草酸改性零价铁活化过硫酸盐降解地下水中 2,4-DNT 的研究

吴叔璇[1,2]，韩 旭[2]，夏 甫[2]，杨 昱[1,2]，徐祥健[1,2]，邓 圣[2*]，姜永海[1,2]

1. 北京建工环境修复股份有限公司，污染场地安全修复技术国家工程实验室，北京 100015
2. 中国环境科学研究院，国家环境保护地下水污染模拟与控制重点实验室，北京 100012

摘要： 2,4-二硝基甲苯 (2,4-DNT) 作为重要的化工原料，由于储存和生产过程中的“跑冒滴漏”，已然成为地下水中常见有毒有害污染物之一，对人体健康和生态环境安全造成极大威胁. 以草酸与商品零价铁为原料，通过球磨法制备草酸化零价铁 (OA-ZVI^{bm})，并研究其活化过硫酸盐 (PS) 降解 2,4-DNT 的性能. 采用扫描电子显微镜 (SEM)、X 射线衍射 (XRD) 和傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 对活化剂进行表征，并考察活化剂和 PS 投加量、溶液初始 pH 及无机阴离子对 2,4-DNT 降解效果的影响. 结果表明：①通过球磨改性，零价铁表面氧化层被草酸亚铁壳层代替，加速铁核腐蚀生成 Fe^{2+}催化 PS. ②在 pH=7、0.2 g/L OA-ZVI^{bm} 和 5 mmol/L PS 的条件下，4.0 h 内对 50 mg/L 2,4-DNT 降解率达到 87.6%，降解过程符合准一级动力学方程. ③2,4-DNT 降解率随 OA-ZVI^{bm} 和 PS 投加量增加以及溶液初始 pH 的降低增加，但高浓度 PS 会抑制 2,4-DNT 的降解；NO_3^-、CO_3^{2-}、Cl^-和 SO_4^{2-}通过淬灭自由基或者与亚铁离子发生共沉淀，对降解产生不同程度的抑制效果. ④自由基淬灭试验表明，体系中同时产生 $SO_4^{\cdot-}$、·OH 和$^1O_2$，但 $SO_4^{\cdot-}$在降解过程中起主导作用. ⑤降解中间产物鉴定表明，通过脱硝和氧化反应，2,4-DNT 被降解成包括间苯二酚、丙二酸在内的毒性较小分子，可生化性显著提高. 研究显示，OA-ZVI^{bm} 能够高效活化 PS，实现对地下水 2,4-DNT 的显著降解，具有一定的应用前景.

关键词： 零价铁；草酸；过硫酸盐 (PS)；2,4-二硝基甲苯 (2,4-DNT)；硫酸根自由基 ($SO_4^{\cdot-}$)

中图分类号： X523 **文章编号：** 1001-6929(2022)01-0108-11

文献标志码： A **DOI：** 10.13198/j.issn.1001-6929.2021.06.06

Enhanced Degradation of 2,4-DNT in Groundwater by Oxalic Acid-Modified Zero-Valent Iron as Persulfate Activator

WU Shuxuan[1,2]，HAN Xu[2]，XIA Fu[2]，YANG Yu[1,2]，XU Xiangjian[1,2]，DENG Sheng[2*]，JIANG Yonghai[1,2]

1. National Engineering Laboratory for Site Remediation Technologies, Beijing Construction Engineering Group Environmental Remediation Co., Ltd., Beijing 100015, China
2. State Environmental Protection Key Laboratory of Simulation and Control of Groundwater Pollution, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China

Abstract: 2,4-dinitrotoluene (2,4-DNT), as an essential chemical raw material, has become one of common toxic and hazardous pollutants in groundwater due to runoff and leakage during storage and production, which poses a great threat to human health and ecological safety. To achieve efficient degradation of 2,4-DNT in groundwater, oxalated zero-valent iron (OA-ZVI^{bm}) was prepared by ball milling of oxalic acid with commercial ZVI and further used as persulfate (PS) activator. The activator was characterized using scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). The effects of activator and PS dosage, initial pH of the solution and inorganic anions on the degradation effect of 2,4-DNT were investigated. The results showed that: (1) The oxidized layer on the ZVI surface was replaced by a ferrous oxalate shell layer through the balling milling process, which accelerated the

收稿日期： 2021-04-28 **修订日期：** 2021-05-28

作者简介： 吴叔璇 (1997-)，男，安徽合肥人，shuxuanw@126.com.

* 责任作者，邓圣 (1989-)，男，江西抚州人，副研究员，博士，主要从事地下水污染修复技术及材料研究，ds_hit@163.com

基金项目： 污染场地安全修复技术国家工程实验室开放基金 (No.NEL-SRT201704)；国家自然科学基金项目 (No.42007164)；国家重点研发计划项目 (No.2019YFC1806200)

Supported by Opening Fund of National Engineering Laboratory for Site Remediation Technologies, China (No.NEL-SRT201704); National Natural Science Foundation of China (No.42007164); National Key Research and Development of China (No.2019YFC1806200)

dissolution of ZVI to generate Fe^{2+} for PS activation. (2) Under the conditions of 0.2 g/L OA-ZVI^{bm}, 5 mmol/L PS and 50 mg/L 2,4-DNT, the degradation of 2,4-DNT reached 87.6% within 4.0 h which consistent with pseudo primary kinetics. (3) With the increase of the dosage of OA-ZVI^{bm} and PS and the decrease of the initial pH, the degradation rate of 2,4-DNT increased accordingly. The existence of NO_3^-, CO_3^{2-}, Cl^- and SO_4^{2-} in the water exhibited different degrees of inhibition by quenching the free radicals and precipitating ferrous ions. (4) Quenching experiments verified that $SO_4^{\bullet-}$, $^1O_2$ and ·OH were produced in the system, and $SO_4^{\bullet-}$ played a dominant role in the degradation process. (5) The identification of degradation intermediates indicated that 2,4-DNT was degraded into less toxic molecules through oxidative denitrification, including resorcinol and malonic acid, and the biochemical properties were significantly improved. Overall, OA-ZVI^{bm} has a promising application as a PS activator for organic pollutants degradation in the process of wastewater treatment.

Keywords: zero-valent iron; oxalic acid; persulfate (PS); 2,4-dinitrotoluene (2,4-DNT); sulfate radical ($SO_4^{\bullet-}$)

随着工农业的迅速发展, 我国地下水普遍面临不同程度的有机污染[1-3]. 其中, 硝基苯类化合物作为重要的有机合成原料, 广泛应用于化工、印染等行业. 但由于生产和储存过程中的违规排放、“跑冒滴漏”等问题, 已经成为土壤和地下水中主要的污染物之一, 对人类健康及生产生活造成极大的威胁[4]. 2,4-二硝基甲苯 (2,4-DNT) 作为此类物质代表之一, 具有高毒性、高稳定性和难生物降解特性, 因此被美国、欧盟以及我国列为优先控制的有毒有害有机污染物之一, 是现阶段地下水环境修复中的难点与热点[5]. Chen 等[6]从海河东部平原、长江三角洲和云贵高原 3 个有代表性的地区采集地下水样本, 检测到广泛存在 2,4-DNT 的污染, 污染浓度达 10.94 μg/L; Spanggord 等[7] 对硝基苯工厂附近地下水水系进行为期 12 个月的监测, 在所有的 54 个样品中均检出 2,4-DNT, 其浓度范围为 40 ~ 48 600 μg/L. 复杂的环境致使传统物理化学、生物技术难以有效处理污染地下水水体, 因此研究新的修复技术刻不容缓.

基于活化过硫酸盐 (persulfate, PS) 的高级氧化技术以其适用性广、氧化能力强、反应速率快等特点, 被认为是降解难降解有机物的有效方式[8-10]. 目前, 活化过硫酸盐的主要方式包括热活化、碱活化、紫外活化和过渡金属离子活化[11-12] 等, 其中零价铁成本低廉、绿色环保, 是目前最为常见的活化剂之一[10]. 但是由于铁性质活泼, 常规条件下表面极易生成氧化层, 导致活化效果降低[13]. 为此研究者们使用诸多改性技术, 如硫化改性[14]、络合物改性[15]、球磨改性[16] 以及酸洗[17] 等去除零价铁表面氧化层, 从而达到增强零价铁的活性效果. 草酸作为一种自然界常见的二元酸, 具有强还原性, 并可与过渡金属离子产生较强的络合效果, 提高金属离子在水体中稳定性与价态转变效率. 王文涛等[18] 将草酸与铁离子形成络合物负载于活性炭纤维上, 有效提高水体中铁循环速率, 增强铁离子活化 H_2O_2 能力, 实现了对染料废水的有效降解. 然而, 目前将草酸改性零价铁用于过硫酸盐活化的研究报道相对较少, 对其活化机理的探究尚在起步阶段.

