

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2013.12.005

## 碱热活化过硫酸盐氧化水中氯苯的试验\*

朱杰 罗启仕\*\* 郭琳 刘小宁 刘锦雨 李炳智 孟梁

(上海市环境科学研究院, 上海, 200233)

**摘要** 以水中氯苯为研究对象, 针对过硫酸盐处理后反应体系酸化严重的问题, 开展了应用碱热活化过硫酸盐进行氯苯降解修复的研究. 通过观察碱活化与碱热活化两种不同处理水中氯苯的过硫酸盐氧化技术, 发现与单一的碱活化相比, 碱热活化的组合降解氯苯效果最佳, 5 h 的降解率达到了 99.99%. 根据一级反应方程式, 计算得出在 pH 值为 10.28 时, 碱热活化的反应常数为  $0.069 \text{ min}^{-1}$ , 高于碱活化的  $0.008 \text{ min}^{-1}$ . 在活化前预投加 NaOH, 使得处理后 pH 符合标准限值, 减少了过硫酸盐氧化后的酸化问题对水环境的影响. 过硫酸盐投加量对比实验中, 在 pH 初始值为 10.28, 时氯苯降解率随着过硫酸盐投加量的增加而上升, 过硫酸盐的最佳投加量为 100 倍氯苯物质的量. 另外, 分次投加过硫酸盐可以避免  $\cdot\text{SO}_4^-$  浓度过高, 使自由基与自由基之间的湮灭反应概率降低, 提高了药剂的有效利用率, 试验证明投加次数为 3 次时氯苯降解率最佳.

**关键词** 氯苯, 过硫酸盐, 污水.

氯苯(monochlorobenzene, CB) 对人体的危害主要集中在对神经系统和肝、肾等内脏器官的毒害作用. 鉴于 CB 的危害性极大, 各个国家在制订饮用水标准时都规定了 CB 的最大限值<sup>[1-2]</sup>. 由于氯原子的存在, CB 在自然界中降解缓慢, 容易造成持久性污染, 是土壤地下水有机污染修复工作面临的一个棘手问题<sup>[3-7]</sup>.

过二硫酸盐(简称过硫酸盐,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ) 在水中电离产生过硫酸根离子, 其标准氧化还原电位  $E^0$  达 +2.01 V, 接近于臭氧( $E^0 = +2.07 \text{ V}$ ), 大于高锰酸根( $E^0 = +1.68 \text{ V}$ ), 和过氧化氢( $E^0 = +1.70 \text{ V}$ )<sup>[8]</sup>. 其分子中含有过氧基(—O—O—), 是一类较强的氧化剂.

在常温条件下, 过硫酸盐对有机物的氧化一般效果不显著. 然而, 在热、光(紫外线 UV)、过渡金属离子( $\text{Mn}^+$ ,  $\text{M} = \text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Ce}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$  等) 等条件的激发下, 过硫酸盐活化分解为硫酸根自由基  $\cdot\text{SO}_4^-$ , 并可以有效降解苯系化合物, 降解速率与羟基自由基相当<sup>[9-14]</sup>. Huang 等<sup>[15]</sup> 运用电子自旋共振技术(EPR) 检测到酸性和中性条件下  $\cdot\text{SO}_4^-$  (pH = 2—7) 的存在, 在碱性条件下  $\cdot\text{OH}$  (pH > 12) 的存在. 另外, 研究还发现  $\cdot\text{SO}_4^-$  在中性和酸性水溶液中较稳定, 但在 pH > 8.5 时,  $\cdot\text{SO}_4^-$  则氧化水或  $\text{OH}^-$  生成  $\cdot\text{OH}$ , 从而引发一系列的自由基链反应<sup>[16]</sup>. 因此在碱性条件下, 利用过硫酸盐本身及其活化产生的  $\cdot\text{SO}_4^-$ 、 $\cdot\text{OH}$  活性自由基进行有机污染物的降解, 在环境污染治理领域将具有潜在的应用价值.

