

doi: 10.3969/j.issn.0490-6756.2018.04.026

# 新型氯离子活化过氧单硫酸盐的非自由基系统 去除水中扑热息痛的研究

谈超群, 董雨婕, 钟毅杰, 陈佳枫, 何雪峰, 张昊辰

(东南大学土木工程学院, 南京 210096)

**摘要:** 提出了基于过氧单硫酸盐(PMS)的非自由基氧化法降解水中典型药物污染:利用常见的氯离子( $\text{Cl}^-$ )活化PMS降解水中典型药物扑热息痛,并同传统次氯酸钠氧化降解扑热息痛系统进行对比.对比研究了两系统中氧化剂投量、底物浓度和pH值对扑热息痛去除的影响.实验结果表明PMS/ $\text{Cl}^-$ 系统对扑热息痛的去除符合典型零级反应动力学模型,而NaClO系统对扑热息痛的去除符合拟一级动力学模型.当扑热息痛初始浓度为10 mg/L时,0.4 mM PMS和50 mM  $\text{Cl}^-$ 在120 min内对其去除率最大可达76.7%.结果表明在PMS/ $\text{Cl}^-$ 和NaClO系统中,提高氧化剂浓度、降低底物浓度、降低系统pH值均利于目标物的去除.PMS/ $\text{Cl}^-$ 和NaClO系统均以HClO为主要活性因子降解污染物,但是PMS/ $\text{Cl}^-$ 系统中活性因子的产生更为缓慢,今后可考虑在基于PMS的高级氧化系统中投加氯离子以实现消除残余氧化剂并保证系统的持续消毒能力.

**关键词:** 扑热息痛; 过氧单硫酸盐; 次氯酸钠; 动力学

**中图分类号:** X131.2      **文献标识码:** A      **文章编号:** 0490-6756(2018)04-0819-08

## Acetaminophen degradation with non-radical based reactive oxidants generated by chloride activated peroxydisulfate system

TAN Chao-Qun, DONG Yu-Jie, ZHONG Yi-Jie, CHEN Jia-Feng, HE Xue-Feng, ZHANG Hao-Chen

(School of Civil Engineering, Southeast University, Nanjing 210096, China)

**Abstract:** The degradation of acetaminophen with non-radical based reactive oxidants generated by chloride activated peroxydisulfate system was investigated. The performance of PMS/ $\text{Cl}^-$  system was also compared with traditional NaClO system in respect of oxidant dosage, pollutant concentration and pH value. Results showed that pseudo-zero-order kinetics model is more suitable to describe the degradation of acetaminophen in PMS/ $\text{Cl}^-$  system nevertheless pseudo-first-order kinetics model is more suitable to NaClO system. A maximum removal of 76.7% was achieved in 120 min when  $m(\text{APAP})_0$  was 10 mg/L,  $[\text{PMS}]_0$  was 0.4 mM and  $[\text{Cl}]_0$  was 50 mM. In either PMS/ $\text{Cl}^-$  or NaClO system, higher oxidant dosage, lower acetaminophen concentration and lower pH favored removal efficiency. HClO was the main oxidant responsible for organic pollutant removal in both PMS/ $\text{Cl}^-$  and NaClO system, while the HClO was produced more slowly in PMS/ $\text{Cl}^-$  system. In the future, chloride anions would be an alternative choice for elimination of residual oxidant and continuous disinfection in PMS based oxidation processes.

**Keywords:** Acetaminophen; Peroxydisulfate; Sodium hypochlorite; Kinetics

收稿日期: 2017-03-19

基金项目: 国家自然科学基金(51608109); 江苏省自然科学基金(BK20160675)

作者简介: 谈超群(1989-), 讲师, 博士, 主要从事饮用水安全保障与控制技术研究. E-mail: tancq@seu.edu.cn

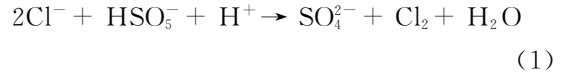
## 1 引言

我国作为人口世界第一的农业大国,药物及个人护理品(PPCPs)的生产量正随着经济的发展而迅猛增加<sup>[1,2]</sup>. 药物及个人护理用品在使用过程中不能被全部吸收转化,导致大量杀虫剂和药物及个人护理用品进入水环境中,对水资源的重复利用形成了巨大的威胁. 另外,由于大部分药物及个人护理用品具有强极性,难以通过物理吸附、沉淀去除的特点,且具有一定的抑菌性和生物毒性,因而传统污水处理并不能将其有效地去除,对人类健康及生态系统造成长期的潜在危害<sup>[3]</sup>. 如何有效去除水中药物污染是我国乃至世界面临的重大环境问题之一.

高级氧化技术是近年来研究热门的污染物治理方法之一,主要通过产生氧化能力极强的自由基(羟自由基  $\text{HO}\cdot$  或者硫酸根自由基  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ )降解有机污染物<sup>[4-8]</sup>. 基于  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  的高级氧化技术是其中的研究热点之一,过氧单硫酸盐(Peroxymonosulfate,  $\text{HSO}_5^-$ ,下文用“PMS”表示)在一定激活条件下可以产生  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ,文献中报导的主要活化条件为紫外光、金属离子和催化剂激活等<sup>[9,10]</sup>. 但是基于 PMS 的高级氧化法对于 PMS 的利用率不高,反应之后绝大部分氧化剂 PMS 还是残留于氧化系统中.

