



H₂O₂/NaClO 协同体系对废水中次磷酸盐的处理效果及氧化机制

郭振杰^{1,2,3}, 李一兵², 刘雪瑜^{1,✉}, 张静², 赵旭³, 黎佳茜¹, 温硕钊², 张娟娟^{1,3,✉}

1. 中国环境科学研究院, 水生态环境研究所, 北京 100012; 2. 河北工业大学土木与交通学院, 天津 300401;

3. 中国科学院生态环境研究中心, 饮用水科学与技术重点实验室, 北京 100085

摘 要 本研究以废水中的次磷酸盐 (H₂PO₂⁻) 为目标污染物, 比较了过氧化氢 (H₂O₂)、次氯酸钠 (NaClO) 和 H₂O₂/NaClO 协同体系对 H₂PO₂⁻ 的处理效果。结果表明, H₂O₂/NaClO 协同体系的处理效果最优, 能够实现有效氧化 H₂PO₂⁻ 生成 PO₄³⁻。利用自由基淬灭实验和电子自旋共振波谱 (ESR) 分析发现, 该体系中 ClO⁻、·OH、·O₂⁻ 和 ¹O₂ 是体系氧化 H₂PO₂⁻ 的活性物种, 其中 ¹O₂ 起主要作用。详细探究了 H₂O₂ 浓度、NaClO 浓度、初始溶液 pH、共存无机阴离子 (SO₄²⁻、NO₃⁻、HCO₃⁻、Cl⁻)、共存有机阴离子柠檬酸根 (C₆H₅O₇³⁻) 和腐殖酸 (HA) 对反应体系氧化 H₂PO₂⁻ 为 PO₄³⁻ 效率的影响。当 H₂O₂ 和 NaClO 投加量均为 50 mmol·L⁻¹, 初始溶液 pH 为 5, 反应 120 min 时, 1 mmol·L⁻¹ H₂PO₂⁻ 氧化为 PO₄³⁻ 的生成率为 88%。该反应体系中 SO₄²⁻、NO₃⁻、HCO₃⁻ 和 Cl⁻ 对 H₂PO₂⁻ 的氧化去除无明显影响, 但 C₆H₅O₇³⁻ 和 HA 的存在对 H₂PO₂⁻ 的氧化去除有抑制作用。通过在酸性介质 (pH<4.3) 下将 Fe³⁺ 添加到生成的 PO₄³⁻ 废水中以形成 FePO₄ 沉淀物, 实现磷在废水中去除同时回收磷。最后, 验证了该体系对含 H₂PO₂⁻ 实际废水处理的可行性。以上研究结果可以为含 H₂PO₂⁻ 的工业废水处理提供参考。

关键词 次氯酸钠; 过氧化氢; 次磷氧化; 正磷酸盐; 单线态氧

过氧化氢 (H₂O₂) 作为一种安全性高、制备成本较低和绿色健康无污染的常用氧化剂^[1], 在一定触媒 (如 Fe²⁺) 作用下可产生氧化性极强的活性自由基, 能够高效氧化降解水中污染物, 在工业废水治理和水体修复等方面扮演着重要角色^[2-3]。次氯酸钠 (NaClO) 也是水处理过程中常用的清洁药剂, 已被证明对废水具有独特的净化作用^[4-5]。此外, H₂O₂ 可以和 NaClO 反应选择性生成氧化活性较强的单线态氧 (¹O₂) (式 (1))^[6]。有研究表明, H₂O₂ 协同 NaClO 体系可以实现水中氰化物^[7]、有机酚类^[8] 等污染物的高效去除。笔者科研团队前期的研究也证明 H₂O₂ 协同 NaClO 体系可以有效产生 ¹O₂ 活性物种, 实现典型有机磷污染物氨基三亚甲基磷酸的氧化去除^[9]。



次磷酸盐 (H₂PO₂⁻, P 的价态为+1) 是一种磷含氧酸盐, 作为还原剂被广泛应用于化学镀镍等表面处理行业^[10-11], 因此, 在相关生产中不可避免地会产生大量含有 H₂PO₂⁻ 的工业废水, 其中磷含量在几十~几百 mg·L⁻¹^[12]。当水体中磷含量负荷过多时, 会引起富营养化而破坏水生环境^[13]。此外, 磷污染也会导致人类神经中枢受损, 严重时可能造成致畸、致癌^[14]。目前, H₂PO₂⁻ 废水处理有很多, 例如吸附法^[15]、生物法^[16]、离子交换法^[17]、氧化沉淀法^[18] 等。其中, 氧化沉淀法对 H₂PO₂⁻ 的去除以及磷回收效果显著, 是处理废水中 H₂PO₂⁻ 的常用方法。然而, H₂PO₂⁻ 与正磷酸盐 (PO₄³⁻, P 的价态为+5) 相比溶解度较大, 故 H₂PO₂⁻ 的去除通常需先将其氧化成 PO₄³⁻, 再投加沉淀剂进而析出去除或回收^[19]。LIU 等^[20] 研究了高强短波紫外 (UV) 联合 H₂O₂ 氧化 H₂PO₂⁻ 的效果, 证明该 UV/H₂O₂ 体系生成的羟基 (·OH) 自由基可有效将 H₂PO₂⁻ 氧化成 PO₄³⁻。YLMÉN 等^[21] 研究报道采用 H₂O₂ 加热法将化工厂废水中的 H₂PO₂⁻ 氧化为 PO₄³⁻, 然后通过添加 MgCl₂ 使

收稿日期: 2023-11-14; 录用日期: 2024-02-05

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金资助项目 (22106173)

第一作者: 郭振杰 (1999—), 男, 硕士研究生, gzhenjie77@163.com; ✉通信作者: 刘雪瑜 (1981—), 女, 博士, 副研究员, liuxueyu@craes.org.cn; 张娟娟 (1989—), 女, 博士, 助理研究员, zhang.juanjuan@craes.org.cn

PO_4^{3-} 沉淀生成磷酸铵镁。因此, 基于 H_2O_2 氧化处理 H_2PO_2^- 是可行的。

近年来, 基于 H_2O_2 氧化的芬顿/类芬顿工艺由于其能产生强氧化性的活性物种 $\cdot\text{OH}$ ^[22], 已被应用于废水中 H_2PO_2^- 的氧化去除。LIU 等^[23] 采用紫外-芬顿法实现高效处理化学镀镍废水中的 H_2PO_2^- 并证明了 $\cdot\text{OH}$ 的氧化主导作用。谢腾飞等^[24] 采用光芬顿法处理 H_2PO_2^- 取得了良好效果。 $^1\text{O}_2$ 作为一种典型非自由基活性物种, 具有对水基质耐受性较好、卤化物消毒副产物产生较少、寿命相对较长 (溶液中为 $10^{-6}\sim 10^{-3}$ s) 等优势, 已经成为水处理领域中氧化去除污染物的有利选择之一^[25-26]。然而, 利用 $^1\text{O}_2$ 氧化处理废水中 H_2PO_2^- 效果却尚不清楚。故本研究选取 NaClO 与 H_2O_2 联合体系产生 $^1\text{O}_2$ 去处理废水中的 H_2PO_2^- 。

