

DOI: 10.13758/j.cnki.tr.2022.05.022

丁英志, 王肖磊, 曾宇, 等. 铁碳复合纳米材料活化过硫酸盐降解土壤中对羟基联苯的机制研究. 土壤, 2022, 54(5): 1041–1050.

铁碳复合纳米材料活化过硫酸盐降解土壤中对羟基联苯的机制研究^①

丁英志^{1,2}, 王肖磊¹, 曾宇^{1,2}, 方国东^{1*}

(1 中国科学院土壤环境与污染修复重点实验室(南京土壤研究所), 南京 210008; 2 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 本文发展了一种高效、低成本的有机污染土壤修复技术, 其以生物质炭和工业铁粉作为原料, 采用工业球磨技术制备出了铁碳复合纳米材料, 能够高效活化过硫酸盐降解对羟基联苯。通过高分辨透射电子显微镜和元素扫描分析发现, 球磨法制备的铁碳复合材料粒径为 5~30 nm, 平均粒径为 15 nm, 铁纳米颗粒均匀分布于碳材料中。铁碳复合纳米材料的投加量为 0.10 g/L、过硫酸钠的投加浓度为 0.50 mmol/L 时, 120 min 内对水中对羟基联苯的去除率可达 100%, 而对土壤中的对羟基联苯的降解率也可达 85%。利用电子顺磁共振技术发现, 铁碳材料活化过硫酸盐的主要机制是铁碳材料催化分解过硫酸盐产生具有强氧化能力的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)和硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$), 从而快速降解有机污染物。该反应体系作用 pH 范围广、不受氯离子和硝酸盐干扰, 将为有机污染土壤的修复提供新的技术。

关键词: 铁碳复合纳米材料; 过硫酸盐; 对羟基联苯; 球磨

中图分类号: X53 文献标志码: A

Mechanism of p-hydroxybiphenyl Degradation by Persulfate Activated with Iron-carbon Composite Nanomaterials in Soil

DING Yingzhi^{1,2}, WANG Xiaolei¹, ZENG Yu^{1,2}, FANG Guodong^{1*}

(1 CAS Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 2 University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: In this study, an efficient and low-cost remediation technology was developed for organic contaminated soil. Using biochar and industrial iron powder as raw materials, an iron-carbon composite nanomaterial was prepared by industrial ball milling technology, which exhibited excellent reactivity to activate persulfate for the degradation of hydroxybiphenyl. The combination of high-resolution transmission electron microscopy and elemental scanning analysis showed that the particle size of iron-carbon composite material prepared by ball milling was 5–30 nm, with an average particle size of 15 nm, and the iron particles were evenly distributed in the carbon materials. When the dosage of iron-carbon composite nanomaterials of 0.10 g/L, and the concentration of sodium persulfate of 0.50 mmol/L, the removal efficiency of p-hydroxybiphenyl reached 100% within 120 min in aqueous solutions. In addition, the degradation rate of p-hydroxybiphenyl in soil can reach 85% under the same reaction conditions. Electron paramagnetic resonance (EPR) technique was used to elucidate the mechanism of persulfate activation, it was found that iron-carbon materials catalyzed the decomposition of persulfate to produce hydroxyl radical ($\cdot\text{OH}$) and sulfate radical ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) with strong oxidation ability, which can rapidly degrade organic pollutants. The reaction system can degrade pollutants with a wide pH range and is not interfered by chloride ions and nitrates, which would provide a new technology for the remediation of organic contaminated soil.

Key words: Iron-carbon composite nanomaterials; Persulfate; p-hydroxybiphenyl; Ball milling

①基金项目: 国家自然科学基金优秀青年基金项目(42022049)和国家重点研发计划课题(2017YFA0207001)资助。

* 通讯作者(gdfang@issas.ac.cn)

作者简介: 丁英志(1993—), 男, 安徽枞阳人, 硕士研究生, 主要研究方向为土壤有机污染修复。E-mail: yzding@issas.ac.cn

随着我国城镇化进程的推动和工业布局调整,许多化工、农药、钢铁、金属冶炼、电镀等大量排放危险废弃物的企业从市区迁到开发区及工业集中区,导致城市中涌现了大量的重污染场地^[1-2]。2014 年《全国土壤污染状况调查公报》指出,我国重污染企业用地的点位超标率为 36.3%。据不完全统计,全国目前有污染场地约 30 万 ~ 50 万个,其中 60% 以上存在有机污染问题^[2-3]。因此,为了完成 2016 年“土十条”中所要求的 2030 年我国污染地块安全利用率要达到 95% 以上的战略目标,亟需发展高效、低成本和环境友好的有机污染场地土壤修复技术,这不仅是土壤修复领域的研究热点和难点,更是我国目前的重大科技需求。

作为典型的有机污染物,羟基联苯(hydroxybipheny)不仅被广泛应用于涂料、染料、印染助剂、皮革、木材和纸张的杀菌防腐中,同时还是农药生产的重要中间体和副产品^[4-5]。由于羟基联苯的广泛使用,导致其最终进入环境介质,对土壤和水体造成污染,从而严重威胁人体健康。羟基联苯是脱氧核糖核酸酶 I 的抑制剂,具有高毒性和致癌性,可以引发肿瘤、白血病等疾病。我国在 2011 年 4 月发布的《食品添加剂使用卫生标准》中规定了对羟基联苯的使用量^[6],随后,在 2012 年 4 月发布了《卫生部办公厅关于征求拟撤销 2,4-二氯苯氧乙酸等 38 种食品添加剂意见的函》,其中包括了对羟基联苯^[7]。因此,针对对羟基联苯大量使用所造成的环境污染问题,亟需发展快速有效的修复技术。

过硫酸盐化学氧化技术的发展为羟基联苯类污染物的降解和修复提供了契机,其基本原理是过硫酸盐在活化剂的作用下分解为高活性的自由基来降解有机污染物,从而实现污染的去除^[8-12]。根据前人研究发现,过硫酸盐可以被金属(离子、氧化物)^[8-12]、碱^[13-14]、超声^[15]、光照^[16-18]、热^[19-21]、电^[22-23]等方式活化产生硫酸根自由基(SO₄^{•-})与污染物反应使其降解。但是由于超声、光等活化手段在土壤中受到了限制,导致过硫酸盐化学氧化技术在土壤中应用不多;而纳米材料^[24-27]在环境领域的应用,给过硫酸盐的活化带来了新方法,其独特的机械、催化、光化学、导电性质,能够高效活化过硫酸盐降解有机污染物,但因其成本较高,市场现有的纳米材料无法进行大规模生产应用。另外,目前纳米材料活化过硫酸盐大多用于废水处理,很少用于土壤修复。所以亟需研发高效、低成本和环境友好,且适合土壤修复的纳米功能材料。

基于以上研究背景,本研究以对羟基联苯为研究对象,以生物质炭和工业铁粉为原料,采用工业球磨技术制备铁碳纳米材料,并利用该纳米材料活化过硫酸钠降解对羟基联苯,以评价该体系降解对羟基联苯的效率,揭示此过程中对羟基联苯的降解机制,为羟基联苯类及其他有机污染土壤提供新的修复技术。