氯离子在不同活化方式中的影响受关注比较多,同时在 PMS 激活系统中起着重要作用. 在 Anipsitakis 等对  $\text{Co}^{2+}$  激活 PMS 降解苯酚的研究中发现, $\text{Cl}^-$  能够明显对反应产生促进作用<sup>[11,12]</sup>. 而前期作者对磁性纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  材料激活 PMS 研

究中也发现,系统中存在  $\text{Cl}^-$  的话也会进一步促进对目标污染物扑热息痛的降解<sup>[13]</sup>. 经过研究发现水中残余 PMS 氧化剂和  $\text{Cl}^-$  时会生成氧化剂  $\text{ClO}^-$  进一步降解污染物.



次氯酸钠( $\text{NaClO}$ )氧化工艺是饮用水处理中最后一道安全屏障,不仅能对水中有毒有害细菌和病毒进行去除,而且能够降解水中的有机污染物. 本文系统考察了  $\text{Cl}^-$  活化 PMS 的非自由基氧化系统降解水中典型药物扑热息痛的动力学,同时和传统  $\text{NaClO}$  氧化工艺的去除效果进行对比. 考察了不同氧化剂投加量、底物浓度、pH 和温度对药物去除率的影响.

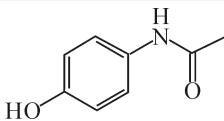
## 2 材料与方法

### 2.1 试验材料

扑热息痛(Acetaminophen,下文中用“APAP”代替,纯度 > 99%)标准物质购自美国 Sigma-Aldrich 有限公司,APAP 的主要物理化学性质如表 1 所示. 高效液相色谱仪(HPLC)检测所需流动相乙腈为色谱纯,购自美国 Sigma-Aldrich 有限公司,试验中所用溶液均采用 Milli-Q 超纯水(18  $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ )配制. 试验中其他药品,包括 OXONE ( $\text{KHSO}_5 \cdot 0.5\text{KHSO}_4 \cdot 0.5\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KHSO}_5 \geq 47\%$ )、磷酸二氢钠、磷酸氢二钠、氯化钠等购自上海国药集团化学试剂有限公司.

表 1 APAP 的主要物理化学性质

Tab.1 Selected physical and chemical properties of APAP

PPCPs 名称	化学式	化学结构式	分子量/( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	溶解度/( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 20 $^\circ\text{C}$ )	$\log K_{ow}$	$\text{p}K_a$
扑热息痛 (APAP)	$\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_2$		151.2	$1.3 \times 10^4$	9.38	0.46

### 2.2 分析方法

APAP 采用 HPLC (Waters 2010,美国)进行定量,装配 Waters Symmetry C18 柱(内径×长度,硅胶粒度为 4.6  $\text{mm} \times 250 \text{ mm}$ , 5  $\mu\text{m}$ )和 UV 可见光检测器. 流动相采用乙腈(15%)和水(85%),检测波长 242 nm,流速 1.0  $\text{mL}/\text{min}$ ,柱温 25  $^\circ\text{C}$ ,检测时间为 8 min,出峰时间为 3.92 min<sup>[13]</sup>. 溶液 pH 采用雷磁 PHS-3G 型 pH 计进行测定,实验均采用 10 mM 的磷酸缓冲液加硫酸或氢氧化钠调节 pH 值.

### 2.3 试验方法

取 200 mL 含一定浓度扑热息痛的母液放入 250 mL 带聚四氟乙烯瓶盖的玻璃瓶中,然后将玻璃瓶均匀放置于恒温水浴反应装置中,开启控温系统调至所需温度,并设定恒定转速(180  $\text{r}/\text{min}$ )保证混合均匀. 随后向各玻璃反应瓶中加入一定量的氧化剂( $\text{NaClO}$ 、PMS/ $\text{Cl}^-$  或者 PMS),反应开始计时. 在指定的反应时间通过 5 mL 注射器取样 2 mL,立即经过 0.22  $\mu\text{m}$  醋酸纤维膜过滤头过滤

后,取过滤液 0.8 mL 至已提前加入 0.2 mL 淬灭剂(乙醇)的液相进样瓶中进行分析。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 氧化剂投量影响

3.1.1 PMS/Cl<sup>-</sup> 系统 实验向初始浓度 10 mg/L 的扑热息痛溶液中加入 0.1~0.4 mM 的 PMS, 50 mM 的 NaCl, pH 值为 7.0, 反应温度控制在 25 °C. 分别在 0, 5, 15, 30 和 60 min 取样, 测定不同时间扑热息痛浓度的变化情况, 反应结果如图 1 所示. 从图 1 中可以看出随着 PMS 投加量的增加, 水中扑热息痛的去除率也相应提高. 在 120 min 内 0.1, 0.2, 0.3 和 0.4 mM [PMS]<sub>0</sub> 投加可分别对应去除 20.7%, 40.6%, 58.9% 和 76.7% 的扑热息痛(相关动力学参数见表 2). 从图中可以看出扑热息痛浓度与时间呈线性关系, 符合典型零级反应特点<sup>[12, 14]</sup>, 而空白实验结果表明单独 0.1~0.4 mM [PMS]<sub>0</sub> 对扑热息痛的去除率均小于 5% (图 2), 说明 Cl<sup>-</sup> 的存在明显促进了 PMS 对扑热息痛的降解. 扑热息痛降解趋势呈现零级反应的特征也进一步验证了氯离子不能激活 PMS 产生强氧化性自由基(SO<sub>4</sub><sup>-</sup>· 和 OH· 对污染物的氧化呈拟一级动力学模型<sup>[15, 16]</sup>), 其零级反应动力学速率方程的积分形式见式(3)和(4).

$$t = \int -dc/k_{obs} = (1/k_{obs})(c_0 - c) \quad (3)$$

$$c = c_0 - k_{obs}t \quad (4)$$

式中, c<sub>0</sub> 和 c 为扑热息痛初始时刻和 t 时刻浓度

(mM), t 为反应时间(min), k<sub>obs</sub> 为零级反应速率 (min<sup>-1</sup>).