基于此, 该研究通过将零价铁与草酸混合球磨, 制备草酸化零价铁 (OA-ZVI^{bm}), 并用于活化过硫酸盐降解 2,4-DNT. 考察改性前后材料的形貌特征, 探究不同因素对活化效能的影响及反应机理, 鉴别降解中间产物并推测降解路径, 以期为 2,4-DNT 污染水体修复提供理论支撑与经验借鉴.

1　材料与方法

1.1　化学药品及试剂

草酸二水合物 ($H_2C_2O_4·2H_2O$)、盐酸 (HCl)、过硫酸钠 ($Na_2S_2O_8$)、硫酸钠 (Na_2SO_4)、无水乙醇 (EtOH)、氯化钠 (NaCl)、1,10-邻菲罗啉购自国药集团化学试剂厂; 叔丁醇 (TBA)、苯酚 (Phen)、氢氧化钠 (NaOH) 由西陇科学股份有限公司提供, 以上试剂均为优级纯. 该研究中使用的商品铁粉 (99.9%), 平均粒径约 100 μm, 购自阿拉丁生化科技股份有限公司; 甲醇 (MeOH) 购自 Sigma 公司 (HPLC 级, 美国). 试验用水为超纯水, 由超纯水机 (默克 Milli-Q Integral, 美国) 制备.

1.2　草酸改性零价铁的制备

将商品铁粉 (5.6 g) 和草酸 (0.25 g) 与 50 g 玛瑙珠 (直径 6.0 mm) 一起密封在玛瑙瓶 (100 mL) 中, 并通入氩气防止氧化. 随后放入行星式球磨机 (XGB-04, 南京博云通仪器科技公司) 中, 以 600 r/min 转速球磨 2.0 h, 并收集在氩气手套箱中, 用水和乙醇各洗涤 3 次. 最后在 60 ℃ 的真空烘箱中干燥 4.0 h, 制备得到草酸化零价铁, 记作 OA-ZVI^{bm}. 将单纯商品铁粉进行球磨, 在相同条件下收集, 制备得到球磨零价铁, 记作 ZVI^{bm}. 作为对比, 未经球磨改性处理的商品零价铁记作 ZVI.

1.3　表征仪器

采用扫描电子显微镜 (SEM, SU4800, 日本日立

公司) 观察改性前后零价铁表面结构及形态变化; 采用 X 射线衍射 (XRD-7000S, 日本岛津公司) 分析样品晶体结构; 采用傅里叶变换红外光谱 (FT-IR, Thermo Nicolet 5700, 美国) 在 400 ~ 4 000 cm^{-1} 的光谱范围内测定材料表面官能团的变化; 以 1,10-邻菲罗啉为指示剂, 采用分光光度法在波长 512 nm 处测定亚铁离子浓度 (紫外可见分光光度计, N4S, 上海仪电科学仪器股份有限公司); 采用电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES, Thermo Fisher iCAP 6400, 美国) 测定溶液中总铁浓度; 采用高效液相色谱仪 (HPLC, Agilent-1260, 美国) 测定 2,4-DNT 浓度, 液相色谱条件为 Polaris 5 C18(150 mm× 4.60 mm, 5.0 μm) 色谱柱、柱温 30 ℃、流动相甲醇与水 (体积比为 7:3)、流速 1.0 mL/min、检测波长 254 nm. 采用液相色谱-四极杆/飞行时间质谱 (LC/Q-TOF, Agilent-6545, 美国) 分析降解过程中间产物, 质谱条件为电喷雾电离 (ESI) 正/负离子扫描模式、流速 1.0 mL/min、喷雾电压 2.5 kV、全扫描范围 50 ~ 300 *m*/*z*.

1.4 试验方法

配制 50 mg/L 的 2,4-DNT 溶液于容量瓶中, 超声波助溶 24 h 以确保其完全溶解. 量取 100 mL 的 2,4-DNT 溶液于 150 mL 锥形瓶中, 使用 0.1 mol/L 的 HNO_3 和 NaOH 调节溶液 pH=7, 分别加入 0.02 g OA-ZVI^{bm} 和 0.119 g 过硫酸钠, 25 ℃ 恒温振荡. 在特定间隔的时间内, 用注射器吸取 1.0 mL 溶液上清液, 经 0.22 μm 滤膜过滤后立刻加入 0.1 mL 甲醇淬灭, 得到待测定的 2,4-DNT 溶液. 在自由基淬灭试验中, 在初始试验条件不变的情况下分别加入 50 mmol/L 的甲醇、叔丁醇或苯酚, 以保证淬灭完全. 所有试验均重复两次, 结果取平均值.

1.5 计算方法及动力学模型

该研究中 2,4-DNT 降解率的计算方法如式 (1) 所示. 为了解 2,4-DNT 降解动力学机理, 采用准一级动力学方程〔见式 (2)〕构建拟合模型.

$$\eta = C_t/C_0 = A_t/A_0 \quad (1)$$

$$C_t = C_0 e^{-k_{obs}t} \quad (2)$$

式中: η 为降解率, %; C_t 和 C_0 分别为 t 时刻和 0 时刻溶液中 2,4-DNT 的浓度, mg/L; A_t 和 A_0 分别为 t 时刻和 0 时刻的谱峰面积, mV·s; k_{obs} 为准一级动力学方程速率常数, min^{-1}.

2 结果与讨论

2.1 材料表征

2.1.1 SEM 形貌结构

改性前后零价铁形貌的扫描电镜如图 1 所示. 由图 1 可见, 改性前后零价铁整体形貌具有显著性差别, 其中 ZVI 呈不规则球状, 粒径约为 60 ~ 80 μm, 表面紧密且平整光滑. 经过球磨改性后, ZVI^{bm} 呈现颗粒状, 且粒径大幅减至 5.0 ~ 30 μm, 表面凹凸不平. 草酸球磨改性后, 制备的 OA-ZVI^{bm} 成片状颗粒, 粒径约为 20 ~ 60 μm, 表面粗糙不平, 且出现深浅不一的裂纹, 片状晶体在零价铁表面生长并不断延伸. 通过 EDS 识别零价铁表面 O 元素含量变化, 结果表明, 经过草酸化球磨改性后, OA-ZVI^{bm} 表面 O 元素含量远

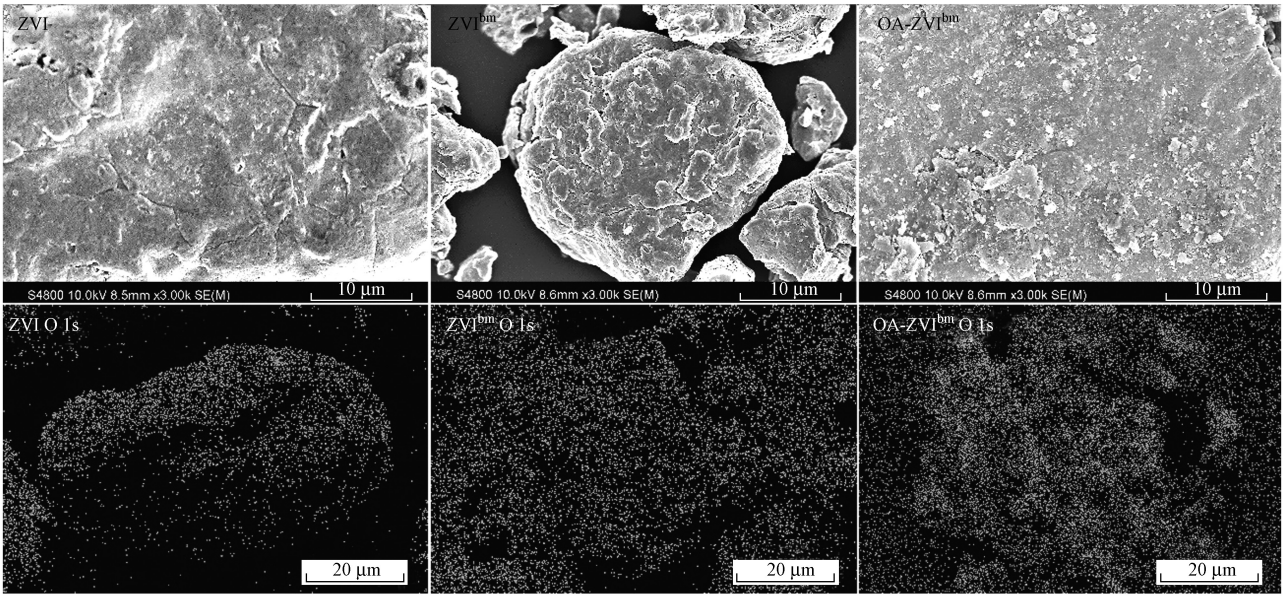


图 1 ZVI、ZVI^{bm} 和 OA-ZVI^{bm} 的 SEM 扫描图像和 EDS 图像

Fig.1 SEM images and EDS mappings of ZVI, ZVI^{bm} and OA-ZVI^{bm}

高于其他两种零价铁, 证明了其表层可能有新物质生成.

