/ECD 测定溶液中的 THMs 浓度, 参考美国环境保护署开发的方法 (Method 551)。样品经过不分流进样器进入气相色谱仪, 进样口温度为 200 °C, 进样体积为 2.0 μL, 氮气流速恒定为 1.0 mL·min<sup>-1</sup>, 检测器 ECD 温度为 290 °C。

#### 1.4 计算方法

模拟太阳光装置的光量子产率可以通过式 (7) 进行计算, 装置的有效光照强度可按照式 (8) 计算。本研究还采用竞争动力学方法计算目标污染物 ASA 和 FMME 与 HO· 的二级反应速率常数 (式 (9))。

$$E_p^0 = \frac{k_{p,PNA}}{2.303\Phi_{PNA/PYR} \times \sum_{300}^{400} (f_{p,\lambda} \times \epsilon_{PNA,\lambda})} \quad (7)$$

式中:  $E_p^0$  为光量子产率, Einstein·(m<sup>2</sup>·s)<sup>-1</sup>, 本实验计算的是 300~400 nm 范围内可见光的光量子产率;  $k_{p,PNA}$  为对硝基苯甲醚 (*p*-nitroanisole, PNA) 降解的拟一级反应速率, s<sup>-1</sup>, 为 6.8×10<sup>-5</sup> s<sup>-1</sup>;  $\Phi_{PNA/PYR}$  是 PNA 在某一浓度吡啶 (pyridine, PYR) 存在下的量子产率系数, mol·Einstein<sup>-1</sup>, 本实验的  $\Phi_{PNA/PYR}$  为 5.44×10<sup>-4</sup> mol·Einstein<sup>-1</sup>[14];  $f_{p,\lambda}$  为模拟可见光装置的波长, 本实验为 300~400 nm,  $\epsilon_{PNA,\lambda}$  表示在波长  $\lambda$  下 PNA 的摩尔吸光系数, m<sup>2</sup>·mol<sup>-1</sup>。综合计算, 得到本研究中模拟太阳光装置的量子产率为 1.14×10<sup>-4</sup> Einstein·(m<sup>2</sup>·s)<sup>-1</sup>。

$$E = E_p^0 \cdot \frac{Lhc}{f_{p,\lambda}} \quad (8)$$

式中:  $E$  为装置的光照强度, W·cm<sup>-2</sup>;  $E_p^0$  意义同式 (7);  $L$  为阿伏伽德罗常数, 6.02×10<sup>23</sup> mol<sup>-1</sup>;  $h$  为普朗克常数, 6.62×10<sup>-34</sup> J·s;  $c$  为真空中的光速, 3.0×10<sup>8</sup> m·s<sup>-1</sup>;  $f_{p,\lambda}$  为模拟可见光装置的波长, nm, 计算可得本实验装置的光照强度  $E$  为 6.06 W·cm<sup>-2</sup>。

$$\frac{k_T}{k_R} = \frac{\ln([A]_t/[A]_0)}{\ln([B]_t/[B]_0)} \quad (9)$$

式中:  $[A]_0$  和  $[A]_t$  分别为目标污染物在 0 时刻和  $t$  时刻的浓度, mol·L<sup>-1</sup>;  $[B]_0$  和  $[B]_t$  分别为探针化合物在 0 时刻和  $t$  时刻的浓度, mol·L<sup>-1</sup>,  $k_T$  为目标污染物与活性因子的二级反应速率常数, L·(mol·s)<sup>-1</sup>;  $k_R$  为探针化合物与活性因子的二级反应速率常数, L·(mol·s)<sup>-1</sup>。

降解过程中生成消毒副产物 (disinfection by-products, DBPs) 的毒性可根据式 (10) 计算。

$$c_T = \frac{c(\text{DBP})/M(\text{DBP})}{c_{50}} \quad (10)$$

式中： $c_T$  表示消毒副产物的生物毒性； $c(\text{DBP})$  表示每种 DBP 的质量浓度， $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ； $c_{50}$  为半致死浓度， $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ； $M(\text{DBP})$  为 DBP 的相对分子质量， $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

使用单位数量级的等价电能消耗 (electrical energy per order) 来计算太阳光/ $\text{NH}_2\text{Cl}$  体系降解污染物的处理成本，表示单位体积的溶液中目标污染物降解一个数量级 (即降解 90%) 时所需的电耗成本 (式 (11))，其可分为光装置耗电量 ( $E_{\text{solar}}$ ，式 (12)) 和氧化剂等价电能消耗 ( $E_{\text{oxidant}}$ ，式 (13)) 两部分<sup>[15-16]</sup>。

$$E_{\text{total}} = E_{\text{solar}} + E_{\text{oxidant}} \quad (11)$$

$$E_{\text{solar}} = \frac{1\,000\text{ Pt}}{V \log(c_i/c_f)} \quad (12)$$

$$E_{\text{oxidant}} = O_{\text{energy}} \frac{c_{\text{oxidant}}}{\log(c_i/c_f)} \quad (13)$$

式中： $E$  为单位数量级的等价电能消耗， $\text{kWh}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{数量级})^{-1}$ ； $P$  为模拟太阳光装置的功率，本研究中为 0.5 kW； $t$  为污染物降解数量级需要的反应时间，h； $c_i$  和  $c_f$  分别为目标污染物的初始浓度和反应后浓度， $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ； $V$  是溶液的总体积，取 1 000 L； $O_{\text{energy}}$  表示生产单位质量的氧化剂的所消耗的等效电量， $\text{kWh}\cdot\text{kg}^{-1}$ ； $c_{\text{oxidant}}$  为溶液中加入的氧化剂质量浓度， $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。江苏省 2022 年 8 月低于千伏电价为 0.667 5 元 $\cdot\text{kWh}^{-1}$ ， $\text{NaClO}$  和  $\text{NH}_4\text{Cl}$  的市场价格分别为 4.6 元 $\cdot\text{kg}^{-1}$  和 7.5 元 $\cdot\text{kg}^{-1}$ ，因此， $\text{NH}_2\text{Cl}$  的制备成本为 27.1 元 $\cdot\text{kg}^{-1}$ 。计算得  $\text{NH}_2\text{Cl}$  的等效电能消耗为 40.60  $\text{kWh}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 pH 对污染物降解效能的影响

