



文章栏目：研究综述

DOI 10.12030/j.cjee.202009046

中图分类号 X52

文献标识码 A

刘宇程, 杨冰, 李沁蔓, 等. Cl^- 和 pH 对高级氧化工艺去除含盐废水中有机物的影响及机理[J]. 环境工程学报, 2021, 15(5): 1487-1499.

LIU Yucheng, YANG Bing, LI Qinman, et al. Effects and mechanism of Cl^- and pH on organic matter removal in salt-containing wastewater treatment by advanced oxidation processes[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(5): 1487-1499.

Cl^- 和 pH 对高级氧化工艺去除含盐废水中有机物的影响及机理

刘宇程^{1,2}, 杨冰^{1,2,*}, 李沁蔓¹, 马丽丽^{1,2}, 李玲丽^{1,2}, 陈明燕^{1,2}

1. 西南石油大学化学化工学院, 成都 610500

2. 西南石油大学工业危废处置与资源化利用研究院, 成都 610500

第一作者: 刘宇程(1977—), 男, 博士, 教授。研究方向: 油气田环境化学、油气田开发污染治理。E-mail: liuyyc@swpu.edu.cn

*通信作者: 杨冰(1985—), 男, 博士, 副教授。研究方向: 环境污染化学、高级氧化技术。E-mail: yangb2016@swpu.edu.cn

摘 要 高级氧化技术(AOPs)在削减(或去除)工业废水中的有机物方面具有广泛应用。氯离子(Cl^-)是含盐工业废水中最主要的阴离子,会影响AOPs处理有机污染物过程中的氧化去除效率、卤代有机副产物的生成。然而,实践中 Cl^- 的影响常被忽视。针对基于羟基自由基($\cdot\text{OH}$)、硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)和非自由基途径3种不同类型的AOPs,从 Cl^- 与不同自由基($\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$)的反应及正逆反应速率常数、 Cl^- 浓度与pH的复合影响两方面,探讨了 Cl^- 对3类AOPs去除废水中有机物的影响和机理。比较了3类AOPs工艺处理含盐废水适用的 Cl^- 理论浓度的高低差异,提出通过调控pH改变主要活性氧化物质、选择不同的氧化方式等途径减弱 Cl^- 对有机物去除效率的抑制、减少卤代有机副产物的生成,以期AOPs工艺处理含盐废水的应用和相关研究提供参考。

关键词 高级氧化; 含盐废水; 氯离子; 羟基自由基; 硫酸根自由基; 非自由基

工业废水种类繁多,成分复杂,常含有毒有害物质,须经处理达到相关标准,才能够排放。加强工业废水的有效处理和达标排放是实施生态环境保护的重要内容^[1]。其中,电力、炼油、油气开采、焦炭、皮革、冶金、造纸、农药等行业产生的难处理高含盐废水,除了常规的水质指标(如悬浮物质、COD、BOD、pH、重金属离子等)之外,还应将可溶性盐(含量常大于1%)和有毒有害有机物质作为重点去除对象^[2-4]。

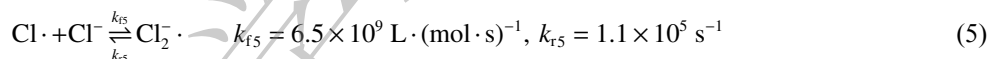
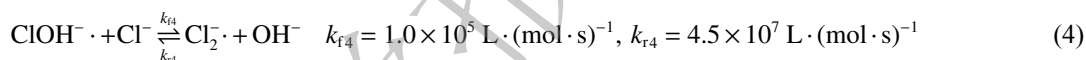
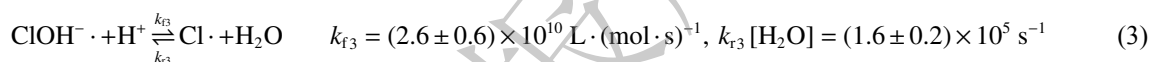
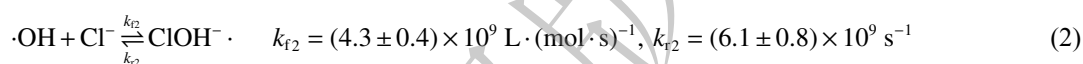
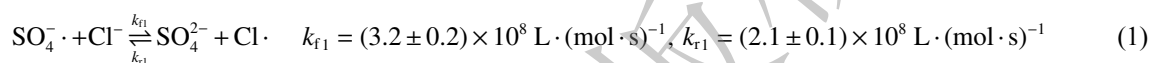
高含盐废水中有机物的去除方法主要有物理吸附^[5-6]、膜分离^[7]、生物降解^[8]、高级氧化技术(advanced oxidation processes, AOPs)等^[9-10]。AOPs技术通过产生具有强氧化能力的活性氧化物种(reactive oxidant species, ROS),可快速氧化降解大多数有机物(如有机染料^[11]、表面活性剂^[12]、烃

收稿日期: 2020-09-07; 录用日期: 2021-01-26

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21707111); 四川省科技计划项目(2020JDTD0018, 2019YJ0320); 西南石油大学科研“启航计划”项目(2017QHZ018)2017QHZ018)

类^[13]、酚类^[14]、药物活性成分^[15]、农药^[16]等),是深度处理含盐废水的主要手段^[17-19]。其中,应用较多的 AOPs 有 Fenton 氧化技术^[20-21]、臭氧催化氧化技术^[22-23]、“臭氧+双氧水”氧化技术^[24-25]、活化过硫酸盐技术^[26-27]等,起主要作用的 ROS 为羟基自由基($\cdot\text{OH}$)或硫酸根自由基($\text{SO}_4\cdot^-$)。后文将基于 $\cdot\text{OH}$ 的 AOPs 称为 HR-AOPs(hydroxyl radical based AOPs),将基于 $\text{SO}_4\cdot^-$ 的 AOPs 称为 SR-AOPs(sulfate radical based AOPs),基于非自由基的 AOPs 称为 NR-AOPs(non-radical based AOPs)。

