

过氧乙酸高级氧化技术机理及影响因素研究进展

代朝猛¹, 贾辰炎¹, 胡佳俊², 刘曙光¹, 张亚雷³, 游学极¹

(1. 同济大学土木工程学院, 上海 200092;
2. 上海大学生命科学学院, 上海 200444;
3. 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092)

[摘要] 过氧乙酸高级氧化技术(PAA-AOPs)能原位产生羟基($\cdot\text{OH}$)、有机自由基($\text{R}-\text{C}\cdot$)、超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)和单线态氧($^1\text{O}_2$)等高活性物质,可提高有机污染物的可生化性,甚至使其完全矿化。与传统水处理技术相比, PAA-AOPs具有操作简单、成本低和毒副产物少等优势,潜力巨大。对 PAA-AOPs 的反应机理、研究现状、特有性质和主要影响因素进行了全面分析。首先综述了光照、过渡金属和碳质材料等方式活化 PAA 的机理,并分析对比了三种活化方式的优缺点,然后对 PAA-AOPs 降解有机污染物过程中的优势活性物质、易反应结构和主要反应路径进行了总结;其次根据 PAA-AOPs 的工艺特点,系统阐述了 pH、PAA 浓度、 Cl^- 、 CO_3^{2-} 、 NO_3^- 和天然有机质(NOM)等因素对 PAA-AOPs 降解有机污染物的影响,并对其中的深层次机理进行了概述;最后在此基础上对该技术未来的研究方向进行了展望。

[关键词] 过氧乙酸;高级氧化;活化机理;降解机理;有机污染物;影响因素

[中图分类号] X703 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2023)01-0001-09

Research progress on mechanism and influencing factors of advanced oxidation technology with peracetic acid

DAI Chaomeng¹, JIA Chenyan¹, HU Jiajun², LIU Shuguang¹, ZHANG Yalei³, YOU Xueji¹

(1. College of Civil Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China;

2. College of Life Science, Shanghai University, Shanghai 200444, China;

3. College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Advanced oxidation processes with peracetic acid(PAA-AOPs) can produce high active substance such as hydroxide radical($\cdot\text{OH}$), organic radical($\text{R}-\text{C}\cdot$), superoxide radical($\cdot\text{O}_2^-$) and singlet oxygen($^1\text{O}_2$) in situ, which can improve the biodegradability of organic pollutants and even completely mineralize them. Compared with traditional water treatment technologies, PAA-AOPs has the advantages of simple operation, low cost as well as less toxicity and by-products and has great potential. In this review, the reaction mechanism, specific properties and main influencing factors of PAA-AOPs were comprehensively analyzed. The mechanisms of activation of PAA by light, transition metal and carbonaceous material was firstly reviewed, and then the advantages and disadvantages of the three activation methods were analyzed and compared. Next, the dominant active substances, easy reaction structures and main reaction pathways in the degradation of organic pollutants by PAA-AOPs was summarized. Furthermore, the effects of pH, PAA concentration, Cl^- , CO_3^{2-} , NO_3^- and natural organic matter(NOM) on PAA-AOPs degradation of organic pollutants according to the process characteristics of PAA-AOPs were systematically described and the underlying mechanism was summarized. Finally, on this basis, we provide some future perspectives on the research direction of PAA-AOPs.

Key words: peracetic acid; advanced oxidation; activation principle; degradation principle; organic pollutant; influencing factor

[基金项目] 国家自然科学基金面上项目(42077175)

随着社会的快速发展,复杂有机污染物排放量急剧增加,且呈现出高毒性、高危害和难降解的趋势,对人体健康、经济发展和生态安全带来的危害不容忽视,研究开发一种高效实用的有机污染物处理技术意义重大^[1]。过氧乙酸高级氧化技术(PAA-AOPs)是一种符合要求的新兴水处理技术。

过氧乙酸(PAA)是一种有机过氧酸,其氧化还原电位为1.06~1.96 V,具有杀菌能力强和污染性小等特点,因此被广泛用作漂白剂、消毒剂和氧化剂^[2-3]。H₂O₂作为Fenton反应的氧化剂,已被研究多年。PAA可以看作是H₂O₂的衍生物,两者有相近的结构和相似的性质,这引起了研究人员将PAA代替H₂O₂应用于高级氧化领域的兴趣^[4]。

PAA是小分子有机物,由C、H、O等元素组成,在使用过程中不会产生元素污染,符合我国目前大力倡导的环境友好的价值导向^[5]。此外,PAA做AOPs的氧化剂比H₂O₂更有优势^[6]。作为一种类似H₂O₂的过氧化物,PAA的最低空分子轨道能(-0.25 eV)低于H₂O₂(0.57 eV),且PAA的过氧键键能(159.1 kJ/mol)远低于H₂O₂(213.5 kJ/mol),这些都表明PAA更容易被活化^[7-8]。据J. HOLLMAN等^[7]报道,氧化剂质量浓度都为50 mg/L时,UV/PAA体系降解文拉法辛(VEN)、卡马西平(CBZ)、氟西汀(FLU)比UV/H₂O₂体系分别快55%、75%、33%。

随着研究的不断深入,PAA-AOPs对有机污染物的高效去除能力得到了有力证实^[9],并且有二次污染小、对温度和pH等因素要求宽松、能在常温常压的自然环境中进行等特点,符合经济节约和环境友好的价值导向,具有独特的优势和广阔的应用前景,是最具前途的水处理技术之一^[10]。笔者对PAA-AOPs的反应机理、研究现状、特有性质和主要影响因素进行了综述,并在此基础上分析了该技术面临的问题,展望了该技术未来的研究方向。