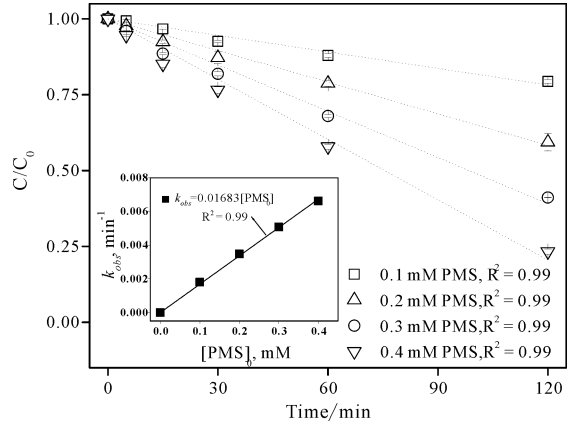


图 1 不同 PMS 投量下扑热息痛的降解

Fig. 1 APAP removals at different dosages of PMS

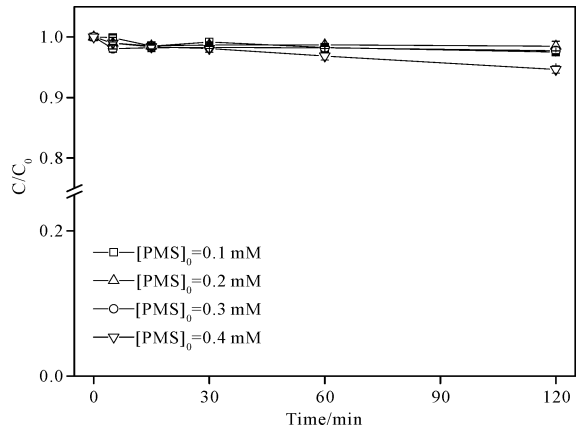


图 2 单独 PMS 投加下扑热息痛的降解

Fig. 2 APAP removals under PMS oxidation alone

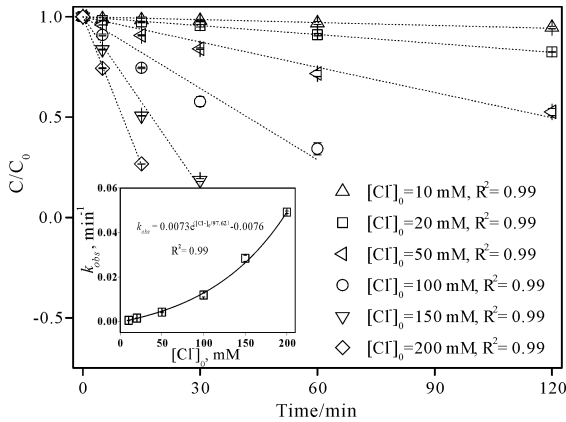
表 2 各工况下反应条件及结果

Tab. 2 Reaction conditions and results in paper

[PMS] <sub>0</sub> /mM	[Cl <sup>-</sup> ] <sub>0</sub> /mM	APAP/(mg/L)	NaClO/(mg/L)	pH <sub>0</sub>	去除率	k <sub>obs</sub> /min <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>	
0.1					20.7%	0.18×10 <sup>-2</sup>	0.99	
0.2					40.6%	0.35×10 <sup>-2</sup>	0.99	
0.3					58.9%	0.51×10 <sup>-2</sup>	0.99	
0.4					76.7%	0.66×10 <sup>-2</sup>	0.99	
PMS/Cl <sup>-</sup> 系统	10				5.4%	0.05×10 <sup>-2</sup>	0.99	
	20				17.6%	0.16×10 <sup>-2</sup>	0.99	
	50				47.4%	0.54×10 <sup>-2</sup>	0.99	
	100	10		7.0	90.1%	1.93×10 <sup>-2</sup>	0.99	
	150				94.2%	4.88×10 <sup>-2</sup>	0.98	
	200				94.6%	9.20×10 <sup>-2</sup>	0.99	
			2.5			95.8%	0.85×10 <sup>-2</sup>	0.99
			5.0			62.7%	0.53×10 <sup>-2</sup>	0.99
			7.5		7.0	45.0%	0.38×10 <sup>-2</sup>	0.99
			10.0			35.4%	0.30×10 <sup>-2</sup>	0.99
				5.0	46.9%	0.42×10 <sup>-2</sup>	0.99	
				7.0	45.5%	0.41×10 <sup>-2</sup>	0.99	
				9.0	41.5%	0.36×10 <sup>-2</sup>	0.99	
				11.0	2.5%	0.018×10 <sup>-2</sup>	0.99	

(续表)