使用浓度为 10.0  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的磷酸缓冲液调节反应体系的 pH，考察 pH 对 4 种污染物的降解影响，4 种污染物的初始浓度均为 10.0  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，反应温度为 25  $^{\circ}\text{C}$ 。首先考察在单独太阳光照和单独  $\text{NH}_2\text{Cl}$  体系中 4 种污染物的降解情况 (表 1)。结果表明，在单独太阳光照条件下，4 种污染物的去除率均小于 5.0%；在单独  $\text{NH}_2\text{Cl}$  条件下，除 FMME 外，3 种污染物的去除率也均小于 5.0%；FMME 在碱性条件下几乎不发生反应 (降解率 <5.0%)，而在酸性和中性条件下则会被  $\text{NH}_2\text{Cl}$  氧化，计算贡献率时将考虑直接氧化因素。

相较于单独太阳光照或单独  $\text{NH}_2\text{Cl}$  体系，太阳光/ $\text{NH}_2\text{Cl}$  体系在不同 pH 条件下均表现出较强的氧化性，4 种污染物的降解效率均有明显提高 (图 2(a)~(d))。在 pH=5.5 时，ASA、FMME、NB 和 BA 在反应 15 min 时的去除率分别为 39.32%、81.20%、47.08% 和 57.02%，4 种污染物的降解效率有一定的差别，是由于体系中产生的氧化性活性组分具有选择性。当 pH 上升至 7.0 时，4 种污染物的去除率均发生了变化，分别为 24.14%、86.13%、30.81% 和 62.63%；而在 pH=8.5 条件下，4 种污染物的去除率则分别变为 33.58%、84.89%、27.19% 和 65.89%。ASA 的去除率随 pH 升高先减小后增大；不同 pH 条件下的 FMME 的 15 min 去除率变化很小 (降解率接近 5.0%)；NB 的去除率随 pH 的增大而降低，且当 pH 由 5.5 升至 7.0 时，去除率显著下降了 16.27%；BA 的去除率随 pH 的增大而增大，但变化幅度较小 (降解率 <10%)。

根据拟一级动力学模型计算公式，不同 pH 条件下污染物的降解符合拟一级反应动力学 (图 2(e))，在实验的 pH 范围内与时间呈良好的线性关系 ( $R^2 > 0.90$ )。太阳光/ $\text{NH}_2\text{Cl}$  体系中 ASA、FMME、NB 和 BA 的表观速率常数分别为 1.9~3.9 $\times 10^{-2}$ 、1.7~1.9 $\times 10^{-1}$ 、2.5~4.4 $\times 10^{-2}$ 、6.2~8.5 $\times 10^{-2}$   $\text{min}^{-1}$ ，FMME 降解速度最快，

表 1 不同 pH 条件下单独太阳光照和单独  $\text{NH}_2\text{Cl}$  体系中污染物在 15 min 时的去除率

Table 1 Degradation of contaminants in Solar alone and  $\text{NH}_2\text{Cl}$  alone systems at different pH for 15 min

污染物	15 min 去除率/%			
	太阳光照 (pH=7.0)	$\text{NH}_2\text{Cl}$ (pH=5.5)	$\text{NH}_2\text{Cl}$ (pH=7.0)	$\text{NH}_2\text{Cl}$ (pH=8.5)
ASA	3.95	3.91	4.54	1.97
FMME	0.30	40.44	36.53	3.78
NB	0.30	2.77	1.91	6.57
BA	0.12	0.66	0.35	0.15



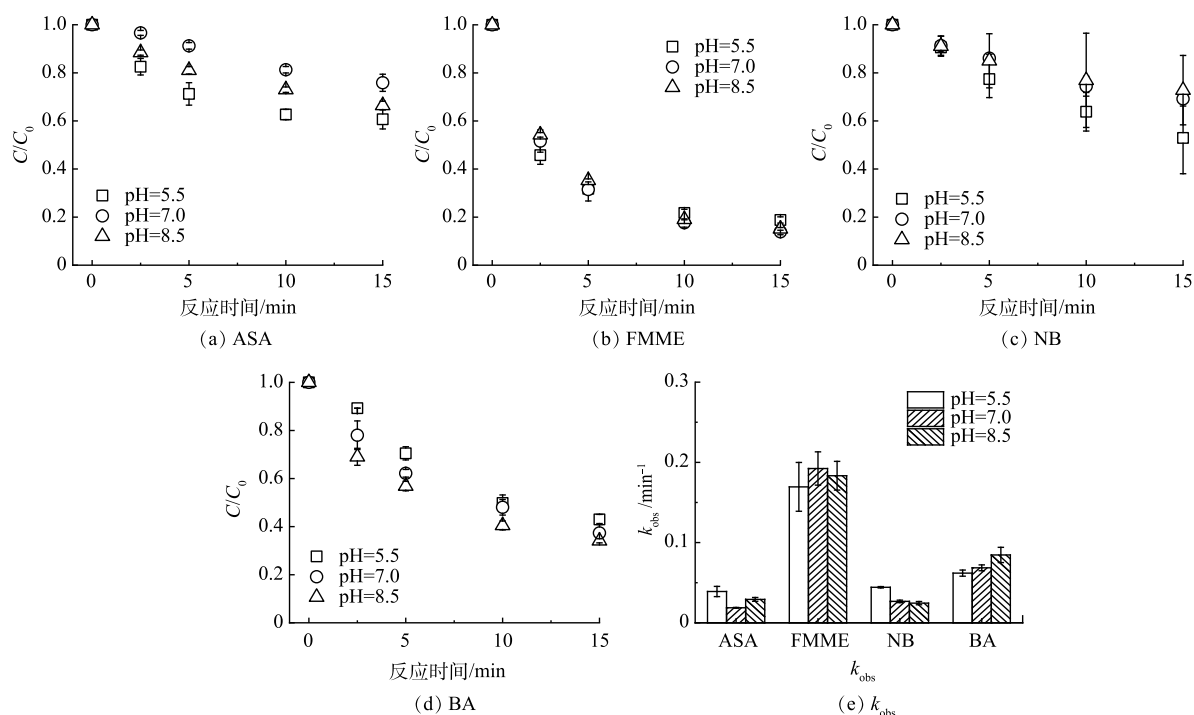


图 2 不同 pH 条件下太阳光/NH<sub>2</sub>Cl 体系中污染物的降解效能及动力学计算

Fig. 2 Efficiency and kinetic calculation of pollutants degradation in Solar/NH<sub>2</sub>Cl system under different pH conditions