1 PAA-AOPs 反应机理

PAA-AOPs即通过外加能量或添加催化剂的方式使PAA反应,生成因含有未成对电子而极易发生反应的自由基和单线态氧(¹O₂)等活性物质,这些活性物质进而与目标污染物中的特定结构反应使其降解的水处理技术。本综述将对PAA-AOPs的反应机理、研究现状和独特性质进行总结与分析,并整理了不同PAA活化方式的优点和缺点。

1.1 活化机理

目前研究最多的活化方式有光照活化、过渡金属活化和碳质材料活化三种^[10]。

1.1.1 光照活化

光照活化中以UV活化最为常见^[11]。据J. HOLLMAN等^[7]报道,UV可以活化PAA产生羟基自由基([•]OH)有效降解VEN、磺胺甲噁唑(SMX)、FLU和CBZ等药物,降解遵循准一级动力学模型,增强UV的强度会使准一级反应速率常数线性增加。UV的波长对活性物质的产率有显著影响,常用的波长为254 nm,可由紫外灯产生^[7,12-13]。UV/PAA体系中关于活化的主要反应如式(1)~式(5)所示^[11,14],其作用机理如图1所示。

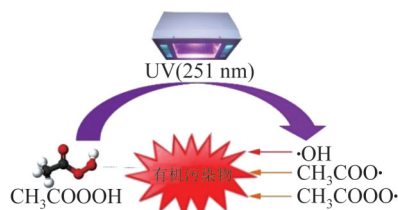
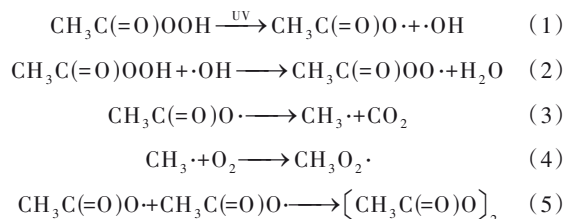


图1 UV/PAA体系反应机理

Fig. 1 Reaction mechanism of UV/PAA system

1.1.2 过渡金属活化

Co^[8]、Fe^[15]、Mn^[16]和Cu^[12]等过渡金属易得失电子,可作为催化剂活化PAA。据J. KIM等^[6]报道,Fe(II)/PAA体系在120 min内可以完全降解亚甲基蓝(MBA)、萘普生(NAP)和双酚A(BPA)等有机污染物。Co是加速PAA分解的高效催化剂,与Fe、Mn和Cu等其他过渡金属相比,其效率更高^[4]。但有研究发现,Co²⁺和Cu²⁺会引起人体健康问题,相比之下,Fe²⁺和Mn²⁺更为绿色环保^[17-18]。过渡金属催化剂可分为均相催化剂^[8]和非均相催化剂^[19]。过渡金属非均相催化剂主要包括各类过渡金属的氧化物,其活化PAA具有反应条件易达到和催化剂易回收等特点^[19]。相比之下,主要包括各类过渡金属离子的过渡金属均相催化剂则存在易金属浸出引起二次污染的缺点^[19-20]。但在同等物质的量的情况下,金属均

相催化剂对过氧化物的活化效果更好^[17]。笔者以过渡金属离子活化PAA为例(以M表示过渡金属),介绍活化过程中的主要反应。如图2所示, M^{n+} 与 $M^{(n+1)+}$ 可在体系内部自循环转换,符合绿色循环发展理念^[8,19]。过渡金属离子/PAA体系中关于活化的主要反应如式(6)、式(7)所示。

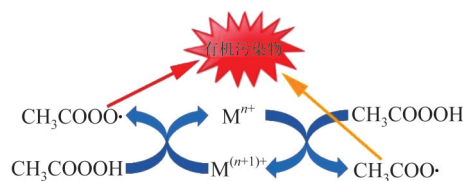
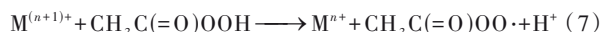


图2 过渡金属离子/PAA体系反应机理

Fig. 2 Reaction mechanism of transition metal ion/PAA system

1.1.3 碳质材料活化

碳质材料催化剂因其具有材料来源广泛和无二次污染等特点在AOPs中的优势明显^[21]。活性炭纤维(ACFs)^[22]和碳纳米管^[23]等碳质材料已被证明可以有效活化PAA降解有机污染物。并且Fengya ZHOU等^[22]发现ACFs在活化PAA降解活性艳红X-

3B的过程中表现出显著的pH耐受性、持续催化能力和良好回用效果等特点。有研究表明,羰基是碳质材料上能够有效活化过氧化物的官能团,并且羰基可以活化过氧化物产生非自由基活性物质单线态氧($^1O_2$)^[17]。碳质材料/PAA体系中关于活化的主要反应如式(8)~式(10)所示。

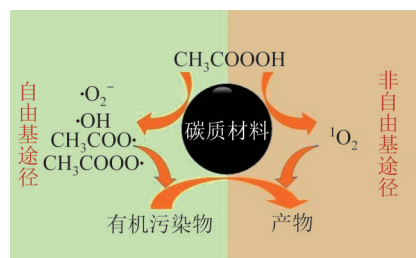
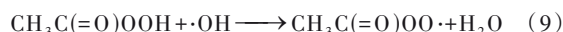


图3 碳质材料/PAA体系反应机理

Fig. 3 Reaction mechanism of carbonaceous material/PAA system

综上,笔者对活化机理的分析主要集中于不同活化方式在活化PAA过程中表现出的特点,比较结果见表1。

表1 不同类型PAA-AOPs优缺点比较

Table 1 Comparison of advantages and disadvantages of different types of PAA-AOPs