1 材料与方法

1.1 试剂和仪器

主要试剂:过硫酸钠(PS)、无水硫酸钠、硝酸钠购自国药化学试剂有限公司,氯化钠、碳酸氢钠、磷酸二氢钠购自南京化学试剂有限公司,叔丁醇、对羟基联苯购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司,5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO, 97%)、2,2,6,6-四甲基哌啶酮(TEMP, 99%)购自美国 Sigma-Aldrich 公司,色谱级甲醇购自德国默克股份两合公司。实验所有溶液均由超纯水配制。

主要仪器:高效液相色谱(LC-2030, 岛津(上海)实验器材有限公司)、气相质谱联用仪(GC-MS-QP2020, 岛津(上海)实验器材有限公司)、振荡培养箱(ZQTY-70, 上海知楚仪器)、往复振荡器(HZ-2611KA, 太仓市华利达实验设备有限公司)、电子天平(BSA124S, 塞多利斯科学仪器(北京)有限公司)、pH 计(B39964, Thermo)、数控超声波清洗器(KQ-500DV, 昆山市超声仪器有限公司)、电子顺磁共振波谱仪(EPR, Bruker E500)。

1.2 铁碳复合纳米材料的制备

向装有直径为 8、10、12、16 mm 钢珠的球磨罐(7 kg)中加入比例为 1:1 的生物质炭和铁粉,盖上盖子,确保密封性完好,放入指定的位置,确保固定完成,拧上安全扣,关闭舱门,设定球磨程序:转速 120 r/min,正转 5 min 停 2 min,反转 5 min 停 2 min,运行 120 h,每隔 24 h 取样进行相关参数的测定,共取 5 次样,最后将上述所得固体过筛以分离所制备的材料和钢珠,筛下物为纳米铁碳材料(Fe-C),将其储存备用。

1.3 试验方法

1.3.1 水溶液中对羟基联苯的降解试验 1)PS 浓度的影响。在含有 25.0 ml 对羟基联苯溶液(20 mg/L)的 100 ml 锥形瓶中加入 0.1 g/L 的铁碳纳米材料(Fe-C),超声 30 s 和振荡 15 min(25 °C, 200 r/min)使材料分散均匀后,加入 PS 母液开始反应,最终反应体系体积为 50 ml,PS 浓度为 0.21 ~ 1.68 mmol/L,对羟基联苯的浓度为 10 mg/L,反应 0、10、30、60、

120 min 取 0.40 ml 反应液和 0.40 ml 甲醇溶液一起过 0.22 μm 有机相滤头于 2.0 ml 液相小瓶, HPLC 待测。

2) Fe-C 添加量的影响。在含有 25.0 ml 对羟基联苯溶液(20 mg/L)的 100 ml 锥形瓶中分别加入一定量(0.05 ~ 1.0 g/L)的 Fe-C, 超声 30 s 和振荡 15 min (25 $^{\circ}\text{C}$, 200 r/min)使材料分散均匀后, 加入 PS 母液开始反应, 最终反应体系体积为 50 ml, PS 浓度为 0.50 mmol/L, 对羟基联苯的浓度为 10 mg/L, 反应 0、10、30、60、120 min 取 0.40 ml 反应液和 0.40 ml 甲醇溶液一起过 0.22 μm 有机相滤头于 2.0 ml 液相小瓶, HPLC 待测。

3) 不同活化剂材料的影响。在含有 25.0 ml 对羟基联苯溶液(20 mg/L)的 100 ml 锥形瓶中分别加入 0.10 g/L 的 Fe-C、0.05 g/L 纳米铁粉(Fe)、0.10 g/L 碳材料(C), 超声 30 s 和振荡 15 min (25 $^{\circ}\text{C}$, 200 r/min)使材料分散均匀后, 加入 PS 母液开始反应, 最终反应体系体积为 50 ml, PS 浓度为 0.50 mmol/L, 对羟基联苯的浓度为 10 mg/L, 反应 0、10、30、60、90、120 min 取 0.40 ml 反应液和 0.40 ml 甲醇溶液一起过 0.22 μm 有机相滤头于 2.0 ml 液相小瓶, HPLC 待测。

4) 初始 pH 的影响。材料的投加过程等实验步骤、Fe-C 浓度(0.10 g/L)、对羟基联苯浓度(10 mg/L)、PS 浓度(0.5 mmol/L)同 PS 浓度试验, 提前将 Fe-C 悬液、对羟基联苯溶液和 PS 溶液的初始 pH 调到 3.0、5.0、7.0、9.0 和 11.0, 其他降解、提取和分析过程同上。

5) 阴离子的影响。材料的投加过程等实验步骤、Fe-C 浓度(0.10 g/L)、对羟基联苯浓度(10 mg/L)、PS 浓度(0.5 mmol/L)同 PS 浓度试验, 阴离子的类型为 Cl^- (10、20、50 mmol/L)、 NO_3^- (10、20、50 mmol/L)、 H_2PO_4^- (1、10、20 mmol/L)和 HCO_3^- (1、10、20 mmol/L), 以未加阴离子处理为对照, 阴离子在 PS 之前添加, 其他降解、提取和分析过程同上。

6) 自由基猝灭试验。材料的投加过程等实验步骤、Fe-C 浓度(0.10 g/L)、对羟基联苯浓度(10 mg/L)、PS 浓度(0.5 mmol/L)同 PS 浓度试验, 淬灭剂叔丁醇(t-BuOH)和甲醇(MeOH)的浓度均为 0.2 和 1.0 mmol/L, 在 PS 之前添加, 同时以未加淬灭剂处理为对照, 其他降解、提取和分析过程同上。

7) 自由基捕获试验。反应在 2 ml 样品瓶中进行, 加入 Fe-C(0.1 g/L)、PS(0.5 mmol/L)溶液, 再分别加入 50 μl 的 5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO)和 2,2,6,6-四甲基哌啶酮(TEMP), 最终反应体系体积为 1.0 ml, Fe-C 的浓度为 0.10 g/L, PS 的浓度为 0.50 mmol/L, DMPO 和 TEMP 浓度分别为 0.10 mol/L

和 0.01 mol/L。将毛细管插入反应液中, 待反应液吸到指定高度拿出封口, EPR 待测。

1.3.2 土壤中对羟基联苯的降解试验 反应在 20 ml 样品瓶中进行, 加入 0.5 g 对羟基联苯含量为 20 mg/kg 的污染土壤(土壤 pH 为 4.91, 有机质含量为 10.11 g/kg, 总 Fe 为 37.4 g/kg, 无定型 Fe 为 3.45 g/kg, 游离 Fe 为 23.04 g/kg), 加入一定量的超纯水, 再加入一定量的(0 ~ 0.2 g/L)Fe-C 和 PS(0.05 ~ 0.1 g/L)溶液, 最终反应体系体积为 5.0 ml, 常温常压下进行振荡, 转速为 200 r/min, 不同反应时间(0、10、30、60、120 和 240 min)取样, 加入 0.50 ml 甲醇溶液, 再加 5.0 ml 二氯甲烷振荡 30 min, 取下层溶液 1.0 ml, 过装有无水硫酸钠的 0.22 μm 有机相滤头于 2.0 ml 液相小瓶, GC-MS 待测。