其次为 BA、NB、ASA。4 种污染物的  $k_{\text{obs}}$  随 pH 的变化规律和其在 15 min 时的去除率变化规律基本一致。

太阳光/NH<sub>2</sub>Cl 高级氧化体系中主要存在大量的 HO·、RCS 等活性因子。溶液 pH 对污染物降解效能的影响可归为以下几点: 1) NH<sub>2</sub>Cl 体系中会产生具强氧化性的 HO·(式 (2)~(5))<sup>[17]</sup>, 其对污染物有良好的降解效果。而随着 pH 的升高, HO·的浓度增加, 污染物的降解也将得到促进; 2) ASA、FMME、NB 和 BA 的  $pK_a$  值分别为 3.5、5.8、4.0 和 4.2, 随着 pH 的不断增大, 污染物更多以离子形态存在, 其电子密度更高, 还原性更强<sup>[18]</sup>, 更容易被太阳光/NH<sub>2</sub>Cl 体系中的 HO·、·Cl 等活性组分所去除; 3) 本实验的 pH 在 5.5~8.5, 使用磷酸缓冲液调节 pH 的过程中引入了 H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>和 HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 与 HO·的二级反应速率分别为  $2.0 \times 10^4 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$  和  $1.5 \times 10^5 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ 。根据磷酸根的电离常数计算得出, 碱性环境中磷酸根的主要存在形式为 HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 其竞争 HO·等活性因子的能力强于酸性条件下占主导的 H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, 因此, 污染物的降解效能随着 pH 的增高而受到抑制。3 种因素的综合作用结果表现为较高 pH 对污染物降解的促进作用。

除了 HO·和 RCS 之外, 太阳光/NH<sub>2</sub>Cl 体系还会产生一类重要的自由基, 如活性氮 (reactive nitrogen species, RNS), 其中包括·NO 和·NO<sub>2</sub> 等<sup>[19]</sup>。有研究<sup>[17]</sup>表明, UV/NH<sub>2</sub>Cl 体系在碱性条件下会产生大量 RNS, RNS 与富电子基团具有更高的反应速率, 因而随着 pH 的增加, 部分污染物的降解效果也随之提升。

对太阳光/NH<sub>2</sub>Cl 体系降解 4 种污染物 15 min 后的矿化情况进行检测。结果表明, 在 3 种 pH 条件下的 15 min 去除率差异并不显著: pH=5.5 时的去除率最高, 为 49.56%, pH=8.5 时的去除率最低, 为 40.87%。表明在污染物的降解过程中生成了大量中间产物。与相关研究所得到的低于 7% 的去除率相比<sup>[20]</sup>, 本实验所得到的去除率较高, 可能是由于本实验所研究污染物 (BA、NB) 的化学结构相对简单, 不易生成中间产物。

## 2.2 温度对污染物降解效能的影响

本节实验通过水浴恒温装置控制反应器温度, 使用磷酸盐缓冲液调节反应体系初始 pH 为 7.0, 探究反应温度对于太阳光/NH<sub>2</sub>Cl 体系中污染物降解效能的影响。首先考察了在无光照条件下只改变温度时, 单独 NH<sub>2</sub>Cl 条件下 4 种污染物的降解效能。结果表明, 在单独 NH<sub>2</sub>Cl 氧化情况下, 除 FMME 外, 其他 3 种污染物的去除率均小于 5.0%(表 2), 说明污染物不会在高温下自分解, 也未被高温下的 NH<sub>2</sub>Cl 氧化。FMME 的去除率较高 (降解率为 32.53%~40.44%), 且随着温度升高而略有增大, 在计算贡献率时将考虑直接氧化

因素。

增加光照后, 4种污染物的15 min去除率均有极大的提升(表3), 且随温度升高而增大。当温度从10℃增加至55℃时, ASA、FMME、NB、BA的去除率分别从73.15%、50.16%、13.61%、17.69%提升至80.66%、61.17%、52.63%、28.75%。其中NB的去除率提升最大, 达到了39.02%, 而另外3种污染物的去除率的提升则并不显著(降解率为10%左右)。在UV/NH<sub>2</sub>Cl体系降解卡马西平的研究中, 相似的结论也得到了验证: 当温度从15℃上升至45℃时, 卡马西平的去除率提高了20%左右<sup>[21]</sup>。

对不同温度下污染物的去除率进行拟合, 污染物的降解符合拟一级反应动力学规律(表3)。在10~55℃下与时间呈良好的线性关系( $R^2 > 0.96$ )。4种污染物的 $k_{obs}$ 均随温度的升高而增大, 在10℃条件下ASA、FMME、NB、BA的 $k_{obs}$ 分别为 $9.2 \times 10^{-2}$ 、 $4.8 \times 10^{-2}$ 、 $1.0 \times 10^{-2}$ 、 $1.4 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ; 而在55℃条件下, 其 $k_{obs}$ 分别升高至 $10.4 \times 10^{-2}$ 、 $6.3 \times 10^{-2}$ 、 $5.1 \times 10^{-2}$ 和 $2.3 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ 。使用阿仑尼乌斯公式拟合不同温度下太阳光/NH<sub>2</sub>Cl体系降解污染物 $k_{obs}$ 的变化规律, 在本实验的温度范围内,  $\ln k_{obs}$ 与 $1/T$ 呈良好线性关系( $R^2 > 0.98$ )(图3)。可算得ASA、FMME、NB及BA在太阳光/NH<sub>2</sub>Cl体系中的平均化学反应活化能分别为2.08、4.71、29.12和10.19 kJ·mol<sup>-1</sup>。