氯离子(Cl^-)是大多数高含盐工业废水中的主要阴离子^[28]。有研究表明,高浓度的 Cl^- 对 HR-AOPs 和 SR-AOPs 有不同程度的抑制作用^[29-32]。由于 Cl^- 与 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4\cdot^-$ 反应均有较高的反应速率,反应如式(1)~(5)所示^[32-36],基本机理为 Cl^- 与 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4\cdot^-$ 经过一系列反应生成 $\text{Cl}\cdot$,而 $\text{Cl}\cdot$ 与 Cl^- 具有高反应速率(反应(5)),因此在高浓度 Cl^- 环境中,极易生成氧化活性相对较弱的 $\text{Cl}_2\cdot^-$,从而可能降低整个氧化反应对有机物的去除效率^[29, 32, 37],增大氧化剂用量成本。同时,反应过程中产生的一系列活性氯($\text{Cl}\cdot$ 、 $\text{Cl}_2\cdot^-$ 等)等次生自由基也具有一定的氧化能力,与有机物反应后,可能导致多种有毒甚至致癌的氯代有机副产物的生成^[29, 37-39]。



已有研究^[20, 22-27]大多未考虑 Cl^- 对 COD 去除率和氧化剂效率的影响,氯代有机副产物的生成亦被忽略。同时,结合反应式(1)~(5)的正、逆反应速率常数可发现,主要反应物(如 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 H^+ 、 OH^-)的浓度可能会影响各反应中的物质平衡浓度,进而可调节 Cl^- 对 AOPs 效率的影响。

本文梳理了 HR-AOPs、SR-AOPs 及 NR-AOPs 在氧化去除有机物时受 Cl^- 影响的机理,从 Cl^- 与不同自由基($\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4\cdot^-$)的系列反应及正逆反应速率常数、 Cl^- 浓度与 pH 的复合影响 2 方面出发,探讨了 Cl^- 对 3 类 AOPs 工艺去除废水中有机物的不同影响及作用机理,提出了调控 Cl^- 对有机物去除效率的抑制和控制氯代有机副产物生成的可能途径,以期为提高 AOPs 工艺去除高氯盐废水中有机物的效率提供参考。

1 Cl^- 对 HR-AOPs 的影响

1.1 Cl^- 浓度对 HR-AOPs 的影响

以 $\cdot\text{OH}$ 为主要 ROS 的 HR-AOPs 包括 Fenton 氧化^[40]、类 Fenton 氧化^[41]、 O_3 催化氧化^[42]、能量方式(紫外光、微波、超声等)^[43-45]活化 H_2O_2 氧化等技术。 $\cdot\text{OH}$ 的氧化还原电位(E^0)与 pH 紧密相关:中性条件下 E^0 为 1.8 V,氧化能力较弱;酸性条件下 E^0 为 2.7 V^[46],对大多数有机污染物具有非选择性氧化能力;且 $\cdot\text{OH}$ 能够引入含氧官能团,这使得污染物更易被生物降解^[47]。在高氯废水中, Cl^- 能与 $\cdot\text{OH}$ 迅速发生反应(见式(2)~(5)),生成多种含氯自由基($\text{Cl}\cdot$ 、 $\text{Cl}_2\cdot^-$ 、 $\text{ClOH}\cdot^-$)。其中, $\text{Cl}\cdot$ 和 $\text{Cl}_2\cdot^-$ 的氧化还原电位分别为 2.59 V^[48]和 2.30 V^[49],具有较强的氧化能力,能够一定程度减小 Cl^- 清除 $\cdot\text{OH}$ 导致体系有机物去除速率降低的影响。 $\text{Cl}\cdot$ 亲电性强,容易加成到有机物分子的不饱和键上, $\text{Cl}_2\cdot^-$ 则会通过单电子转移和抽氢反应与不饱和有机物及中间产物发生氯化作用,其选择性

比 $\cdot\text{OH}$ 对有机物的去除更强^[32],但会导致氯代有机物副产物的生成。由于物质的各种状态会影响反应平衡过程,因此, Cl^- 在体系中的浓度是影响上述反应的重要因素。

Cl^- 与 $\cdot\text{OH}$ 发生的主要反应(式(2))是可逆反应。基于该反应,可认为 Cl^- 浓度对正逆反应中 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{ClOH}\cdot$ 的相对比例有重要影响,故 Cl^- 清除 $\cdot\text{OH}$ 和产生一系列氯代自由基与 Cl^- 浓度密切相关。当 Cl^- 清除 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{ClOH}\cdot$ 自分解的反应速率相等(见反应式(6))时,将式(2)正逆反应速率常数代入式(6),计算得到的 Cl^- 浓度约为 $1.42\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (约 $50\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)。理论上,当 $[\text{Cl}^-]\geq 1.42\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,正反应更具优势, $\text{ClOH}\cdot$ 有净累积, $\cdot\text{OH}$ 减少故污染物降解反应受到抑制。而 Cl^- 浓度较低时,式(2)的逆反应占主导, $\text{ClOH}\cdot$ 会更快地自分解重新生成 $\cdot\text{OH}$,此时体系中 $\text{ClOH}\cdot$ 累计较少,理论上,污染物降解速率受 Cl^- 的影响较小。因此,HR-AOPs处理含氯废水时,对低浓度 Cl^- 的抑制作用具有一定耐受能力。

$$k_{f2}\times[\text{Cl}^-]=k_{r2} \quad (6)$$

以上基于反应式(2)的计算表明,HR-AOPs处理含氯盐有机废水时受 Cl^- 浓度差异的影响较大,许多研究结果也证实了这一点。ZHANG等^[50]采用UV/ H_2O_2 法降解4-硝基酚,当水溶液中 Cl^- 浓度从0增加到 $15\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时对4-硝基酚降解速率有所抑制,但效果并不显著,且明显弱于 NO_3^- 等其他阴离子。王广生等^[51]考察了 Cl^- 对UV/ NO_3^- 光化学降解磺胺甲噁唑(sulfamethoxazole, SMX)的影响时也发现, $0\sim 7\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Cl^- 对SMX的降解并不产生明显抑制。许入义等^[52]研究光电催化氧化体系降解苯胺类污染物的同步耦合反应机制时,通过加入 $1\,000\sim 8\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的NaCl探究 Cl^- 的影响,当NaCl质量浓度为 $1\,000\sim 6\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,单光与光电体系的污染物去除速率同幅度持续上升,而当NaCl浓度进一步增加至 $8\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时反应速率下降,这是由于产生了活性 $\text{Cl}\cdot$,其氧化活性不如 $\cdot\text{OH}$ 所导致。