活化方式	优点	缺点
光照 ^[11,24-26]	毒副产物少、不易造成二次污染	能耗大、成本高、对废水色度及污染物种类有要求、适用污染物种类少、不适用于地下水等环境,适用场景要求严格
过渡金属 ^[6,8]	操作简单、适用污染物种类多、反应效率高、污染物去除效果好	pH局限性大、适用场景要求严格、有毒副产物、易造成过渡金属浸出等二次污染
碳质材料 ^[22-23]	操作简单、原材料来源广泛,成本低、适用污染物种类多、pH适用范围广、适用场景要求宽松、毒副产物少、不易造成二次污染	相比于过渡金属非均相催化剂,回用效果差,可循环使用次数少

1.2 降解机理

对PAA-AOPs降解机理的分析集中于优势活性物质、易反应结构以及具体反应路径^[4,6,11,27]。

1.2.1 优势活性物质

PAA-AOPs中的优势活性物质可分为 $\cdot OH$ 和有机自由基($R-C\cdot$)两大类,具体反应的优势活性物质如表2所示。一般情况下, $\cdot OH$ 和 $R-C\cdot$ 共存于PAA-AOPs中,两者对有机污染物降解的贡献率因自由基的特性和目标污染物的结构特征不同而不同^[28]。 $\cdot OH$ 和 $R-C\cdot$ 可以如式(2)所示相互转换。

$\cdot OH$ 是广谱自由基,主要通过脱氢反应或加成

反应使有机污染物发生降解,可降解多种有机污染物^[29]。据Meiquan CAI等^[11]报道,在UV/PAA体系降解CBZ和布洛芬(IBP)的实验中 $\cdot OH$ 是主要活性物质;J. HOLLMAN等^[7]在UV/PAA体系降解SMX的实验中推导出, $\cdot OH$ 在降解中起主导作用。

$R-C\cdot$ 是选择性自由基,面对不同种类的污染物,发挥的作用差异较大,其在降解中的贡献率往往取决于目标污染物的分子结构^[30-32]。有研究表明, $R-C\cdot$ 会与苯环上的取代基发生反应,其更易降解含有苯环结构的有机污染物^[11]。Zongping WANG等^[4]在Co(II)/PAA体系降解SMX的实验中发现主

表2 不同类型PAA-AOP的优势活性物质

Table 2 The active materials of different types of advanced oxidation processes with PAA

活化方式	体系	有机污染物	优势活性物质种类	去除率/%
光照	UV/PAA ^[11]	NAP	·OH 和 R—C·	94
	UV/PAA ^[24]	氯酚同类物质	·OH	100
	UV/PAA ^[25]	双氯芬酸(DCF)	·OH 和 R—C·	80
过渡金属	Co(Ⅱ)/PAA ^[4]	SMX	CH ₃ COO· 和 CH ₃ COOO·	89.4
	Co(Ⅱ)/PAA ^[8]	BPA	CH ₃ COOO·	100
	Co(Ⅱ)/PAA ^[8]	NAP	CH ₃ COOO·	100
	Co(Ⅱ)/PAA ^[8]	SMX	CH ₃ COOO·	98.5
	Fe(Ⅱ)/PAA ^[6]	MBA	·OH、R—C· 和 Fe(Ⅳ)	90
	Mn(Ⅱ)/PAA ^[16]	橙黄Ⅱ	·OH 和 CH ₃ COOO·	100
碳质材料	ACFs/PAA ^[22]	活性艳红 X-3B	R—C· 和 ·OH	97
	N-Rgo/PAA ^[29]	SMX	CH ₃ COO· 和 CH ₃ COOO·	96
	碳纳米管/PAA ^[23]	金橙 G	·OH	90

要是 R—C· 在降解中发挥作用,其中 CH₃COOO· 起主要作用,CH₃COO· 起次要作用;据 F. GHANBARI 等^[33]报道,在 UVC-LED/Fe(Ⅱ)/PAA 体系降解对乙酰氨基酚(ACT)的实验中,·OH 和 R—C· 都是最主要的活性物质。

除·OH 和 R—C· 外,PAA-AOPs 产生的·O₂⁻ 和¹O₂都有可能是优势活性物质,但目前关于 PAA-AOPs 的研究仍然较少,暂未发现·O₂⁻ 和¹O₂是优势活性物种的研究,与 PAA-AOPs 相似的过硫酸盐高级氧化技术(PS-AOPs)有发现¹O₂是优势活性物质的研究^[34],可加强 PAA-AOPs 此方面的研究。

1.2.2 易反应结构和具体反应路径

活性物质主要通过目标污染物中某些特定结构反应使目标污染物降解成毒性更小、更容易降解的小分子有机物,或完全矿化成 CO₂ 和 H₂O^[4,19]。与其他 AOPs 相比,PAA-AOPs 更倾向于降解含有偶氮键或萘环结构的有机污染物,其主要原因是 PAA-AOPs 中特有的 R—C· 更易与偶氮键和萘环结构反应^[11,19]。在面对含有偶氮键或萘环结构的有机污染物时,可优先选用 PAA-AOPs。田丹等^[27]发现,Co(Ⅱ)/PAA 体系中自由基主要与酸性橙(AO7)的偶氮键和萘环结构反应使 AO7 降解;据 Wei WU 等^[19]报道,Co₃O₄/PAA 体系中的活性物质主要与金橙 G(OG)的偶氮键和萘环结构反应使 OG 发生降解。

在具体反应路径方面,不同结构的有机污染物由于结构的特性发生的反应不同。具体反应路径通常通过质谱分析结合有机污染物特定结构推导出,

常见的反应路径包括脱氢、羟基化、氧化、脱氯、脱羧等^[4,6,15]。Zongping WANG 等^[4]报道称,Co(Ⅱ)/PAA 体系中的活性物质主要通过脱氢、氧化和偶联等反应使 SMX 发生降解;J. KIM 等^[6]报道称,Fe(Ⅱ)/PAA 体系中的活性物质主要通过羟基化、氧化和脱羧等反应使多种抗生素降解。