1.4 检测方法

水溶液中对羟基联苯的浓度通过 HPLC 进行测定, 色谱柱为 C18 色谱柱(5 μm , 4.6 mm \times 250 mm), 配备自动进样器, 检测器为紫外可见吸收检测器。色谱流动相由 70% 的甲醇和 30% 的超纯水组成, 流速为 1.0 ml/min, 检测波长为 258 nm, 柱温为 30 $^{\circ}\text{C}$, 进样量为 20 μl 。

土壤中对羟基联苯的含量通过 GC-MS 进行测定, 色谱柱为 SH-Rxi-5Sil MS(L 30 m, ID 0.25, DF 0.25), 配备自动进样器。柱温箱初始温度为 60 $^{\circ}\text{C}$, 离子源温度为 200 $^{\circ}\text{C}$, 进样口温度为 280 $^{\circ}\text{C}$, 接口温度为 280 $^{\circ}\text{C}$, 线速度为 36.5 cm/s, 升温程序为: 60 $^{\circ}\text{C}$ 保持 0 min, 以 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 150 $^{\circ}\text{C}$ 保持 1 min, 以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 180 $^{\circ}\text{C}$ 保持 1 min, 以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 300 $^{\circ}\text{C}$ 保持 1 min。

通过 EPR 鉴定体系中的自由基种类, 检测波段为 X-波段, 微波功率为 6.33 MW, 谐振频率为 9.42 GHz, 调制幅度为 1.0 G, 调制频率为 100 kHz。

通过 GC-MS 检测对羟基联苯的产物, 色谱柱为 SH-Rxi-5Sil MS(L 30 m, ID 0.25, DF 0.25), 配备自动进样器。色谱条件如下: 柱箱初始温度为 60 $^{\circ}\text{C}$, 离子源温度为 200 $^{\circ}\text{C}$, 进样口温度为 280 $^{\circ}\text{C}$, 接口温度为 280 $^{\circ}\text{C}$, 压力 57.5 kPa, 柱流量 1.0 ml/min, 线速度为 36.5 cm/s, 不分流高压(压力 250.0 kPa, 时间 1.0 min)进样, 升温程序为 60 $^{\circ}\text{C}$ 保持 0 min, 再以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 310 $^{\circ}\text{C}$ 保持 1 min。

1.5 数据处理

对羟基联苯降解率与残留率的计算公式如下:

$$\text{对羟基联苯降解率}(\%) = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{对羟基联苯残留率}(\%) = C_t / C_0 \times 100\% \quad (2)$$

式中: C_0 为对羟基联苯的初始浓度, mg/L; C_t 为反应开始后 t 时刻对羟基联苯的浓度, mg/L。

2 结果与讨论

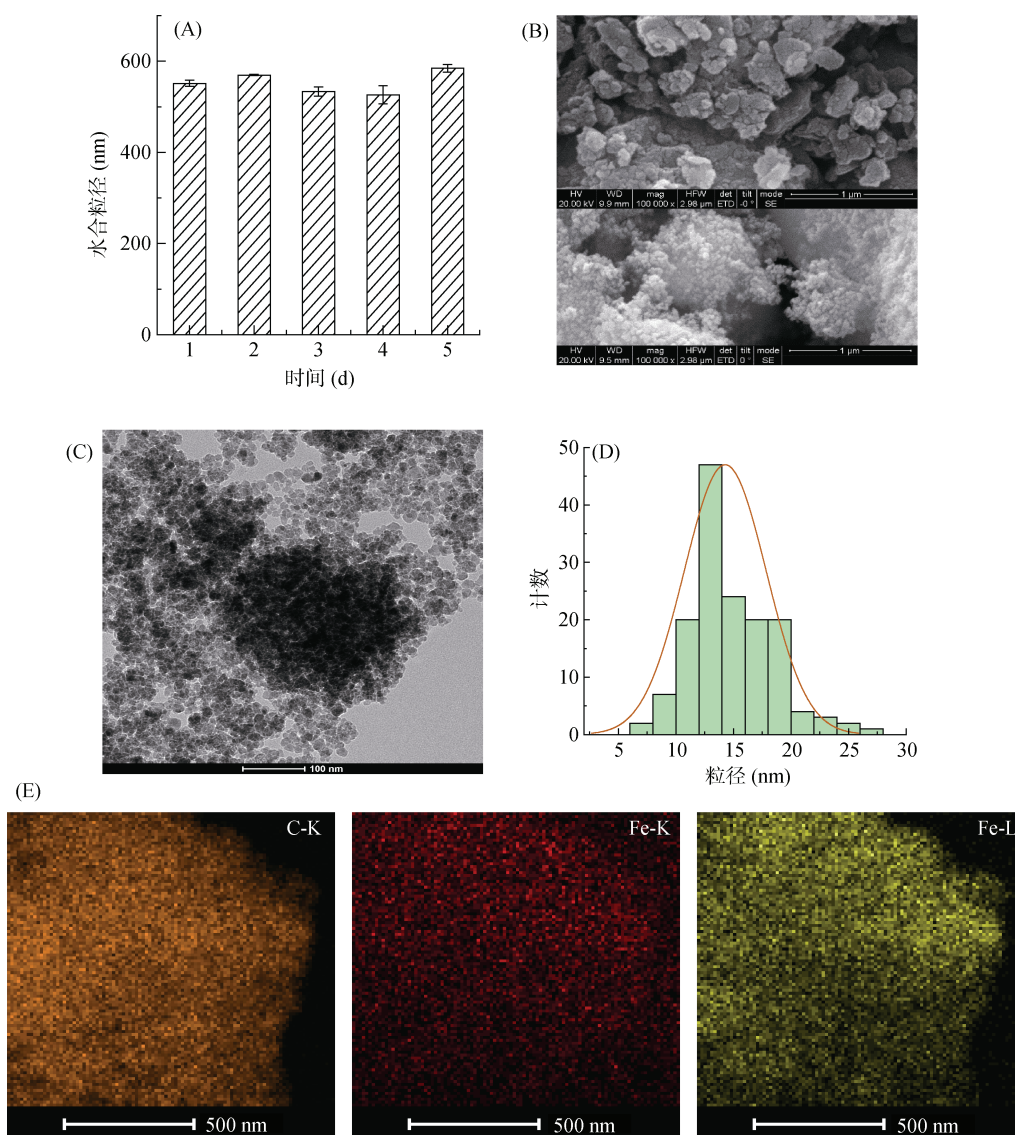
2.1 铁碳纳米材料的制备与表征

采用球磨法制备铁碳纳米材料(Fe-C), 根据预试验优化了球磨的参数, 试验中球磨转速 120 r/min, 正转 5 min 停 2 min, 反转 5 min 停 2 min, 运行 120 h, 每隔 24 h 取样进行检测, 球料比为 2.3, 对不同时间制备的材料进行表征, 结果如图 1 所示。图 1A 为不同球磨时间材料颗粒的水合粒径变化, 可以看出, 球磨 1 d 后材料的水合粒径可达 550 nm, 随着球磨时间的延长, 水合粒径变化不显著, 水合粒径较大的原因主要是颗粒的团聚导致的。图 1B 和图 1C 是球磨所