文献[50-52]表明,HR-AOPs对低浓度 Cl^- 的抑制作用具有一定的耐受性,而不同研究体系中耐受 Cl^- 影响的范围并不相同,且均低于理论计算值($1.42\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,约 $50\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)。这是由于 Cl^- 与 $\cdot\text{OH}$ 在实际反应过程中,除式(2)中的逆反应消耗 $\text{ClOH}\cdot$ 外,式(3)~(4)的反应也会消耗 $\text{ClOH}\cdot$;当式(2)的反应产生 $\text{ClOH}\cdot$ 后,无论 $\text{ClOH}\cdot$ 有无净累计,式(3)~(5)的反应都会消耗 $\text{ClOH}\cdot$,产生 $\text{Cl}\cdot$ 和 $\text{Cl}_2\cdot$ 。YANG等^[37]采用动力学模拟软件Kintecus拟合计算UV/ H_2O_2 体系产生的自由基种类及稳态浓度时发现,纯水和 $540\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl体系中 $\cdot\text{OH}$ 的稳态浓度在pH为7时分别为 9.83×10^{-13} 和 $9.82\times 10^{-13}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,在pH为3时分别为 1.08×10^{-12} 和 $4.42\times 10^{-13}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。该结果说明,在中性条件下,即使 Cl^- 在较高浓度时,其对HR-AOPs中 $\cdot\text{OH}$ 稳态浓度的影响也较小,但酸性环境会明显降低 $\cdot\text{OH}$ 的稳态浓度,进而抑制对有机物的去除速率。在NaCl浓度为 $540\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的UV/ H_2O_2 体系中,产生 $\text{Cl}_2\cdot$ 的稳态浓度在pH 7和pH 3时分别为 3.88×10^{-14} 和 $4.89\times 10^{-11}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,是同体系中 $\cdot\text{OH}$ 稳态浓度的1/30和110倍,这表明酸性条件有利于 $\text{Cl}_2\cdot$ 生成,且中性条件时也有较明显的 $\text{Cl}_2\cdot$ 产生,而 $\text{Cl}_2\cdot$ 与有机物反应会生成氯代有机物副产物。因此,HR-AOPs处理含氯废水时,尽管理论上反应速率受低浓度 Cl^- 的抑制作用影响较小,但仍会有较高浓度 $\text{Cl}_2\cdot$ 的生成,具有生成氯代有机物副产物的风险;且由于pH的影响(见反应式(3)),在低pH下,即使 Cl^- 在较低浓度时也会对有机物去除速率产生明显抑制,且生成氯代有机物副产物的风险增大。

1.2 Cl^- 与pH对HR-AOPs的复合影响

Cl^- 浓度对HR-AOPs体系的影响与pH密切相关。根据氧化还原电位(E^0)的大小,在中性条件下, $\text{Cl}\cdot$ ($E^0=2.59\text{ V}$)^[48]和 $\text{Cl}_2\cdot$ ($E^0=2.30\text{ V}$)^[49]的氧化能力均强于 $\cdot\text{OH}$ ($E^0=1.8\text{ V}$),而酸性条件下 $\cdot\text{OH}$ ($E^0=2.7\text{ V}$)氧化有机物的能力更强。因此,单从ROS的氧化还原能力来看,酸性条件下 Cl^- 的反应效率会下降,中性(甚至碱性)条件反而会促进反应。不同类型HR-AOPs中,Fenton氧化反应最佳pH为

3~4, 而臭氧催化氧化、类 Fenton 氧化、能量方式活化 H_2O_2 、光催化氧化等 AOPs 的最佳 pH 范围则为中性或偏碱性。 Cl^- 对 Fenton 氧化技术的抑制作用较后几种更明显。许多研究结果也证实了这一点: 邬莎娜等^[53] 采用 Fenton 法处理 N,N-二甲基甲酰胺模拟废水时发现, Cl^- 对体系中 COD 的去除有很强的抑制效果, 出水 COD 从 $90 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 上升至 $250 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 吴广宇等^[54] 采用 Fe^0 非均相 UV/Fenton 技术处理水中阿特拉津 (Atrazine, ATZ) 时, 却发现 Cl^- 对 ATZ 的去除具有明显促进作用, 在 pH 为 3 时, $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Cl^- 能将 ATZ 的去除率从 3 min 达到的 90.8% 提高至为 1 min 后达到的 91.2%。

Cl^- 与 $\cdot\text{OH}$ 发生式 (2) 的反应会首先产生 $\text{ClOH}\cdot$ 。因为 $\text{ClOH}\cdot$ 在酸性条件下能够与 H^+ 快速反应生成 $\text{Cl}\cdot$ (式 (3)), 所以抑制了污染物的降解; 而在中性或碱性条件下, 通过式 (2) 的逆反应可重新生成 $\cdot\text{OH}$ 。当 pH 为 1 时, 将式 (3) 的速率常数代入式 (7) 后可发现, 反应速率常数 $k'_{\text{B}} (2.6 \times 10^{-9} \text{ s}^{-1})$ 与式 (2) 的逆反应速率常数 $k_2 (6.1 \times 10^{-9} \text{ s}^{-1})$ 为同一数量级, 部分 $\text{ClOH}\cdot$ 能够通过式 (3) 转化为 $\text{Cl}\cdot$ 。然而, 随着 pH 升高, $\text{ClOH}\cdot$ 通过式 (3) 的反应转化为 $\text{Cl}\cdot$ 的比例会明显减少, Cl^- 对 HR-AOPs 去除有机物的抑制作用减弱。BOUTITI 等^[55] 利用 UV/ H_2O_2 降解 1-己基-3-甲基咪唑时发现, 在天然环境的 pH 条件下, 当 Cl^- 浓度大于 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 污染物的降解速率不受影响, 但在酸性环境下会抑制污染物的降解。PIGNATELLO 等^[56] 也发现了类似情况, 当 pH 为 2.8 且 Cl^- 浓度超过 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 利用 Fenton 反应降解 2,4-二氯苯氧乙酸的反应会受到明显抑制, 此亦是由于清除了 $\cdot\text{OH}$, 活性物质减少而致。KIWI 等^[57] 发现, 在酸性条件下通过 Fenton 反应产生 $\cdot\text{OH}$ 来降解偶氮染料, 而当 Cl^- 存在时, 其降解率也明显下降。由此说明, pH 对 HR-AOPs 处理高盐废水有较大影响, 且在酸性条件下受 Cl^- 的抑制作用更加明显。YANG 等^[37] 的模拟实验也证明了这一现象, 即当 pH 为 3 时, UV/ H_2O_2 处理无卤素的纯水体系中仅存在 $\cdot\text{OH}$ 一种自由基, 其稳态浓度为 $1.08 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 而在投加 $540 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaCl 后, 体系中 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{Cl}\cdot$ 和 $\text{Cl}_2\cdot$ 的稳态浓度分别为 4.42×10^{-13} 、 1.40×10^{-15} 、 $4.89 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 中性条件下, 纯水与含氯体系中 $\cdot\text{OH}$ 稳态浓度几乎相同, 含氯体系中产生的 $\text{Cl}_2\cdot$ 也仅为同体系 $\cdot\text{OH}$ 的 1/30, 而在酸性条件下纯水体系中的 $\cdot\text{OH}$ 是含氯体系中 $\cdot\text{OH}$ 的 2.44 倍, 含氯体系中产生的 $\text{Cl}_2\cdot$ 则是同体系 $\cdot\text{OH}$ 的 110 倍, 故酸性条件下 Cl^- 对 UV/ H_2O_2 去除有机物的抑制作用将更加明显。

$$k_{\text{B}} \times [\text{H}^+] = k'_{\text{B}} = 2.6 \times 10^{-9} \text{ s}^{-1} \quad (7)$$