本研究以 H_2PO_2^- 为目标污染物, 探究了 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaClO}$ 协同体系对 H_2PO_2^- 氧化生成 PO_4^{3-} 的效果和反应机制。通过向溶液中投加 H_2O_2 和 NaClO , 将废水中的 H_2PO_2^- 有效氧化为 PO_4^{3-} , 实现 H_2PO_2^- 的氧化去除; 采用自由基淬灭实验和电子顺磁共振法检测了体系中参与 H_2PO_2^- 氧化的主要活性物种, 探讨其催化氧化机制; 此外, 考察了 H_2O_2 浓度、 NaClO 浓度、初始溶液 pH、共存无机阴离子 (SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 HCO_3^- 、 Cl^-)、共存有机阴离子柠檬酸根 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$) 和腐殖酸 (HA) 对反应体系氧化 H_2PO_2^- 为 PO_4^{3-} 效率的影响; 通过在酸性介质 ($\text{pH}<4.3$) 下将 Fe^{3+} 添加到生成的 PO_4^{3-} 废水中以形成 FePO_4 沉淀物来验证后续化学沉淀工艺处理的可行性; 最后, 对含 H_2PO_2^- 实际废水进行处理, 表明了该体系的可行性。以期对含 H_2PO_2^- 的工业废水处理提供参考。

1 实验部分

1.1 实验材料及主要试剂

次磷酸钠 ($\text{NaH}_2\text{PO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$)、过氧化氢 (H_2O_2)、次氯酸钠 (NaClO)、硫酸 (H_2SO_4)、氢氧化钠 (NaOH)、硝基苯 (NB, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$)、叔丁醇 (TBA, $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$)、无水硫酸钠 (Na_2SO_4)、硝酸钠 (NaNO_3)、碳酸氢钠 (NaHCO_3) 和氯化钠 (NaCl) 等均购自于国药集团化学有限公司。对苯醌 (p-BQ, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$)、L-组氨酸 (L-Histidine, $\text{L-C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$) 和 N,N-二乙基对苯二胺 (DPD, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2$) 来自于上海麦克林生化科技有限公司。所有药品均为分析纯, 溶液均使用超纯水 ($18.2\text{ M}\Omega\text{ cm}$, 密理博公司, 美国) 配置。

1.2 实验装置及主要仪器

批量实验装置如图 1 所示, 其中包括磁力搅拌器 (MS-H380-Pro, 北京大龙兴创实验仪器有限公司, 中国) 及配套磁转子。其他主要仪器: 紫外-可见分光光度计 (T6 新世纪, 北京普析通用仪器有限责任公司, 中国) 和 pH 计 (PHS-3C, 上海仪电科学仪器股份有限公司, 中国)。

1.3 实验方法

批量实验在一个长方形石英反应器 ($5\text{ cm}\times 5\text{ cm}\times 7\text{ cm}$) 中进行, 反应器上覆盖铝箔以防止与光线接触。配制 $1.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2PO_2^- 污染物的合成废水, 取 150 mL 上述废水置于石英反应器中。除特别说明外, 反应开始前, 依次投加 $50\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaClO 和 H_2O_2 溶液, 利用 $0.1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 和 NaOH 调节初始溶液 pH 为 5。反应过程中持续用磁力搅拌器进行搅拌 ($600\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$), 总反应时间为 120 min, 每隔一定时间取 1 mL 样品, 用 millipore 过滤器 (孔径为 $0.22\text{ }\mu\text{m}$) 过滤后进行分析。所有实验均在室温 ($(25\pm 3)\text{ }^\circ\text{C}$) 下进行, 重复 3 次取平均值。

1.4 表征及分析方法

H_2PO_2^- 和亚磷酸盐 (HPO_3^{2-} , P 的价态为 +3) 的浓度由配备了 IonPac AS-23 ($4\text{ mm}\times 250\text{ mm}$) 阴离子柱和 IonPac AG23 ($4\text{ mm}\times 250\text{ mm}$) 保护柱的离子色谱仪 (IC, ICS-1500, 戴安公司, 美国) 测定^[27]。 PO_4^{3-} 浓度的测定方法为国标钼酸铵分光光度法, 分光光度计的工作波长为 700 nm。测定总磷 (TP) 时, 水样经由过硫酸钾消解后, 采用钼酸铵分光光度法测量。 H_2O_2 的浓度通过碘量滴定法测量^[28]。 ClO^- 的浓度使用 DPD 法确定^[29]。利用电子自旋共振谱仪 (ESR, A300-10/12, 布鲁克公司, 德国) 检测体系中生成的自由基。沉淀物表

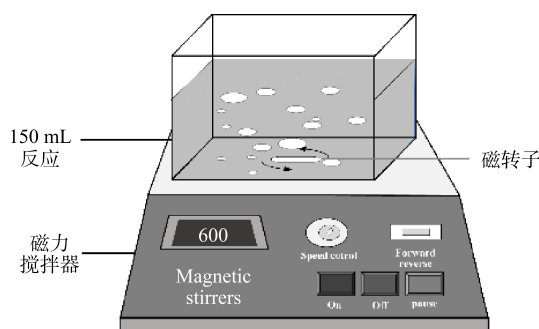


图1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental setup

面形态通过场发射扫描电镜 (SEM, SU-8010, 日立公司, 日本) 进行观察, 晶体结构通过 X 射线衍射 (XRD, XPert Pro MPD, 帕纳科分析仪器有限公司, 荷兰) 进行表征。

2 结果与讨论

2.1 不同体系对 H_2PO_2^- 氧化效果对比

图 2 分别对比了单独 H_2O_2 、单独 NaClO 和 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaClO}$ 协同体系对 H_2PO_2^- 氧化成 PO_4^{3-} 效果的影响。当 H_2PO_2^- 初始浓度为 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 初始溶液 pH 为 5, 反应 120 min 时, 单独 H_2O_2 体系中无 H_2PO_2^- 被氧化, 这与之前的研究结果一致^[24]。当单独投加 NaClO , 反应 120 min 时, H_2PO_2^- 氧化为 PO_4^{3-} 的生成率为 41%, 其伪一级反应动力学常数为 0.006 min^{-1} 。然而, 当 H_2O_2 和 NaClO 耦合投加时, 反应 120 min 后, H_2PO_2^- 氧化为 PO_4^{3-} 的生成率为 88%, 其伪一级反应动力学常数为 0.019 min^{-1} , 是单独投加 NaClO 动力学常数的 3.16 倍。结果表明, 当 H_2O_2 和 NaClO 耦合投加时, 能够产生很好的协同效应, 实现 H_2PO_2^- 的高效氧化。分析原因是 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaClO}$ 协同体系中产生了氧化能力较强的 $^1\text{O}_2$, 活性物种的产生可显著提高 H_2PO_2^- 的氧化去除率^[30]。图 2(a)~(c) 反映了不同体系氧化 H_2PO_2^- 过程中的 P 元素平衡。结果表明, 在 H_2PO_2^- 氧化过程中, H_2PO_2^- 首先被氧化生成 HPO_3^{2-} , 进而被氧化最终转化为 PO_4^{3-} , 而 TP 浓度基本不变。因此, 后续实验采用 PO_4^{3-} 的生成量来评估 H_2PO_2^- 的氧化效果。此外, 考察了 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaClO}$ 协同体系反应前后 H_2O_2 和 NaClO 的浓度变化。如图 3 所示, 当 H_2O_2 和 NaClO 初始浓度均约为 $50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应 120 min 时, 其浓度分别减少至 $2.3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $1.9 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 利用率均高达 95% 以上。