	[PMS] <sub>0</sub> /mM	[Cl <sup>-</sup> ] <sub>0</sub> /mM	APAP/(mg/L)	NaClO/(mg/L)	pH <sub>0</sub>	去除率	$k_{obs}/\text{min}^{-1}$	R <sup>2</sup>
NaClO 系统			2.5			63.9%	$0.85 \times 10^{-2}$	0.99
			5.0			14.4%	$0.53 \times 10^{-2}$	0.99
			7.5	4.0	7.0	23.3%	$0.38 \times 10^{-2}$	0.99
			10.0			28.6%	$0.30 \times 10^{-2}$	0.98
				0.5		7.0%	$0.19 \times 10^{-2}$	0.92
				1.0		14.4%	$0.72 \times 10^{-2}$	0.92
				1.5	7.0	23.3%	$1.30 \times 10^{-2}$	0.95
				2.0		28.6%	$1.87 \times 10^{-2}$	0.96
					5.0	45.7%	$4.18 \times 10^{-2}$	0.98
					7.0	38.5%	$3.19 \times 10^{-2}$	0.98
		10.0		4.0	9.0	$2.19 \times 10^{-2}$	0.99	
					11.0	$8.9 \times 10^{-2}$	0.991	

图 3 不同 [Cl<sup>-</sup>]<sub>0</sub> 投加量下扑热息痛的降解Fig. 3 APAP degradations under different dosages of [Cl<sup>-</sup>]<sub>0</sub>

从图 1 中可以看出  $k_{obs}$  与 [PMS]<sub>0</sub> 呈直线关系, 两者具有较好的相关性 ( $R^2 > 0.99$ ), 且不同 PMS 投加量与  $k_{obs}$  之间的关系拟合呈线性关系(式 5)进一步论证反应符合零级反应动力学模型。

$$k_{obs} = 0.01683[\text{PMS}]_0 = 5.48 \times 10^{-5} m(\text{PMS})_0 \quad (5)$$

向含有 10 mg/L 浓度的扑热息痛溶液中加入 10~200 mM 的氯化钠(NaCl), 0.2 mM 的 PMS, 调节初始 pH 值为 7.0, 反应温度控制在 25 ℃. 分别在 0, 5, 15, 30 和 60 min 取样, 测定随着反应时间变化扑热息痛浓度的变化情况. 反应结果如图 3 所示。

3.1.2 NaClO 系统 相同条件下向含有 10 mg/L 初始浓度的扑热息痛溶液中加入 0.5~2.0 mg/L 的次氯酸钠, 调节 pH 值为 7.0, 反应温度控制在 25 ℃. 反应结果如图 4 所示。

在给定的加氯量和扑热息痛初始浓度下, 水中扑热息痛的浓度随时间递减. 在次氯酸钠初始投加量为 0.5, 1.0, 1.5 和 2.0 mg/L 的条件下, 120

min 内可分别降解 7.0%, 14.4%, 23.3% 和 28.6% 的扑热息痛. 和 PMS/Cl<sup>-</sup> 系统中呈现的零级反应不同, NaClO 氧化系统中扑热息痛的总体降解趋势呈现拟一级反应的特征, 拟一级动力学反应速率方程的积分见(6)~(8)<sup>[17]</sup>.

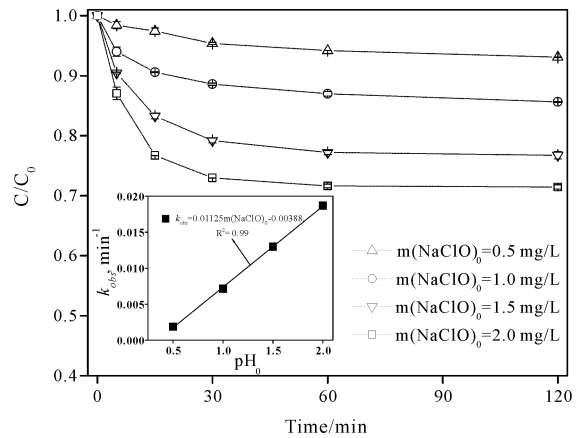


图 4 不同 NaClO 投加量下扑热息痛的降解

Fig. 4 APAP removals at different dosages of NaClO

$$t = \int -dc/k_{obs}c = (1/k_{obs}) \ln(c_0/c) \quad (6)$$

$$c = c_0 e^{-k_{obs}t} \quad (7)$$

$$\ln c = \ln c_0 - k_{obs}t \quad (8)$$

式中,  $c_0$  为扑热息痛初始浓度(mM),  $c$  是溶液中扑热息痛浓度(mM),  $t$  为反应时间(min),  $k_{obs}$  为反应速率常数( $\text{min}^{-1}$ ). 按照拟一级反应特点, 不同加氯量条件下的反应速率常数  $k_{obs}$  (根据 15 min 内扑热息痛浓度计算得知) 随着加氯量增加而呈线性增加趋势(图 4 内插图). 通过拟合  $k_{obs}$  与次氯酸钠初始投加量  $m(\text{NaClO})_0$  之间的关系如式(9)所示:

$$k_{obs} = 0.01125m(\text{NaClO})_0 - 0.00388 \quad (9)$$

比较式(5)和(9)中拟合的直线斜率值可知: PMC/Cl<sup>-</sup> 系统中扑热息痛降解的零级反应速率和 NaClO 系统中扑热息痛降解的拟一级反应速率均

同氧化剂 PMS 或 NaClO 投加量呈线性关系;且两个系统中反应速率同氧化剂投加量的比值分别为  $5.48 \times 10^{-5}$  和  $1.13 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}/\text{mg}$ . 说明, NaClO 系统中氧化剂投量对于扑热息痛的去除效果影响较为显著,而 PMS/ $\text{Cl}^-$  系统中氧化因子释放更为缓慢,因此更适合持续的污染物控制中.