Cl^- 和 pH 对 HR-AOPs 的影响机理如图 1 所示。在实际采用 HR-AOPs 进行水处理时, Cl^- 的影响机制与体系 pH 具有复合作用, 而 HR-AOPs 对低浓度 Cl^- 的抑制作用有一定耐受能力, 在酸性条件下受 Cl^- 抑制作用大于中碱性条件。

2 Cl^- 对基于 $\text{SO}_4\cdot^-$ 的 AOPs 影响

因 $\text{SO}_4\cdot^-$ 具有氧化还原电位高 (2.5~3.1 V)、pH 适用范围广^[58]、存留时间 (30~40 μs) 比 $\cdot\text{OH}$ 更长^[59] 等优点, 故 SR-AOPs 倍受关注。 $\text{SO}_4\cdot^-$ 与有机物的反应主要通过夺取电子来实现, 对有机物的氧化更具选择性, 对某些有机物的氧化效率比 $\cdot\text{OH}$ 更高。SR-AOPs 主要是通过活化过一硫酸氢钾 (KHSO_5 , Potassium peroxymonosulfate, PMS) 或过硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, Sodium peroxydisulfate, PDS) 产生 $\text{SO}_4\cdot^-$ 进而氧化降解有机物。由于 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 比 KHSO_5 更稳定, 且在水中溶解度更高, 因此, 在实际污染修复中用得更多。活化方式可分为 2 大类: 能量活化 (如热、紫外光、超声等)^[60-62] 和催化剂活化 (过渡金属等)^[63]。

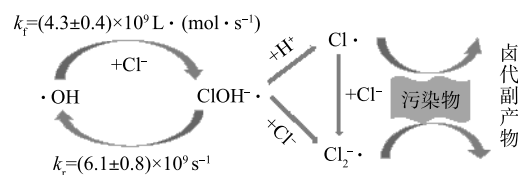


图 1 Cl^- 和 pH 对 HR-AOPs 的影响示意图

Fig. 1 Schematic illustration of the influence mechanisms of Cl^- and pH on HR-AOPs

2.1 Cl^- 浓度对SR-AOPs的影响

在采用SR-AOPs处理含氯有机废水时, Cl^- 会与有机污染物竞争消耗 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, 直接反应生成 $\text{Cl}\cdot$ (式(1)), $\text{Cl}\cdot$ 再进一步与其他 Cl^- 反应生成 $\text{Cl}_2\cdot$ (式(5))^[64]。不同于 Cl^- 在HR-AOPs中与 $\cdot\text{OH}$ 经过一系列反应才生成 $\text{Cl}\cdot$, Cl^- 与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 反应直接生成 $\text{Cl}\cdot$ 。从主要反应来看, SR-AOPs比HR-AOPs更易受 Cl^- 的影响, 同样也受 Cl^- 浓度和pH的影响, 但具体表现有较大差别。

Cl^- 通过发生式(1)的反应清除 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 而生成 $\text{Cl}\cdot$, 由于式(1)的正反应速率 k_1 大于其逆反应速率 kr_1 , 因此, 从理论上来说, 利用SR-AOPs处理含氯盐废水时, 在低 Cl^- 浓度下有机物的去除会受到较大抑制, 即 Cl^- 产生抑制作用的浓度阈值更低。以热活化PDS的相关研究为例, Cl^- 的存在对酮洛芬^[65]、阿特拉津^[66]、磺胺-氯吡啶^[67]、三氯乙烯^[68]和四氯化碳^[69]等的降解均产生了明显抑制。CHAN等^[70]采用活化过氧单硫酸盐(PMS)法降解阿特拉津并探讨了 Cl^- 的影响, 发现 Cl^- 在反应中具有明显抑制作用, 其原因可能是由于 Cl^- 清除了 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, 并且产生了氧化活性较弱的 $\text{Cl}\cdot$ 。当 Cl^- 浓度持续增大时, 积累的 $\text{Cl}\cdot$ 将与 Cl^- 进一步发生反应(式(5))生成 $\text{Cl}_2\cdot$ 。

当溶液中的自由基种类增加, 对污染物降解的影响则更加复杂。而当 Cl^- 浓度增加到一定程度时, 则对污染物降解的影响呈先抑制后促进的双重作用。WANG等^[71]在钴活化过氧单硫酸盐体系(Co/PMS)中发现, 当 Cl^- (浓度为 $0\sim 10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)存在时, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 对偶氮染料的降解作用被明显抑制; 而当 Cl^- 浓度较高($>100\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)时, 偶氮染料的降解作用被增强; 这可能是由于 Cl^- 浓度较低时会优先清除 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, 而产生活性更小的 $\text{Cl}\cdot$ 阻碍染料的脱色; 当 Cl^- 浓度进一步增大, Cl^- 通过双电子转移直接与PMS氧化反应产生活性卤素 Cl_2 或 HClO , 活性卤素能进一步与染料反应可能产生卤代有机化合物。周骏等^[72]在UV/PMS体系降解硝基氯芬的动力学及机理研究中也提出了 Cl^- 的双重作用, Cl^- 为 $0.05\sim 10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时对污染物的降解起抑制作用, 而当 Cl^- 从 $30\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $100\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 体系反应速率迅速上升, 甚至能达到无氯体系的8.5倍。在热/PDS降解二氯苯氧氯酚^[73]和头孢羧苄^[74]等的研究中, 也都发现 Cl^- 存在类似先抑制后促进的双重作用。