2.1.2　XRD 光谱分析

对比改性前后零价铁晶体结构以及成分变化, XRD 表征结果如图 2 所示. 3 种零价铁均在 44.7°、65°和 82.4°处出现 α-Fe^0 的特征衍射峰, 并没有显示因结晶不良而产生的氧化铁峰, 与已有研究结果[19]一致. OA-ZVI^{bm} 在 18.7°、22.8°和 29.7°处出现微弱衍射峰, 对应 $FeC_2O_4·2H_2O$ 的 (002) 晶面. 与 $H_2C_2O_4·2H_2O$ 标准卡片相比, 并未识别相近的特征衍射峰, 可能是由于冲洗过程中, 未能稳定结合的草酸随水溶解而造成的. XRD 结果证实经过草酸球磨改性, $H_2C_2O_4·2H_2O$ 与表层零价铁发生反应, 并形成一层 $FeC_2O_4·2H_2O$ 壳层.

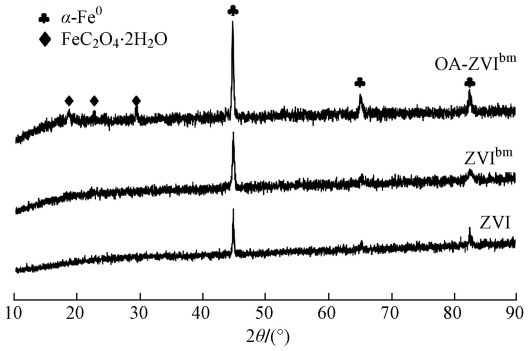


图 2　ZVI、ZVI^{bm} 和 OA-ZVI^{bm} 的 X 射线衍射谱图

Fig.2 XRD patterns of ZVI, ZVI^{bm} and OA-ZVI^{bm}

2.1.3　FT-IR 光谱分析

采用 FT-IR 对改性前后零价铁表面官能团及化学键进行定性识别, 结果如图 3 所示. 由图 3 可见, ZVI、ZVI^{bm} 表面并未识别出明显的特征峰, 而 OA-ZVI^{bm} 特征峰相对丰富, 其中 3 420 cm^{-1} 处为 O—H 伸缩振动吸收峰[20], 1 636 cm^{-1} 处为表面羰基的 C═O 特征伸缩振动峰[21], 1 390 cm^{-1} 处为表面羟基的—OH 特征振动峰, 1 038 cm^{-1} 处的峰与 C—O 的伸缩振动有关, 610 cm^{-1} 附近的峰是由 C—C 的收缩振动引起的[22]. 以上特征峰与 $FeC_2O_4·2H_2O$ 官能团高度吻合, 再次证明在 OA-ZVI^{bm} 表面壳层形成一层新的草酸亚铁.

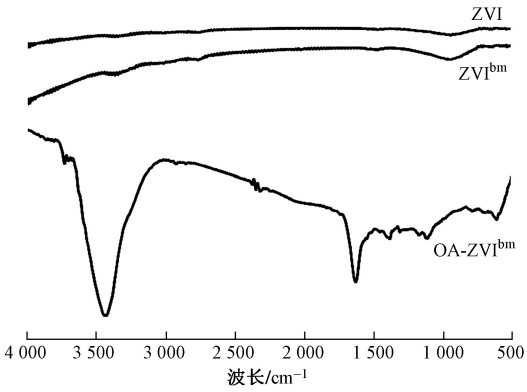


图 3　ZVI、ZVI^{bm} 和 OA-ZVI^{bm} 的 FT-IR 光谱图

Fig.3 FT-IR spectra of ZVI, ZVI^{bm} and OA-ZVI^{bm}

2.2　2,4-DNT 的降解性能研究

2.2.1　不同体系下 2,4-DNT 的降解效果

在 2,4-DNT 初始浓度为 50 mg/L、活化剂和 PS 投加量分别为 0.2 g/L 和 5.0 mmol/L, 溶液初始 pH 为 7 的试验条件下, 考察了不同体系的降解效果, 结果如图 4 所示. 由图 4 可知, 只加入 OA-ZVI^{bm} 时, 溶液中 2,4-DNT 含量并未减少, 证明零价铁体系不能通过还原或是吸附降解 2,4-DNT. 而只投加 PS 时, 溶液中产生少量 $SO_4^{·-}$, 对 2,4-DNT 降解率仅达到 20%. 加入活化剂后, 降解率均出现不同程度的提升. 具体而言, 在 ZVI/PS、ZVI^{bm}/PS、OA-ZVI^{bm}/PS 体系反应 4.0 h 后, 2,4-DNT 降解率分别达到 45.7%、59.8%、87.6%. 准一级动力学方程对其有较好的拟合效果 (R^2>0.837 4), 动力学速率常数 (k_{obs}) 分别达到 0.002 5、0.003 6 和 0.008 6 min^{-1}. 结果表明, 草酸球磨改性后制备的 OA-ZVI^{bm} 表现出更高的活化过硫酸盐能力, 对 2,4-DNT 降解速率较未改性零价铁提升 2.4~3.4 倍. 相比于原始未改性的零价铁, ZVI^{bm} 活化过硫酸盐对 2,4-DNT 的降解率也有所上升. 这是由于球磨后可以明显增大零价铁材料的接触面积, 从而提升反应速率. Ambika 等[23]以初始粒径为 2 000 μm 的零价铁为原料, 通过机械球磨制备粒径为 20.9 μm 以及 5.0 nm 的零价铁, 发现球磨后比表面积大幅提升, 且有效提高了对苯酚的降解效果.

加入草酸修饰的零价铁后, 其表面部分草酸根溶出与铁离子发生络合作用, 降低铁离子和亚铁离子之间的电势差[24], 维持高效的铁循环转化效率, 并且还可以通过电离 H^+达到调节溶液 pH 的效果, 加速铁核腐蚀以及提高铁离子与亚铁离子在水中的稳定性. 为了明晰草酸在降解中发挥的作用, 在 ZVI/PS、ZVI^{bm}/PS 体系中添加 10 mg/L 的 $H_2C_2O_4·2H_2O$, 并考察其对 2,4-DNT 的降解效果. 试验结果表明, 与未加入草酸相比较, 加入草酸的 ZVI/PS 和 ZVI^{bm}/PS 对 2,4-DNT 的降解率分别提高 19.2% 和 14.6%, 降解速率分别增加 1.59 和 1.53 倍. 然而, 与溶液中加入草酸的 ZVI/PS 和 ZVI^{bm}/PS 体系相比, 草酸修饰的零价铁 OA-ZVI^{bm} 对 2,4-DNT 的降解率分别提高 22.6% 和 13.2%, 降解速率分别提高 2.14 和 1.55 倍.