2 PAA-AOPs 的主要影响因素

PAA-AOPs 的主要影响因素包括 pH、PAA 浓度、无机阴离子和天然有机质(NOM)等。为了优化 PAA-AOPs,必须对这些影响因素进行深入研究,笔者将以这四个主要影响因素为重点进行讨论分析。

2.1 pH

pH 对三种活化方式的影响差异较大。现有研究表明,光照活化^[25]和碳质材料活化^[22]对 pH 有较强的耐受性,而过渡金属活化^[4,6,16]则对 pH 有较高的要求,具体情况如表 3 所示。相对于其他氧化剂,PAA 本身就具有很强的 pH 耐受性^[22],这是 PAA-AOPs 的主要优势之一。

PAA 的 pKa 值为 8.2,当 pH 小于 8.2 时,PAA 主要以质子形式(PAA⁰)存在,当 pH 大于 8.2 时,PAA 主要以离子形式(PAA⁻)存在^[11]。PAA⁰ 是比 PAA⁻ 更强的氧化剂,且 PAA⁰ 比 PAA⁻ 对·OH 的清除能力弱^[8,11],这些会使得 PAA-AOPs 的最佳 pH 倾向于酸性或弱碱性。

但是 PAA⁻ 在 254 nm 处具有比 PAA⁰ 更高的摩尔吸光系数^[24,26],导致 UV/PAA 体系降解目标污染物的最佳 pH 偏碱性^[36-37]。而 OH⁻ 与·OH 的二级反应速率常数是 1.2×10¹⁰ L/(mol·s),因此 OH⁻ 浓度高的

表3 不同类型PAA-AOPs的pH相关分析

Table 3 The correlation analysis of pH of different types of PAA-AOPs

活化方式	体系	有机污染物	pH范围	最佳pH	反应时间/min	去除率/%
光照	UV/PAA ^[11]	NAP	5.09~9.65	5.09	120	94
	UV/PAA ^[35]	4-CP	4~9.5	9.5	18	90
	UV/PAA ^[25]	DCF	3~11	8.5	15	80
过渡金属	Co(Ⅱ)/PAA ^[4]	SMX	3~11	7	15	89.4
	Co(Ⅱ)/PAA ^[27]	AO7	3~9	7	60	92
	Fe(Ⅱ)/PAA ^[9]	DCF	5~9	5	60	80
	Fe(Ⅱ)/PAA ^[6]	NAP	3~7.1	3	120	98.2
	Mn(Ⅱ)/PAA ^[16]	橙黄Ⅱ	7.0~12.6	9.5	5	100
碳质材料	ACFs/PAA ^[22]	活性艳红X-3B	3~11	7	45	97

强碱性条件也不利于目标污染物的降解^[12]。综上所述,弱碱性环境最适于UV/PAA体系降解目标污染物。据Li ZHANG等^[25]报道,Cu²⁺强化UV/PAA体系降解DCF的最佳pH为8.5;M. MUKHOPADHYAY等^[35]发现,在pH为9.5的环境下,UV/PAA体系对对氯苯酚(4-CP)的降解效果最好;Tianqi ZHANG等^[26]构建了反应动力学模型,发现pH为8.0时,PAA被活化分解的效果最好。

pH对催化剂的影响在过渡金属/PAA体系中表现得更加明显^[16]。pH会影响体系中过渡金属的存在形态:过渡金属在酸性环境中以离子形式存在,在碱性环境中会转化为氢氧化物^[9]。此外,强酸环境不利于缺电子高价态金属离子形成,使PAA不能被过渡金属离子有效活化^[8,27]。因此,对于过渡金属/PAA体系来讲,中性或弱酸性环境更有利于对目标污染物的降解^[4,8,27]。据Zhenran WANG等^[9]报道,Fe(Ⅱ)/PAA体系降解DCF的最佳pH为5;J. KIM等^[8]发现Co(Ⅱ)/PAA体系降解CBZ在pH为7时降解效果最好。

碳质材料/PAA体系有较好的pH耐受性,pH并不是该体系主要的影响因素^[22]。Fengya ZHOU等^[22]使用ACFs活化PAA降解活性艳红X-3B时发现,当pH在3~11范围内,目标污染物的去除率都在97%以上,差距不大。

2.2 PAA浓度

将PAA-AOPs应用于实际生产中必须研究PAA浓度对降解效果的影响。PAA浓度的升高会使目标污染物的降解率随之升高,这主要归因于自由基的生成速率和积累浓度随体系中PAA浓度的升高而升高^[8,38]。J. KIM等^[8]发现,将PAA浓度从20 μmol/L升高到200 μmol/L,CBZ在Co(Ⅱ)/PAA体系

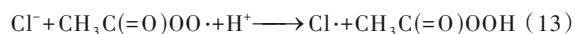
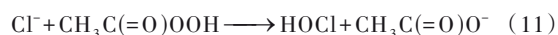
中的降解率从22%升高到90%。然而,自由基的大量产生可能会导致自由基的自猝灭,且高浓度的PAA不仅会吸收紫外光还会与污染物竞争·OH反应 $[k_{\text{PAA}/\cdot\text{OH}}=(9.33\pm0.3)\times10^8\text{ L}(\text{mol}\cdot\text{s})]$ ^[4,25,39]。因此,升高体系中PAA浓度至过量的水平,目标污染物的降解率先快速升高后缓慢升高,甚至会出现降低的现象^[6,22,25,28,33,40]。张李等^[12]发现,将PAA浓度从10 μmol/L升高到200 μmol/L,Cu²⁺/UV/PAA体系降解DCF的降解速率常数(k_{obs})在10~100 μmol/L范围内增长较快,从0.082 5 min⁻¹增加到0.2 min⁻¹,在100~200 μmol/L范围内增长较慢,仅从0.2 min⁻¹增加到0.255 0 min⁻¹。