得材料的扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)图片, 可以看出, 所得材料呈片状或球状, 在大颗粒表面附着大量细小纳米颗粒, 利用 TEM 的粒径分布分析发现(图 1D), 碳材料表面分布粒径为 15 nm 左右的纳米颗粒, 结合图 1E 元素分布图中 C 元素的 K 线、Fe 元素的 K 线和 Fe 元素的 L 线可以看出, 所制备的材料中铁(Fe)、碳(C)分布均匀。以上结果表明, 通过球磨法成功制备了 Fe-C。

2.2 铁碳纳米材料活化过硫酸盐降解对羟基联苯的活性与效率

Fe-C 活化 PS 降解对羟基联苯的效果如图 2 所示。从图 2 可以看出, 对羟基联苯的降解效率随着 PS 的浓度增大而逐渐增加, 当 PS 的浓度为 0.21 mmol/L 时, 对羟基联苯在 120 min 内降解率可



(A: 不同球磨时间的水合粒径; B: SEM 图; C: TEM 图; D: 粒径分布; E: 元素分布)

图 1 铁碳纳米材料的表征

Fig. 1 Material characterizations

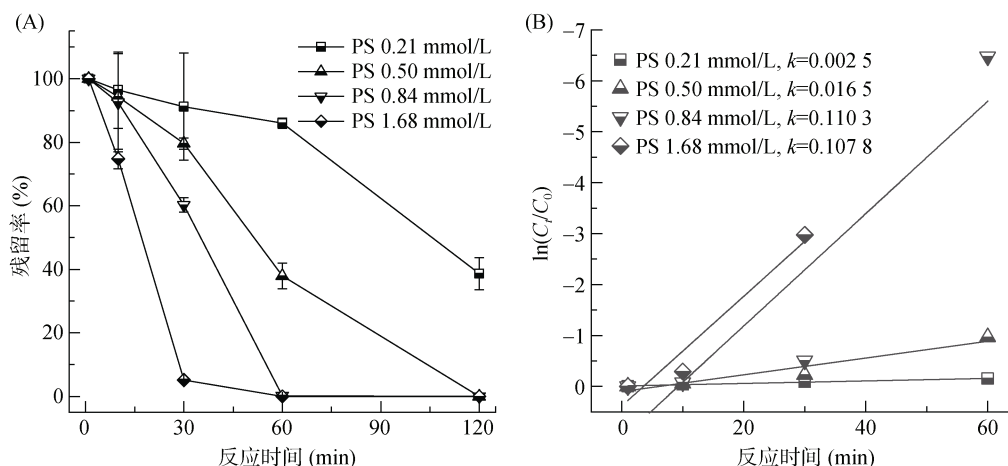


图 2 PS 浓度对对羟基联苯降解的影响($\text{Fe-C}=0.10 \text{ g/L}$)

Fig. 2 Effect of PS concentrations on degradation of p-hydroxybiphenyl

达 60%, 继续增加 PS 的浓度至 0.50 mmol/L 时, 污染物在 120 min 内基本能够被完全降解。对羟基联苯的降解动力学能够很好地用准一级动力学方程拟合 (图 2B), 随着 PS 的浓度从 0.21 mmol/L 增加至 1.68 mmol/L, 其降解的准一级动力学常数(k)也由 0.002 5 增加到 0.016 5。以上结果说明, 增加 PS 的浓度显著促进了对羟基联苯的降解速率, 主要原因是随着氧化剂浓度的增加, 反应体系中被 Fe-C 活化产生参与反应自由基的速率增加, 所得到的活性物质越来越多, 增加了各活性物质与污染物的接触, 从而使得污染物降解的速率加快。

进一步研究 Fe-C 添加量对对羟基联苯降解的影响, 结果如图 3 所示。从图 3 可以看出, 当 Fe-C 投加

量为 0.05 g/L 时, 污染物在 120 min 内降解达 76.5%, 将 Fe-C 投加量增加到 0.10 g/L 时, 污染物在 120 min 内基本降解, 其 k 值由 0.003 8 增加到 0.016 5; 当 Fe-C 投加量增加到 0.2 g/L 和 0.50 g/L 时, 污染物在 60 min 内降解达 91.8% 和 93.1%, 其 k 值也分别增加至 0.042 6 和 0.046 9。这是因为增加 Fe-C 的投加量, 反应体系中被用来活化氧化剂的活性位点随之增加, 从而使得产生活性物质的速率增加, 导致污染物的降解速率加快。但进一步增加 Fe-C 的投加量到 1.00 g/L 时, 污染物在 120 min 内的降解率只有 88%, 其 k 也降低到了 0.018 7, 这是因为过量的 Fe-C 会跟体系中产生的自由基反应, 竞争消耗了一部分参与污染物降解的自由基, 从而导致污染物降解效率下降。

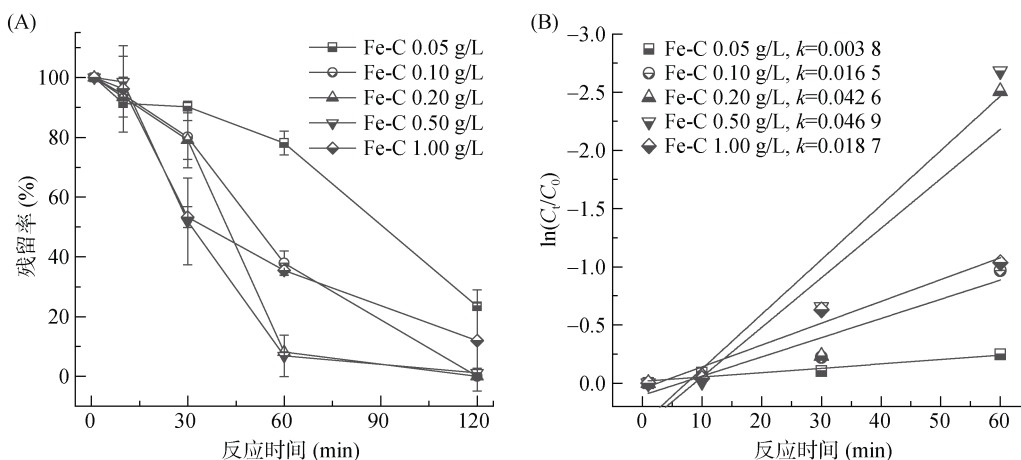


图 3 Fe-C 添加量对对羟基联苯降解的影响($\text{PS } 0.50 \text{ mmol/L}$)

Fig. 3 Effect of Fe-C concentrations on degradation of p-hydroxybiphenyl

2.3 铁碳纳米材料活化过硫酸盐活性与纳米铁粉的对比

通过上述试验对 Fe-C 和 PS 剂量的优化, 发现

在对羟基联苯初始浓度 10 mg/L 条件下, Fe-C 的投加量为 0.10 g/L、PS 浓度为 0.50 mmol/L 时, Fe-C 和 PS 使用量最少且降解效果良好。水溶液中作为对照,