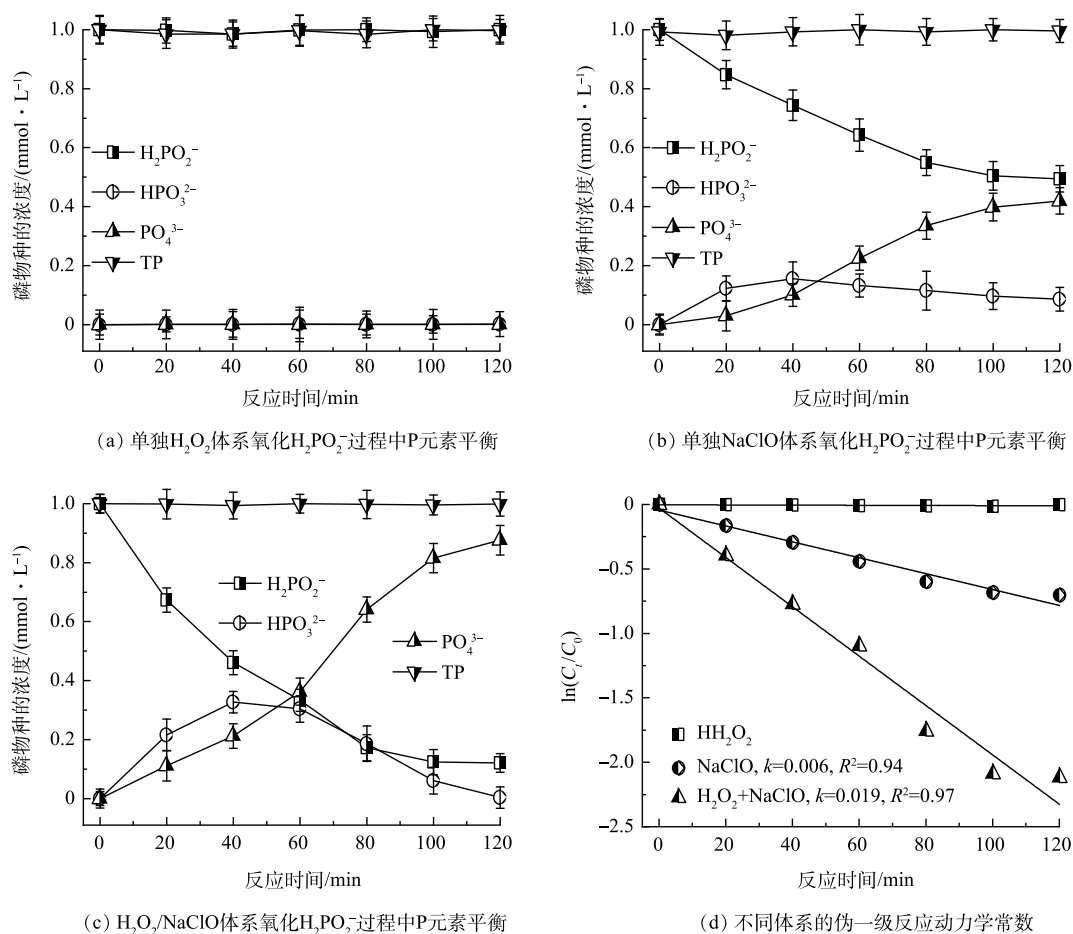


图 2 不同体系氧化 H_2PO_2^- 过程中的 P 元素平衡及动力学反应常数对比

Fig. 2 Comparison of phosphorus balance and kinetic reaction constants in H_2PO_2^- oxidation by different systems

2.2 氧化机制分析

为了探究该体系氧化去除 H_2PO_2^- 的反应机制, 采用自由基淬灭实验推测反应过程中存在的主要活性物种, 并进一步通过 ESR 测试进行验证。NB 可以特异性淬灭 $\cdot\text{OH}$; TBA 被用来淬灭 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{ClO}\cdot$; p-BQ 可淬灭 $\cdot\text{O}_2^-$; L-Histidine 为 $^1\text{O}_2$ 的有效淬灭剂。考察了 4 种淬灭剂对 H_2O_2 或 NaClO 浓度的影响。如图 4(a) 所示, 4 种淬灭剂的加入均对 H_2O_2 或 NaClO 浓度无明显影响。探究了不同淬灭剂对所建立的 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaClO}$ 协同体系中 H_2PO_2^- 氧化效果的影响。如图 4(b) 所示, 当分别投加 $50\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ NB、TBA 和 p-BQ, 反应 120 min 后, H_2PO_2^- 氧化为 PO_4^{3-} 的生成率分别为 80%、71% 和 56%, H_2PO_2^- 的氧化均受到抑制。值得注意的是, 当加入 $50\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ L-Histidine 后, 没有检测到 PO_4^{3-} 生成, H_2PO_2^- 的氧化被完全抑制。进行了 ESR 测试来进一步验证反应体系中存在的主要活性物种。如图 4(c) 所示, 检测到 $\text{DMPO}\cdot\text{OH}$ 、 $\text{BMPO}\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\text{TEMP}\cdot^1\text{O}_2$ 加合物的特征峰信号^[31], 结果

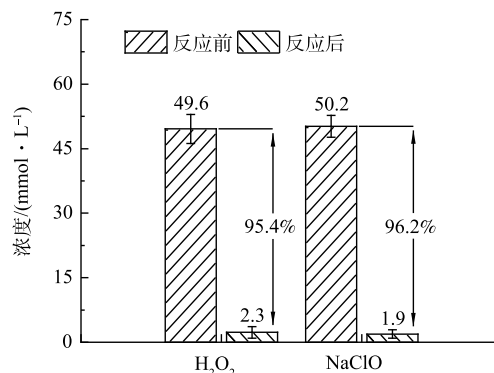
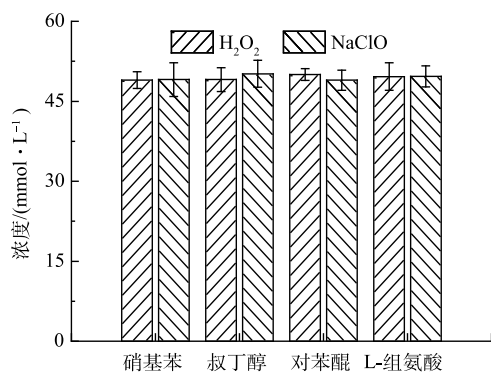
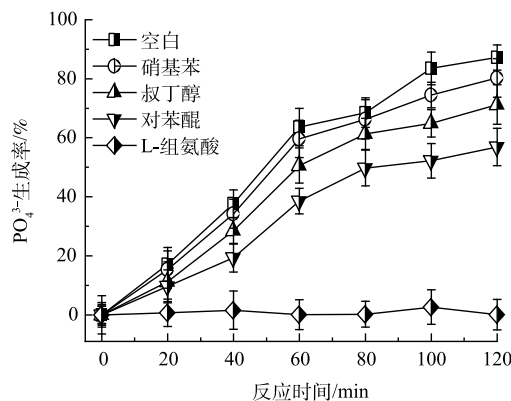


图3 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaClO}$ 协同体系反应前后 H_2O_2 和 NaClO 浓度变化和利用率

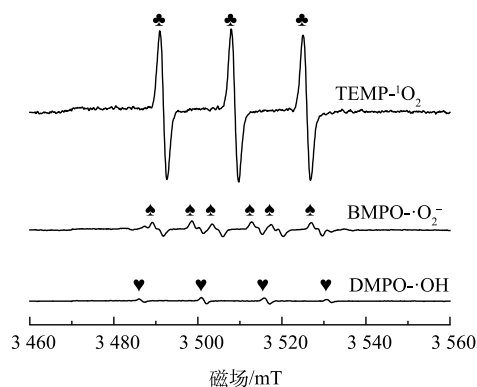
Fig. 3 The concentration changes and utilization of H_2O_2 and NaClO before and after the reaction in $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaClO}$ synergistic system



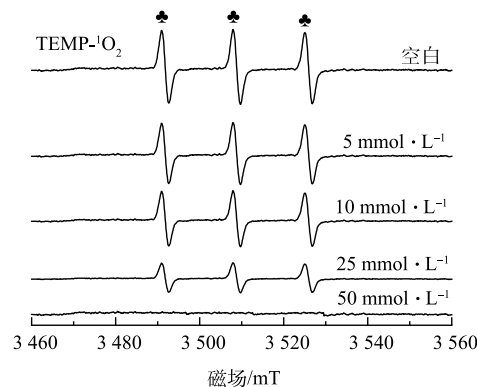
(a) 不同淬灭剂共存下反应后 H_2O_2 和 NaClO 浓度变化



(b) 不同淬灭剂对 PO_4^{3-} 生成率的影响



(c) $\text{DMPO}\cdot\text{OH}$ 、 $\text{BMPO}\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\text{TEMP}\cdot^1\text{O}_2$ 的 ESR 图谱