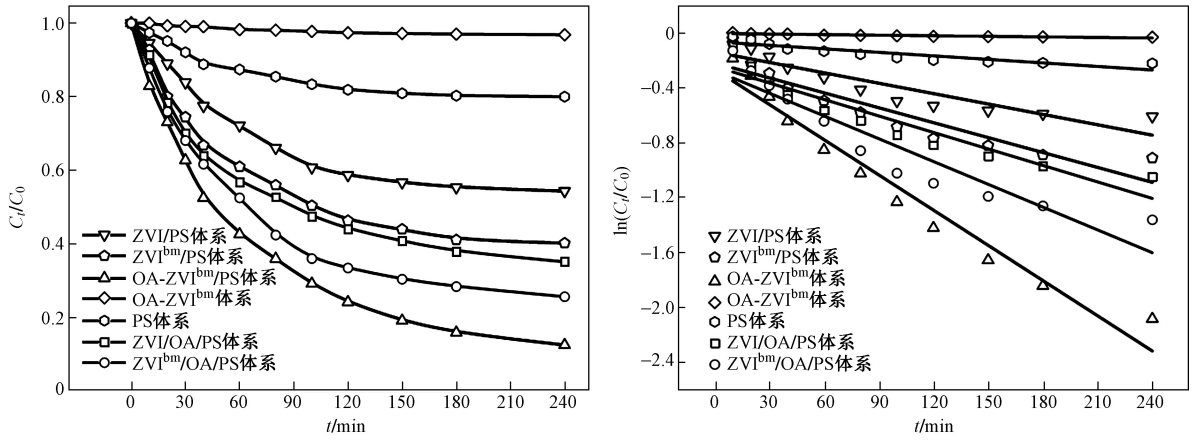


图 4 不同体系中 2,4-DNT 的降解率与降解速率

Fig.4 2,4-DNT degradation efficiency and rate under various reaction systems

2.2.2 不同体系下铁离子溶出及 pH 变化

在零价铁催化反应过程中, 可溶态铁离子不断释放, 体系中伴随着二价铁 (Fe^{2+}) 与三价铁 (Fe^{3+}) 的相互不断转化, 水体中铁离子循环在污染物降解中起到关键作用〔见式 (3) ~ (6)〕. 在活化剂和 PS 投加量分别为 0.2 g/L 和 5.0 mmol/L, 初始 pH 为 7 的试验条件下, 考察了不同零价铁体系中总铁和亚铁离子溶出情况, 结果如图 5(a)(b) 所示. 由图 5(a)(b) 可知, 加入 OA-ZVI^{bm} 的溶液中总铁和亚铁离子的浓度远高于其他体系. 随着反应进行, 总铁和亚铁离子浓度不断增加, 反应 4.0 h后, 加入 OA-ZVI^{bm} 的溶液中总铁和亚铁离子浓度分别为 177.1、18.02 mg/L, 接近零价铁完全溶解的理论浓度. ZVI、ZVI^{bm} 体系中总铁离子溶出浓度较低, 反应结束后溶液中检测出的总铁溶出量分别为 126.5 和 129.4 mg/L, 而亚铁离子浓度均未超过 10 mg/L. 造成此现象的原因可能是, 体系零价铁未能完全溶解或是溶出铁离子以铁氢氧化物的形式沉淀.

水体 pH 是铁形态主要影响因素之一, 这是由于 H^+直接参与零价铁反应, 并且酸性条件下铁离子絮凝沉淀量较少, 只能维持体系铁循环. 不同零价铁体系反应过程水体 pH 存在较大差距, OA-ZVI^{bm} 体系中水体 pH 降低速率较高, 在反应进行到 20 min 时, pH 从初始 7.02 降至 3.04, 之后缓慢稳定在 2.65 左右〔见图 5(c)〕. 较低的 pH 条件为零价铁的完全溶出提供了有利条件. ZVI、ZVI^{bm} 体系 pH 降低速率较慢, 且长时间维持在 3.50 以上, 部分的铁离子与水体氢氧离子结合发生沉淀, 导致总铁浓度下降.

$$Fe^0 + 1/2O_2 + H_2O \rightarrow Fe^{2+} + 2OH^- \quad (3)$$

$$Fe^0 + 2H_2O \rightarrow Fe^{2+} + OH^- + H_2 \quad (4)$$

$$Fe^{2+} + S_2O_8^{2-} \rightarrow Fe^{3+} + SO_4^{2-} + SO_4^{\cdot -} \quad (5)$$

$$Fe^{3+} + SO_4^{\cdot -} \rightarrow Fe^{2+} + SO_4^{2-} \quad (6)$$

2.3 活化工艺对 2,4-DNT 降解影响

2.3.1 活化剂投加量的影响

活化剂投加量是优化废水处理工艺必须考虑的因素, 同时也影响着经济效益. 在 2,4-DNT 初始浓度为 50 mg/L、初始 pH 为 7、PS 投加量为 5.0 mmol/L 的条件下, 研究 OA-ZVI^{bm} 投加量在 0.05 ~ 0.50 g/L 范围内污染物的降解效果, 结果如图 6 所示. 由图 6 可见, 2,4-DNT 降解率随着活化剂投加量的增加而上升. 当 OA-ZVI^{bm} 投加量从 0.05 g/L 增至 0.10 g/L 时, 2,4-DNT 的降解速率缓慢增加, 最终降解率分别为 56.5% 和 68.6%; 当 OA-ZVI^{bm} 投加量达到 0.20 g/L 后, 降解速率显著提升, 反应 4.0 h 后降解率达 85.2%. 随着 OA-ZVI^{bm} 投加量增加, 接触位点和铁溶出量不断增加, 短时间内产生的 ROS 浓度越高, 因此反应速率越快. 同时 OA-ZVI^{bm} 表面覆盖的草酸亚铁溶出后, 也能激活 PS 产生自由基. 但当活化剂投加量达到一定程度后, PS 浓度成为影响体系活性的主要因素, 其分解产生自由基的生成总量受到限制, 因此继续投加 OA-ZVI^{bm} 并不会进一步提高对 2,4-DNT 降解效果.

2.3.2 PS 投加量的影响

PS 是自由基前驱体, 其浓度关系到体系单位时间内产生的自由基浓度. 在 2,4-DNT 初始浓度为 50 mg/L、初始 pH 为 7、OA-ZVI^{bm} 投加量为 0.20 g/L 的条件下, 研究 PS 投加量在 1.0~15 mmol/L 范围内 2,4-DNT 的降解效果, 结果如图 7 所示. 由图 7 可见, 在 PS 投加量为 1.0~10 mmol/L 范围内, 2,4-DNT 降解速率及降解率随 PS 投加量增大而增大, 而当 PS 投加量为 15 mmol/L 时, 反应后期出现了一定程度的抑制效果, 最终降解率低于 PS 投加量为 5 mmol/L 体