迄今为止, 在实验室研究阶段热活化是过硫酸盐最有效的活化技术, 但在运用中, 加热土壤或污染源仍面临较大困难<sup>[9]</sup>. 虽然 Thompson 等<sup>[17]</sup> 和 Food Machinery Corporation (FMC)<sup>[18]</sup> 在场地修复中已成功运用蒸汽注射原位热活化过硫酸盐, 但对原位和异位过硫酸盐热活化技术在实际工程上的应用转化问题还有待进一步的研究<sup>[19]</sup>.

本文以水中 CB 为研究对象, 主要针对过硫酸盐处理水中污染物后反应体系酸化严重的问题, 开展碱活化及热活化过硫酸盐的组合活化实验, 以期提高 CB 的降解效果, 并避免反应溶液 pH 下降过低. 同时考察过硫酸盐添加量对降解率的影响. 试验还将考察药剂分步投加的试验效果, 将药剂分成若干个批次加入到反应溶液中, 总投加量不变.

2013年4月2日收稿.

\* 上海市环保局重点项目上海市工业场地中挥发及半挥发性有机污染物的风险控制及规范(2012-07); 上海市环保局青年创新基金项目(2013-60)资助.

\*\* 通讯联系人, E-mail: luogs@saes.sh.cn

## 1 材料与amp;方法

### 1.1 实验材料

CB 污水采自某苯系物(BTEX)污染场地,pH 值为 7.5, CB、TOC、Cl<sup>-</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 的浓度分别为 101.4、189.1、742.3、351.0 和 113.2 mg·L<sup>-1</sup>, 实验中所用到的药品有过硫酸钠(分析纯,阿拉丁试剂)、氢氧化钠(分析纯,上海化学药剂有限公司)、甲醇(分析纯,上海化学药剂有限公司)、CB(分析纯,阿拉丁试剂)和硫酸(优级纯,上海凌峰化学试剂)。设备有水浴振荡器(SHA-2,常州冠军仪器制造厂)、磁力搅拌器(CJ-78-1,上海跃进医疗器械厂)以及 pH 计(PHS-38W, BANTE)。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 碱热活化

污水在进行实验前先用 45 nm 微孔滤膜进行过滤,初始 pH 值测定为 7.5。在反应溶液中加入不同剂量的 NaOH,使溶液初始 pH 值为 11.61、11.28、9.52 和 9.41。过硫酸盐最佳药剂投加量为 CB 物质的量的 100 倍,加热温度为 60 °C<sup>[19]</sup>。实验在 20 mL 棕色螺口细胞培养瓶中进行反应溶液配制。先称取定量的过硫酸钠加入到反应瓶中,再在瓶中加入 CB 污水。拧紧瓶盖后摇晃,待过硫酸钠完全溶解后,用一次性滴管将反应液分装进若干个 2 mL 的反应瓶中,放入水浴锅中以 60 °C 加热并开始计时。待反应 5 h 后取出并在冰水中迅速冷却,保存于 4 °C 冰箱中待 HPLC 分析。进行 3 组平行实验。

#### 1.2.2 过硫酸盐投加量

过硫酸钠投加量实验中过硫酸钠/CB(物质的量之比)选择为:14、30、40、50、100、200,加热温度为 60 °C,溶液初始 pH 值为 10.28。

#### 1.2.3 过硫酸盐分步投加实验

采用 20 mL 棕色螺口细胞培养瓶,温度 60 °C,溶液初始 pH 值为 10.28。为能明显地比较出降解率的差别,将反应总时间设定为 4 h。药剂总量为 CB 物质的量的 100 倍,药剂投加次数为  $n = 2, 3, 4, 5$ 。比较 4 h 的降解率。