(d) 不同 L-Histidine 浓度下 $\text{TEMP}\cdot^1\text{O}_2$ 的 ESR 图谱

图4 不同淬灭剂对 H_2O_2 和 NaClO 浓度及 H_2PO_2^- 氧化效果的影响以及反应过程中的 $\text{DMPO}\cdot\text{OH}$ 、 $\text{BMPO}\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\text{TEMP}\cdot^1\text{O}_2$ 的 ESR 图谱

Fig. 4 Effects of various quenching agent on the concentrations of H_2O_2 and NaClO and the oxidation of H_2PO_2^- , ESR signals of $\text{DMPO}\cdot\text{OH}$ 、 $\text{BMPO}\cdot\text{O}_2^-$ and $\text{TEMP}\cdot^1\text{O}_2$ during the reaction

表明, 体系中存在 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $^1\text{O}_2$ 活性物种。此外, 图 4(d) 中 TEMP- $^1\text{O}_2$ 加合物的特征峰信号随着 L-Histidine 浓度的增加有所减弱。以上结果表明, 在构建的 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaClO}$ 协同体系中, ClO^- 、 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $^1\text{O}_2$ 是体系氧化 H_2PO_2^- 的活性物种, 其中 $^1\text{O}_2$ 起主要作用。

2.3 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaClO}$ 协同体系氧化 H_2PO_2^- 的影响因素

1) H_2O_2 浓度对 H_2PO_2^- 氧化效果的影响。
 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaClO}$ 协同体系中 H_2O_2 浓度对 H_2PO_2^- 氧化效果的影响情况如图 5 所示。在 NaClO 投加量为 $50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 条件下, 当 H_2O_2 投加量分别是 10、20、30、40、50 和 $60 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应 120 min 时, H_2PO_2^- 氧化为 PO_4^{3-} 的生成率分别为 12%、27%、35%、61%、88% 和 87%。随着 H_2O_2 投加量的增加, H_2PO_2^- 的氧化效率逐渐提高。当 H_2O_2 投加量为 $50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, PO_4^{3-} 的生成率为 88%。这可能是因为 H_2O_2 投加量的增加使溶液中 $^1\text{O}_2$ 等氧化活性物种的生成量提高, 进而提高 H_2PO_2^- 的氧化效率^[32]。然而, 进一步提高 H_2O_2 投加量对 H_2PO_2^- 氧化为 PO_4^{3-} 的生成率没有明显影响。这可能是因为过量的 H_2O_2 自身无法实现 H_2PO_2^- 的直接氧化^[33]。因此, 本体系选择 H_2O_2 的最佳投加量为 $50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2) NaClO 浓度对 H_2PO_2^- 氧化效果影响。不同 NaClO 浓度条件下 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaClO}$ 协同体系对 H_2PO_2^- 氧化效果的影响情况如图 6 所示。在 H_2O_2 投加量为 $50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 条件下, 当 NaClO 投加量分别是 10、20、30、40 和 $50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 反应 120 min 后, H_2PO_2^- 氧化为 PO_4^{3-} 的生成率分别为 12%、27%、35%、61% 和 88%。随着 NaClO 投加量的增大, H_2PO_2^- 氧化为 PO_4^{3-} 的效率逐渐升高。当 NaClO 投加量为 $50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, PO_4^{3-} 的生成率为 88%。进一步提高 NaClO 浓度为 $60 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, H_2PO_2^- 氧化为 PO_4^{3-} 的生成率仅稍有升高。其原因可能是, 过量的 NaClO 无法与一定量的 H_2O_2 反应生成更多的 $^1\text{O}_2$ 等氧化活性物种, 进而限制了 H_2PO_2^- 进一步氧化生成 PO_4^{3-} ^[34]。鉴于过高的 NaClO 投加量 ($60 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 并不能显著提高反应效率, 因此, 确定体系中最佳 NaClO 投加量为 $50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

3) 初始溶液 pH 对 H_2PO_2^- 氧化效果的影响。探究了不同初始溶液 pH 对 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaClO}$ 协同体系氧化 H_2PO_2^- 效果的影响。如图 7(a) 所示, 在 NaClO 和 H_2O_2 投加量分别为 $50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 条件下, 当初始溶液 pH 分别为 3 和 5, 反应 120 min 时, H_2PO_2^- 氧化为 PO_4^{3-} 的生成率分别是 52% 和 88%。随着初始溶液 pH 的升高, H_2PO_2^- 氧化为 PO_4^{3-} 的生成率也逐渐升高。这可能是因为, 在酸性环境下, ClO^- 会和共存 Cl^- 发生归中反应生成 Cl_2 , 阻碍 ClO^- 和 H_2O_2 反应的发生, 减少 $^1\text{O}_2$ 氧化活性物种的生成, 进而降低 H_2PO_2^- 氧化效率^[35]。进一步升高初始溶液 pH(7、9 和 11) 时, PO_4^{3-} 的生成率均会下降。其原因可能是在碱性条件下, H_2O_2 会分解产生 H_2O 和 O_2 , 减少活性物种产量, 阻碍 H_2PO_2^- 的高效氧化^[36]。由图 7(b) 可以看出, 随着反应的进行, pH 均会下降。其原因是 H_2PO_2^- 在氧化生成 PO_4^{3-} 过程中会释放大量的 H^+ ^[37]。因此, 为实现 H_2PO_2^- 的高效氧化, 本体系选择最佳溶液初始 pH 为 5。

4) 无机阴离子对 H_2PO_2^- 氧化效果的影响。实际水体中含有大量共存无机阴离子, 可能会抑制体系的降解性能^[38]。研究了 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 HCO_3^- 和 Cl^- 等不同阴离子对 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaClO}$ 协同体系氧化 H_2PO_2^- 效果的影

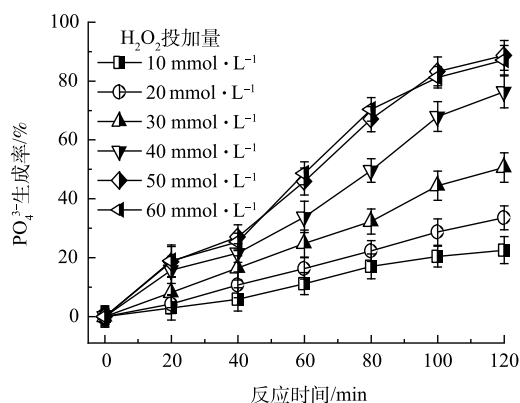


图 5 H_2O_2 投加量对 H_2PO_2^- 氧化效果的影响

Fig. 5 Effect of H_2O_2 dosage on the oxidation of H_2PO_2^-

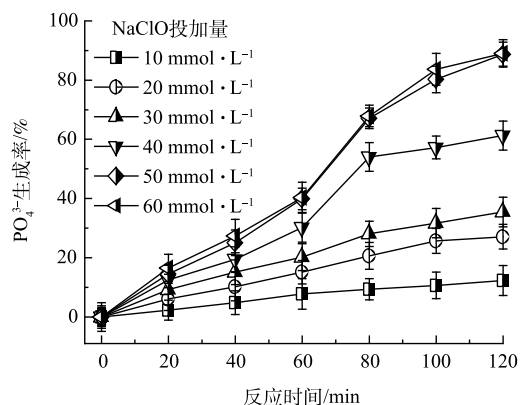


图 6 NaClO 投加量对 H_2PO_2^- 氧化效果的影响

Fig. 6 Effect of NaClO dosage on the oxidation of H_2PO_2^-

响。如图8所示, SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 HCO_3^- 和 Cl^- 的加入均对 H_2PO_2^- 的氧化无明显影响。这可能是因为 $^1\text{O}_2$ 具有良好的水基质耐受性和抗干扰性, 因此, 由 $^1\text{O}_2$ 等主导的非自由基高级氧化技术可以克服阴离子的抑制作用, 有效地氧化去除水中的污染物^[39-40], 这与LOU等^[26]研究的单线态氧主导氧化降解双酚A的报道结果一致。因此, 本体系可以实现在常见共存无机阴离子水基质条件下高效率氧化去除 H_2PO_2^- 。