2.3 无机阴离子

无机阴离子广泛存在于天然水体中,对PAA-AOPs影响较大的无机阴离子包括Cl⁻、CO₃²⁻和NO₃⁻等。笔者将以这些阴离子对PAA-AOPs的影响为重点进行总结和分析。

2.3.1 Cl⁻

Cl⁻在废水中的含量普遍较高,研究Cl⁻对PAA-AOPs的影响极其重要^[27]。Cl⁻的影响体现在两个方面:一方面,Cl⁻可以直接与PAA反应生成二次氧化剂HOCl^[41];另一方面,Cl⁻可以和自由基反应生成含氯活性物质,包括Cl·、Cl₂⁻和HOCl⁻等。有研究表明,Cl⁻对自由基反应途径的影响较大,对非自由基反应途径不起作用^[17]。与Cl⁻相关的主要反应如式(11)~式(13)所示^[14]。

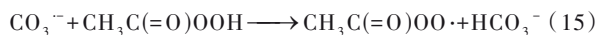
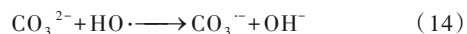


含氯活性物质对不同种类污染物的敏感性不同^[10]。因此,Cl⁻对降解的影响也取决于目标污染物

的种类。田丹等^[27]发现 Cl^- 的存在 (0~500 mmol/L) 不利于 AO7 的降解; F. GHANBARI 等^[33] 在降解 ACT 的过程中发现 0~10 mmol/L 的低浓度 Cl^- 对降解没有影响, 10~20 mmol/L 的高浓度 Cl^- 对降解有轻微的抑制作用; Li ZHANG 等^[25] 观测到 0~10 mmol/L 范围内 Cl^- 的浓度变化对 DCF 降解效果的影响可忽略不计; 而 Fengya ZHOU 等^[22] 在 ACFs/PAA 体系降解有机污染物的过程中发现, Cl^- 对降解有双重效果, 0~100 mmol/L 的低浓度 Cl^- 会与活性自由基生成低活性的 $\text{Cl}_2^{\cdot-}$, 对降解有抑制作用; 100~300 mmol/L 的高浓度 Cl^- 可与 PAA 生成高活性的 HOCl , 对降解有促进作用。

2.3.2 CO_3^{2-}

CO_3^{2-} 是 $\cdot\text{OH}$ 猝灭剂, 对降解具有较强的负面作用^[8,42]。Siao CHEN 等^[42] 在 UV/PAA 体系降解 NAP 的实验中发现, 将 CO_3^{2-} 投加量从 0 增加到 20 mmol/L, $\cdot\text{OH}$ 在降解反应中发挥的作用越来越小, $k_{\cdot\text{OH}, \text{NAP}}$ 由 0.054 min^{-1} 降低到 0.036 min^{-1} 。此外, Zongping WANG 等^[4] 发现 CO_3^{2-} 抑制降解的原因还可能是 HCO_3^- 的存在严重阻碍了 PAA 的分解。史鸿乐等^[38] 认为 CO_3^{2-} 的引入提高了体系的 pH, 这也是不利于目标污染物降解的原因之一。J. KIM 等^[8] 认为, CO_3^{2-} 有与 Co^{2+} 络合的倾向, 也不利于目标污染物的降解。与 CO_3^{2-} 相关的主要反应如式 (14)、式 (15) 所示^[43]。



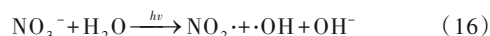
CO_3^{2-} 不能清除 $\text{R}-\text{C}\cdot$ 。因此, 对于 $\text{R}-\text{C}\cdot$ 起主要作用的反应, CO_3^{2-} 的影响较小^[11,42]。据 Siao CHEN 等^[42] 报道, 相比于 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{R}-\text{C}\cdot$ 都是优势活性物质的实验, 只有 $\text{R}-\text{C}\cdot$ 是优势活性物质的 NAP 降解实验受到 CO_3^{2-} 浓度变化的影响要小很多^[11]。

张李等^[12] 发现将 CO_3^{2-} 浓度从 0 增加到 10 mmol/L 对 DCF 的降解没有明显的抑制作用, 他推测 CO_3^{2-} 和 $\cdot\text{OH}$ 产生的 $\text{CO}_3^{\cdot-}$ 对 DCF 的降解有促进作用, 抵消了 $\cdot\text{OH}$ 数量减少的影响。Tongcai LIU 等^[44] 也发现体系中生成的 $\text{CO}_3^{\cdot-}$ 对目标污染物的降解有促进作用。

2.3.3 NO_3^-

NO_3^- 是一种光敏剂, 对 PAA-AOPs 的影响体现

在两个方面: 一方面, NO_3^- 可以吸收 UV, 减少目标污染物的直接光解; 另一方面, NO_3^- 可以在 UV 的照射下生成 $\cdot\text{OH}$, 增强降解效果, 具体反应如式 (16) 所示^[10,12]。



据文献[9,12,33]报道, NO_3^- 对降解的影响不大, 少部分的实验中有轻微促进作用或抑制作用。Zhen-ran WANG 等^[9] 报道称, NO_3^- 对 $\text{Fe}(\text{II})/\text{PAA}$ 体系降解 DCF 的影响不大; F. GHANBARI 等^[33] 在 UVC-LED/ $\text{Fe}(\text{II})/\text{PAA}$ 体系降解 ACT 的实验中发现 0~10 mmol/L 的低浓度 NO_3^- 对降解表现出轻微的抑制作用, 其原因是生成的亚硝酸盐可以猝灭自由基, 10~20 mmol/L 的高浓度 NO_3^- 表现出中性作用; 张李等^[12] 在 $\text{Cu}^{2+}/\text{UV}/\text{PAA}$ 体系和 UV/PAA 体系降解 DCF 的过程中发现 NO_3^- 的存在提高了对 DCF 的降解效率, 并且 NO_3^- 浓度越高, 促进效果越明显。