### 3.2 底物浓度的影响

3.2.1 PMS/ $\text{Cl}^-$  系统 控制 PMS 初始投加量为 0.2 mM,  $\text{Cl}^-$  投加量为 50 mM, 初始 pH 7.0, 温度为 25 °C 条件下, 试验配置初始浓度分别为 2.5, 5.0, 7.5 和 10.0 mg/L 的扑热息痛溶液, 考察不同扑热息痛初始浓度对降解效果的影响, 结果见图 5.

由图 5 可知, 扑热息痛的降解速率受扑热息痛初始浓度的影响较大, 在实验设定的浓度范围内 (2.5~10.0 mg/L) 初始浓度越低, 120 min 内扑热息痛去除率越高. 当扑热息痛初始浓度为 2.5 mg/L 时, 去除率可达到 95.8%, 而当初始扑热息痛初始浓度提高到 10.0 mg/L 时, 去除率下降为 35.4%. 这是因为在一定的氧化剂浓度下, 系统产生的强氧化性活性因子的数量相同, 高浓度的污染物完全降解需要更长的时间, 因而高浓度污染物系统条件下, 去除率和反应速率低.

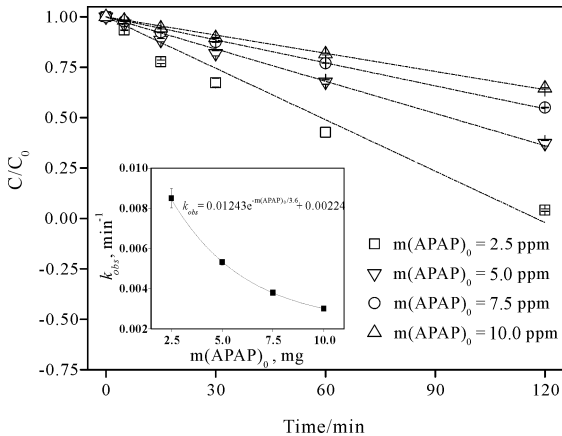


图 5 不同扑热息痛初始浓度下扑热息痛的降解  
Fig. 5 APAP degradations at different  $m(\text{APAP})_0$ .

通过式(3)和(4)对不同扑热息痛初始浓度下反应速率常数  $k_{obs}$  进行计算. 当扑热息痛初始浓度分别为 2.5, 5.0, 7.5 和 10.0 mg/L 条件下, 计算出的  $k_{obs}$  分别为  $0.85 \times 10^{-2}$ ,  $0.53 \times 10^{-2}$ ,  $0.38 \times 10^{-2}$  和  $0.30 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ . 可以看出不同扑热息痛初始浓度条件下的反应速率常数  $k_{obs}$  随着扑热息痛初始浓度增加而呈指数下降趋势(图 7), 并符合如下关系式:

$$k_{obs} = 0.0124e^{-m(\text{APAP})_0/3.6} + 0.0022, R^2 = 0.99 \quad (10)$$

类似底物浓度同反应速率呈指数关系规律在  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  活化 PMS 系统中也均有报道<sup>[9, 18]</sup>.

3.2.2 NaClO 系统 在次氯酸钠投加量为 4 mg/L, 初始 pH 为 7, 温度为 25 °C 条件下, 试验配置初始浓度分别为 2.5, 5.0, 7.5 和 10.0 mg/L 的扑热息痛溶液, 考察不同扑热息痛初始浓度对降解效果的影响, 结果见图 6.

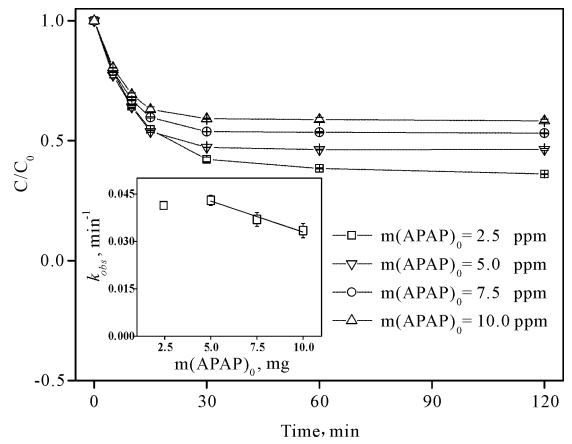


图 6 扑热息痛初始浓度对对降解反应的影响  
Fig. 6 APAP removals at different  $m(\text{APAP})_0$  in NaClO system

由图 6 可知, 在 NaClO 系统中扑热息痛的降解速率受扑热息痛初始浓度的影响较大, 在实验设定的浓度范围内 (2.5~10.0 mg/L), 扑热息痛初始浓度越低, 120 min 内去除率越高. 在扑热息痛初始浓度为 2.5 mg/L 时, 去除率可达到 63.9%, 而当初始扑热息痛初始浓度提高到 10.0 mg/L 时, 去除率为 41.7%. 这同样是由于在一定的氧化剂浓度下, 系统产生的高氧化型活性因子数量相同, 高浓度的污染物完全降解需要更长的时间, 因而反应速率低, 去除率低.