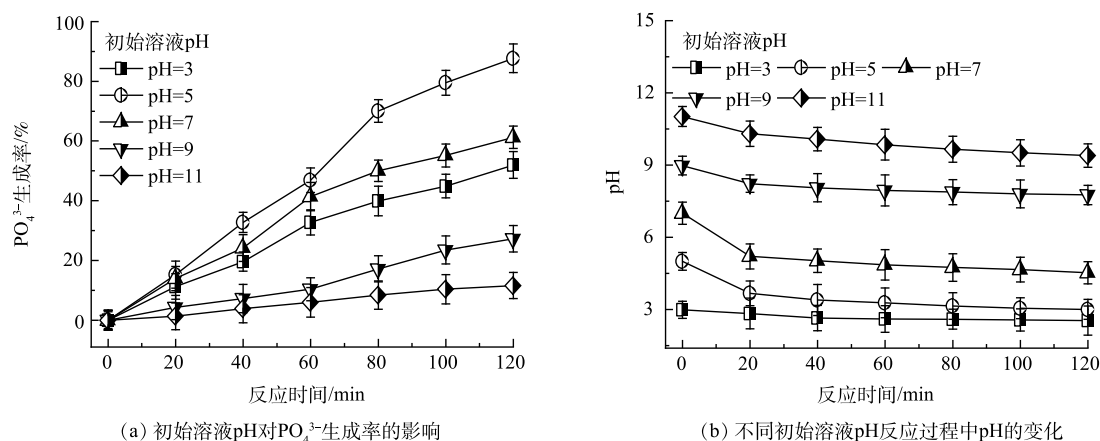


图7 初始溶液 pH 对 H_2PO_2^- 氧化效果的影响

Fig. 7 Effect of initial solution pH on the oxidation of H_2PO_2^-

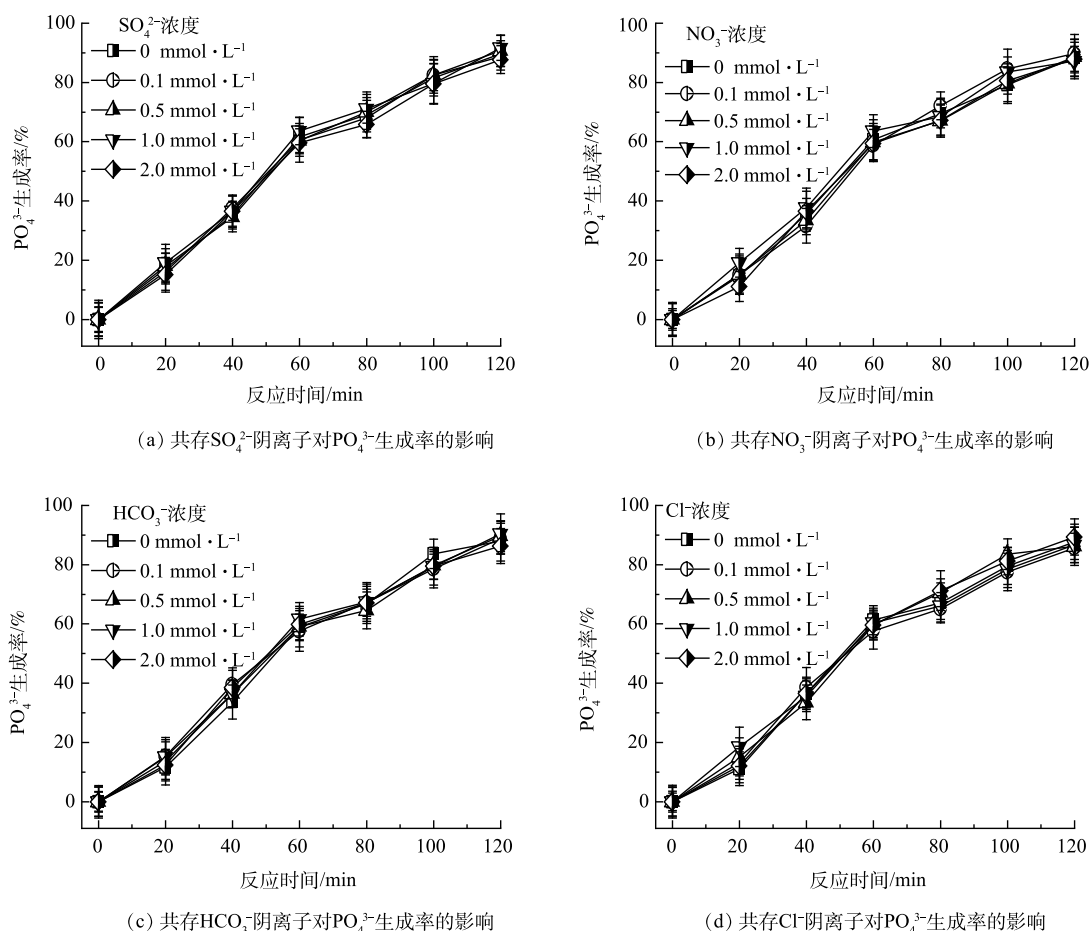


图8 无机阴离子对 H_2PO_2^- 氧化效果的影响

Fig. 8 Effects of inorganic anion on the oxidation of H_2PO_2^-

5) 柠檬酸钠和腐殖酸对 H_2PO_2^- 氧化效果的影响。在化学镀镍工艺中, 柠檬酸钠 ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) 常被用来作为调整镀层形貌的添加剂, 因此广泛存在于化学镀镍废水中^[41], 此外水体中也可能存在着有机物如腐殖酸 (HA) 等^[42], 会对水处理过程造成影响。考察了体系中加入有机阴离子柠檬酸根 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$) 和 HA 对 H_2PO_2^- 氧化效果的影响, 结果如图 9 所示。由图 9(a) 可知, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ 的加入显著降低了 PO_4^{3-} 的生成率, 且随着浓度的增加, PO_4^{3-} 生成率进一步降低。当 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ 加入 $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, H_2PO_2^- 氧化为 PO_4^{3-} 的生成率只有 12%; 加入 $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 几乎没有 PO_4^{3-} 的生成, 说明 $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ 能够完全抑制 H_2PO_2^- 的氧化去除。此外, 如图 9(b) 所示, 当 HA 质量浓度分别是 0、0.1、0.5、1.0 和 $2.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应 120 min 时, H_2PO_2^- 氧化为 PO_4^{3-} 的生成率分别为 88%、71%、63%、56% 和 48%。随着加入体系中 HA 质量浓度的提高, H_2PO_2^- 的氧化去除率也随之降低。特别的, 如图 9(c)~(d) 所示, 在 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ 和 HA 共存条件下, 分别加入约 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2PO_2^- 和 PO_4^{3-} , 反应 120 min 后, 其浓度没有明显变化, 表明 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ 和 HA 的共存不会影响体系 H_2PO_2^- 和 PO_4^{3-} 的结果测定^[43-44]。因此, PO_4^{3-} 生成率的降低可能是因为 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ 和 HA 作为有机物会与体系中产生的强氧化活性物种自发地选择或非选择性发生反应, 从而竞争消耗氧化 H_2PO_2^- 的活性物种, 导致 H_2PO_2^- 的氧化去除受到抑制^[45]。