### 1.3 分析方法

CB 浓度的分析采用高效液相色谱分析,液相色谱型号为岛津公司 SPD-M10AVP,色谱柱为 Eclipse PAH 4.6 mm × 250 mm, 1.8 μm。高效液相色谱分析条件设定为:(1)流动相:甲醇/水 = 7:3;(2)流速:1.5 mL·min<sup>-1</sup>;(3)进样体积:20 μL;(4)检测波长:200 nm;(5)柱温:25 °C。在 CB 标准曲线绘制方面,约 91 μL 的 CB 加入到装有一定量甲醇的 100 mL 容量瓶中,用甲醇定容,配制成 1000 mg·L<sup>-1</sup> 的 CB-甲醇溶液。再取出 10 mL 加入到另一个 100 mL 的容量瓶中定容,配制成 100 mg·L<sup>-1</sup> 的 CB-甲醇溶液作为母液。从母液中分别取出 0.1、0.5、1、2、3、5、7 mL 加入到 10 mL 小试管中,而后用甲醇定容至 10 mL,配制成 1、5、10、20、30、50、70 mg·L<sup>-1</sup> 标准溶液备用。每个浓度设 3 个平行。经过 HPLC 分别对不同浓度的标准溶液进行色谱分析,将得到的峰面积与对应的浓度作图,得到 CB 标准曲线。

硫酸根离子浓度采用《生活饮用水标准检验方法(GB/T 5750.5—2006)》进行测定。

## 2 结果与amp;讨论

### 2.1 碱热活化过硫酸盐

pH 是影响过硫酸盐活化的一个重要因素<sup>[13]</sup>。考虑到单纯热活化降解 CB 会酸化反应体系<sup>[20]</sup>,作者认为可以在热活化反应前投加 NaOH(即碱热活化)使得体系在反应结束后一段时间内接近中性并符合《污水综合排放标准》中 pH 的限值。

为了更好地研究热活化作用下碱性条件对过硫酸盐 CB 降解行为的影响,在反应溶液中加入不同剂量的 NaOH,使溶液初始 pH 值为 11.61、11.28、9.52 和 9.41 并进行单一碱活化和碱热活化平行实验。表 1 和图 1 显示相比碱活化,碱热活化过硫酸盐降解 CB 效果更佳。将碱活化与热活化组合后,初始 pH 值为 10.28 时,碱热活化过硫酸盐反应 5 h 后的降解率达到了 99.99%,相比碱热活化,碱活化 5 h 的降

解率仅为 53.75%, 这主要归因于反应溶液中含有多种自由基抑制剂 ( $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$  和  $\text{Cl}^-$ )<sup>[20]</sup>, 这些抑制剂消耗了  $\cdot\text{OH}$ . 根据一级反应方程(式(1)), 计算得出碱热活化的反应常数为  $0.069 \text{ min}^{-1}$ , 高于碱活化的  $0.008 \text{ min}^{-1}$ .

$$\ln \frac{C_t}{C_0} = -kt$$

式中,  $C_t$  为反应体系在时间  $t$  时的 CB 浓度 ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ );  $k$  为降解速率常数 ( $\text{min}^{-1}$ );  $C_0$  为 CB 初始浓度 ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

虽然反应溶液中含有多种自由基抑制剂, 但从图 1 中可以看出碱热活化在初始 pH 值为 10.28 时, 其降解速率高于在中性 pH 时 ( $\text{pH} = 7.5$ ) 的热活化速率. 因此, 推测过硫酸盐在碱热活化的作用下, 可以大量产生  $\cdot\text{SO}_4^-$  和  $\cdot\text{OH}$ , 更为重要的是  $\cdot\text{OH}$  的氧化性高于  $\cdot\text{SO}_4^-$ , 同时两种活化方式的共同作用使得溶液中自由基的浓度高于单一活化方式.