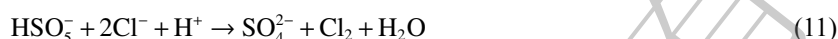
2.2 Cl^- 与pH对SR-AOPs的复合影响

SR-AOPs受pH的影响主要表现在体系中的自由基成分及含量在不同pH条件下差异较大。有研究表明, pH<9时 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 为主要自由基成分; 当 $9<\text{pH}<11$ 时, 体系中通常出现 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 与 $\cdot\text{OH}$ 共存的情况; 当pH>11时, 则主要是 $\cdot\text{OH}$ ^[75]。这主要是由于, 在偏碱性条件下, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 能够与 OH^- 发生反应(8)产生 $\cdot\text{OH}$ ^[76-77]。在pH与 Cl^- 的复合影响下, 较低pH条件时SR-AOPs体系中主要的自由基为 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, 其能迅速与 Cl^- 发生反应(见式(1)和式(5)), 生成 $\text{Cl}_2\cdot$; 当pH较高时, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 生成 $\cdot\text{OH}$ 而导致 $\text{Cl}_2\cdot$ 浓度降低, 同时 $\text{Cl}_2\cdot$ 与 OH^- 发生式(9)的反应, 使得 $\text{Cl}_2\cdot$ 浓度进一步降低, $\text{ClOH}\cdot$ 浓度增加^[78], 并且 $\text{ClOH}\cdot$ 会继续发生自分解产生更多 $\cdot\text{OH}$ (式(2)的逆反应)^[79]。FANG等^[80]研究 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 降解多氯联苯时发现, Cl^- 的存在会影响 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 氧化过程中不同条件下自由基的种类分布, 并抑制多氯联苯的降解。WU等^[81]研究氯化物对SR-AOPs降解贝扎菲酯和卡马西平影响时也发现类似规律。YUAN等^[82]在探究UV/PDS降解染料废水时同样发现, 染料在碱性介质中更容易被破坏, 这可能是由于 $\cdot\text{OH}$ 为该pH条件下的优势自由基, 对污染物的去除选择性不强。



因此, Cl^- 对SR-AOPs的影响主要为 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 与 Cl^- 反应后形成多种卤素自由基, 从而降低体系氧化能力^[83-84]; 同时, 在中性或碱性pH条件下, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 会生成 $\cdot\text{OH}$, 形成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 与 $\cdot\text{OH}$ 共存并与 Cl^- 作用的复杂体系^[85]。 Cl^- 和pH对SR-AOPs的影响机理如图2所示。

盐废水时,在酸性条件下通过产生多种活性氯物质(HClO 和 Cl_2)以促进污染物降解,而在碱性条件下则主要通过PMS自分解或与有机物作用产生 $^1\text{O}_2$,从而促进污染物降解(见式(14))^[89]。



综上所述,基于PMS的NR-AOPs是一种新型有效处理含氯盐废水的方法, Cl^- 和pH对该过程的影响机理如图3所示。与HR-AOPs和SR-AOPs不同, Cl^- 在偏酸性条件下与PMS反应生成活性氯(主要为 HClO 和 Cl_2),能明显促进氧化降解有机污染物,但会生成卤代副产物;在偏碱性条件下,PMS通过自分解或与某些有机物作用产生 $^1\text{O}_2$,从而能有效氧化降解有机物,受 Cl^- 影响小,且无卤代副产物产生。因此,采用PMS非自由基氧化技术处理含氯盐有机废水时,需严格控制pH,可通过调节pH至碱性以减少氯代副产物的生成。PMS非自由基对高氯盐有机废水处理去除有机物有一定应用前景。

图3 Cl^- 和pH对PMS非自由基型AOPs的影响

Fig. 3 Schematic illustration of the influence mechanisms of Cl^- and pH on the non-radical based AOPs with PMS

4 展望

Cl^- 对自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$)型AOPs去除有机物有较大影响,故需进一步研究 Cl^- 竞争反应及氯代副产物产生的机理,增加对AOX、生物毒性、TOC等指标的考量,在更深层面探究 Cl^- 对AOPs去除有机物的影响。此外,还需要探索更多的非自由基($^1\text{O}_2$ 、 $\text{O}_2^{\cdot-}$)途径氧化降解污染物,研究活性物质种类、来源、机理、反应条件优化、受干扰离子影响机理等因素对反应体系的影响。研究非均相催化材料在AOPs中的应用,可通过在催化材料界面产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 与目标污染物反应,减弱自由基与 Cl^- 的反应,以提高AOPs处理含盐有机废水对 Cl^- 影响的抗性。

参考文献

- [1] 张统,李志颖,董春宏,等.我国工业废水处理现状及污染防治对策[J].给水排水,2020,56(24):1-3.
- [2] JANG D, HWANG Y, SHIN H, et al. Effects of salinity on the characteristics of biomass and membrane fouling in membrane bioreactors[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 141: 50-56.
- [3] LEFEBVRE O, MOLETTA R. Treatment of organic pollution in industrial saline wastewater: A literature review[J]. *Water Research*, 2006, 40(20): 3671-3682.
- [4] PANSWAD T, ANAN C. Impact of high chloride wastewater on an anaerobic/anoxic/aerobic process with and without inoculation of chloride acclimated seeds[J]. *Water Research*, 1999, 33(5): 1172.
- [5] LIN Y, ZHONG L, DOU S, et al. Facile synthesis of electrospun carbon nanofiber/graphene oxide composite aerogels for high efficiency oils absorption[J]. *Environment International*, 2019, 128: 37-45.
- [6] TIAN S, JIANG P, PING N, et al. Enhanced adsorption removal of phosphate from water by mixed lanthanum/aluminum pillared montmorillonite[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, 151(1/2/3): 141-148.
- [7] 李肖琳,谢陈鑫,秦微,等.膜分离-光电催化深度处理高盐含聚污水[J].环境工程学报,2016,10(8):4141-4146.