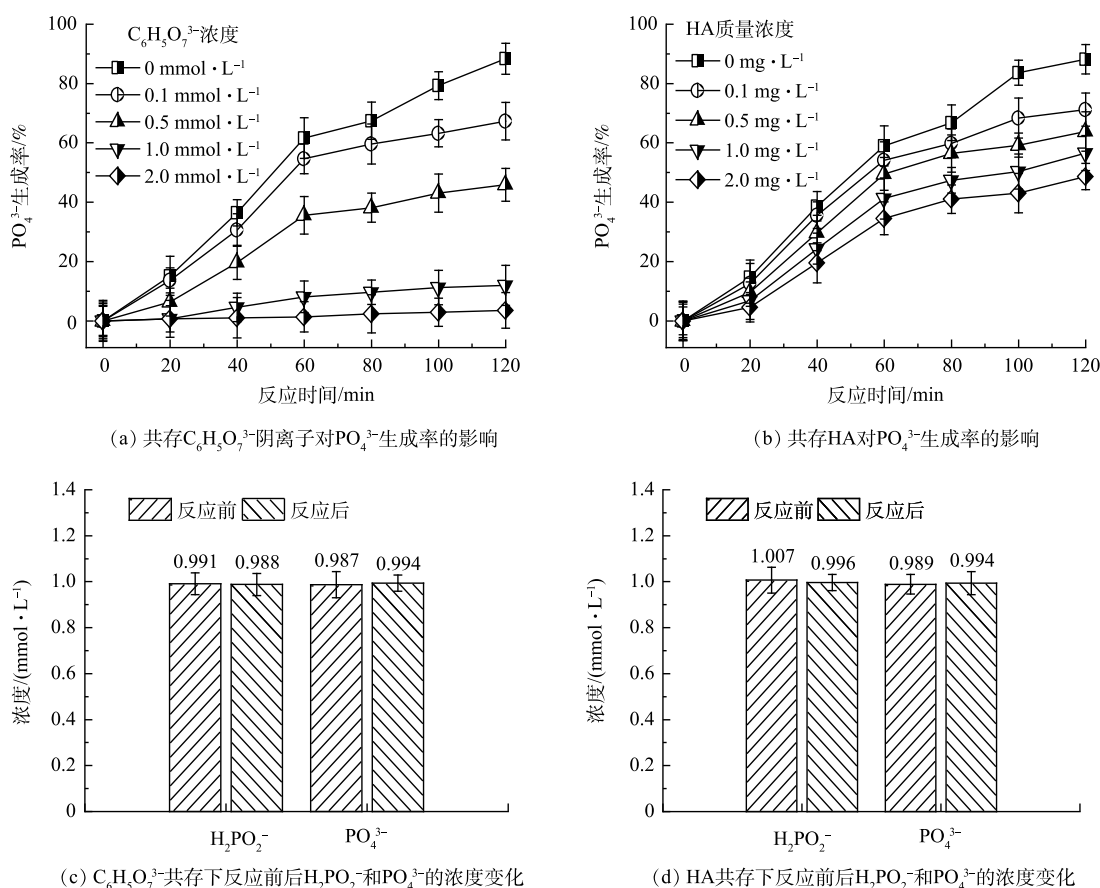


图 9 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ 和 HA 对 H_2PO_2^- 氧化效果的影响

Fig. 9 Effects of $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ and HA on the oxidation of H_2PO_2^-

2.4 H_2PO_2^- 氧化产物后续处理

H_2PO_2^- 氧化后形成 PO_4^{3-} , 可将该 PO_4^{3-} 废水进行 pH 调节, 然后加入钙盐或铁盐等沉淀剂与 PO_4^{3-} 反应生成沉淀, 将磷在废水中去除同时回收磷^[33]。因此, 在酸性介质 ($\text{pH} < 4.3$) 下, 将 Fe^{3+} 添加到得到的 PO_4^{3-} 废水中。由图 10(a) 可知, 溶液立即变得浑浊, 并伴随着一种淡黄色沉淀物析出。利用 X 射线衍射分析 (XRD) 和场发射扫描电镜 (SEM) 等技术对沉淀物进行了表征, 结果如图 10(b) 所示。XRD 结果表明, 这些沉淀物的衍射峰属于类石英的 FePO_4 相 (JCPDS 编号 30-0659)^[46]。同时, SEM 图像表明, 沉淀物高度团

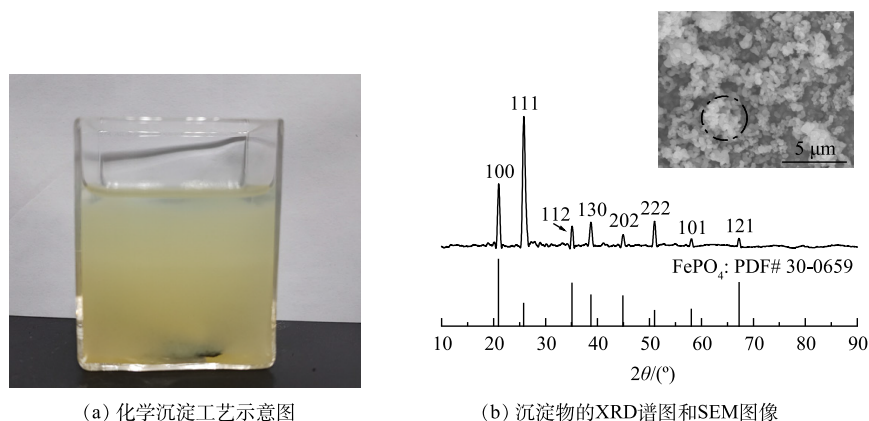


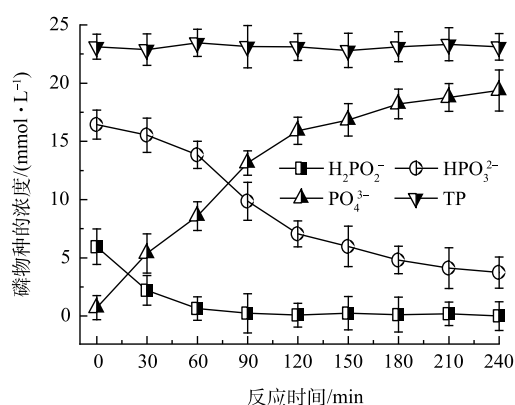
图10 化学沉淀工艺示意图及沉淀物的SEM表征

Fig. 10 Illustration of the chemical precipitation process and SEM characterization of the precipitates

聚,呈近似椭圆形或球形,与 FePO_4 的典型形貌一致^[47]。因此,通过化学沉淀获得的 PO_4^{3-} 沉淀物为 FePO_4 。

2.5 含 H_2PO_2^- 实际废水的处理

探究了 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaClO}$ 协同体系对含 H_2PO_2^- 实际废水的处理效果。实际废水取自中国江苏省常州市武进洛阳第二电镀有限公司。实验前,采用物理过滤和阳离子交换树脂吸附等技术去除废水中的明显固体和重金属离子。预处理后的实际废水中主要含P物质为 H_2PO_2^- ($5.96 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)、 HPO_3^{2-} ($16.44 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)和 PO_4^{3-} ($0.73 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$),TP浓度为 $23.13 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,pH为4.68。如图11所示,当分别投加 $1.4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2O_2 和 NaClO 、反应240 min时,可氧化废水中的 H_2PO_2^- 和 HPO_3^{2-} 生成 $19.37 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 PO_4^{3-} ,证实该体系对含 H_2PO_2^- 实际废水中次/亚磷酸盐氧化的处理具有可行性。