### 2.3 太阳光/NH<sub>2</sub>Cl体系活性组分解析

探针法是利用已知探针与某一活性自由基之间的二级反应速率常数, 通过动力学方程来鉴定与计算系统中的活性因子的方法。HO·目前常用的探针为NB, 因为NB选择性与系统中的HO·反应( $k_{HO \cdot - NB} = 4.7 \times 10^9 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ ), 而与RCS、RNS等自由基的反应速率低4个数量级以上, 可以认为几乎不反应; BA与HO·之间的二级反应速率为 $5.3 \times 10^9 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ , 且也会与RCS快速反应, 但一般认为难以与RNS发生反应。根据2.1节的实验, 可以基本确定太阳光/NH<sub>2</sub>Cl体系中至少存在4种主要的活性组分, 分别为NH<sub>2</sub>Cl、HO·、RCS、RNS<sup>[19]</sup>。本节实验利用NB的降解实验来分析HO·的贡献率<sup>[17]</sup>。NH<sub>2</sub>Cl的贡献率则通过单独NH<sub>2</sub>Cl体系的降解实验来计算。结果表明, 单独NH<sub>2</sub>Cl体系中15 min时NB、BA的去除率小于1%, 而ASA和FMME分别为3.2%和33.6%。因此, 在太阳光/NH<sub>2</sub>Cl体系中前两者的降解没有NH<sub>2</sub>Cl参与, 而后两者计算贡献情况时不能忽略NH<sub>2</sub>Cl的直接氧化作用。

太阳光/NH<sub>2</sub>Cl体系中HO·的稳态浓度可以通过NB的拟一级反应速率常数确定。2.1节的实验结果已经表明NB在太阳光/NH<sub>2</sub>Cl体系中的降解符合一级反应动力学, 在pH=5.5时, NB的 $k_{obs}$ 为 $0.044 \text{ min}^{-1}$ , 即 $0.73 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 。可以计算出在pH=5.5条件下太阳光/NH<sub>2</sub>Cl系统中的羟基自由基稳态浓度 $[\text{HO} \cdot]_{ss}$ 为 $1.57 \times 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。根据式(9)可计算得HO·与ASA和FMME的二级反应速率分别为 $2.53 \times 10^9 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ 和

表2 不同温度下无光照单独NH<sub>2</sub>Cl体系中污染物的15 min去除率

Table 2 Degradation of contaminants in NH<sub>2</sub>Cl alone system without solar irradiation at different temperature for 15 min

污染物	去除率/%			
	10℃	25℃	40℃	55℃
ASA	0.00	2.26	2.46	1.03
FMME	32.53	36.53	35.53	40.44
NB	0.00	0.00	2.87	3.20
BA	0.00	0.00	2.35	0.25

表3 不同温度条件下太阳光/NH<sub>2</sub>Cl体系中污染物的15 min去除率及 $k_{obs}$

Table 3 Degradation of contaminants and  $k_{obs}$  in Solar/NH<sub>2</sub>Cl system at different temperature for 15 min

污染物	去除率/%				$k_{obs}/\text{min}^{-1}$			
	10℃	25℃	40℃	55℃	10℃	25℃	40℃	55℃
ASA	73.15	75.62	78.85	80.66	0.092	0.094	0.097	0.104
FMME	50.16	53.12	58.30	61.17	0.048	0.052	0.059	0.062
NB	17.69	19.03	26.96	52.63	0.010	0.014	0.031	0.051
BA	13.61	20.21	25.25	28.75	0.014	0.015	0.020	0.023

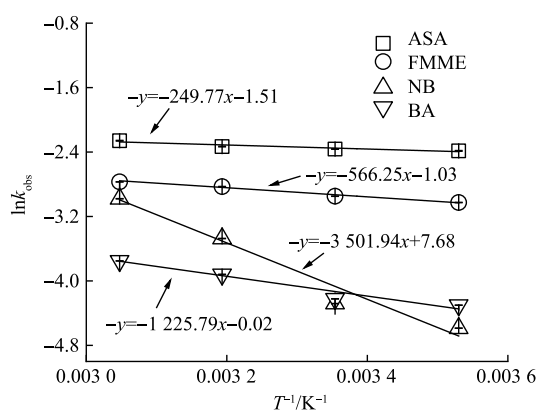


图3 阿仑尼乌斯公式拟合结果。

Fig. 3 Results of fitting Arrhenius formula

$3.73 \times 10^9 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ 。因此可分别计算得到 HO· 对 ASA 和 FMME 的降解速率  $k_{\text{HO-ASA}}$  和  $k_{\text{HO-FMME}}$ , 分别为  $3.97 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  和  $5.86 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 。其他 pH 条件下的速率常数可同理计算得到 (表 4)。

单独 NH<sub>2</sub>Cl 贡献率的测定结果见图 4。由图 4(a) 可知, 在 pH 为 5.5 时, 太阳光/NH<sub>2</sub>Cl 体系中反应 15 min 时 NH<sub>2</sub>Cl 的 CT 值为  $138.5 \text{ min} \cdot \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 且 15 min 时的 ASA 去除率为 39.3%, 而单独 NH<sub>2</sub>Cl 体系中对对应情况下 ASA 的去除率为 2.7%, 因此可以计算出 NH<sub>2</sub>Cl 在 ASA 去除中的贡献率为 6.87%。同理可计算得其他条件下的 NH<sub>2</sub>Cl 对 FMME、ASA 降解的贡献率。

不同活性物质对 4 种目标污染物的降解贡献率分布情况如图 5 所示, 在对 FMME 的降解中, 随着 pH 的增大, HO· 的清除作用导致其贡献率逐渐降低<sup>[19]</sup>, 由 pH=5.5 时的 20.8% 降低至 pH=8.5 时的 10.6%。