- [8] PIERRE B, JEAN-PAUL A. The biological degradation of cellulose[J]. *FEMS Microbiology Reviews*, 1994(1): 1.
- [9] HUANG J, DAI Y, SINGEWALD K, et al. Effects of MnO_2 of different structures on activation of peroxymonosulfate for bisphenol A degradation under acidic conditions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 370: 906-915.
- [10] ZHANG H C, LEMLEY A T. Reaction mechanism and kinetic modeling of DEET degradation by flow-through anodic Fenton treatment (FAFT)[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(14): 4488-4494.
- [11] GHAUCH A, TUQAN A M, KIBBI N, et al. Methylene blue discoloration by heated persulfate in aqueous solution[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 213: 259-271.
- [12] KABDASLI I, ECER Ç, OLMEZ-HANCI T, et al. A comparative study of $\cdot\text{OH}$ and $\text{SO}_4^{\cdot-}$ based AOPs for the degradation of non-ionic surfactant Brij30[J]. *Water Science & Technology*, 2015, 72(2): 194-202.
- [13] RUBIO-CLEMENTE A, TORRES-PALMA R A, PE UELA G A. Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous environment by chemical treatments: A review[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 478: 201-225.
- [14] GALBIČKOVÁ B, BLINOVÁ L, SOLDÁN M. Using of AOP Process for Phenol Removal from Wastewater[J]. *Environmental Engineering*, 2013, 864-867: 1690-1693.
- [15] GHAUCH A, BAYDOUN H, DERMESROPIAN P. Degradation of aqueous carbamazepine in ultrasonic/ $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ systems[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 172(1): 18-27.
- [16] CHAN K H, CHU W. Atrazine removal by catalytic oxidation processes with or without UV irradiation: Part II: An analysis of the reaction mechanisms using LC/ESI-tandem mass spectrometry[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2005, 58(3/4): 157-163.
- [17] BABUPONNUSAMI A, MUTHUKUMAR K. Advanced oxidation of phenol: A comparison between Fenton, electro-Fenton, sono-electro-Fenton and photo-electro-Fenton processes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 183: 1-9.
- [18] KARCI A, ARSLAN-ALATON I, OLMEZ-HANCI T, et al. Transformation of 2,4-dichlorophenol by $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$, Fenton and photo-Fenton processes: Oxidation products and toxicity evolution[J]. *Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry*, 2012, 230(1): 65-73.
- [19] MÉNDEZ-DÍAZ J, SÁNCHEZ-POLO M, RIVERA-UTRILLA J, et al. Advanced oxidation of the surfactant SDBS by means of hydroxyl and sulphate radicals[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 163(3): 300-306.
- [20] 杨伟, 袁珊珊, 宋震宇, 等. Fenton氧化与活性炭吸附深度处理高含盐难降解海上采油废水的研究[J]. *应用化工*, 2014, 43(11): 2060-2064.
- [21] 时钰, 杨晓芳, 杨招艺, 等. 可用于去除高盐废水中有机污染物的混凝-Fenton氧化联合工艺[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(9): 4958-4964.
- [22] 李根. 催化臭氧氧化技术在煤化工废水深度处理中的应用研究[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2018.
- [23] 任明, 孙淑英, 金艳, 等. 催化臭氧氧化法处理煤化工高盐废水[J]. *环境工程*, 2018, 36(8): 54-59.
- [24] 耿翠玉, 杨映, 乔瑞平, 等. $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 协同氧化石油化工业反渗透浓水[J]. *环境污染与防治*, 2016, 38(11): 56-59.
- [25] 王少雄, 俞彬, 张彦海, 等. 臭氧及双氧水处理高盐有机废水的工程应用[J]. *工业用水与废水*, 2018, 49(5): 74-76.
- [26] 李春立. 蒸发-过硫酸盐高级氧化法一体化技术处理高盐挥发性有机废水[D]. 新乡: 河南师范大学, 2017.
- [27] 陈希, 纪志永, 黄智辉, 等. 电化学协同过硫酸盐氧化法处理含盐有机废水[J]. *化工进展*, 2019, 38(12): 5572-5577.
- [28] GREENLEE L F, LAWLER D F, FREEMAN B D, et al. Reverse osmosis desalination: Water sources, technology, and today's challenges[J]. *Water Research*, 2009, 43(9): 2317-2348.

- [29] YANG Y, PIGNATELLO J J, MA J, et al. Effect of matrix components on $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ and $\text{UV}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ advanced oxidation processes for trace organic degradation in reverse osmosis brines from municipal wastewater reuse facilities[J]. *Water Research*, 2016, 89: 192-200.
- [30] OH W, DONG Z, LIM 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.
- [31] PIGNATELLO J J, OLIVEROS E, MACKAY A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry[J]. *Critical Reviews in Environmental Science & Technology*, 2006, 36(1): 1-84.
- [32] GREBEI J E, PIGNATELLO J I, MITCH W A. Effect of halide ions and carbonates on organic contaminant degradation by hydroxyl radical-based advanced oxidation processes in saline waters[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(17): 6822-6828.
- [33] YU X, BAO Z, BARKER J R. Free radical reactions involving $\text{Cl}^\cdot$, $\text{Cl}_2^\cdot$, and $\text{SO}_4^\cdot$ in the 248 nm photolysis of aqueous solutions containing $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ and Cl^- [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2004, 108(2): 295-308.
- [34] BUXTON G V, BYDDER M, ARTHUR SALMON G. The reactivity of chlorine atoms in aqueous solution Part II. The equilibrium $\text{SO}_4^\cdot + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Cl}^\cdot + \text{SO}_4^{2-}$ [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 1999, 1(2): 269-273.
- [35] YU X Y. Critical evaluation of rate constants and equilibrium constants of hydrogen peroxide photolysis in acidic aqueous solutions containing chloride ions[J]. *Journal of Physical & Chemical Reference Data*, 2004, 33(3): 747-763.
- [36] YU X Y, BARKER J R. Hydrogen peroxide photolysis in acidic aqueous solutions containing chloride ions. I. Chemical mechanism[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2003, 107(9): 1313-1324.
- [37] YANG Y, PIGNATELLO J J, MA J, et al. Comparison of halide impacts on the efficiency of contaminant degradation by sulfate and hydroxyl radical-based advanced oxidation processes (AOPs)[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(4): 2344-2351.
- [38] XIE W, DONG W, KONG D, et al. Formation of halogenated disinfection by-products in cobalt-catalyzed peroxymonosulfate oxidation processes in the presence of halides[J]. *Chemosphere*, 2016, 154: 613-619.
- [39] 袁瑞霞. 基于自由基反应的高盐染料废水降解有机卤代物AOX生成机制研究[D]. 上海: 东华大学, 2012.
- [40] TONY M A, ZHAO Y Q, EL-SHERBINY M F. Fenton and Fenton-like AOPs for alum sludge conditioning: Effectiveness comparison with different Fe^{2+} and Fe^{3+} salts[J]. *Chemical Engineering Communications*, 2010, 198(3): 442-452.
- [41] WANG N, ZHENG T, ZHANG G, et al. A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2016, 4(1): 762-787.
- [42] 魏健, 何锦焱, 宋永会, 等. 臭氧催化氧化-BAF深度处理抗生素废水效能及微生物群落结构分析[J]. *环境科学学报*, 2020, 40(6): 2090-2100.
- [43] MIKLOS D B, HARTL R, MICHEL P, et al. $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ process stability and pilot-scale validation for trace organic chemical removal from wastewater treatment plant effluents[J]. *Water Research*, 2018, 136: 169-179.
- [44] LI Z, LIU F, DING Y, et al. Preparation and properties of Cu-Ni bimetallic oxide catalyst supported on activated carbon for microwave assisted catalytic wet hydrogen peroxide oxidation for biologically pretreated coal chemical industry wastewater treatment[J]. *Chemosphere*, 2019, 214: 17-24.
- [45] RAHDAR S, IGWEGBE C A, GHASEMI M, et al. Degradation of aniline by the combined process of ultrasound and hydrogen peroxide ($\text{US}/\text{H}_2\text{O}_2$)[J]. *MethodsX*, 2019, 6: 492-499.