表 1 过硫酸盐在不同条件下反应 5 h 后降解氯苯的反应动力学结果  
Table 1 Kinetics of CB degradation using persulfate under various conditions

序号	pH	温度/℃	反应常数/ $\text{min}^{-1}$
1	11.61	60	0.072
2	11.61	20	0.010
3	10.28	60	0.069
4	10.28	20	0.008
5	9.52	60	0.065
6	9.52	20	0.006
7	9.41	60	0.061
8	9.41	20	0.002
9	7.5	60	0.056
10	7.5	20	0

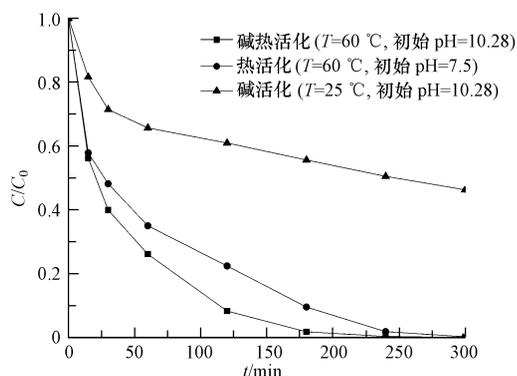


图 1 碱热活化曲线对比

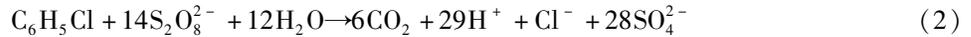
Fig. 1 Comparison of thermal and alkaline activation

由于 NaOH 添加量的不同, 其 pH 的变化也不相同. 实验所添加的 NaOH 浓度分别为 1136、1207、1278、1491  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ . 活化温度为  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ , 加热时间为 5 h. 图 2 显示, 在浓度低于  $1278 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  后, 各浓度的 pH 变化曲线较为接近. 10 d 后各浓度的 pH 值分别为 7.40、7.57、7.93 和 10.46. 除 NaOH  $1136 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的投加量以外, 其余浓度的 NaOH 投加均已使得反应溶液符合《污水综合排放标准》中 pH 的限值 (6—9), 且图中显示的变化曲线已经平缓, 继续下降至酸性的可能不大, 达到了减少过硫酸盐酸化对环境的影响. 因此在下节过硫酸盐添加量研究中, 将采用初始 pH 10.28.

在实际场地的运用中, CB 的污染浓度及水的本底值各不相同, 需要进行实际场地的 pH 预条件实验, 确定合适的 NaOH 投加量才能使得修复后水中的 pH 达到预想值.

## 2.2 过硫酸盐投加量

过硫酸盐浓度是反应过程中重要影响因素之一<sup>[20]</sup>,且过硫酸盐在进行实际场地修复时药剂的用量是主要的经济因素,一次需尽可能准确地确定过硫酸钠的用量.过硫酸盐与 CB 完全反应的反应式如式(2)所示:



从式(2)可以看出,过硫酸盐最低投加量为 CB 物质的量的 14 倍,因此药剂投加量最低值设定为 CB 物质的量的 14 倍.图 3 可以看出,随着过硫酸钠投加量的增加,CB 降解速率加快.原因是在相同时间内,高浓度的过硫酸钠活化产生更多的硫酸根自由基,从而使得 CB 分子与硫酸根自由基的接触概率增加,加快了反应的进行.在碱热活化作用下(pH = 10.28)反应 4 h 后过硫酸钠/CB(物质的量之比) = 14、30、40、50、100、200 的去除率分别为 55.32%、68.85%、82.15%、98.46%、99.82%、99.99%(4 h).当物质的量之比达到 100 时,降解率达到了 99.82%,继续添加药剂对降解率提升的效果不大,且药剂用量增加明显.出于经济性的考虑,过硫酸钠的投加量最佳比值为 100,后续试验采用此值.