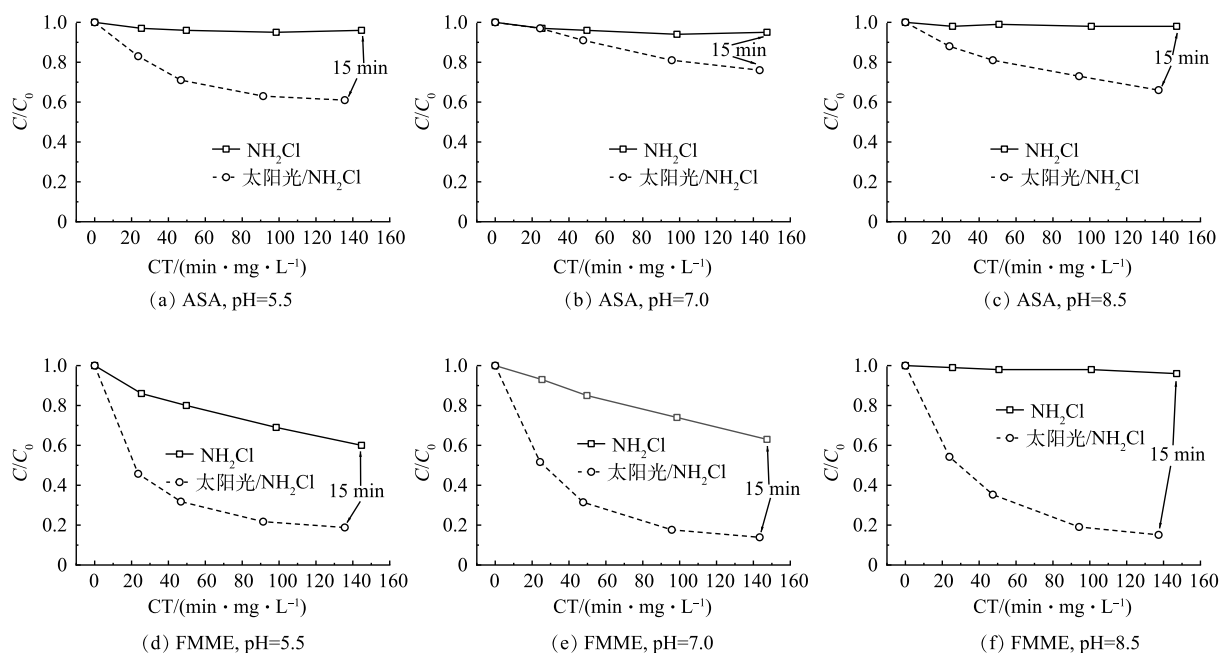


图 4 单独 NH<sub>2</sub>Cl 和太阳光/NH<sub>2</sub>Cl 体系中相同 CT 值下 ASA 和 FMME 的降解效率

Fig. 4 Degradation efficiency of ASA and FMME in NH<sub>2</sub>Cl alone and Solar/NH<sub>2</sub>Cl systems with same CT values

NH<sub>2</sub>Cl 的贡献率由 pH=5.5 时的 43.9% 下降至 pH=8.5 时的 4.4%, 其他活性物质 (主要是 RNS 和 RCS) 对 FMME 的贡献率随着 pH 的增加呈增长趋势, 从 pH=5.5 时的 29.5% 增长到了 pH=8.5 时的 84.9%, 这可能是因为 RNS 的大量产生, 导致 FMME 的快速降解<sup>[17]</sup>, WU 等在使用 UV/NH<sub>2</sub>Cl 体系降解萘普生时, 得出了类似的结论<sup>[19]</sup>。

在 ASA 的降解中, HO· 的贡献率在 pH 为 7.0 时最大, 占比达到 76.8%, 在碱性条件下 HO· 的贡献率降低至 44.9%, 但相比其他活性组分而言, HO· 仍为主要活性自由基。NH<sub>2</sub>Cl 氧化对 ASA 的降解贡献率较低, 在 pH 为 5.5 和 8.5 时贡献率低于 7%, 在中性 pH 下贡献率为 24.1%。

表 4 不同 pH 条件下 HO· 与 FMME 和 ASA 的速率常数  
Table 4 The rate constants of HO· reacting with FMME and ASA at different pHs s<sup>-1</sup>

pH	$k_{\text{obs-ASA}}$	$k_{\text{obs-FMME}}$	$k_{\text{OH-ASA}}$	$k_{\text{OH-FMME}}$
5.5	$0.65 \times 10^{-3}$	$2.82 \times 10^{-3}$	$3.97 \times 10^{-4}$	$5.86 \times 10^{-4}$
7.0	$0.31 \times 10^{-3}$	$3.21 \times 10^{-3}$	$2.38 \times 10^{-4}$	$3.51 \times 10^{-4}$
8.5	$0.49 \times 10^{-3}$	$3.06 \times 10^{-3}$	$2.20 \times 10^{-4}$	$3.25 \times 10^{-4}$

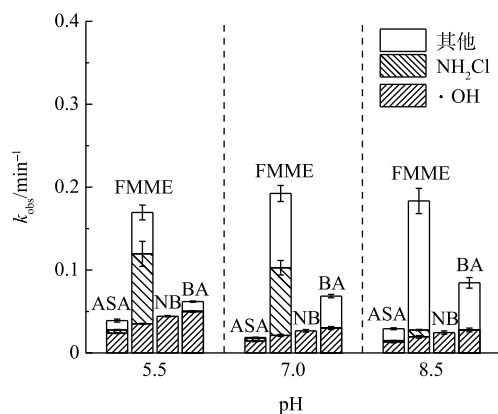


图 5 太阳光/NH<sub>2</sub>Cl 体系中活性组分在不同 pH 下的贡献率

Fig. 5 Contributions of reactive species in Solar/NH<sub>2</sub>Cl system at different pH