在相同试验条件下,对比了单独碳材料(C)、纳米铁粉(Fe)活化 PS 降解对羟基联苯的效果,结果如图 4 所示。按照 Fe-C 中 Fe 含量为 50.23% 的比例,单独纳米铁粉的用量为 0.05 g/L 时,可以看出,纳米铁粉同样具有高效活化 PS 降解对羟基联苯的能力,120 min 能将对羟基联苯彻底降解,说明纳米铁粉也能够高效活化 PS 降解对羟基联苯。但在实际的土壤修复应用中,商业纳米铁粉的价格(1 000 元/kg)要远高于本研究的 Fe-C(10 元/kg),而碳材料的引入会增加纳米铁材料在土壤中的迁移和增加其在土壤复杂体系中的活性。

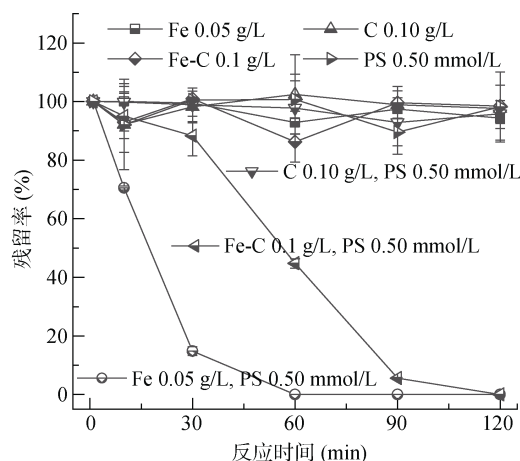


图 4 不同纳米材料活化 PS 降解对羟基联苯
Fig. 4 Different nanomaterials activated PS to degrade p-hydroxybiphenyl

2.4 初始 pH 和环境阴离子对降解效果的影响

在活化过硫酸盐降解有机污染物的过程中,反应体系的 pH 对污染物的降解影响较大,因此本研究考察了不同 pH 下 Fe-C 活化 PS 降解对羟基联苯的效果,结果如图 5 所示。由图 5 可以看出,初始 pH 在 3~9 范围内,对羟基联苯都能够被很好地降解,降解率都在 94.1% 以上。总体来说,随着 pH 下降,对羟基联苯的降解速率逐渐增大,主要原因是在低 pH 时,Fe-C 中的铁会被逐渐溶解,溶出的二价铁离子能够促进 PS 的活化,从而增加了污染物的降解效率;当 pH 为 11 时,对羟基联苯仅降解了 20.5%,这是因为在 pH 升至 11 时,溶液呈絮凝状,溶液中的铁离子被沉淀,导致反应被抑制。

本研究发现,环境中存在的阴离子(Cl^- 、 NO_3^- 、 H_2PO_4^- 、 HCO_3^- 等)会对活化 PS 中的自由基有着猝灭作用,从而抑制污染物的降解,结果如图 6 所示。 Cl^- 的加入显著促进了对羟基联苯的降解(图 6A),主要原因可能是加入的 Cl^- 可以与体系中的 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 反应生成含氯的活性自由基。虽然所生成的含

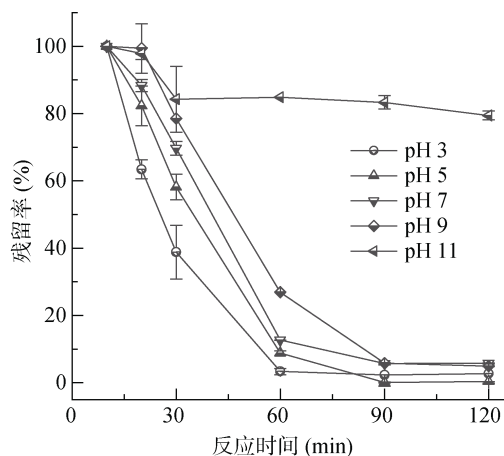
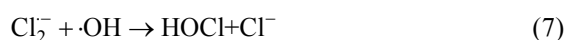
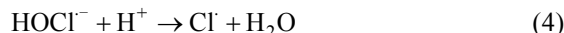
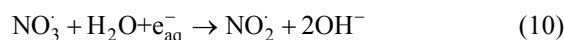
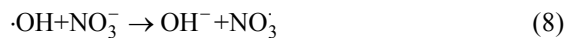


图 5 初始 pH 对对羟基联苯降解的影响(Fe-C 0.10 g/L、PS 0.50 mmol/L)
Fig. 5 Effect of initial pH on degradation of p-hydroxybiphenyl

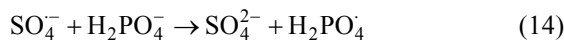
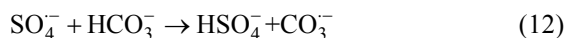
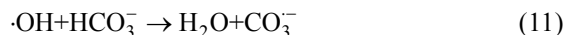
氯自由基的氧化还原电位比 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 低,却能够与对羟基联苯发生反应,从而促进其降解,相关反应式如下^[28-30]:



而 NO_3^- 的加入与 Cl^- 有着类似的结果,其也显著促进了对羟基联苯的降解(图 6B),主要原因可能是 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 转化为硝酸根自由基促进了对羟基联苯的硝基化降解过程^[31-32],相关反应式(式(8)~(10))如下。除此之外, Cl^- 、 NO_3^- 的存在转化了一部分 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,避免了 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的自猝灭和相互反应, $k_{\text{SO}_4^{\cdot-}, \text{SO}_4^{\cdot-}} = 4.0 \times 10^8 \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$, $k_{\text{OH}, \cdot\text{OH}} = 5.5 \times 10^9 \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$, $k_{\text{SO}_4^{\cdot-}, \cdot\text{OH}} = 1.0 \times 10^{10} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$,从而表现出对反应的促进作用。



如图 6C 和 6D 所示, H_2PO_4^- 和 HCO_3^- 的加入抑制了反应的进行,这是因为 H_2PO_4^- 和 HCO_3^- 的加入,猝灭了体系中 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,使得降解无法进行^[31, 33],相关反应式如下:



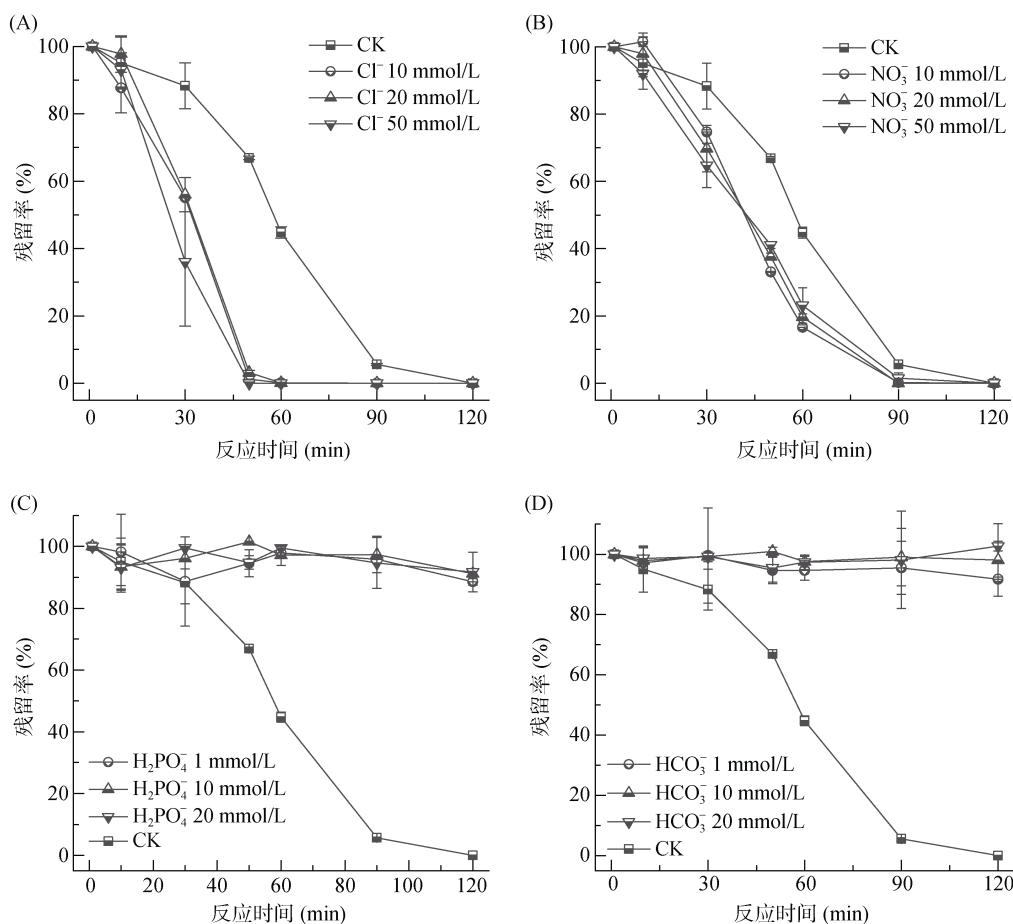


图 6 环境阴离子对对羟基联苯降解的影响(Fe-C 0.10 g/L, PS 0.50 mmol/L)

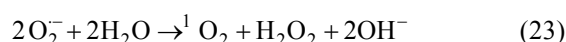
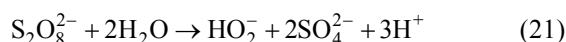
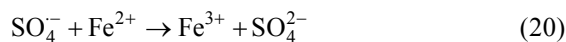
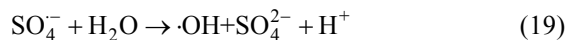
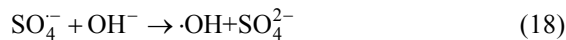
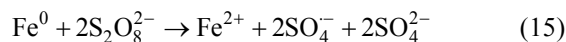
Fig. 6 Effect of environmental anions on degradation of p-hydroxybiphenyl

2.5 铁碳纳米材料活化过硫酸盐的机制及降解对羟基联苯可能的途径

通过自由基猝灭试验和电子顺磁共振光谱鉴定 Fe-C 活化 PS 体系中的自由基类型以研究此过程的活化机制。甲醇(MeOH)可以用来猝灭 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, 其二级反应动力学常数分别为 $k_{\text{OH}, \text{MeOH}} = (1.2 \sim 2.8) \times 10^9 \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$; $k_{\text{SO}_4^{\cdot-}, \text{MeOH}} = (1.6 \sim 2.8) \times 10^9 \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$; 叔丁醇(t-BuOH)可以用来猝灭 $\cdot\text{OH}$, 其二级反应动力学常数分别为 $k_{\text{OH}, \text{t-BuOH}} = (3.8 \sim 7.6) \times 10^8 \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$; $k_{\text{SO}_4^{\cdot-}, \text{t-BuOH}} = (4.0 \sim 9.1) \times 10^5 \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$, 其自由基猝灭试验结果如图 7A 所示, 可以看出, 当加入 0.20 mmol/L 叔丁醇时, 对羟基联苯去除率较对照减少了 12.8%, 叔丁醇增加至 1.00 mmol/L 时, 去除率降到 46.9%; 而加入 0.20 mmol/L 甲醇时, 对羟基联苯去除率较对照减少了 43.1%, 甲醇增加至 1.00 mmol/L 时, 去除率降到 19.7%, 说明该体系中存在 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, 而高浓度的甲醇并没有完全猝灭反应, 说明该体系中还存在其他能够降解对羟基联苯的活性物质。通过电子顺磁共振光谱(图 7B)可以看出, 该体系中不仅存

在 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, 还存在单线态氧($^1\text{O}_2$)参与了反应。

综上所述, Fe-C 活化过硫酸盐的主要机制包括了自由基和非自由基机制, Fe-C 中铁通过电子传递给过硫酸盐导致其分解为 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, 其进一步与水反应形成了 $\cdot\text{OH}$ ^[26-27,30,34], 相关过程见反应式(15)~(20); 同时过硫酸盐被活性炭活化分解生成 HO_2^{\cdot} , 生成的 HO_2^{\cdot} 在过量的过硫酸盐体系中生成 $\text{O}_2^{\cdot-}$, 最后 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 重组形成 $^1\text{O}_2$ ^[27, 35], 反应过程(式(21)~(23))如下:



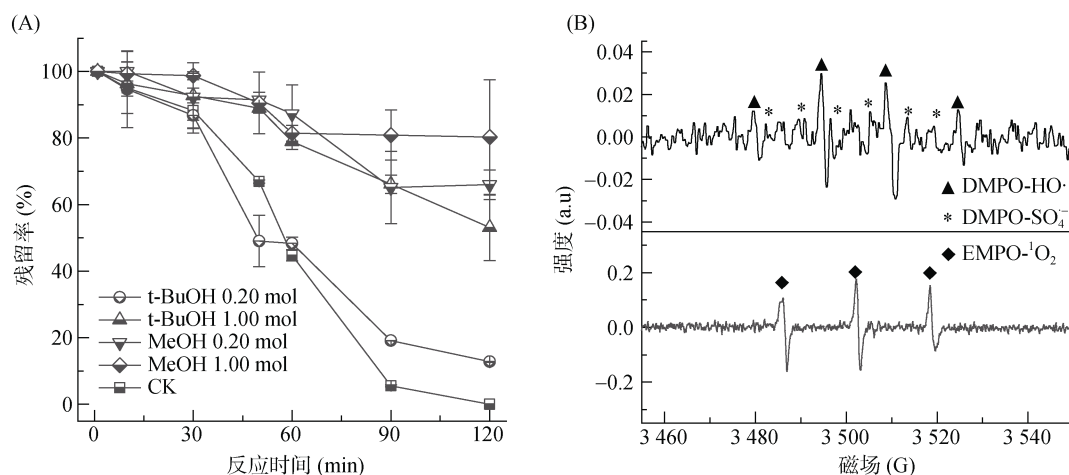


图 7 自由基猝灭剂对对羟基联苯降解的影响(A)及 Fe-C 活化 PS 体系中 EPR 图谱(B)