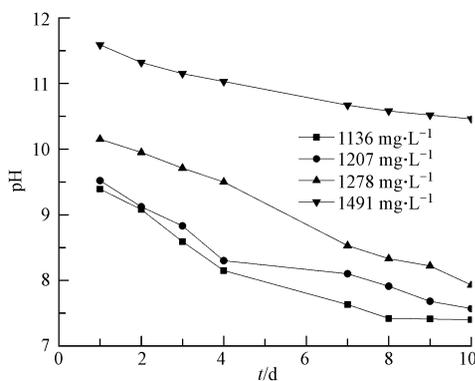


图 2 不同 NaOH 添加量在过硫酸盐碱热活化过程中溶液 pH 的变化

Fig. 2 pH change during thermal and alkaline activation of persulfate with various NaOH concentration

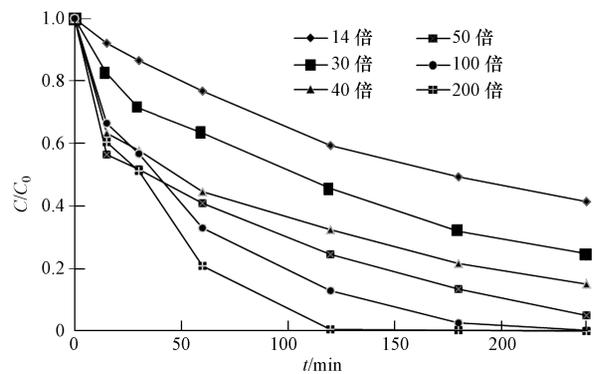


图 3 过硫酸盐/氯苯物质的量之比对氯苯降解率的影响(初始 pH 10.28;加热温度 60 °C)

Fig. 3 Effect of persulfate/CB molar ratio on the degradation efficiency of CB

CB 的浓度变化与过硫酸盐投加量符合一级反应方程(1),根据实验结果拟合得到不同过硫酸盐/CB浓度下的反应速率常数  $k$  的数值见表 2.

表 2 不同过硫酸盐/氯苯浓度条件下反应 4 h 后的氯苯降解动力学结果

Table 2 Kinetics constants of CB degradation at different persulfate/CB molar ratios after 4 h reaction

过硫酸盐/氯苯	$k/\text{min}^{-1}$	$R^2$
14	0.009	0.952
30	0.011	0.956
40	0.021	0.981
50	0.047	0.947
100	0.069	0.963
200	0.078	0.968

从表 2 中可知,反应速率常数随着过硫酸盐投加量的增加而增大,并且在实验所设定的投加量范围内, $k$  保持稳定提升的趋势,因此药剂投加在很大范围内可以保持对降解速率的有效提升.

作为过硫酸盐氧化过程的特有性质,硫酸根自由基接受污染物所携带的电子生成硫酸根离子(式(3)),而伴随着污染物的氧化,硫酸根离子浓度的升高不可避免,国内外学者为了减少硫酸根浓度升高带来的二次污染,进行了相应的研究,如 Cassidy 等<sup>[21]</sup>利用水中微生物硫酸盐还原菌(SRB)的存在,还原过硫酸盐生成的硫酸根离子得到硫化氢,大大降低了硫酸根离子的二次污染风险.



### 2.3 过硫酸盐投加方式

Liang 等<sup>[22]</sup>报道了采用两种添加方式——直接添加与逐步添加,发现逐步添加低剂量氧化剂,会直接导致污染物降解的效率提高,证明了逐步添加的可行性.本文采用药剂多次投加的方式对碱热活化过硫酸盐降解技术进行改进:实验温度设定为 60 ℃,溶液初始 pH 值为 10.28;为能明显地比较出降解率的差别,将反应总时间设定为 4 h;药剂总量为 CB 物质的量的 100 倍,药剂投加次数为  $n=2,3,4,5$ ,比较反应 4 h 后的 CB 降解率.过硫酸盐分步添加实验采用的是“棕色螺口细胞培养瓶”,但在分次添加试剂时需多次打开瓶塞.为了确定实验的可靠性,在没有添加过硫酸盐的情况下,加热 CB 污水至 60 ℃,溶液初始 pH 值为 10.28,反应时间为 4 h.实验结果表明,CB 浓度从初始浓度的  $101.4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  下降至  $97.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,降解率为 4.2%,符合 Luo 等<sup>[19]</sup>得出的在 pH 3—11 区间内无过硫酸盐添加情况下 CB 降解率在 5% 范围内.