## 2.4 DBPs 生成情况检测

本节选取了 4 种典型的 DBPs(表 5) 作为代表, 检测了有无太阳光照条件下, 起始 pH 不同时  $\text{NH}_2\text{Cl}$  降解 ASA 和 FMME 后 DBPs 的生成情况(图 6)。在单独  $\text{NH}_2\text{Cl}$  系统中, pH 为 7.0 时 THMs 的总浓度最大, 为  $11.0 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , pH=8.5 条件下 THMs 的总浓度最低。在全部的 THMs 中,  $\text{CHCl}_2\text{Br}$  占比最大,  $\text{CHCl}_3$  占比其次, 而 3 种 pH 环境中并不产生  $\text{CHBr}_3$ 。该结果与相关文献报道基本一致<sup>[22]</sup>,  $\text{NH}_2\text{Cl}$  在酸性和中性条件下比在碱性条件下释放出更多的游离态氯, 提高水中 pH 有利于提高  $\text{NH}_2\text{Cl}$  生成量及稳定性, 减慢  $\text{HClO}$  与三卤甲烷前体物的反应速度, 从而减少水中三卤甲烷的生成量; 同时, 碱性条件下一些不稳定的 THMs 容易水解。实际应用中采用  $\text{NH}_2\text{Cl}$  消毒工艺时应将 pH 控制在 8.0 以上<sup>[23]</sup>。

当体系中引入太阳光照之后, DBPs 生成总量增大, 但其生成的规律与单独  $\text{NH}_2\text{Cl}$  体系类似: pH 为 7.0 时 THMs 的总质量浓度最大, 为  $16.0 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , pH 为 5.0 条件下总质量浓度其次, 为  $14.1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。在全部的 THMs 中,  $\text{CHCl}_2\text{Br}$  占比最大,  $\text{CHCl}_3$  占比其次, 而  $\text{CHBr}_3$  仅在 pH=5.5 条件下有少量生成, pH=7.0 和 pH=8.5 时则没有生成。有研究表明<sup>[24]</sup>, 随着 pH 从中性增大到碱性, THMs 的生成会被显著抑制: 在 pH=8.5 时, 检测到的溴代三卤甲烷质量浓度相比酸性和中性时明显降低,  $\text{CHBr}_3$  则几乎检测不到, 这与本实验的结论基本一致。

## 2.5 经济性分析

本节实验计算了不同初始  $\text{NH}_2\text{Cl}$  浓度条件下 ( $0.1\sim 2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), 太阳光/ $\text{NH}_2\text{Cl}$  体系降解污染物需要的总电能消耗  $E_{\text{total}}$ 。经过计算可发现(图 7), 氧化剂的投加量成本 ( $E_{\text{NH}_2\text{Cl}}$ ) 随着  $\text{NH}_2\text{Cl}$  的投量增加而线性增加, 而模拟太阳光装置的耗电量  $E_{\text{solar}}$  随着  $\text{NH}_2\text{Cl}$  投加浓度的增加而逐渐下降。体系总电能消耗  $E_{\text{total}}$  则随着  $\text{NH}_2\text{Cl}$  投加浓度的增加先降低再升高, 总电能消耗  $E_{\text{total}}$  的最小值对应的  $\text{NH}_2\text{Cl}$  投加浓度即为最经济的

表 5 本实验选取的 DBPs 的毒性参数

Table 5 Toxicity parameters of DBPs in this experiment

物质名称	简称	半致死浓度/( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )
三氯甲烷( $\text{CHCl}_3$ )	TCM	$9.62\times 10^{-3}$
二氯一溴甲烷( $\text{CHCl}_2\text{Br}$ )	BDCM	$11.5\times 10^{-3}$
一氯二溴甲烷( $\text{CHClBr}_2$ )	DBCM	$5.36\times 10^{-3}$
三溴甲烷( $\text{CHBr}_3$ )	TBM	$3.96\times 10^{-3}$

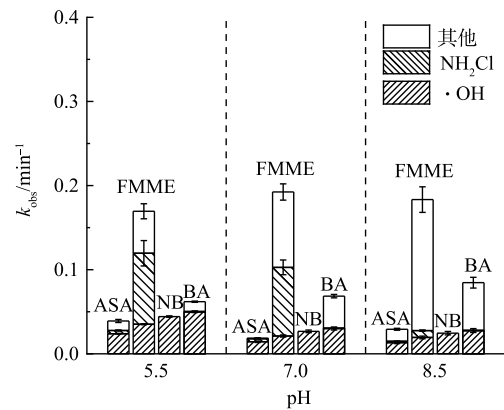
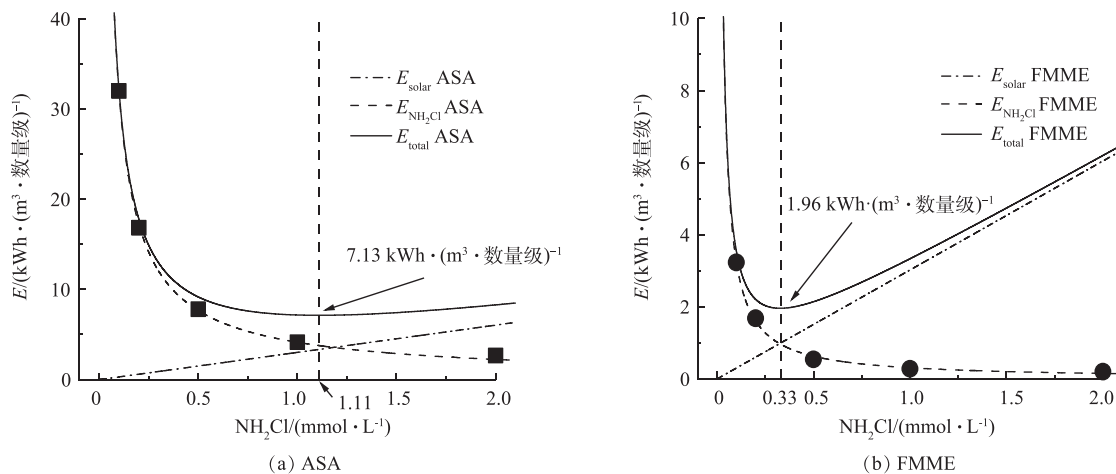
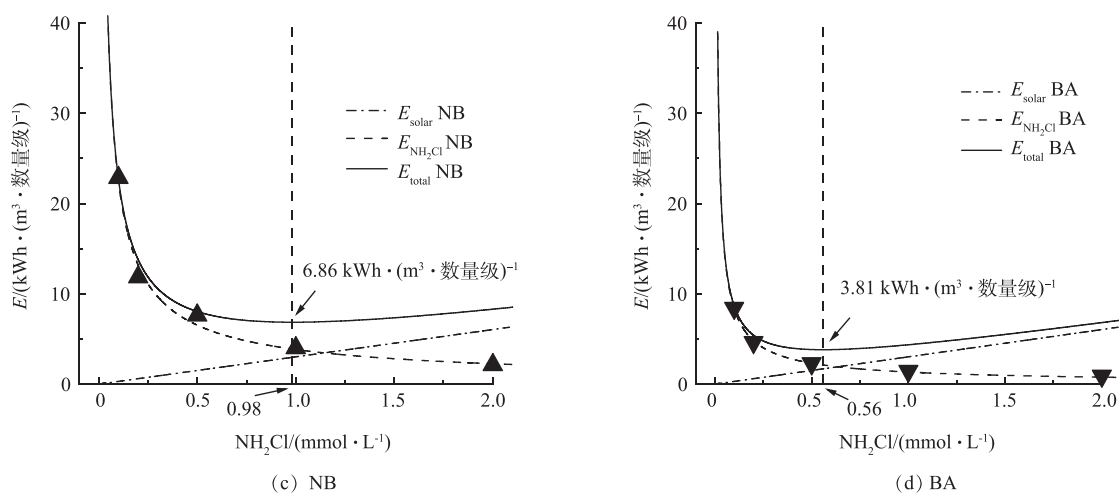