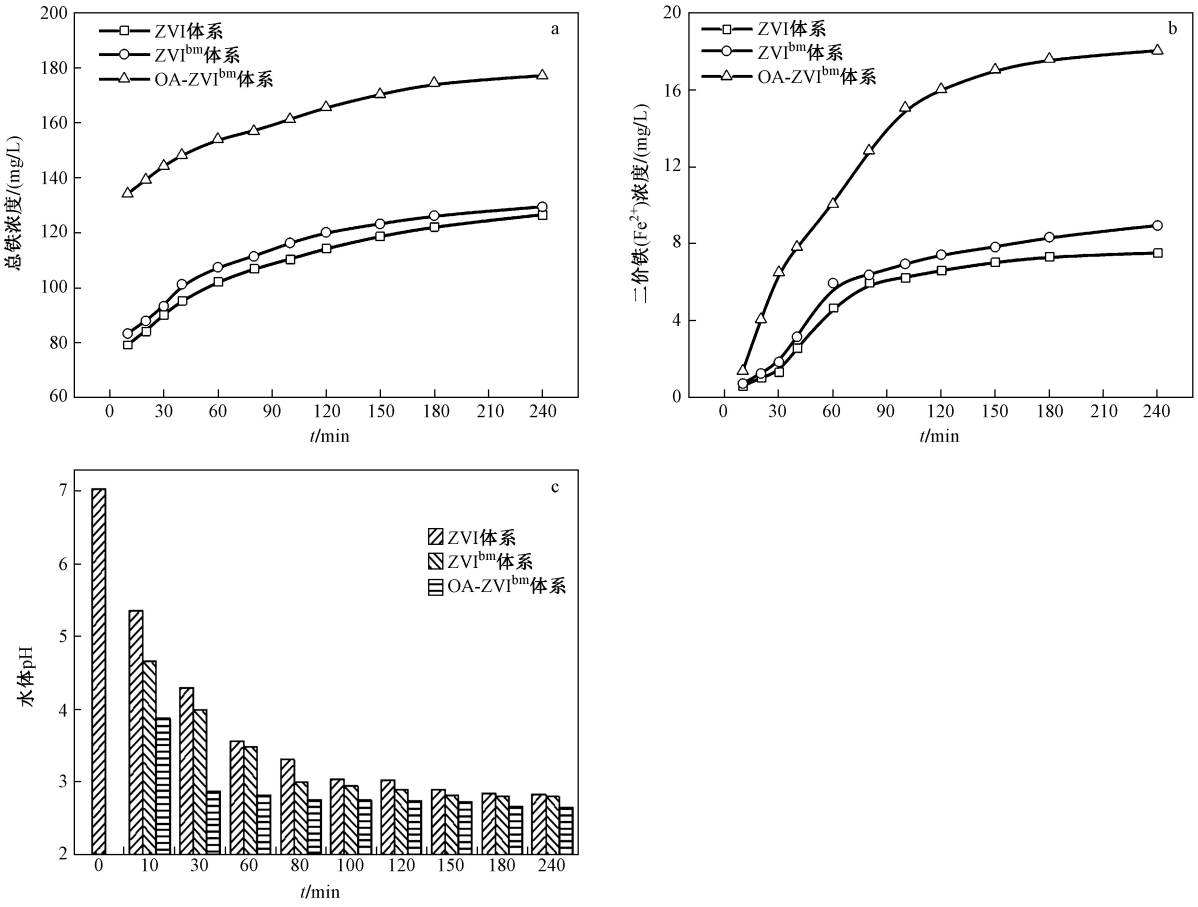


图 5　不同体系反应过程中总铁与二价铁 (Fe^{2+}) 浓度及水体 pH 的变化

Fig.5 Changes of concentration of total iron and Fe^{2+} as well as pH in various reaction systems

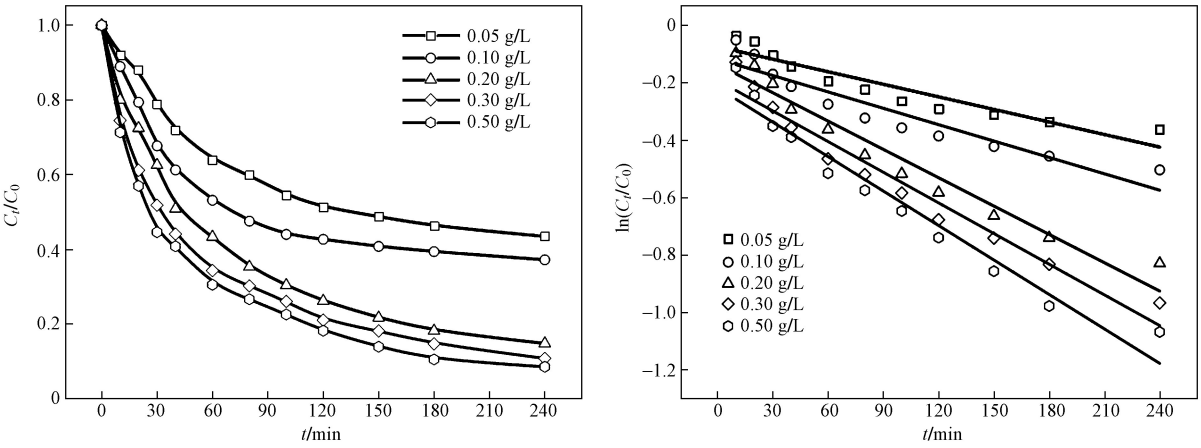


图 6　OA-ZVI^{bm} 投加量对 2,4-DNT 降解率与降解速率的影响

Fig.6 Effects of OA-ZVI^{bm} dosage on the 2,4-DNT degradation efficiency and rate

系. PS 作为电子受体协同活化剂促进 2,4-DNT 降解, 在低投加量条件下, 溶液中活性位点较少, 2,4-DNT 的降解率有限, 因此提升投加量有利于短时间生成更多有效自由基. 但体系中 OA-ZVI^{bm} 只能提供有限的活性位点, 因此当 PS 投加量超过最大活化能力时, 继续投加 PS 无法显著提升降解效果. 另外, PS 投加量过高时, 溶液中自由基之间发生淬灭或与 HSO_5^- 发生反应, 生成氧化能力较低产物, 降低自由基浓度, 从而降低 2,4-DNT 降解率〔见式 (7) ~ (9)〕.

$$Fe^{3+} + S_2O_8^{\cdot-} + 2H_2O \rightarrow Fe^{2+} + 2HSO_5^- + 2H^+ \quad (7)$$

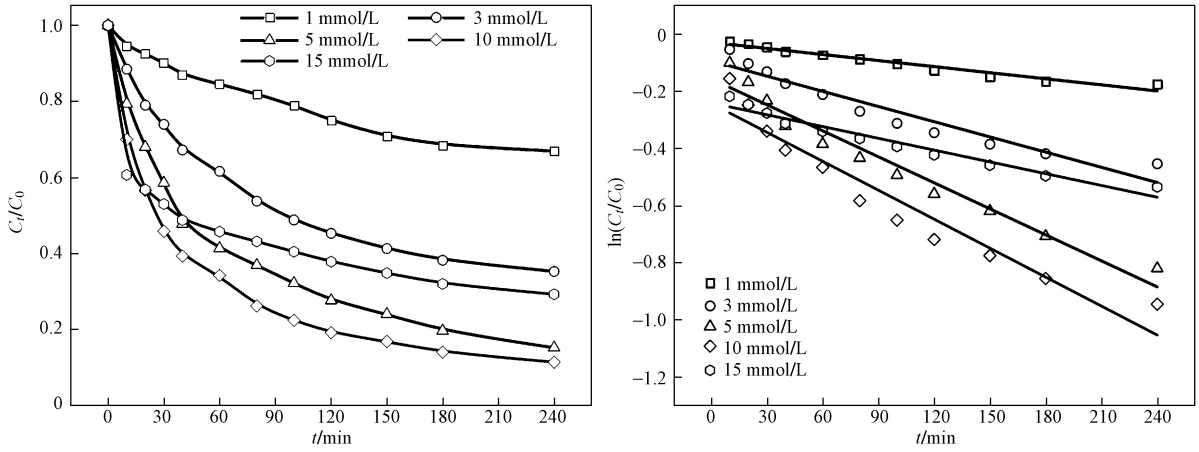


图 7 PS 投加量对 2,4-DNT 降解率与降解速率的影响

Fig.7 Effects of PS dosage on the 2,4-DNT degradation efficiency and rate

$$HSO_5^- + SO_4^{\cdot-} \rightarrow SO_5^{\cdot-} + SO_4^{2-} + H^+ \quad (8)$$

$$SO_4^{\cdot-} + SO_4^{\cdot-} \rightarrow S_2O_8^{2-} \quad (9)$$

2.3.3 初始 pH 的影响

溶液初始 pH 是影响 2,4-DNT 降解率的重要因素，在以往的铁基活化剂研究中，酸性水体被认为有利于活化过硫酸盐. 在 2,4-DNT 初始浓度为 50 mg/L、OA-ZVI^{bm} 和 PS 投加量分别为 0.2 g/L 和 5.0 mmol/L 的试验条件下，考察溶液 pH 在 3.0 ~ 11.0 范围内 2,4-DNT 的降解情况，结果如图 8 所示. 由图 8 可见，当初始 pH 在 3.0~9.0 范围内，均能实现对污染物的有效降解. 当初始 pH=11 时，降解率显著下降，最终仅为 33%. pH 直接影响铁离子在水体中的浓度，随着 pH 上升，溶液中的三价铁 (Fe^{3+}) 和二价铁 (Fe^{2+}) 易与·OH 结合生成 $Fe(OH)_2$ 以及 $Fe(OH)_3$，使得溶液中游离态三价铁和二价铁浓度不断减少，其循环效率不断下降，从而导致 2,4-DNT 降解率降低.