不同投加方式的实验结果如图 4 所示.从图 4 中可以看出,相对于单次投加( $n=1$ ),将药剂投加次数分成 2、3 次时,CB 的降解率略有提升.这是因为分次投加药剂可以避免  $\cdot\text{SO}_4^-$  浓度过高,使自由基与自由基之间的湮灭反应概率降低,提高了药剂的有效利用率;而当投加次数超过 3 次后,降解率还略有下降,这是由于反应初期药剂的浓度不足, $\cdot\text{SO}_4^-$  产生量受到限制,氧化反应推动力受到影响,CB 降解的速率不高,在反应后期则是因为溶液中 pH 下降,同时  $\text{CO}_3^{2-}$  或  $\text{HCO}_3^-$  等自由基抑制剂的浓度升高,对降解造成了影响.

药剂分次投加的主要目的是提高药剂的利用率,在实际工程操作中由于污染物浓度的差别,应先在实验室中确定投加次数.不过药剂的分次投加对污染物降解的提升有限,且增加了操作难度,在实际应用中需进行经济性考虑.

### 2.4 产物分析

目前关于氯苯高级氧化降解途径以及反应机理还未有定论,但有学者,如 Luo 等<sup>[19]</sup>指出 CB 降解的中间产物是酚和 HCl,中间产物是不稳定的 CB 水合物.

本实验产物分析由通标标准技术(上海)有限公司提供,结合 GC/MS 和 IC 分析结果及文献资料,可以得出 CB 氧化路径如图 5 所示.CB 分子被氧化有两种途径,一是 Cl 原子取代基被取代生成苯酚,二是苯环上其他 H 原子被氧化生成氯苯酚(1-氯苯酚、2-氯苯酚、3-氯苯酚),氯苯酚会继续脱去 Cl 原子生成二苯酚(邻二苯酚、间二苯酚、对二苯酚),然后苯环开环生成甲酸、乙酸、乙二酸等各种小分子酸.最后这些低分子有机物随着降解的进行被逐渐矿化成二氧化碳和水.这个结论也与 Luo 等做出的结论<sup>[10]</sup>相符.

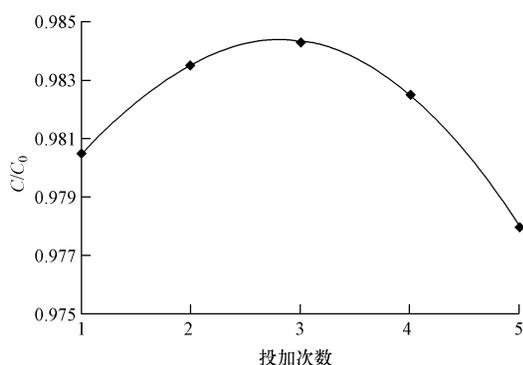


图 4 过硫酸盐分次投加对氯苯降解率的影响

Fig. 4 Effect of methods for persulfate addition on CB degradation rate

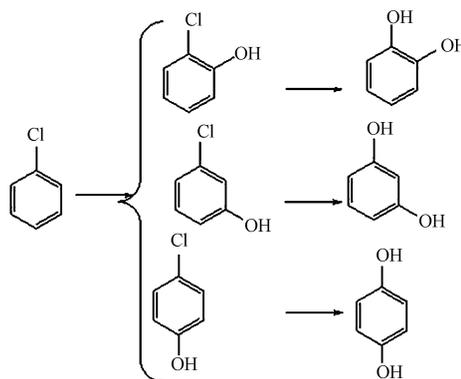


图 5 氯苯氧化分解路径

Fig. 5 Decomposition pathway of CB

## 3 结论

(1) 与单一的碱活化相比,碱热活化组合降解 CB 效果最佳. 根据一级反应方程式,计算得出在 pH

值为 10.28 时,碱热活化的反应常数为  $0.069 \text{ min}^{-1}$ ,高于碱活化的  $0.008 \text{ min}^{-1}$ 。通过在反应前预投加 NaOH,使得处理后 pH 符合《污水综合排放标准》,减少了过硫酸盐氧化后的酸化问题对环境的影响。