图 6 不同 pH 条件下单独  $\text{NH}_2\text{Cl}$  体系和太阳光/ $\text{NH}_2\text{Cl}$  体系降解污染物产生 DBPs 情况。

Fig. 6 DBPs production in  $\text{NH}_2\text{Cl}$  alone and Solar/ $\text{NH}_2\text{Cl}$  system for pollutants degradation under different pH conditions





图 7 不同 NH<sub>2</sub>Cl 投量时污染物降解所需的总电能消耗Fig. 7 Calculations of  $E_{\text{total}}$  during pollutant degradation at different  $\text{NH}_2\text{Cl}$  doses

NH<sub>2</sub>Cl 投量。4 种污染物的最低总电能消耗不同, 在本节实验条件下, 太阳光/NH<sub>2</sub>Cl 体系降解 ASA、FMME、NB 和 BA 的最低成本分别为 7.13、1.96、6.86 和 3.81 kWh·(m<sup>3</sup>·数量级)<sup>-1</sup>, 对应的最佳 NH<sub>2</sub>Cl 投量分别为 1.11、0.33、0.98 及 0.56 mmol·L<sup>-1</sup>。在使用 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 降解水中阿莫西林的一项研究中<sup>[25]</sup>, 其降解成本换算为电能消耗为 0.694 kWh·(m<sup>3</sup>·数量级)<sup>-1</sup>, 远低于本研究的处理成本, 推测是由于太阳光照对于 NH<sub>2</sub>Cl 的活化效果比 UV 要差, 且 NH<sub>2</sub>Cl 的生产成本高于 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>。

### 3 结论

1) 本实验选择的 4 种污染物 ASA、BA、FMME 和 NB 在单独太阳光照及单独 NH<sub>2</sub>Cl 体系中几乎均不发生降解 (降解率 < 5%), 仅 FMME 在中性及酸性条件下的单独 NH<sub>2</sub>Cl 体系发生了一定降解 (降解率为 36.53%~40.44%)。在太阳光/NH<sub>2</sub>Cl 体系中, 4 种污染物的降解效能显著提升, pH 的变化对污染物降解的影响是多方面的, 因此, 4 种污染物降解效能随 pH 的变化并不相同。

2) 太阳光/NH<sub>2</sub>Cl 体系的降解能力受温度影响较为显著, 当溶液温度由 10 °C 升高到 55 °C 时, 4 种污染物的降解效果显著提升; ASA、FMME、NB、BA 的去除率分别由 73.15%、50.16%、13.61%、17.69% 提升到 80.66%、61.17%、52.63%、28.75%。

3) 太阳光/NH<sub>2</sub>Cl 体系中, 以 RNS 和 RCS 为主的其他活性组分和 NH<sub>2</sub>Cl 共同对 FMME 的降解有显著贡献 (贡献率为 79.27%~89.39%), HO·仅在中性和酸性条件下对 FMME 降解有明显的贡献。而在不同 pH 条件下的 ASA 的降解中, HO·始终为贡献最大的活性组分, NH<sub>2</sub>Cl 的贡献较小。

4) 相较于单独 NH<sub>2</sub>Cl 体系, 太阳光/NH<sub>2</sub>Cl 体系中产生的 DBPs 质量浓度和毒性方面均呈增大趋势, 在酸性及中性条件下尤为显著; 而碱性条件下产生的 DBPs 质量浓度有明显下降, 实际应用中使用时应考虑将 pH 调至碱性。