通过式(6)~(8)对不同扑热息痛初始浓度下反应速率常数  $k_{obs}$  进行计算. 当扑热息痛初始浓度分别为 2.5, 5.0, 7.5 和 10.0 mg/L 条件下, 计算出的  $k_{obs}$  分别为 0.042, 0.043, 0.037 和 0.033  $\text{min}^{-1}$ . 由于在 2.5 mg/L 初始扑热息痛浓度反应 15 min 后溶液中残余的扑热息痛浓度 (<1 mg/L) 接近液相色谱仪检测下限, 因而检测出的浓度值误差较大, 故计算出的  $k_{obs}$  值误差也较大. 对扑热息痛初始浓度 5.0~10.0 mg/L 条件下计算出的  $k_{obs}$  值, 通过拟合  $k_{obs}$  与扑热息痛初始浓度  $m(\text{APAP})_0$ ,

发现它们呈线性关系( $R^2 = 0.96$ ),拟合后的关系式为:

$$k_{obs} = 0.0525 - 0.00196 m(\text{APAP})_0 \quad (11)$$

比较式(10)和(11)可知,在  $\text{NaClO}$  系统中扑热息痛初始浓度于扑热息痛的去除效果影响较为显著,而在  $\text{PMS}/\text{Cl}^-$  系统中反应速率常数随扑热息痛浓度呈指数下降关系,这也进一步说明  $\text{NaClO}$  系统和  $\text{PMS}/\text{Cl}^-$  系统释放的氧化性因子速率不同。

### 3.3 pH 的影响

**3.3.1  $\text{PMS}/\text{Cl}^-$  系统** 在扑热息痛初始浓度  $10 \text{ mg/L}$ ,  $\text{PMS}$  投加量  $0.2 \text{ mM}$ ,  $\text{Cl}^-$  投加量为  $50 \text{ mM}$ , 反应温度  $25^\circ\text{C}$  条件下,分别使用  $10 \text{ mM}$  的磷酸缓冲液加硫酸或氢氧化钠调节  $\text{pH}$  值,在不同  $\text{pH}$  初始条件下进行反应. 实验结果如图 7 所示,当  $\text{pH}_0$  为  $5.0$  时,  $120 \text{ min}$  内扑热息痛降解效果最好,去除率可达到  $46.9\%$ ,而  $\text{pH}_0$  为  $11.0$  时,  $120 \text{ min}$  内扑热息痛降解效率最低,去除率仅为  $2.5\%$ .

根据不同  $\text{pH}$  条件下扑热息痛降解的浓度求出零级反应的  $k_{obs}$  值,当  $\text{pH}_0$  分别为  $5.0, 7.0, 9.0$  和  $11.0$  时,  $k_{obs}$  值分别为  $0.42 \times 10^{-2}, 0.41 \times 10^{-2}, 0.36 \times 10^{-2}$  和  $0.018 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ . 随着  $\text{pH}_0$  的增高,  $k_{obs}$  整体趋势呈现降低的趋势,最大  $k_{obs}$  发生在  $\text{pH}_0$  为  $5.0$  时.  $\text{pH}$  对  $\text{PMS}/\text{Cl}^-$  系统的影响至少表现在 2 个方面:影响氧化剂  $\text{PMS}$  的存在形态,以及影响扑热息痛的存在形态. 扑热息痛  $\text{pK}_a$  值为  $9.38^{[19]}$ ,在溶液  $\text{pH}$  分别远小于和大于  $9.38$  时,扑热息痛主要以分子态和负离子态形式存在于系统中. 而氧化剂  $\text{PMS}$  中有效成分  $\text{HSO}_5^-$  的一级离解常数  $\text{pK}_{a1}$  值  $< 0$ ,二级离解常数  $\text{pK}_{a2}$  为  $9.4$ . 因此当系统  $\text{pH}$  值大于  $9.4$  时,溶液中  $\text{HSO}_5^-$  发生二级离解反应,最终主要以  $\text{SO}_5^{2-}$  的形式存在于系统中;而当系统  $\text{pH}$  值小于  $9.4$  时,溶液中  $\text{HSO}_5^-$  主要发生一级离解反应,并最终  $\text{HSO}_5^-$  的形式存在于系统中<sup>[20]</sup>.

当  $\text{pH}$  大于  $9.0$  时,一方面系统中  $\text{HSO}_5^-$  含量减少,根据式(1)和(2)生成的  $\text{Cl}_2$  和  $\text{HOCl}$  含量减少. 次氯酸钠  $\text{pK}_a$  值为  $6 \sim 8$  之间<sup>[21]</sup>,因此生成的  $\text{Cl}_2$  最终因为  $\text{pH}$  的影响以  $\text{OCl}^-$  形态为主,对应  $\text{HOCl}$  的量减少(式 12). 而电负性的  $\text{OCl}^-$  离子对有机物的氧化能力弱于  $\text{HOCl}^{[22]}$ . 另一方面扑热息痛以电负性离子存在,因为同性电荷相斥的作用不能有效和氧化剂结合并发生反应,因此当

$\text{pH}$  大于  $9.0$  时,双重作用下扑热息痛降解效率大幅度降低.