2.3.4 无机阴离子的影响

实际地下水成分复杂且含有大量无机阴离子，在之前的诸多研究中，其对活化过硫酸盐表现出不同程度的抑制效果. 在 2,4-DNT 初始浓度为 50 mg/L，OA-ZVI^{bm} 和 PS 投加量分别为 0.2 g/L 和 5.0 mmol/L，初始 pH 为 7 的试验条件下，添加 10 mmol/L 的 $NaNO_3$、$NaCO_3$、NaCl 和 Na_2SO_4 以模拟地下水环境，分别考察各类阴离子对 2,4-DNT 降解效果的影响，结果如图 9 所示. 由图 9 可见，各类阴离子对零价铁活化过硫酸盐降解 2,4-DNT 反应均会有不同程度的抑制效果，其中 CO_3^{2-}、Cl^-和 SO_4^{2-}的抑制效果明显，NO_3^-影响相对较小. 产生抑制效果的主要原因是阴离子对体系中活性物质的捕获及淬灭. 有研究[25-27] 表明，NO_3^-对水体中的·OH 有较弱的捕获作用〔见式 (10)〕，而 CO_3^{2-}、Cl^-对 $SO_4^{\cdot-}$有明显的淬灭效果. SO_4^{2-}易与过渡金属离子反应生成络合物，使得体系铁循环受阻，导致 PS 活化几率降低，抑制 2,4-DNT 的降解〔见式 (11)(12)〕. 但 Cl^-可淬灭 $SO_4^{\cdot-}$生成低氧化性的 $Cl^{\cdot}$〔见式 (13),

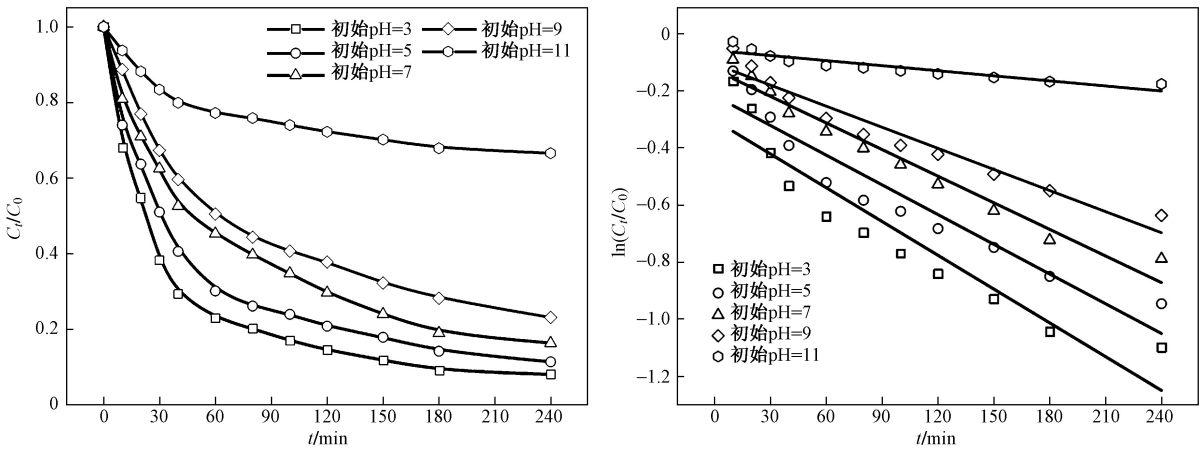


图 8 初始 pH 对 2,4-DNT 的降解率与降解速率的影响

Fig.8 Effects of initial pH on the 2,4-DNT degradation efficiency and rate

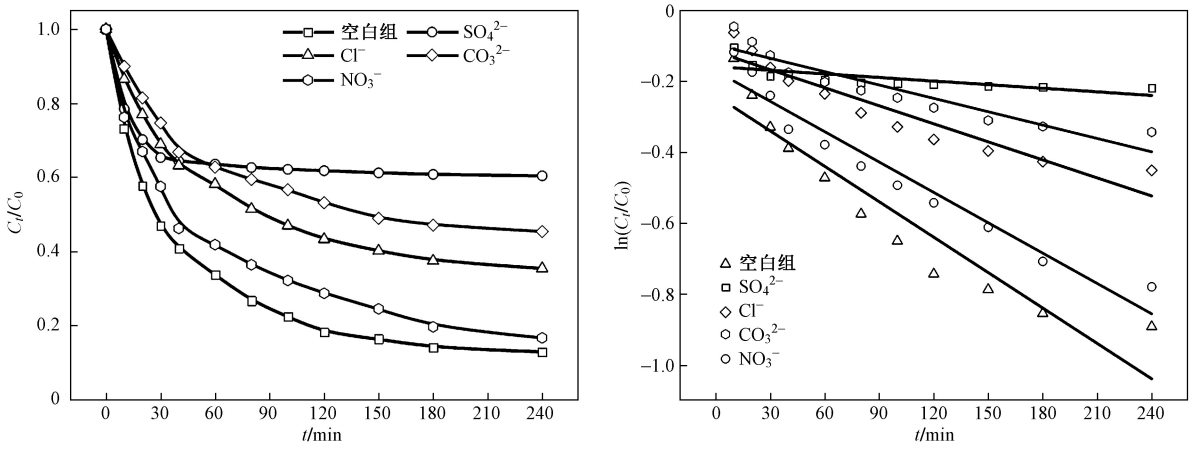


图 9　无机阴离子对 2,4-DNT 的降解率与降解速率的影响

Fig.9 Effects of inorganic anion on the 2,4-DNT degradation efficiency and rate

k=5.0×10^8~5.4×10^8 L/(mol·s)〕, 并引发一系列链反应〔见式 (13)(14)〕产生具有氧化性较弱的 Cl_2 (E^0=1.36 V) 和 HClO (E^0=1.48 V), Cl_2 被认为对污染物降解有一定效果[28]; 与之类似的是 CO_3^{2-}在捕获 $SO_4^{\cdot-}$后也能生成 $CO_3^{\cdot-}$, 但是氧化性相对而言更弱, 因此在试验中 2,4-DNT 的降解率更低.

$$NO_3^- + \cdot OH \rightarrow NO_3^{\cdot} + OH^- \quad (10)$$

$$CO_3^{2-} + H_2O \rightarrow HCO_3^- + OH^- \quad (11)$$

$$HCO_3^- + SO_4^{\cdot-} \rightarrow CO_3^{\cdot-} + SO_4^{2-} + H^+ \quad (12)$$

$$Cl^- + SO_4^{\cdot-} \rightarrow Cl^{\cdot} + SO_4^{2-} \quad (13)$$

$$Cl^{\cdot} + Cl^- \rightarrow Cl_2^{\cdot-} \quad (14)$$

2.4　体系中的主导自由基

基于零价铁活化过硫酸盐体系中的自由基种类繁多, 在已有研究[23,29-30]中体系内均检测到 $SO_4^{\cdot-}$、·OH 和 $^1O_2$. 为了进一步识别 OA-ZVI^{bm}/PS 体系中对 2,4-DNT 降解起关键作用的自由基种类, 试验添加 10 mmol/L 的不同淬灭剂, 通过其对不同自由基的捕获作用, 对比污染物的降解率变化, 确定各自由基的降解贡献, 结果如图 10 所示. 叔丁醇 (TBA) 可捕获·OH〔k=3.8×10^8 ~ 7.6×10^8 L/(mol·s)〕[31], 乙醇 (EtOH) 用于捕获 $SO_4^{\cdot-}$和·OH〔k_1=1.8×10^8 ~ 2.8×10^9 L/(mol·s), k_2=1.6×10^7 ~ 7.7×10^7 L/(mol·s)〕[32], 苯酚 (Phen) 对 $SO_4^{\cdot-}$、·OH 和 $^1O_2$ 均有较强捕获作用〔k_1=6.6×10^9 L/(mol·s), k_2=8.8×10^9 L/(mol·s), k_3=2.3×10^6 L/(mol·s)〕[33].