2.4 NOM

NOM 是水体中普遍存在的一种复杂成分, 实验常以腐殖酸(HA)和黄腐酸(FA)为代表^[42]。NOM 可以与 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{R}-\text{C}\cdot$ 等活性物质发生反应, 削弱降解效果^[10]。Siao CHEN 等^[42] 发现低至 1 mg/L 的 HA 几乎可以完全抑制 NAP 的降解, 说明 NOM 对目标污染物降解的抑制作用非常强; Zongping WANG 等^[4] 发现 HA 可以抑制 $\text{Co}(\text{II})/\text{PAA}$ 体系中 SMX 的降解, 其原因除了 HA 可以消耗反应性自由基外, 还有 HA 的络合作用会阻碍催化剂的活性位点。PAA 浓度、无机阴离子和 NOM 对于降解反应影响的具体案例总结见表 4。

3 总结与展望

首先综述了 PAA-AOPs 的反应机理、研究现状和特有性质。PAA-AOPs 能原位产生 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{R}-\text{C}\cdot$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $^1\text{O}_2$ 等高活性物质通过脱氢、羟基化、氧化、脱氯、脱羧等反应途径高效降解有机污染物, 且更倾向于降解含有偶氮键或萘环结构的污染物。然后对 pH、PAA 浓度、无机阴离子 (Cl^- 、 CO_3^{2-} 、 NO_3^-) 和 NOM 等因素对 PAA-AOPs 的影响进行了概述。pH 对光照活化^[25] 和碳质材料活化^[22] 的影响较小, 对过渡金属活化^[4,6,16] 的影响较大; PAA 浓度的不断升高会使目标污染物的降解率先快速升高后缓慢升高, 甚至

表4 共存组分对PAA-AOPs的影响

Table 4 The effect of coexisting components on advanced oxidation processes with PAA

活化方式	体系	有机污染物	PAA 浓度	Cl ⁻	CO ₃ ²⁻	NO ₃ ⁻	NOM
光照	UV/PAA ^[25]	DCF	先促进后趋缓*	无影响	抑制	促进	抑制
	UV/PAA ^[42]	NAP		无影响	无影响		抑制
过渡金属	Co(Ⅱ)/PAA ^[4]	SMX	先促进后抑制*	无影响	抑制		抑制
	Fe(Ⅱ)/PAA ^[9]	DCF	促进	无影响	抑制	无影响	抑制
	Co ₃ O ₄ /PAA ^[19]	OG	促进	抑制	抑制		抑制
碳质材料	ACFs/PAA ^[22]	活性艳红 X-3B		先抑制后促进*			

注:*代表随着该物质浓度的不断升高,对目标污染物的影响。

会出现降低的现象^[22,25];在无机阴离子方面,Cl⁻对降解的影响由多方面因素决定^[22],CO₃²⁻往往对降解有消极影响^[9],NO₃⁻对降解的影响不大^[9];NOM成分复杂,对目标污染物的降解有很强的抑制作用^[42]。

相比于传统 AOPs,PAA-AOPs 具有操作简单、成本低、反应条件要求宽松和毒副产物少等优势,潜力巨大。但是,PAA-AOPs 仍然有很多问题有待解决,如 PAA 稳定性差以及内部机理研究不清等。基于目前的研究情况,笔者提出以下几点研究展望:

(1)开发增强 PAA 稳定性的方法。PAA 稳定性差,自然条件下会缓慢分解^[45],这对于 PAA-AOPs 的实际应用是一个巨大的阻碍,有必要开发增强 PAA 稳定性的方法。

(2)加强碳质材料/PAA 体系的研究。碳质材料/PAA 体系相比于光照/PAA 体系反应条件更容易实现,相比于过渡金属/PAA 体系不会引入金属污染物,有很强的优越性。目前关于碳质材料活化 PAA 的研究并不多,加强碳质材料活化 PAA 的研究对于推动 PAA-AOPs 的发展意义重大。

(3)强化 R—C·对目标污染物降解的动力学研究。R—C·在 PAA-AOPs 中发挥着重要的作用,目前关于 R—C·对目标污染物降解的动力学研究十分有限^[30]。深化此方面的研究有利于对 PAA-AOPs 作用机理的进一步了解。