### 参考文献

- [1] 孙坚伟. 紫外/氯胺消毒对供水系统中微生物数量分布的影响[J]. 中国给水排水, 2022, 38(9): 39-43.
- [2] 员建, 罗小平, 崔月娟, 等. 氯胺消毒对三卤甲烷生成影响因素研究[J]. 环境污染与防治, 2014, 36(7): 9-13.
- [3] 马蓉, 吕锡武, 窦月芹. 氯胺消毒对管网中消毒副产物的控制[J]. 水处理技术, 2006, 32(7): 67-69.
- [4] 刘汝鹏, 郝玉友, 罗从伟, 等. 紫外/一氯胺降解水中氯霉素的性能与机理研究[J]. 中国给水排水, 2021, 37(9): 51-56.
- [5] 韩伟, 孙坚伟, 张力, 等. 紫外/氯胺组合消毒供水系统中病毒微生物的分布特征[J]. 环境科学, 2021, 42(2): 860-866.
- [6] 张馨怡, 魏东斌, 杜宇国. 紫外-氯胺联合消毒处理及副产物生成特征研究进展[J]. 环境化学, 2018, 37(9): 1950-1960.
- [7] IBANEZ M, GRACIA-LOR E, BIJLSMA L, et al. Removal of emerging contaminants in sewage water subjected to advanced oxidation with ozone[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 260: 389-398.
- [8] 朱永娟, 李健鹏, 孔德挺, 等. 紫外/氯胺高级氧化法降解水中四环素的研究[J]. 长春师范大学学报, 2022, 41(4): 74-78.
- [9] LU Z D, LING Y C, WANG X L, et al. Insight into the degradation of ciprofloxacin by medium-pressure UV-activated monochloramine process[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 832: 154850.

- [10] 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: 128841.
- [11] CHEN M, BLANKENSHIP R E. Expanding the solar spectrum used by photosynthesis[J]. *Trends in Plant Science*, 2011, 16(8): 427-431.
- [12] CHENG S S, ZHANG X R, SONG W H, et al. Photochemical oxidation of PPCPs using a combination of solar irradiation and free available chlorine[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 682: 629-638.
- [13] HUA Z C, GUO K H, KONG X J, et al. PPCP degradation and DBP formation in the solar/free chlorine system: Effects of pH and dissolved oxygen[J]. *Water Research*, 2019, 150: 77-85.
- [14] LASZAKOVITS J R, BENG S M, ANDERSON B G, et al. *p*-Nitroanisole/Pyridine and *p*-Nitroacetophenone/Pyridine actinometers revisited: Quantum yield in comparison to ferrioxalate[J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2017, 4(1): 11-14.
- [15] ANIPSITAKIS G P, DIONYSIOU D D. Transition metal/UV-based advanced oxidation technologies for water decontamination[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, 54(3): 155-163.
- [16] XIAO Y J, ZHANG L F, YUE J Q, et al. Kinetic modeling and energy efficiency of UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment of iodinated trihalomethanes[J]. *Water Research*, 2015, 75: 259-269.
- [17] CHEN C Y, WU Z H, HUA Z C, et al. Mechanistic and kinetic understanding of micropollutant degradation by the UV/NH<sub>2</sub>Cl process in simulated drinking water[J]. *Water Research*, 2021, 204: 117569.
- [18] LEE Y, VON GUNTEN U. Quantitative structure-activity relationships (QSARs) for the transformation of organic micropollutants during oxidative water treatment[J]. *Water Research*, 2012, 46(19): 6177-6195.
- [19] 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.
- [20] XIANG Y Y, FANG J Y, SHANG C I. Kinetics and pathways of ibuprofen degradation by the UV/chlorine advanced oxidation process[J]. *Water Research*, 2016, 90: 301-308.
- [21] BU L J, ZHOU S Q, ZHU S M, et al. Insight into carbamazepine degradation by UV/monochloramine: Reaction mechanism, oxidation products, and DBPs formation[J]. *Water Research*, 2018, 146: 288-297.
- [22] 焦中志, 陈忠林, 陈杰, 等. 氯胺消毒对消毒副产物的控制研究[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2005, 37(11): 1486-1488.
- [23] 焦中志, 陈忠林, 卢伟强, 等. 氯胺消毒对三卤甲烷类消毒副产物的控制研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2006, 7(6): 43-45.
- [24] 陈杰, 李星, 杨艳玲, 等. 预氯化控制消毒副产物技术研究[J]. 中国给水排水, 2005, 21(7): 5-8.
- [25] ZHANG Y Q, XIAO Y J, ZHONG Y, et al. Comparison of amoxicillin photodegradation in the UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/persulfate systems: Reaction kinetics, degradation pathways, and antibacterial activity[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 372: 420-428.

(责任编辑: 曲娜)

## Performance and kinetics of Solar/NH<sub>2</sub>Cl system on micro-pollutant degradation

BAI Song<sup>1</sup>, LIU Jun<sup>1,2,3</sup>, CHEN Ming<sup>2</sup>, CHEN Kaiyang<sup>2</sup>, TAN Chaoqun<sup>3,\*</sup>

1. Nanjing Environmental Monitoring Center of Jiangsu Province, Nanjing 210041, China; 2. Nanjing Research Institute of Environmental Protection, Nanjing 210041, China; 3. School of Civil Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, China

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

**Abstract** In this study, the Solar/chloramine system was used to degrade four representative micro-pollutants, including aspirin (ASA), flunixin glucosamine (FMME), benzoic acid (BA), and nitrobenzene (NB), and the degradation efficiency and kinetic characteristics of the system were investigated. The experimental results showed that both Solar alone and NH<sub>2</sub>Cl alone systems led to low removal (the degradation rate < 5%). However, the degradation of the pollutants in the Solar/NH<sub>2</sub>Cl system increased significantly, and pH variation had different effects on degradation of the four pollutants. Under the experimental pH conditions, NH<sub>2</sub>Cl and other active components such as reactive nitrogen species, reactive chlorine species contributed to most FMME degradation (the contribution rate was 79.27%~89.39%), while hydroxyl radicals (HO·) made a dominant contribution to the degradation of ASA (the contribution rate was 44.9%~76.8%). Under acidic conditions, the concentration and toxicity of disinfection by-products (DBPs) produced in Solar/NH<sub>2</sub>Cl system were higher than those in NH<sub>2</sub>Cl alone. Nevertheless, the concentration of DBPs in Solar/NH<sub>2</sub>Cl system decreased significantly under alkaline conditions. Thus, the pH should be adjusted to alkaline when this system is used to disinfect water in practice.

**Keywords** chloramine; micro-pollutants; kinetics; reactive species; disinfection byproducts