Fig. 7 Effect of free radical quencher on degradation of p-hydroxybiphenyl(A) and EPR spectrum of activated PS system with iron-carbon nanomaterials(B)

通过 GC-MS 对降解产物进行检测, 筛选出 8 种产物, 如图 8 所示, 分别编号为 α 、 β 、 χ 、 δ 、 ε 、 ϕ 、 γ 、 η , 主要是对羟基联苯的羟基化和开环矿化的产物, 说明 Fe-C 活化 PS 能够实现对对羟基联苯的矿化降解。进一步解析对羟基联苯的可能降解途径, 由于反应体系中同时存在 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 自由基, $\cdot\text{OH}$ 可以直接加成到连羟基的苯环上, 也可在酚基对位(4')上将氢取代生成物质 ϕ , 再通过取代、加成、水解步骤开环生成物质 χ , 随后开环生成物质 α 和 γ 等醇类物质, 最后矿化成二氧化碳和水; 而 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 通过加成到对羟基联苯的任一苯环上, 再脱去 SO_4^{2-} 生成苯基正离子后水解, 再通过 $^1\text{O}_2$ 生成物质 β 、物质 δ 和物质 ε , 最后完成彻底矿化。

2.6 铁碳纳米材料活化过硫酸盐反应体系在土壤中的降解效果

为了进一步验证 Fe-C 活化 PS 降解对对羟基联苯的效果, 研究了其在土壤中对对羟基联苯的降解过程, 如图 9A 所示。PS 的投入量为 0.05 g/L, 在不加 Fe-C 时, 对羟基联苯在 240 min 内降解了 26.3%, 这是因为供试土壤为红壤, 含铁量较高, 土壤背景中的铁含量能够活化 PS 降解对对羟基联苯; 当加入 0.05 ~ 0.20 g/L Fe-C 时, 污染物在 240 min 内的降解率可提高至 60% 左右, 说明 Fe-C 的加入能够活化 PS 促进污染物的降解。由图 9B 可以看出, 当只加 Fe-C 时, 污染物几乎不发生降解; 当只加入 0.10 g/L 的 PS 时, 对羟基联苯在 8 h 内降解了 60%; 当同时加入 0.10 g/L

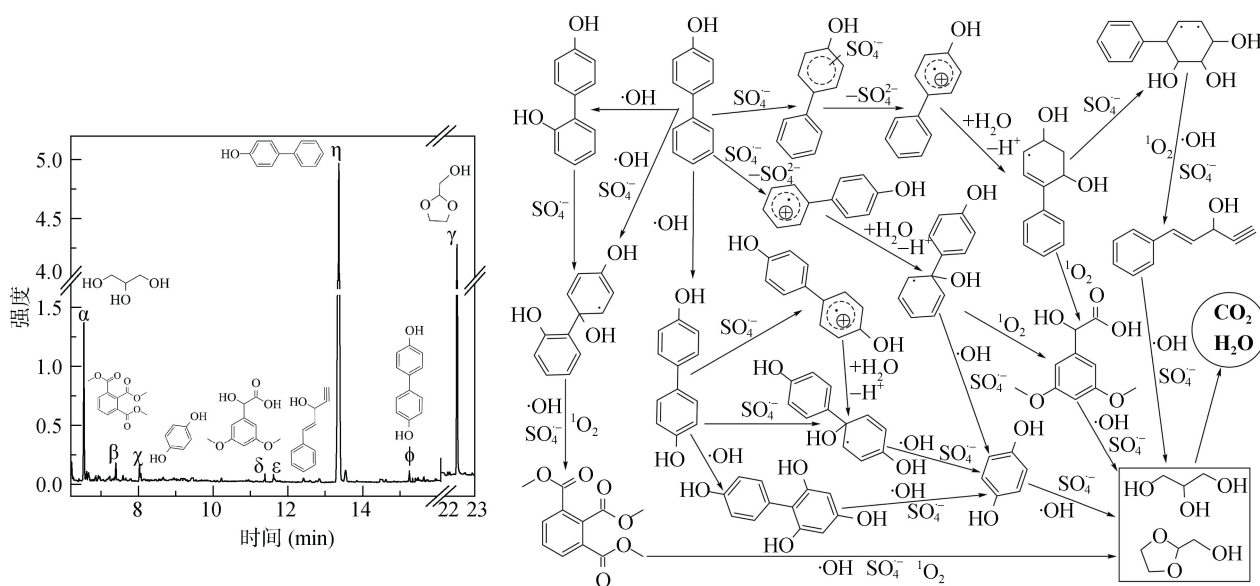


图 8 对羟基联苯降解产物及可能途径

Fig. 8 Products and possible pathways of p-hydroxybiphenyl degradation

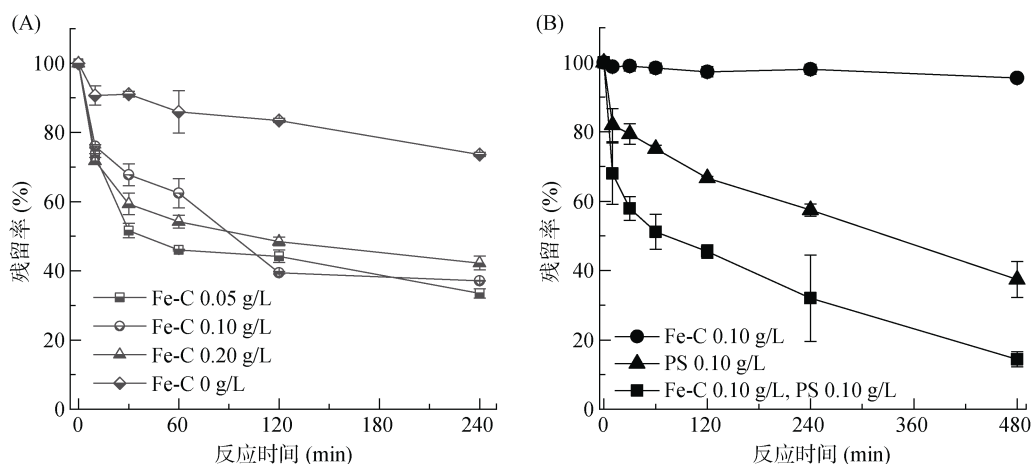


图9 土壤中对羟基联苯的降解效果
Fig. 9 Degradation of p-hydroxybiphenyl in soil

Fe-C 和 0.10 g/L PS 时, 在 480 min 内对羟基联苯降解了 85% 以上, 说明 Fe-C 活化 PS 反应体系能够用于实际的对羟基联苯污染的土壤修复。

3 结论

1) 采用工业球磨技术, 以生物质炭和工业铁粉作为原料, 成功制备出了铁碳纳米复合材料, 为用于环境修复领域纳米材料的批量生产提供了新方法。

2) 在水体系中, 铁碳复合纳米材料的投加量为 0.10 g/L、过硫酸钠的投加浓度为 0.50 mmol/L 即可获得良好的降解效果, 同时研究发现体系中 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 是主要反应活性物质, 另外还存在少量的 $^1\text{O}_2$ 参与了反应。该反应体系作用 pH 范围广、不受氯离子和硝酸盐干扰, 对不同的有机污染物都有良好的去除能力。