由图 10 可见, TBA 无法显著抑制污染物降解, 降解率较未添加淬灭剂体系仅发生微弱降低, 说明体系中均存在·OH, 但其不是对 2,4-DNT 降解作用产生主导作用的自由基. 相比而言, 添加乙醇体系抑制效果显著, 降解率大幅下降, 仅有 44.3% 的 2,4-DNT 得到降解, 证明了体系中生成的 $SO_4^{\cdot-}$是污染物降解的主要自由基. 添加苯酚体系相对于乙醇体系抑制效果差距较小, 表明 $^1O_2$ 对污染物只能起到微弱的降解效果. 试验还发现, 即使乙醇浓度达到过硫酸根浓度的两倍, 仍旧无法完全抑制 2,4-DNT 的降解. 产生此现

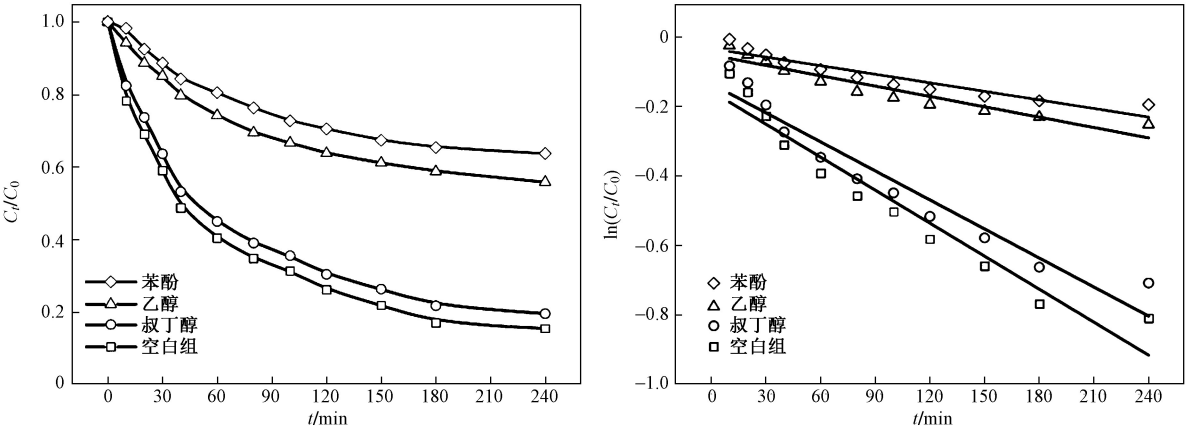


图 10　自由基淬灭剂对 2,4-DNT 的降解率与降解速率的影响

Fig.10 Effects of radical quencher on the 2,4-DNT degradation efficiency and rate

象的原因可能是,球磨后的零价铁具备较大的比表面积,因此能够提供丰富的活性位点. 草酸零价铁对过硫酸盐分子产生了内球吸附并与之反应,致使大部分的 $SO_4^{\bullet-}$在零价铁表面发生结合作用[34]. Zhou 等[35] 研究发现,体系中产生的游离态 $SO_4^{\bullet-}$较容易被乙醇淬灭,而在金属活化剂表面结合的 $SO_4^{\bullet-}$不能被有效地淬灭,因此表现出对污染物较高的降解效果,这与该研究中的现象是一致的.

2.5 中间产物及降解路径

为了进一步研究 2,4-DNT 的降解机制,使用液相色谱-四极杆/飞行时间质谱分析了降解过程中水体的中间产物,并推导出可能的降解路径 (见图 11). 在自由基的作用下,2,4-DNT 分子 (m/z=182) 发生脱硝反应,硝基基团 (—NO_2) 断裂,产生邻硝基甲苯或是对硝基甲苯 (m/z=137),之后发生羟基化反应将转化成邻甲酚或对甲酚 (m/z=108),进一步生成甲基对苯醌;2,4-DNT 中甲基 (—CH_3) 也能通过氧化作用转变为醛基 (—CHO)、羧基 (—COOH),通过脱羧反应和羟基化反应生成间二硝基苯 (m/z=168)、苯二酚 (m/z=110). 此外,由于·OH、$SO_4^{\bullet-}$、$^1O_2$ 等的强氧化性,这些中间产物进一步形成裂环产物有机酸草酸 (m/z=88.99)、丙二酸 (m/z=103.01),进而一步矿化. 并随着反应的进行,2,4-DNT 稳定的结构被逐步破坏,毒性显著下降,可生化性提高.

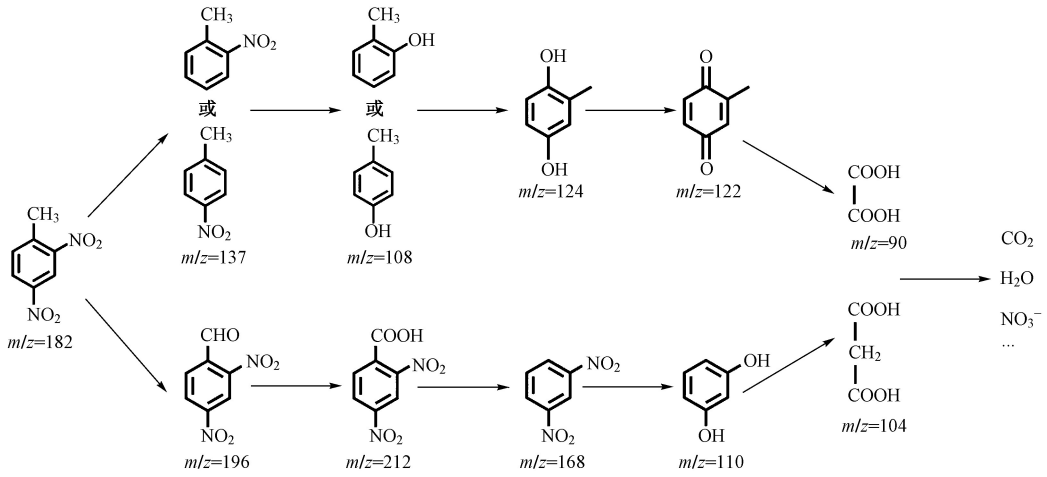


图 11 OA-ZVI^{bm} 活化过硫酸盐降解 2,4-DNT 的路径

Fig.11 The degradation pathways of 2,4-DNT by OA-ZVI^{bm} activated PS

3 结论

a) 通过零价铁与草酸混合后球磨改性制备草酸化零价铁 OA-ZVI^{bm},加速零价铁腐蚀,维持水体中稳定铁循环.

b) OA-ZVI^{bm} 活化过硫酸盐对污染物表现出良好的降解效果,在 OA-ZVI^{bm} 与 PS 投加量分别为 0.2 g/L 和 5.0 mmol/L 的条件下,反应 4.0 h 后对 50 mg/L 2,4-DNT 的降解率达 87.6%,且降解过程符合准一级动力学方程,较商品零价铁与球磨零价铁降解率分别提升 41.9% 和 27.8%.

c) 2,4-DNT 的降解率随 OA-ZVI^{bm} 投加量和 PS 浓度增加而增大,但高浓度的 PS 由于自由基之间的相互淬灭,导致降解率下降;在 pH=3.0~9.0 范围内 OA-ZVI^{bm} 活化过硫酸盐均表现出良好活性,而 pH=11 时降解率显著下降;NO_3^-对体系影响较小,CO_3^{2-}、Cl^-和 SO_4^{2-}具有显著的抑制效果.

d) OA-ZVI^{bm} 活化过硫酸盐体系产生自由基包括 $SO_4^{\bullet-}$、·OH 和 $^1O_2$,但对污染物降解起到主导作用的是 $SO_4^{\bullet-}$;OA-ZVI^{bm} 可以对过硫酸盐产生内球吸附作用,从而在活化剂表面生成 $SO_4^{\bullet-}$,进一步提高体系活性.

e) OA-ZVI^{bm} 活化过硫酸盐体系通过脱硝及氧化实现对 2,4-DNT 的降解,产物毒性显著降低,可生化性提高.

参考文献 (References):

[1] 宋易南, 侯德义, 赵勇胜, 等.京津冀化工场地地下水污染修复治理对策研究[J].环境科学研究, 2020, 33(6): 1345-1356.
SONG Y N, HOU D Y, ZHAO Y S, et al.Remediation strategies for contaminated groundwater at chemical industrial sites in the Beijing-Tianjin-Hebei Region[J].Research of Environmental Sciences, 2020, 33(6): 1345-1356.

[2] O'CONNOR D, HOU D Y, OK Y S, et al.Sustainable *in situ* remediation of recalcitrant organic pollutants in groundwater with controlled release materials: a review[J].Journal of Controlled

Release, 2018, 283: 200-213.

[3] 袁哲, 许秋瑾, 宋永会, 等.辽宁省辽河流域水生态完整性恢复的实践与启示[J].环境工程技术学报, 2021, 11(1): 48-55.
YUAN Z, XU Q J, SONG Y H, et al.Practice and enlightenment of water ecological integrity restoration in Liaohe River Basin of Liaoning Province[J].Journal of Environmental Engineering Technology, 2021, 11(1): 48-55.