- [46] BUXTON G V, GREENSTOCK C L, HELMAN W P, et al. Critical view of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{H}/\cdot\text{OH}$) in aqueous solution[J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1988, 17(2): 513-886.
- [47] GOLDSTONE J V, PULLIN M J, BERTILSSON S, et al. Reactions of hydroxyl radical with humic substances: Bleaching, mineralization, and production of bioavailable carbon substrates[J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(3): 364-372.
- [48] ISSE A A, LIN C Y, COOTE M L, et al. Estimation of standard reduction potentials of halogen atoms and alkyl halides[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2011, 115(4): 678-684.
- [49] ERSHOV B G, KELM M, GORDEEV A V, et al. A pulse radiolysis study of the oxidation of Br^- by Cl_2^- in aqueous solution: Formation and properties of ClBr^- [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2002, 4(10): 1872-1875.
- [50] ZHANG W B, XIAO X M, AN T C, et al. Kinetics, degradation pathway and reaction mechanism of advanced oxidation of 4-nitrophenol in water by a $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ process[J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2003, 78: 788-794.
- [51] 王广生, 付冬彬, 刘义青, 等. UV/NO_3^- 光化学降解水中的磺胺甲恶唑[J]. *环境科学学报*, 2020, 40(4): 1234-1241.
- [52] 许入义, 李孟, 唐建伟, 等. 光电催化氧化体系降解苯胺类污染物的同步耦合反应机制研究[J]. *环境科学学报*, 2019, 39(8): 2525-2534.
- [53] 郭莎娜, 孙贤波, 刘勇弟, 等. Fenton法处理DMF废水及无机阴离子对反应的影响[J]. *华东理工大学学报(自然科学版)*, 2017, 43(1): 70-75.
- [54] 吴广宇, 袁向娟, 徐海明, 等. $\text{UV}/\text{Fenton-Fe}^0$ 降解水中阿特拉津动力学及影响因素[J]. *水处理技术*, 2017, 43(7): 32-38.
- [55] BOUTITI A, ZOUAGHI R, BENDJABEUR S E, et al. Photodegradation of 1-hexyl-3-methylimidazolium by $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ and UV/TiO_2 : Influence of pH and chloride[J]. *Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry*, 2016, 336: 164-169.
- [56] PIGNATELLO J J. Dark and photoassisted Fe^{3+} -catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide[J]. *Environmental Science & Technology*, 1992, 26(5): 944-951.
- [57] KIWI J, LOPEZ A, NADTOCHENKO V. Mechanism and kinetics of the OH -radical intervention during Fenton oxidation in the presence of a significant amount of radical scavenger (Cl^-) [J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34(11): 2162-2168.
- [58] HU P, LONG M. Cobalt-catalyzed sulfate radical-based advanced oxidation: A review on heterogeneous catalysts and applications[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 181: 103-117.
- [59] WANG J, WANG S. Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 334: 1502-1517.
- [60] CHEN L, HU X, CAI T, et al. Degradation of Triclosan in soils by thermally activated persulfate under conditions representative of in situ chemical oxidation (ISCO)[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 369: 344-352.
- [61] ZHANG R C, SUN P Z, BOYER T H, et al. Degradation of pharmaceuticals and metabolite in synthetic human urine by UV , $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, and UV/PDS [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(5): 3056-3066.
- [62] 杨晴, 孙昕, 李鹏飞, 等. 超声活化过硫酸盐降解甲基橙的影响因素研究[J]. *环境科学学报*, 2020, 40(8): 2715-2721.
- [63] DING Y, ZHU L, WANG N, et al. Sulfate radicals induced degradation of tetrabromobisphenol A with nanoscaled magnetic CuFe_2O_4 as a heterogeneous catalyst of peroxymonosulfate[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, 129: 153-162.
- [64] HUIE R E, CLIFTON C L. Temperature dependence of the rate constants for reactions of the sulfate radical, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ with

- anions[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1990, 94(23): 8561-8567.
- [65] FENG Y, SONG Q, LV W, et al. Degradation of ketoprofen by sulfate radical-based advanced oxidation processes: Kinetics, mechanisms, and effects of natural water matrices[J]. *Chemosphere*, 2017, 189: 643-651.
- [66] JI Y, DONG C, KONG D, et al. Heat-activated persulfate oxidation of atrazine: Implications for remediation of groundwater contaminated by herbicides[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 263: 45-54.
- [67] LIU L, LIN S, ZHANG W, et al. Kinetic and mechanistic investigations of the degradation of sulfachloropyridazine in heat-activated persulfate oxidation process[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 346: 515-524.
- [68] XU M, DU H, GU X, et al. Generation and intensity of active oxygen species in thermally activated persulfate systems for the degradation of trichloroethylene[J]. *RSC Advances*, 2014, 76(4): 40511-40517.
- [69] XU M, GU X, LU S, et al. Degradation of carbon tetrachloride in thermally activated persulfate system in the presence of formic acid[J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2016, 10(3): 438-446.
- [70] CHAN K H, CHU W. Degradation of atrazine by cobalt-mediated activation of peroxymonosulfate: Different cobalt counteranions in homogenous process and cobalt oxide catalysts in photolytic heterogeneous process[J]. *Water Research*, 2009, 43(9): 2513-2521.
- [71] WANG Z, YUAN R, GUO Y, et al. Effects of chloride ions on bleaching of azo dyes by Co²⁺/oxone reagent: Kinetic analysis[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 190(1/2/3): 1083-1087.
- [72] 周骏, 肖九花, 方长玲, 等. UV/PMS体系硝基氯酚降解动力学及机理研究[J]. *中国环境科学*, 2016, 36(1): 66-73.
- [73] 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.
- [74] QIAN Y, XUE G, CHEN J, et al. Oxidation of cefalexin by thermally activated persulfate: Kinetics, products, and antibacterial activity change[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 354: 153-160.
- [75] LIANG C, WANG Z S, BRUELL C J. Influence of pH on persulfate oxidation of TCE at ambient temperatures[J]. *Chemosphere*, 2007, 66(1): 106-113.
- [76] LIANG C, WANG Z, MOHANTY N. Influences of carbonate and chloride ions on persulfate oxidation of trichloroethylene at 20 °C[J]. *Science of the Total Environment*, 2006, 370(2/3): 271-277.
- [77] PEYTON G R. The free-radical chemistry of persulfate-based total organic carbon analyzers[J]. *Marine Chemistry*, 1993, 41(1/2/3): 91-103.
- [78] BUXTON G V, BARLOW S, MCGOWAN S, et al. The reaction of the SO₃⁻ radical with Fe^{II} in acidic aqueous solution: A pulse radiolysis study[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 1999, 1(13): 3111-3115.
- [79] HUANG K C, ZHAO Z, HOAG G E, et al. Degradation of volatile organic compounds with thermally activated persulfate oxidation[J]. *Chemosphere*, 2005, 61(4): 551-560.
- [80] 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, 227-228: 394-401.
- [81] WU Y, YANG Y, LIU Y, 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.
- [82] YUAN R, WANG Z, HU Y, et al. Probing the radical chemistry in UV/persulfate-based saline wastewater treatment: Kinetics modeling and byproducts identification[J]. *Chemosphere*, 2014, 109: 106-112.