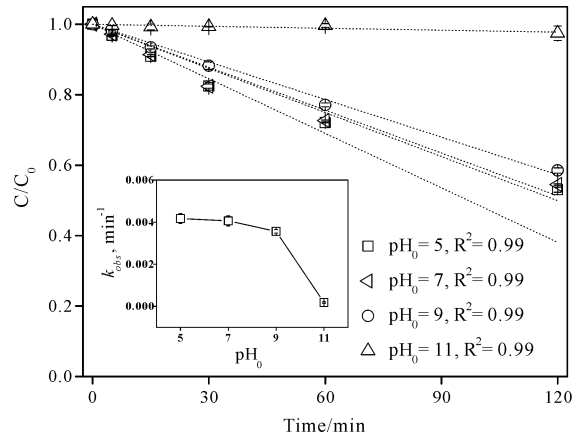


图 7 不同  $\text{pH}_0$  条件下扑热息痛降解效率  
Fig. 7 Reaction efficiencies under different  $\text{pH}_0$



而当  $\text{pH} < 7.0$  时,系统中生成的氧化因子主要以  $\text{HClO}$  形式存在,且扑热息痛亦是以分子态形式存在. 因此氧化能力更强的  $\text{HClO}$  能有效结合扑热息痛并将其降解.

**3.3.2  $\text{NaClO}$  系统** 研究在  $\text{PMS}$  投加量为  $0.2 \text{ mM}$ ,  $\text{NaClO}$  投加量为  $4 \text{ mg/L}$ , 初始  $\text{pH}$  为  $5.0 \sim 11.0$  范围内,温度为  $25^\circ\text{C}$  条件下进行,考察不同初始  $\text{pH}$  条件对降解效果的影响,结果见图 8. 通过对不同  $\text{pH}$  条件下扑热息痛降解的  $k_{obs}$  值进行计算,得到  $\text{pH}_0$  分别为  $5.0, 7.0, 9.0$  和  $11.0$  时,  $k_{obs}$  值分别为  $0.042, 0.032, 0.022$  和  $0.0012 \text{ min}^{-1}$ . 随着  $\text{pH}_0$  的增高,  $k_{obs}$  整体趋势呈现先增加后减少的趋势,最大  $k_{obs}$  发生在  $\text{pH}_0$  为  $5.0$  时.  $\text{pH}$  对  $\text{NaClO}$  系统的影响至少存在 3 个方面:  $\text{NaClO}$  的存在形态、扑热息痛的存在形态以及可能发生的酸性反应.

由实验结果可知,在强酸性和强碱性条件下扑热息痛与次氯酸钠反应相对比较慢,而中性偏弱酸性条件下反应要迅速得多. 次氯酸钠氧化反应速率主要由  $\text{HOCl}$  和扑热息痛分子态物质决定. 同样当  $\text{pH}$  值大于  $9.0$  时,扑热息痛主要以负离子态形式存在于水中. 而当  $\text{pH} > 9.0$  时,溶液中  $\text{OCl}^-$  的量增多,  $\text{HOCl}$  的量减少(式 12). 因此  $\text{pH}$  对  $\text{NaClO}$  系统的影响同  $\text{PMS}/\text{Cl}^-$  类似,随着  $\text{pH}$  从  $9.0$  增大到  $11.0$ , 反应速率常数明显下降. 而当  $\text{pH} < 7.0$  时,一方面氧化剂和目标污染物的分子态形式以及  $\text{HOCl}$  的存在利于目标污染物的降解,另一方面酸性条件下  $\text{HClO}$  可能会发生酸催化反

应,能够有效促进污染物降解. 类似酸催化促进污染物降解规律在次氯酸钠降解双酚 A 的研究中亦有报道<sup>[22]</sup>.

比较 pH 对 PMS/Cl<sup>-</sup> 和 NaClO 系统的影响可以看出,两者呈现的规律基本相同,这是因为两个系统对目标物去除的本质均是产生了 HClO 活性因子. 而对比不同 pH 值条件下系统对扑热息痛的降解速率可以看出 NaClO 系统中降解速率还是高于 PMS/Cl<sup>-</sup> 系统一个数量级,进一步验证了 PMS/Cl<sup>-</sup> 系统中强氧化性因子的缓慢释放过程.

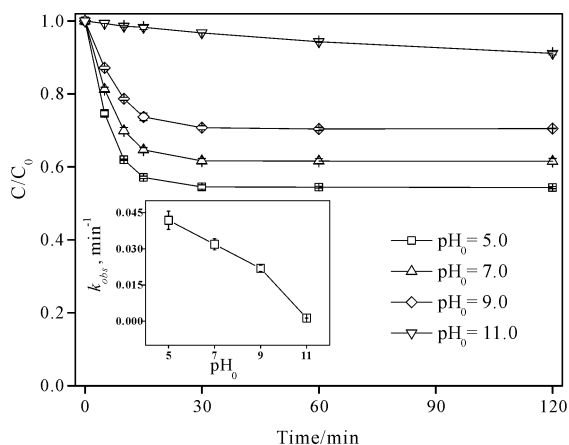


图8 不同  $pH_0$  条件下扑热息痛降解效率

Fig. 8 Reaction efficiencies and  $k_{obs}$  under different  $pH_0$

## 4 结论

(1) Cl<sup>-</sup> 并不能激活 PMS 产生强氧化性自由基,而是会生成 OCl<sup>-</sup> 氧化降解扑热息痛. PMS/Cl<sup>-</sup> 和 NaClO 两种工艺对扑热息痛的去除率均可高于 95%.

(2) NaClO 工艺对扑热息痛的降解符合典型拟一级动力学反应模型,而 PMS/Cl<sup>-</sup> 工艺对扑热息痛的降解符合零级反应模型,因为 PMS/Cl<sup>-</sup> 工艺中释放 OCl<sup>-</sup> 离子是个缓慢释放过程.