图11 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaClO}$ 协同体系处理含 H_2PO_2^- 实际废水过程中P元素平衡Fig. 11 Balance of phosphorus in $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaClO}$ synergistic system treating actual wastewater containing H_2PO_2^-

3 结论

1) 通过比较不同体系对 H_2PO_2^- 氧化效果的影响,发现单独的 H_2O_2 或者 NaClO 均不能高效将 H_2PO_2^- 氧化生成 PO_4^{3-} ,而当 H_2O_2 和 NaClO 联合使用时,可以产生很好的协同效果。当 H_2PO_2^- 初始浓度为 $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,初始溶液pH为5,反应120 min时, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaClO}$ 协同体系中 H_2PO_2^- 氧化为 PO_4^{3-} 的生成率为88%。

2) 自由基淬灭实验和ESR分析结果证明,该体系中 ClO^- 、 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2$ 和 $^1\text{O}_2$ 是体系氧化 H_2PO_2^- 的活性物种,其中 $^1\text{O}_2$ 起主要作用。

3) $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaClO}$ 协同体系下,当 H_2PO_2^- 的初始浓度为 $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, NaClO 和 H_2O_2 投加量分别为 $50 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,初始溶液pH为5条件下, H_2PO_2^- 氧化为 PO_4^{3-} 的生成率为88%。 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 HCO_3^- 和 Cl^- 对 H_2PO_2^- 的氧化去除无明显影响,但 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ 和 HA 对 H_2PO_2^- 氧化具有明显抑制作用。

4) 采用 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaClO}$ 协同体系处理含 H_2PO_2^- 废水,废水中 H_2PO_2^- 氧化后形成 PO_4^{3-} ,可将该 PO_4^{3-} 废水进行pH调节,然后加入钙盐或铁盐等沉淀剂与 PO_4^{3-} 反应生成沉淀,将磷在废水中去除同时回收磷。

5) 采用 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaClO}$ 协同体系对含 H_2PO_2^- 实际废水进行处理,实现了废水中的磷有效氧化形成 PO_4^{3-} 。该研究思路和结果可为含 H_2PO_2^- 废水的资源化处理提供参考。

参考文献

- [1] 朱小康, 李梅, 杜甜甜, 等. 过氧化氢高级氧化技术研究进展[J]. 城镇供水, 2021, 06: 71-79.
- [2] 卓宏标, 刘建勇, 傅学丽, 等. 过氧化氢和过氧化硫酸钠复合物对高位池尾水的净化效果研究[J]. 安徽农业科学, 2022, 50: 81-84.
- [3] GHANBARI F, WANG Q, HASSANI A, et al. Electrochemical activation of peroxides for treatment of contaminated water with landfill leachate: Efficacy, toxicity and biodegradability evaluation[J]. Chemosphere, 2021, 279: 130610.
- [4] DING N, LI Z W, JIANG L, et al. Kinetics and mechanisms of bacteria disinfection by performic acid in wastewater: In comparison with peracetic acid and sodium hypochlorite[J]. Science of the Total Environment, 2023, 878: 162606.
- [5] JAVEED T, NAWAZ R, AL-HUSSAIN S A, et al. Application of advanced oxidation processes for the treatment of color and chemical oxygen demand of pulp and paper wastewater[J]. Water, 2023, 15: 1347.
- [6] LU X, ZHOU X, QIU W, et al. Singlet oxygen involved electrochemical disinfection by anodic oxidation of H_2O_2 in the presence of Cl^- [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 446: 136871.
- [7] TEIXEIRA L A C, ARELLANO M T C, SARMIENTO C M, et al. Oxidation of cyanide in water by singlet oxygen generated by the reaction between hydrogen peroxide and hypochlorite[J]. Minerals Engineering, 2013, 50: 57-63.
- [8] ZONG Y, CHEN L, ZENG Y Q, et al. Do we appropriately detect and understand singlet oxygen possibly generated in advanced oxidation processes by electron paramagnetic resonance spectroscopy?[J]. Environmental Science & Technology, 2023, 57: 9394-9404.
- [9] 郭振杰, 刘雪瑜, 黎佳茜, 等. 次氯酸钠耦合过氧化氢降解氨基三甲基膦酸研究[J]. 环境科学学报, 44 (2): 117-124.
- [10] SUDAGAR J, LIAN J, and SHA W. Electroless nickel, alloy, composite and nano coatings—A critical review[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 571: 183-204.
- [11] LEI Y, SONG B N, VAN DER WEIJDEN R D, et al. Electrochemical induced calcium phosphate precipitation: importance of local pH[J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51: 11156-64.
- [12] SHIH Y J, LIN C P, and HUANG Y H. Application of Fenton and chemical precipitation process for the treatment of electroless nickel plating wastewater[J]. Separation and Purification Technology, 2013, 104: 100-05.
- [13] WITHERS P J, ELSEER J J, HILTON J, et al. Greening the global phosphorus cycle: how green chemistry can help achieve planetary P sustainability[J]. Green Chemistry, 2015, 17: 2087-99.
- [14] 李芳, 刘柏林. PFS 和 PAM 化学沉淀法处理高磷废水的实验研究[J]. 广州化工, 2020, 48: 85-87.
- [15] SUN M M, SU J X, LIU S M, et al. Simultaneous removal of nickel and phosphorus from spent electroless nickel plating wastewater via calcined Mg-Al-CO_3 hydroxides[J]. RSC Advances, 2015, 5: 80978-89.
- [16] 王凌云, 王小杰, 邵谦. 化学镀镍老化液的生物处理[J]. 电镀与涂饰, 2011, 30: 34-37.
- [17] PARKER K. Renewal of spent electroless nickel plating baths[J]. Plating and Surface Finishing, 1980, 67: 48-52.
- [18] 刘万民, 许稳, 杨宏健, 等. 次磷酸盐型化学镀镍废液处理研究进展[J]. 湖南工程学院学报 (自然科学版), 2022, 32: 61-68.
- [19] GUAN W, SUN G G, YIN L, et al. $\text{Ti}_4\text{O}_7/\text{g-C}_3\text{N}_4$ visible light photocatalytic performance on hypophosphite oxidation: Effect of annealing temperature[J]. Frontiers in Chemistry, 2018, 6: 37.
- [20] LIU P, LI C, LIANG X, et al. Advanced oxidation of hypophosphite and phosphite using a $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ process[J]. Environmental Technology, 2013, 34: 2231-39.
- [21] YLMÉN R, GUSTAFSSON A M, CAMERANI-PINZANI C, et al. Recovery of phosphorous from industrial waste water by oxidation and precipitation[J]. Environmental Technology, 2018, 39: 1886-97.
- [22] LIU Y, and WANG J. Multivalent metal catalysts in Fenton/Fenton-like oxidation system: A critical review[J]. Chemical Engineering Journal, 2023: 143147.
- [23] LIU P, LI C, LIANG X, et al. Recovery of high purity ferric phosphate from a spent electroless nickel plating bath[J]. Green Chemistry, 2014, 16: 1217-24.
- [24] 谢腾飞, 李一兵, 张娟娟, 等. 光芬顿法处理次磷酸盐同步回收磷性能及参数研究[J]. 环境科学学报, 2023, 43: 89-95.
- [25] XIE L B, WANG P F, LI Y, et al. Pauling-type adsorption of O_2 induced electrocatalytic singlet oxygen production on N-CuO for organic pollutants degradation[J]. Nature Communications, 2022, 13: 5560.
- [26] LUO R, LI M Q, WANG C H, et al. Singlet oxygen-dominated non-radical oxidation process for efficient degradation of bisphenol A under high salinity condition[J]. Water Research, 2019, 148: 416-24.
- [27] 张娟娟, 刘蕴晗, 乔梦, 等. TiO_2 纳米管阳极光电催化氧化次磷酸盐同时阴极回收金属铜[J]. 环境工程学报, 2022, 16: 1145-53.
- [28] TERANISHI M, HOSHINO R, NAYA S I, et al. Gold-nanoparticle-loaded carbonate-modified titanium (IV) oxide surface: visible-light-driven formation of hydrogen peroxide from oxygen[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2016, 128: 12965-69.
- [29] LIU Y, MAO R, HAO J, et al. Efficient oxidation of ammonium to nitrogen gas via accelerated ClO^- generation at $\text{TiO}_2/\text{Ru-}\text{IrO}_2$ bifacial electrode in a UV-driven photoelectrochemical system[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 463: 142499.
- [30] YANG Z, QIAN J, YU A, et al. Singlet oxygen mediated iron-based Fenton-like catalysis under nanoconfinement[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2019, 116: 6659-64.
- [31] LI Y, XIE S, and YAO J. Singlet oxygen generation for selective oxidation of emerging pollutants in a flow-by electrochemical system based on natural air diffusion cathode[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2023, 30: 17854-64.
- [32] 王克诚, 陈雪灵. 浓度对 $\text{H}_2\text{O}_2\text{-ClO}^-$ 法制备单线态氧影响的研究[J]. 唐山师范学院学报, 2005, 02: 28-30.
- [33] ZHANG J J, DJELLABI R, ZHAO S, et al. Recovery of phosphorus and metallic nickel along with HCl production from electroless nickel plating effluents: The key role of three-compartment photoelectrocatalytic cell system[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 394: 122559.
- [34] TEIXEIRA L A C, DE FARIA GARDINGO M, YOKOYAMA L, et al. Degradation of surfactant SLS in water by singlet oxygen generated by the reaction between hydrogen peroxide and hypochlorite[J]. Water Science and Technology: Water Supply, 2012, 12: 810-17.
- [35] MIYAMOTO S, MARTINEZ G R, MARTINS A P B, et al. Direct evidence of singlet molecular oxygen [$\text{O}_2(^1\Delta_g)$] production in the reaction of linoleic acid hydroperoxide with peroxyxynitrite[J]. Journal of the American Chemical Society, 2003, 125: 4510-17.
- [36] XIE X D, HU Y A, and CHENG H F. Rapid degradation of p-arsanilic acid with simultaneous arsenic removal from aqueous solution using Fenton process[J]. Water Research, 2016, 89: 59-67.