[4] 席北斗, 李娟, 汪洋, 等.京津冀地区地下水污染防治现状、问题及科技发展对策[J].环境科学研究, 2019, 32(1): 1-9.
XI B D, LI J A, WANG Y, et al.Strengthening the innovation capability of groundwater science and technology to support the coordinated development of Beijing-Tianjin-Hebei Region: status quo, problems and goals[J].Research of Environmental Sciences, 2019, 32(1): 1-9.

[5] 夏甫, 杨昱, 万朔阳, 等.预处理方式对氧化-还原联合技术修复硝基苯污染地下水的影响[J].环境科学研究, 2020, 33(9): 2001-2010.
XIA F, YANG Y, WAN S Y, et al.Influence of pre-treatment on remediation of nitrobenzene contaminated groundwater by combined oxidation-reduction techniques[J].Research of Environmental Sciences, 2020, 33(9): 2001-2010.

[6] CHEN L A, JIN S, LIU Y L, et al. Presence of semi-volatile organic contaminants in shallow groundwater of selected regions in China[J]. Groundwater Monitoring & Remediation, 2014, 34(4): 33-43.

[7] SPANGGORD R J, MORTELMANS K E, GRIFFIN A F, et al. Mutagenicity in *Salmonella typhimurium* and structure-activity relationships of wastewater components emanating from the manufacture of trinitrotoluene[J]. Environmental Mutagenesis, 1982, 4(2): 163-179.

[8] 代朝猛, 王泽雨, 段艳平, 等.过硫酸盐高级氧化技术在土壤和地下水修复中的研究进展[J].材料导报, 2020, 34(增刊1): 107-110.
DAI C M, WANG Z Y, DUAN Y P, et al.Persulfate-based advanced oxidation processes for soil and groundwater remediation: a review[J].Materials Reports, 2020, 34(Suppl 1): 107-110.

[9] THOMAS N, DIONYSIOU D D, PILLAI S C.Heterogeneous Fenton catalysts: a review of recent advances[J].Journal of Hazardous Materials, 2021, 404: 124082.

[10] LEE J, VON-GUNTEN U, KIM J H.Persulfate-based advanced oxidation: critical assessment of opportunities and roadblocks[J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(6): 3064-3081.

[11] WANG J L, WANG S Z. Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 334: 1502-1517.

[12] 曹华莉, 马志飞, 吴山, 等. 氮掺杂石墨碳包埋Fe^0复合材料的制备及活化过硫酸盐性能研究[J]. 环境科学学报, 2020, 40(3): 930-939.
CAO H L, MA Z F, WU S, et al. Preparation and properties of nitrogen-doped-graphite-carbon-zero-valent iron composite for persulfate activation[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2020, 40(3): 930-939.

[13] HU Y E, PENG X, AI Z H, et al.Liquid nitrogen activation of zerovalent iron and its enhanced Cr(Ⅵ) removal performance[J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(14): 8333-8341.

[14] 朱颖一, 王城晨, 王明新, 等.硫化纳米铁反应带修复硝基苯污染地下水[J].中国环境科学, 2020, 40(2): 670-680.
ZHU Y Y, WANG C C, WANG M X, et al.Remediation of nitrobenzene contaminated groundwater by S-NZVI reaction zone[J].China Environmental Science, 2020, 40(2): 670-680.

[15] WANG C F, WU Y F, QU T X, et al.Enhanced Cr(Ⅵ) removal in the synergy between the hydroxyl-functionalized ball-milled ZVI/Fe_3O_4 composite and Na_2EDTA complexation[J].Chemical Engineering Journal, 2019, 359: 874-881.

[16] XU J, WANG X R, PAN F, et al.Synthesis of the mesoporous carbon-nano-zero-valent iron composite and activation of sulfite for removal of organic pollutants[J].Chemical Engineering Journal, 2018, 353: 542-549.

[17] WU Y W, CHEN X T, HAN Y, et al. Highly efficient utilization of nano-Fe^0 embedded in mesoporous carbon for activation of peroxydisulfate[J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(15): 9081-9090.

[18] 王文涛, 赖欣婷, 何旭斌, 等. 还原性有机酸络合铁负载活性炭纤维降解染料废水[J]. 精细化工, 2021, 38(5): 1023-1029.
WANG W T, LAI X T, HE X B, et al. Degradation of dye wastewater by reductive organic acids coupled with ferric supported activated carbon fibers[J]. Fine Chemicals, 2021, 38(5): 1023-1029.

[19] 廖敏子. 草酸钠改性零价铁去除六价铬和对氯硝基苯的研究[D]. 武汉: 华中师范大学, 2020.

[20] 于永波, 黄湾, 董正玉, 等.N原子杂化石墨烯高效活化过一硫酸盐降解RBk5染料废水[J].环境科学, 2019, 40(7): 3154-3161.
YU Y B, HUANG W, DONG Z Y, et al.Degradation of RBk5 withperoxymonosulfateefficientlyactivatedbyN-dopedgraphene[J]. Environmental Science, 2019, 40(7): 3154-3161.

[21] JIN Q Q, ZHANG S, WEN T, et al.Simultaneous adsorption and oxidative degradation of bisphenol A by zero-valent iron/iron carbide nanoparticles encapsulated in N-doped carbon matrix[J].

Environmental Pollution, 2018, 243: 218-227.

[22] 穆毅. 草酸或零价纳米铁还原去除水体六价铬及机理研究[D]. 武汉: 华中师范大学, 2018.

[23] AMBIKA S, DEVASENA M, NAMBI I M.Synthesis, characterization and performance of high energy ball milled mesoscale zero valent iron in Fenton reaction[J].Journal of Environmental Management, 2016, 181: 847-855.

[24] YUAN D L, ZHANG C, TANG S F, et al.Enhancing CaO_2 Fenton-like process by Fe(Ⅱ)-oxalic acid complexation for organic wastewater treatment[J].Water Research, 2019, 163: 114861.

[25] KARIM A V, JIAO Y L, ZHOU M H, et al.Iron-based persulfate activation process for environmental decontamination in water and soil[J].Chemosphere, 2021, 265: 129057.

[26] GHANBARI F, MORADI M.Application of peroxymonosulfate and its activation methods for degradation of environmental organic pollutants: review[J].Chemical Engineering Journal, 2017, 310: 41-62.

[27] GIANNAKIS S, LIN K Y A, GHANBARI F.A review of the recent advances on the treatment of industrial wastewaters by sulfate radical-based advanced oxidation processes (SR-AOPS)[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 406: 127083.

[28] WACŁAWEK S, LUTZE H V, GRÜBEL K, et al.Chemistry of persulfates in water and wastewater treatment: a review[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 330: 44-62.

[29] YANG Z, MA X W, SHAN C, et al.Activation of zero-valent iron through ball-milling synthesis of hybrid $Fe^0/Fe_3O_4/FeCl_2$ microcomposite for enhanced nitrobenzene reduction[J].Journal of Hazardous Materials, 2019, 368: 698-704.

[30] 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.

[31] WANG X B, WANG Y Y, CHEN N, et al.Pyrite enables persulfate activation for efficient atrazine degradation[J]. Chemosphere, 2020, 244: 125568.

[32] HUSSAIN I, LI M Y, ZHANG Y Q, et al.Efficient oxidation of arsenic in aqueous solution using zero valent iron- activated persulfate process[J].Journal of Environmental Chemical Engineering, 2017, 5(4): 3983-3990.

[33] TANG S F, LI N, YUAN D L, et al. Comparative study of persulfate oxidants promoted photocatalytic fuel cell performance: simultaneous dye removal and electricity generation[J]. Chemosphere, 2019, 234: 658-667.

[34] MA Y S, GU Y X, JIANG D, et al. Degradation of 2,4-DCP using persulfate and iron/E-carbon micro-electrolysis coupling system[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 413: 125381.

[35] ZHOU H Y, LAI L D, WAN Y J, et al.Molybdenum disulfide (MoS_2): a versatile activator of both peroxymonosulfate and persulfate for the degradation of carbamazepine[J].Chemical Engineering Journal, 2020, 384: 123264.

（责任编辑：张 蕊）