参考文献

- [1] DEL RIO M, GRIMALT ESCARABAJAL J C, TURNES PALOMINO G, et al. Zinc/iron mixed-metal MOF-74 derived magnetic carbon nanorods for the enhanced removal of organic pollutants from water[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 428: 131147.
- [2] LUUKKONEN T, PEHKONEN S O. Peracids in water treatment: A critical review[J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2017, 47(1): 1-39.
- [3] CAPITA R, VICENTE-VELASCO M, RODRÍGUEZ-MELCÓN C, et al. Effect of low doses of biocides on the antimicrobial resistance and the biofilms of *Cronobacter sakazakii* and *Yersinia enterocolitica*[J]. Scientific Reports, 2019, 9: 15905.
- [4] WANG Zongping, WANG Jingwen, XIONG Bin, et al. Application of cobalt/peracetic acid to degrade sulfamethoxazole at neutral condition: Efficiency and mechanisms[J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(1): 464-475.
- [5] YUAN Deling, YANG Kai, PAN Shiyu, et al. Peracetic acid enhanced electrochemical advanced oxidation for organic pollutant elimination[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 276: 119317.
- [6] KIM J, ZHANG Tianqi, LIU Wen, et al. Advanced oxidation process with peracetic acid and Fe(Ⅱ) for contaminant degradation[J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(22): 13312-13322.
- [7] HOLLMAN J, DOMINIC J A, ACHARI G. Degradation of pharmaceutical mixtures in aqueous solutions using UV/peracetic acid process: Kinetics, degradation pathways and comparison with UV/H₂O₂[J]. Chemosphere, 2020, 248: 125911.
- [8] KIM J, DU Penghui, LIU Wen, et al. Cobalt/peracetic acid: Advanced oxidation of aromatic organic compounds by acetylperoxyl radicals[J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(8): 5268-5278.
- [9] WANG Zhenran, SHI Hongle, WANG Shixiang, et al. Degradation of diclofenac by Fe(Ⅱ)-activated peracetic acid[J]. Environmental Technology, 2021, 42(27): 4333-4341.
- [10] AO Xiuwei, ELORANTA J, HUANG C H, et al. Peracetic acid-based advanced oxidation processes for decontamination and disinfection of water: A review[J]. Water Research, 2021, 188: 116479.
- [11] CAI Meiquan, SUN Peizhe, ZHANG Liqiu, et al. UV/peracetic acid for degradation of pharmaceuticals and reactive species evaluation[J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(24): 14217-14224.
- [12] 张李,付永胜,刘义青. Cu²⁺强化 UV 活化过氧乙酸降解水中的双氯芬酸[J]. 中国环境科学, 2020, 40(12): 5260-5269.

- ZHANG Li, FU Yongsheng, LIU Yiqing. Degradation of diclofenac in water by Cu^{2+} enhanced UV activation of peracetic acid [J]. China Environmental Science, 2020, 40(12): 5260–5269.
- [13] RIZZO L, LOFRANO G, GAGO C, et al. Antibiotic contaminated water treated by photo driven advanced oxidation processes: Ultra-violet/ H_2O_2 vs ultraviolet/peracetic acid [J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 205: 67–75.
- [14] HU Jun, LI Tong, ZHANG Xuxiang, et al. Degradation of steroid estrogens by UV/peracetic acid: Influencing factors, free radical contribution and toxicity analysis [J]. Chemosphere, 2022, 287(Pt 3): 132261.
- [15] WANG Shixiang, WANG Hongbin, LIU Yiqing, et al. Effective degradation of sulfamethoxazole with Fe^{2+} -zeolite/peracetic acid [J]. Separation and Purification Technology, 2020, 233: 115973.
- [16] ROTHBART S, EMBER E E, VAN ELDIK R. Mechanistic studies on the oxidative degradation of Orange II by peracetic acid catalyzed by simple manganese(II) salts. Tuning the lifetime of the catalyst [J]. New Journal of Chemistry, 2012, 36(3): 732–748.
- [17] 蒙弘. 橘皮废弃物生物炭制备及其活化过硫酸盐的机理研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2020.
- MENG Hong. Preparation of biochar derived from tangerine wastes and its application for peroxymonosulfate activation [D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2020.
- [18] LIU Banghai, GUO Wanqian, JIA Wenrui, et al. Novel nonradical oxidation of sulfonamide antibiotics with $\text{Co}(\text{II})$ -doped $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -activated peracetic acid: Role of high-valent cobalt-oxo species [J]. Environmental Science & Technology, 2021, 55(18): 12640–12651.
- [19] WU Wei, TIAN Dan, LIU Tongcai, et al. Degradation of organic compounds by peracetic acid activated with Co_3O_4 : A novel advanced oxidation process and organic radical contribution [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 394: 124938.
- [20] ROKHINA E V, MAKAROVA K, LAHTINEN M, et al. Ultrasound-assisted MnO_2 catalyzed homolysis of peracetic acid for phenol degradation: The assessment of process chemistry and kinetics [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 221: 476–486.
- [21] HU Chuangang, LIN Yi, CONNELL J W, et al. Carbon-based metal-free catalysts for energy storage and environmental remediation [J]. Advanced Materials, 2019, 31(13): 1806128.
- [22] ZHOU Fengya, LU Chao, YAO Yuyuan, et al. Activated carbon fibers as an effective metal-free catalyst for peracetic acid activation: Implications for the removal of organic pollutants [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 281: 953–960.
- [23] 陈家斌, 黄天寅, 沈芷璇, 等. 一种碳纳米管活化过氧乙酸降解废水中污染物的方法: CN 108423793A [P]. 2018–08–21.
- [24] SHARMA S, MUKHOPADHYAY M, MURTHY Z V P. UV/peroxyacetic acid mediated chlorophenol congener degradation [J]. CLEAN-Soil, Air, Water, 2014, 42(3): 276–283.
- [25] ZHANG Li, LIU Yiqing, FU Yongsheng. Degradation kinetics and mechanism of diclofenac by UV/peracetic acid [J]. RSC Advances, 2020, 10(17): 9907–9916.
- [26] ZHANG Tianqi, HUANG CH. Modeling the kinetics of UV/peracetic acid advanced oxidation process [J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(12): 7579–7590.
- [27] 田丹, 吴玮, 沈芷璇, 等. $\text{Co}(\text{II})$ 活化过氧乙酸降解有机染料研究 [J]. 环境科学学报, 2018, 38(10): 4023–4031.
- TIAN Dan, WU Wei, SHEN Zhixuan, et al. Degradation of organic dyes with peracetic acid activated by $\text{Co}(\text{II})$ [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2018, 38(10): 4023–4031.
- [28] WANG Jingwen, XIONG Bin, MIAO Lei, et al. Applying a novel advanced oxidation process of activated peracetic acid by CoFe_2O_4 to efficiently degrade sulfamethoxazole [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021, 280: 119422.
- [29] 卢建. 基于过氧化物的高级氧化体系降解水体中抗生素的研究[D]. 苏州: 苏州科技大学, 2019.
- LU Jian. Degradation of antibiotics in water by advanced oxidation technologies based on the application of peroxide [D]. Suzhou: Suzhou University of Science and Technology, 2019.
- [30] ZHANG Longlong, CHEN Jiabin, ZHANG Yalei, et al. Activation of peracetic acid with cobalt anchored on 2D sandwich-like MXenes (Co@MXenes) for organic contaminant degradation: High efficiency and contribution of acetylperoxyl radicals [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021, 297: 120475.
- [31] ZHOU Xuefei, WU Haowei, ZHANG Longlong, et al. Activation of peracetic acid with lanthanum cobaltite perovskite for sulfamethoxazole degradation under a neutral pH: The contribution of organic radicals [J]. Molecules, 2020, 25(12): 2725.
- [32] LI Mingxue, SUN Jianfei, MEI Qiong, et al. Acetaminophen degradation by hydroxyl and organic radicals in the peracetic acid-based advanced oxidation processes: Theoretical calculation and toxicity assessment [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 416: 126250.
- [33] GHANBARI F, GIANNAKIS S, LIN K Y A, et al. Acetaminophen degradation by a synergistic peracetic acid/UVC-LED/ $\text{Fe}(\text{II})$ advanced oxidation process: Kinetic assessment, process feasibility and mechanistic considerations [J]. Chemosphere, 2021, 263: 128119.
- [34] LIU Xiaohui, LIU Ying, LU Shaoyong, et al. Degradation difference of ofloxacin and levofloxacin by UV/ H_2O_2 and UV/PS(persulfate): Efficiency, factors and mechanism [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 385: 123987.
- [35] MUKHOPADHYAY M, DASWAT D P. Kinetic and mechanistic study of photochemical degradation of 4-chlorophenol using per-