3) 铁碳复合纳米材料和过硫酸钠的反应体系对土壤中的污染物同样具有很好的去除效果, 该反应体系在有机污染废水的处理和有机污染土壤的修复中都具有一定的应用前景。

参考文献:

- [1] 纪晨琛, 马云鹏, 李晓光, 等. 化工与农药污染场地的热脱附修复技术[C]//2015年中国环境科学学会学术年会论文集. 深圳, 2015: 441-446.
- [2] 廖晓勇, 崇忠义, 阎秀兰, 等. 城市工业污染场地: 中国环境修复领域的新课题[J]. 环境科学, 2011, 32(3): 784-794.
- [3] 李珊珊, 张文毓, 孙长虹, 等. 基于文献计量分析土壤修复的研究现状与趋势[J]. 环境工程, 2015, 33(5): 160-165.
- [4] Budavari S, The Merck Index-An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals[M]. Whitehouse Station, NJ: Merck & Co., Inc., 1996: 1160.
- [5] 吕咏梅. 苯基苯酚合成与发展[J]. 化工中间体网刊, 2002(Z3): 21-22.

- [6] 中华人民共和国国家卫生健康委员会. 食品添加剂使用标准[S/OL].(2011-06-07)[2021-2-20]. <http://www.nhc.gov.cn/wjw/aqbz/201106/a2cedb1c45894acdba5790ca164883a.shtml>.
- [7] 中华人民共和国卫生部. 卫生部拟撤销 2,4-二氯苯氧乙酸等食品添加剂的函[EB/OL].(2012-04-06)[2021-2-20]. http://www.gov.cn/gzdt/2012-04/06/content_2108073.htm.
- [8] Qiu Y, Zhang Q, Wang Z H, et al. Degradation of anthraquinone dye reactive blue 19 using persulfate activated with Fe/Mn modified biochar: Radical/non-radical mechanisms and fixed-bed reactor study[J]. Science of the Total Environment, 2021, 758: 143584.
- [9] Zhao X D, Yeung C S, Dong V M. Palladium-catalyzed ortho-arylation of O-phenylcarbamates with simple arenes and sodium persulfate[J]. Journal of the American Chemical Society, 2010, 132(16): 5837-5844.
- [10] Shang W T, Dong Z J, Li M, et al. Degradation of diatrizoate in water by Fe(II)-activated persulfate oxidation[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 361: 1333-1344.
- [11] Yang G, Dong J W, Xing B, et al. Ni, Fe, and N-tridoped activated carbon as a highly active heterogeneous persulfate catalyst toward the degradation of organic pollutant in water[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 252: 117440.
- [12] Zong Y, Guan X H, Xu J, et al. Unraveling the overlooked involvement of high-valent cobalt-oxo species generated from the cobalt(II)-activated peroxydisulfate process[J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(24): 16231-16239.
- [13] Li W, Orozco R, Camargos N, et al. Mechanisms on the impacts of alkalinity, pH, and chloride on persulfate-based groundwater remediation[J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(7): 3948-3959.
- [14] Furman O S, Teel A L, Watts R J. Mechanism of base activation of persulfate[J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(16): 6423-6428.
- [15] Wei Z S, Villamena F A, Weavers L K. Kinetics and

- mechanism of ultrasonic activation of persulfate: An *in situ* EPR spin trapping study[J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(6): 3410–3417.
- [16] Dhaka S, Kumar R, Khan M A, et al. Aqueous phase degradation of methyl paraben using UV-activated persulfate method[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 321: 11–19.
- [17] Liu G S, You S J, Tan Y, et al. *In situ* photochemical activation of sulfate for enhanced degradation of organic pollutants in water[J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(4): 2339–2346.
- [18] Choi J, Chung J. Evaluation of urea removal by persulfate with UV irradiation in an ultrapure water production system[J]. Water Research, 2019, 158: 411–416.
- [19] Johnson R L, Tratnyek P G, Johnson R O. Persulfate persistence under thermal activation conditions[J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(24): 9350–9356.
- [20] Bruton T A, Sedlak D L. Treatment of aqueous film-forming foam by heat-activated persulfate under conditions representative of *in situ* chemical oxidation[J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(23): 13878–13885.
- [21] Zrinyi N, Pham A L T. Oxidation of benzoic acid by heat-activated persulfate: Effect of temperature on transformation pathway and product distribution[J]. Water Research, 2017, 120: 43–51.
- [22] Farhat A, Keller J, Tait S, et al. Removal of persistent organic contaminants by electrochemically activated sulfate[J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(24): 14326–14333.
- [23] Matzek L W, Tipton M J, Farmer A T, et al. Understanding electrochemically activated persulfate and its application to ciprofloxacin abatement[J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(10): 5875–5883.
- [24] Duan X G, Sun H Q, Kang J, et al. Insights into heterogeneous catalysis of persulfate activation on dimensional-structured nanocarbons[J]. ACS Catalysis, 2015, 5(8): 4629–4636.
- [25] Lee H, Kim H I, Weon S, et al. Activation of persulfates by graphitized nanodiamonds for removal of organic compounds[J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(18): 10134–10142.
- [26] Kim C, Ahn J Y, Kim T Y, et al. Activation of persulfate by nanosized zero-valent iron (NZVI): Mechanisms and transformation products of NZVI[J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(6): 3625–3633.
- [27] Liu Y N, Luo J, Tang L, et al. Origin of the enhanced reusability and electron transfer of the carbon-coated Mn_3O_4 nanocube for persulfate activation[J]. ACS Catalysis, 2020, 10(24): 14857–14870.
- [28] Fu H C, Zhao P, Xu S J, et al. Fabrication of Fe_3O_4 and graphitized porous biochar composites for activating peroxymonosulfate to degrade p-hydroxybenzoic acid: Insights on the mechanism[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 375: 121980.
- [29] 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: 416–424.
- [30] Gligorovski S, Strekowski R, Barbati S, et al. Environmental implications of hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$)[J]. Chemical Reviews, 2015, 115(24): 13051–13092.
- [31] Kermani M, Farzadkia M, Morovati M, et al. Degradation of furfural in aqueous solution using activated persulfate and peroxymonosulfate by ultrasound irradiation[J]. Journal of Environmental Management, 2020, 266: 110616.
- [32] Ghauch A, Tuqan A M, Kibbi N. Naproxen abatement by thermally activated persulfate in aqueous systems[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 279: 861–873.
- [33] Ma J, Yang Y Q, Jiang X, et al. Impacts of inorganic anions and natural organic matter on thermally activated persulfate oxidation of BTEX in water[J]. Chemosphere, 2018, 190: 296–306.
- [34] Wang Z, Qiu W, Pang S Y, et al. Relative contribution of ferryl ion species (Fe(IV)) and sulfate radical formed in nanoscale zero valent iron activated peroxydisulfate and peroxymonosulfate processes[J]. Water Research, 2020, 172: 115504.
- [35] Cheng X, Guo H G, Zhang Y L, et al. Non-photochemical production of singlet oxygen via activation of persulfate by carbon nanotubes[J]. Water Research, 2017, 113: 80–88.