- [83] GU X, LU S, QIU Z, et al. Photodegradation performance of 1, 1, 1-trichloroethane in aqueous solution: In the presence and absence of persulfate[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 215-216: 29-35.
- [84] MCKENNA J H, DOERING P H. Measurement of dissolved organic carbon by wet chemical oxidation with persulfate: Influence of chloride concentration and reagent volume[J]. *Marine Chemistry*, 1995, 42(2): 109-114.
- [85] WACLAWEK S, LUTZE H V, GRUBEL K, et al. Chemistry of persulfates in water and wastewater treatment: A review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 330: 44-62.
- [86] FANG C, LOU X, HUANG Y, et al. Monochlorophenols degradation by UV/persulfate is immune to the presence of chloride: Illusion or reality?[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 323: 124-133.
- [87] 银仁莉. 过硫酸盐的非自由基氧化降解磺胺类抗生素的效能及机制[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2019.
- [88] SONG H, YAN L, WANG Y, et al. Electrochemically activated PMS and PDS: Radical oxidation versus nonradical oxidation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 391: 123560.
- [89] ZHOU Y, JIANG J, GAO Y, et al. Activation of peroxymonosulfate by benzoquinone: A novel nonradical oxidation process[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(21): 12941-12950.
- [90] MA W, WANG N, FAN Y, et al. Non-radical-dominated catalytic degradation of bisphenol A by ZIF-67 derived nitrogen-doped carbon nanotubes frameworks in the presence of peroxymonosulfate[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 336: 721-731.
- [91] CHEN J B, FANG C, XIA W J, et al. Selective transformation of β -Lactam antibiotics by peroxymonosulfate: Reaction kinetics and nonradical mechanism[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(3): 1461-1470.
- [92] YANG Y, BANERJEE G, BRUDVIG GARY W, et al. Oxidation of organic compounds in water by unactivated peroxymonosulfate[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(10): 5911-5919.
- [93] 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.
- [94] LOU X Y, GUO Y G, XIAO D X, et al. Rapid dye degradation with reactive oxidants generated by chloride-induced peroxymonosulfate activation[J]. *Environmental Science & Pollution Research*, 2013, 20(9): 6317-6323.
- [95] 王海军. 氯水的漂白作用原理探究[J]. *化学教育(中英文)*, 2018, 39(19): 66-69.
- [96] 丁曦, 张学维, 周润生, 等. 非活化单过硫酸盐降解柳氮磺胺吡啶: 动力学及机制[J]. *环境科学*, 2020, 41(5): 2310-2319.
- [97] 古振川, 高乃云, 安娜, 等. Cl^-/PMS 体系降解甲氧苄啶的效能与机理[J]. *中国环境科学*, 2018, 38(3): 977-984.
- [98] ZENG H, ZHAO X, ZHAO F, et al. Oxidation of 2,4-dichlorophenol in saline water by unactivated peroxymonosulfate: Mechanism, kinetics and implication for in situ chemical oxidation[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 728: 138826.
- [99] FANG C, LOU X, TANG Y, et al. Dual character of peroxymonosulfate oxidation process to treat salty wastewater containing 2,4, 6-tribromophenol[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, 8(4): 103998.
- [100] LI C, CHEN C, WANG Y, et al. Insights on the pH-dependent roles of peroxymonosulfate and chlorine ions in phenol oxidative transformation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 362: 570-575.

(责任编辑: 靳炜)

Effects and mechanism of Cl^- and pH on organic matter removal in salt-containing wastewater treatment by advanced oxidation processes

LIU Yucheng^{1,2}, YANG Bing^{1,2,*}, LI Qinman¹, MA Lili^{1,2}, LI Lingli^{1,2}, CHEN Mingyan^{1,2}

1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China

2. Institute of Industrial Hazardous Waste Disposal and Utilization, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China

*Corresponding author, E-mail: yangb2016@swpu.edu.cn

Abstract Advanced oxidation processes (AOPs) have been widely applied in industrial wastewater treatment for organic compounds removal. Chloride ion (Cl^-) is the main anion in most salt-containing industrial wastewater. Studies have shown that Cl^- has a significant impact on the removal efficiency and the formation of halogenated organic by-products in the treatment of organic pollutants by AOPs, yet it is often overlooked in practice. This review focuses on three different types of AOPs based on hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$), sulfate radicals ($\text{SO}_4^{\cdot-}$), and non-radical pathways. The effects and mechanism of Cl^- on the removal of organic compounds from wastewater by these three kinds of AOPs were discussed based on a series of reactions and forward/reverse reaction rate constants between Cl^- and different free radicals ($\cdot\text{OH}$, $\text{SO}_4^{\cdot-}$), and the combined influences of Cl^- concentration and pH condition. The differences of theoretically appropriate Cl^- concentration ranges for AOPs applied to treat saline wastewater were compared. Regulating pH conditions to change the main reactive oxidant species and choosing different oxidation methods are proposed to reduce the inhibition of Cl^- on organic compound removal efficiency and decrease the generation of halogenated organic by-products. This review provides theoretical support for the application and related research of AOPs in the treatment of salt containing wastewater.

Keywords advanced oxidation; salt-containing wastewater; chloride ion; hydroxyl radical; sulfate radical; non-radical