- oxy acetic acid (PAA) [J]. Desalination and Water Treatment, 2014, 52(28/29/30): 5704-5714.
- [36] ZHANG Kejia, SAN Yulong, CAO Cong, et al. Kinetic and mechanistic investigation into odorant haloanisoles degradation process by peracetic acid combined with UV irradiation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 401: 123356.
- [37] RIZZO L, AGOVINO T, NAHIM-GRANADOS S, et al. Tertiary treatment of urban wastewater by solar and UV-C driven advanced oxidation with peracetic acid: Effect on contaminants of emerging concern and antibiotic resistance [J]. Water Research, 2019, 149: 272-281.
- [38] 史鸿乐, 汪诗翔, 刘义青, 等. 亚铁改性沸石活化过氧乙酸降解水中双氯芬酸的研究 [J]. 中国环境科学, 2020, 40(5): 2116-2123.
- SHI Hongle, WANG Shixiang, LIU Yiqing, et al. Enhanced degradation of diclofenac by catalytic peracetic acid using Fe^{2+} modified zeolite [J]. China Environmental Science, 2020, 40(5): 2116-2123.
- [39] ZHANG Shuo, QUAN Xie, ZHENG Jianfeng, et al. Probing the interphase "HO zone" originated by carbon nanotube during catalytic ozonation [J]. Water Research, 2017, 122: 86-95.
- [40] DASWAT D P, MUKHOPADHYAY M. Photochemical degradation of chlorophenol industry wastewater using peroxy acetic acid (PAA) [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 209: 1-6.
- [41] SHAH A D, LIU Zhengqian, SALHI E, et al. Peracetic acid oxidation of saline waters in the absence and presence of H_2O_2 : Secondary oxidant and disinfection byproduct formation [J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(3): 1698-1705.
- [42] CHEN Siao, CAI Meiquan, LIU Yongze, et al. Effects of water matrices on the degradation of naproxen by reactive radicals in the UV/peracetic acid process [J]. Water Research, 2019, 150: 153-161.
- [43] WU Changlong, LINDEN K G. Phototransformation of selected organophosphorus pesticides: Roles of hydroxyl and carbonate radicals [J]. Water Research, 2010, 44(12): 3585-3594.
- [44] LIU Tongcai, YIN Kai, LIU Chengbin, et al. The role of reactive oxygen species and carbonate radical in oxcarbazepine degradation via UV, UV/ H_2O_2 : Kinetics, mechanisms and toxicity evaluation [J]. Water Research, 2018, 147: 204-213.
- [45] ZHAO Xuebing, ZHANG Ting, ZHOU Yujie, et al. Preparation of peracetic acid from hydrogen peroxide [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2007, 271(1/2): 246-252.
- [作者简介] 代朝猛(1980—), 研究员, 博士, 博导。E-mail: daichaomeng@tongji.edu.cn。
- [收稿日期] 2022-10-21(修改稿)

• 水处理知识讲座 •

什么是覆盖过滤器?其作用如何?

覆盖过滤器是用于汽轮机凝结水回收中去除悬浮态、胶态金属腐蚀产物,特别是除铁。由于凝结水中这些很微小的悬浮物和胶体颗粒大都能穿透普通的粒状滤料,而无法截留,一旦它们进入冷凝水处理的除盐系统,则会污染树脂使其交换容量下降,工作周期缩短。所以就用覆盖过滤器的过滤元件(称滤元),以及助滤剂——极细的粉状物质(如纸浆)作为滤料而形成的滤膜,用以过滤凝结水中

的上述物质。由于滤料是极细小的粉状物,因此,在失效时,不能以水流反冲洗的办法来恢复其过滤能力,因为这些粉状物质很容易被水流冲走。所以,在失效后就更换新的滤料。在使用的时候,凝结水从管外通过膜层和管孔进入管内,进行过滤处理。由于起过滤作用的是覆盖在滤元上的滤料,因此也就称为覆盖过滤。

(摘自《工业水处理技术问答及常用数据》)