(3) 今后可以考虑在基于 PMS 的高级氧化法的末端,通过投加 NaCl 实现水体排放前的消毒和残余氧化剂的再生利用,并保证系统的持续消毒能力.

### 参考文献:

[1] Mompelat S, Bot B, Thomas O, *et al.* Occurrence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water [J]. Environ Int, 2009, 35: 803.

[2] Wang Z, Zhang X H, Huang Y, *et al.* Comprehensive evaluation of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in typical highly urbanized regions across China [J]. Environ Pollut, 2015, 204: 223.

[3] Yang X, Flowers R C, Weiberg H S, *et al.* Occurrence and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in an advanced wastewater reclamation plant [J]. Water Res, 2011, 45: 5218.

[4] 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]. Environ Sci Technol, 2011, 45: 9308.

[5] 刘丽静. 纳米 Yb<sup>3+</sup>-Er<sup>3+</sup>/TiO<sub>2</sub> 的制备及其在降解染料废水中的应用[J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2015, 52: 1337.

[6] Tan C Q, Gao N Y, Deng Y, *et al.* Degradation of antipyrine by UV, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/PS [J]. J Hazard Mater, 2013, 260: 1008.

[7] 杨世迎, 陈友媛, 胥慧真, 等. 过硫酸盐活化高级氧化新技术[J]. 化学进展, 2008, 20: 1433.

[8] 陈建发, 林诚, 刘福权, 等. MicroFA 四相催化氧化技术在二级生化处理出水深度处理的应用[J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2014, 51: 797.

[9] Tan C Q, Gao N Y, Deng Y, *et al.* Radical induced degradation of acetaminophen with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles as heterogeneous activator of peroxy-monosulfate [J]. J Hazard Mater, 2014, 276: 452.

[10] Xie P C, Ma J, Fang J Y, *et al.* Removal of 2-MIB and geosmin using UV/persulfate: contributions of hydroxyl and sulfate radicals [J]. Water Res, 2015, 69: 223.

[11] Anipsitakis G P, Dionysiou D D, Gonzalez M A, *et al.* Cobalt-Mediated activation of peroxy-monosulfate and sulfate radical attack on phenolic compounds. Implications of chloride ions [J]. Environ Sci Technol, 2005, 40: 1000.

[12] Wang Z H, Yuan R, Guo Y, *et al.* Effects of chloride ions on bleaching of azo dyes by Co<sup>2+</sup>/oxone reagent: kinetic analysis [J]. J Hazard Mater, 2011, 190: 1083.

[13] Tan C Q, Gao N Y, Zhou S Q, *et al.* Kinetic study of acetaminophen degradation by UV-based advanced oxidation processes [J]. Chem Eng J, 2014, 253: 229.

[14] Lou X Y, Guo Y G, Xiao D X, *et al.* Rapid dye degradation with reactive oxidants generated by chloride-induced peroxy-monosulfate activation [J].

- Environ Sci Pollut Res, 2013, 20: 6317.
- [15] He X Z, Cruz A A, Dionysiou D D, *et al.* Destruction of cyanobacterial toxin cylindrospermopsin by hydroxyl radicals and sulfate radicals using UV-254 nm activation of hydrogen peroxide, persulfate and peroxymonosulfate [J]. J Photochem Photobiol A, 2013, 251: 160.
- [16] Luo C, Ma J, Jiang J, *et al.* Simulation and comparative study on the oxidation kinetics of atrazine by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/HSO<sub>5</sub><sup>-</sup> and UV/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> [J]. Water Res, 2015, 80: 99.
- [17] Tan C Q, Gao N Y, Deng Y, *et al.* Heat-activated persulfate oxidation of diuron in water [J]. Chem Eng J, 2012, 203: 294.
- [18] Deng J, Shao Y S, Gao N Y, *et al.* CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles as a highly active heterogeneous catalyst of oxone for the degradation of diclofenac in water [J]. J Hazard Mater, 2013, 262: 836.
- [19] Zhang X, Wu F, Wu X, *et al.* Photodegradation of acetaminophen in TiO<sub>2</sub> suspended solution [J]. J Hazard Mater, 2008, 157: 300.
- [20] Zhou J, Ma J, Chen L, *et al.* Rapid acceleration of ferrous iron/peroxymonosulfate oxidation of organic pollutants by promoting Fe(III)/Fe(II) cycle with hydroxylamine [J]. Environ Sci Technol, 2013, 47: 11685.
- [21] Michalowicz J, Duda W, Stufka J, *et al.* Transformation of phenol, catechol, guaiacol and syringol exposed to sodium hypochlorite [J]. Chemosphere, 2007, 66: 657.
- [22] 汪雪姣, 高乃云, 孙晓峰, 等. 次氯酸钠氧化消除水中 BPA 的影响因素和动力学 [J]. 环境科学, 2007, 28: 2544.

#### 引用本文格式:

中文: 谈超群, 董雨婕, 钟毅杰, 等. 新型氯离子活化过氧单硫酸盐的非自由基系统去除水中扑热息痛的研究 [J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2018, 55: 819.

英文: Tan C Q, Dong Y J, Zhong Y J, *et al.* Acetaminophen degradation with non-radical based reactive oxidants generated by chloride activated peroxymonosulfate system [J]. J Sichuan Univ; Nat Sci Ed, 2018, 55: 819.