- [37] ZHANG J J, LI Y B, XIE T F, et al. Enhanced photoelectrocatalytic oxidation of hypophosphite and simultaneous recovery of metallic nickel via carbon aerogel cathode[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 448: 130601.
- [38] SHAO C R, CAO H Y, DUAN L J, et al. Electrochemical activation of peroxydisulfate by Ti/ATO electrode: Performance and mechanism[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 289: 120800.
- [39] LUTZE H V, KERLIN N, and SCHMIDT T C. Sulfate radical-based water treatment in presence of chloride: formation of chlorate, inter-conversion of sulfate radicals into hydroxyl radicals and influence of bicarbonate[J]. *Water Research*, 2015, 72: 349-60.
- [40] YANG Y, JIANG J, LU X L, et al. Production of sulfate radical and hydroxyl radical by reaction of ozone with peroxymonosulfate: A novel advanced oxidation process[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49: 7330-39.
- [41] 贺框, 黄凯华, 胡小英, 等. 用尖晶石 CoFe_2O_4 磁性颗粒非均相芬顿氧化废水中的柠檬酸镍[J]. *电镀与涂饰*, 2022, 41: 1552-57.
- [42] LI J, ZHU Q L, and XU Q. Pd nanoparticles supported on hierarchically porous carbons derived from assembled nanoparticles of a zeolitic imidazolate framework (ZIF-8) for methanol electrooxidation[J]. *Chemical Communications*, 2015, 51: 10827-30.
- [43] 王森林, 蓝心仁, 黄婷婷, 等. 化学沉积 Ni-Mo-P 合金及其性能[J]. *电化学*, 2005, 02: 182-87.
- [44] LONG X, XIONG Z, HUANG R, et al. Sustainable Fe (III)/Fe (II) cycles triggered by co-catalyst of weak electrical current in Fe (III)/peroxymonosulfate system: Collaboration of radical and non-radical mechanisms[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 317: 121716.
- [45] JING J N, WANG X C, and ZHOU M H. Electro-enhanced activation of peroxymonosulfate by a novel perovskite- Ti_4O_7 composite anode with ultra-high efficiency and low energy consumption: The generation and dominant role of singlet oxygen[J]. *Water Research*, 2023, 232: 119682.
- [46] SONG X, PAN Y, WU Q, et al. Phosphate removal from aqueous solutions by adsorption using ferric sludge[J]. *Desalination*, 2011, 280: 384-90.
- [47] WANG M, YANG Y, and ZHANG Y. Synthesis of micro-nano hierarchical structured LiFePO_4/C composite with both superior high-rate performance and high tap density[J]. *Nanoscale*, 2011, 3: 4434-39.

(责任编辑: 曲娜)

Performance and oxidation mechanism of $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaClO}$ synergistic system on hypophosphite treatment in wastewater

GUO Zhenjie^{1,2,3}, LI Yibing², LIU Xueyu^{1,*}, ZHANG Jing², ZHAO Xu³, LI Jiaqian¹, WEN Shuozhao², ZHANG Juanjuan^{1,3,*}

1. Institute of Water Ecology and Environmental, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012; 2. School of Civil and Transportation Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300401; 3. Key Laboratory of Drinking Water Science and Technology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085

*Corresponding author, E-mail: liuxueyu@craes.org.cn; zhang.juanjuan@craes.org.cn

Abstract In this study, hypophosphate (H_2PO_2^-) in wastewater was selected as the target pollutant. The performance for H_2PO_2^- oxidation to orthophosphate (PO_4^{3-}) via various methods including hydrogen peroxide (H_2O_2), sodium hypochlorite (NaClO) and $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaClO}$ synergistic system were compared. It was found that $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaClO}$ synergistic system had the best performance on the oxidation of H_2PO_2^- to PO_4^{3-} . The radical quenching experiments and electron spin resonance (ESR) spectroscopy results proved that ClO^- , $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}_2^-$ and $^1\text{O}_2$ were contributable to the oxidation of H_2PO_2^- to PO_4^{3-} in the $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaClO}$ synergistic system, and the key active species was $^1\text{O}_2$. The effects of H_2O_2 concentration, NaClO concentration, initial solution pH, coexisting inorganic anions (SO_4^{2-} , NO_3^- , HCO_3^- and Cl^-), coexisting organic anions citrate ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$) and humic acids (HA) on the oxidation efficiency of H_2PO_2^- to PO_4^{3-} by the $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaClO}$ synergistic system was investigated. The results indicated that the production of PO_4^{3-} was 88% at 120 min when the initial concentration of H_2PO_2^- was $1.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, the dosages of NaClO and H_2O_2 were $50 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, and the initial solution pH was 5. In this reaction system, SO_4^{2-} , NO_3^- , HCO_3^- and Cl^- caused hardly significant effect on the oxidation of H_2PO_2^- , while $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ and HA concentration could have the inhibitory effects. Finally, phosphorus was recovered via forming FePO_4 precipitates by adding Fe^{3+} to the generated PO_4^{3-} wastewater in an acidic medium ($\text{pH} < 4.3$). Finally, the applicability of this system for treatment of actual wastewater containing H_2PO_2^- was confirmed. This study can provide a reference for the treatment of industrial wastewater containing H_2PO_2^- .

Keywords sodium hypochlorite; hydrogen peroxide; hypophosphite oxidation; orthophosphate; singlet oxygen