(2)当 CB 浓度一定,pH 值为 10.28 时,在碱热活化作用下 CB 降解速率随着过硫酸盐投加量的增加而升高,但是当投加量达到 100 倍于 CB 摩尔浓度之后,其提升效果趋于平缓,因此过硫酸盐的最佳投加量为 CB 的 100 倍。

(3)相对于单次投加( $n=1$ ),将药剂投加次数分成 2、3 次时,CB 的降解率略有提升。这是因为分次投加药剂可以避免  $\cdot\text{SO}_4^-$  浓度过高,使自由基与自由基之间的泯灭反应概率降低,提高了药剂的有效利用率;而当投加次数超过 3 次后,降解率还略有下降,这是由于反应初期药剂的浓度不足, $\cdot\text{SO}_4^-$  产生量受到限制。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Xu Z, Deng S, Yu G. Catalytic destruction of pentachlorobenzene in simulated flue gas by a  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$  catalyst [J]. *Chemosphere*, 2012, 87:1032-1038
- [ 2 ] Song Y, Wang F, Jiang X. Chlorobenzenes and organochlorinated pesticides in vegetable soil from an industrial site, China [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2012, 24(3):362-368
- [ 3 ] Lee C, Lee H, Jou C G. Enhanced dechlorination of chlorobenzene by microwave-induced zero-valent iron; Particle effects and activation energy[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2011, 9:355-359
- [ 4 ] Lee C, Jou C G, Huang H. Degradation of chlorobenzene in water using nanoscale Cu coupled with microwave irradiation [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2010, 136(4):412-416
- [ 5 ] 杜肖哲,张永清. 常温下过硫酸盐氧化降解水中对氯苯胺[J]. *环境化学*, 2012, 31(6):880-884
- [ 6 ] 杨世迎,杨鑫,梁婷,等. 零价铁还原和过硫酸盐氧化联合降解水中硝基苯 [J]. *环境化学*, 2012, 31(5):682-686
- [ 7 ] Hollige C, Schraa G, Stams A J M, et al. Environment and properties of an aerobic mixed culture reductively dichlorobenzene[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1992, 58:1636-1644
- [ 8 ] Chen X, Christopher A, Jones J P, et al. Crystal structure of the F87W/Y96F/V247L mutant of cytochrome P-450cam with 1,3,5-trichlorobenzene bound and further protein engineering for the oxidation of pentachlorobenzene and hexachlorobenzene [J]. *Journal of Biological Chemistry*, 2002, 277:37519-37526
- [ 9 ] Tsitonaki A, Petri B, Bjerg P P. *In situ* oxidation of contaminated soil and ground water using persulfate [J]. *Critical Review of Environmental Science and Technology*, 2010, 40:55-91
- [ 10 ] Watts R J, Teel A L. Chemistry of modified Fenton's reagent (catalysed  $\text{H}_2\text{O}_2$  propagation-CHP) for in site soil and ground water remediation [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2005, 131:612-622
- [ 11 ] Watts R J, Teel A L. Treatment of contaminated soils and ground water using ISCO [J]. *Toxic Radioactive Waste Manages*, 2006 10(1): 2-9
- [ 12 ] Huang K C, Couttenye R A, Hoag G E. Kinetics of heat-assisted persulfate oxidation of methyl tert-butyl ether (MTBE) [J]. *Chemosphere*, 2002, 49:413-420
- [ 13 ] Huang K C, Zhao Z, Hoag G E, et al. Degradation of volatile organic compounds with thermally activated persulfate oxidation [J]. *Chemosphere*, 2005, 61:551-560
- [ 14 ] Liang C J, Bruell C J, Marley M C, et al. Thermally activated persulfate oxidation of trichloroethylene (TCE) and 1,1,1-trichloroethane (TCA) in aqueous systems and soil slurries[J]. *Soil & Sediment Contamination*, 2003, 12:207-228
- [ 15 ] Huang K C, George E H, Pradeep C, et al. Kinetics and mechanism of oxidation of tetrachloroethylene with permanganate [J]. *Chemosphere*, 2002, 46:815-825
- [ 16 ] Liang C, Wang Z S, Bruell C J. Influence of pH in persulfate oxidation of TCE at ambient temperatures [J]. *Chemosphere*, 2007, 66: 106-113
- [ 17 ] Thompson S, Riggensbach J, Brown R. A, et al. Catalyzed persulfate remediation of chlorinated and recalcitrant compounds in soil// *Proceedings of the Fifth International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds* [C]. Monterey, CA. Columbus, Ohio: Battelle Press, 2006
- [ 18 ] FMC. *In-situ* chemical oxidation with Klozur<sup>TM</sup> activated persulfate: Comingled plume of chlorinated solvents and 1,4 dioxane [C]. Redox Tech. Klozur's Resource Center, 2007
- [ 19 ] Luo Q S, Zhu J, Liu X N, et al. Oxidative treatment of aqueous monochlorobenzene with thermally-activated persulfate[J]. *Frontiers in Environmental Science and Engineering* (DOI:10.1007/s11783-013-0544-x)
- [ 20 ] Gu X G, Lu S G, Lin L, et al. Oxidation of 1,1,1-trichloroethane stimulated by thermally activated persulfate [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2011, 50:11029-11036
- [ 21 ] Cassidy D, Northup A, Hampton D. The effect of three chemical oxidants on subsequent biodegradation of 2,4-Dinitrotoluene (DNT) in

batch slurry reactors[J]. *Journal of chemical Technology and Biotechnology*, 2009, 84:820-826

- [22] Liang C J, Bruell C J, Marley M C, et al. Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE. II. Activated by chelated ferrous ion[J]. *Chemosphere*, 2004, 55:1225-1233

## Remediation of chlorobenzene-contaminated waste water using a combination of thermal-and alkaline-activated persulfate

ZHU Jie   LUO Qishi\*   GUO Lin   LIU Xiaoning   LIU Jinyu   LI Bingzhi   MENG Liang

(Shanghai Academy of Environmental Sciences, Shanghai, 200233, China)

### ABSTRACT

In this paper the remediation of chlorobenzene-contaminated water using thermally- activated persulfate at high pH was investigated in order to avoid the generation of acidic solutions associated with activated persulfate. In contrast to alkaline activation alone, thermally-activated persulfate at high pH degraded CB relatively fast. CB degradation rate achieved 99.99% after 5 h reaction. According to first-order kinetics, the rate constants for alkaline-activated alone and thermal treatment at initial pH of 10.28 were  $0.008 \text{ min}^{-1}$  and  $0.072 \text{ min}^{-1}$ , respectively. More importantly, the addition of NaOH prior to the treatment maintained an appropriate pH system after the activation, which reduced the impact of remediation process on the water environment. In the persulfate dosage experiments, CB degradation rates increased with persulfate dosage and the optimum molar ratio of PS/CB at initial pH of 10.28 was 100. The experiments show stepwise addition of persulfate increased the effectiveness of the oxidant, and CB degradation rate was the highest with 3 step addition. Therefore, it is anticipated that PS oxidation of CB in waste water at real contaminated sites can be achieved using thermal- activated persulfate at high pH with optimum PS/CB molar ratios.

**Keywords:** monochlorobenzene, persulfate, waste water.