



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202103052

中图分类号 X703.1

文献标识码 A

姚梦东, 岳俊杰, 徐雪婧, 等. 球磨硫化零价铁活化过硫酸盐降解水体中有机氯农药[J]. 环境工程学报, 2021, 15(8): 2563-2575.

YAO Mengdong, YUE Junjie, XU Xuejing, et al. Degradation of organochlorine pesticides in water by persulfate catalyzed by ball-milled and sulfidated-zero valent iron[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(8): 2563-2575.

球磨硫化零价铁活化过硫酸盐降解水体中有机氯农药

姚梦东¹, 岳俊杰¹, 徐雪婧², 张鹏^{2,*}, 商晓甫³, 王翠苹², 孙红文²

1. 天津理工大学环境科学与安全工程学院, 天津 300384

2. 南开大学环境科学与工程学院, 环境污染过程与基准教育部重点实验室, 天津市城市环境污染诊断与修复技术工程中心, 天津 300350

3. 天津环科立嘉环境修复科技有限公司, 天津 300191

第一作者: 姚梦东 (1995—), 男, 硕士研究生。研究方向: 环境生物技术。E-mail: 2365639567@qq.com

*通信作者: 张鹏 (1988—), 男, 博士, 助理研究员。研究方向: 环境功能材料与高级氧化技术。E-mail: nkzhangpeng@nankai.edu.cn

摘要 利用球磨技术制备了不同硫铁 (S/Fe) 摩尔比的硫化零价铁 (S-mZVI), 并与过硫酸钠 (PS) 组成复合氧化体系 (S-mZVI/PS), 用于降解水体中的 4,4'-DCBP 和 β -HCH, 探索了制备参数和环境因子对有机氯农药降解效果的影响。结果表明: 球磨过程中硫的加入不仅可以实现零价铁的硫化, 还能提高零价铁的球磨效率。与球磨零价铁相比, S-mZVI 的颗粒分散更均匀, 呈不规则球状, 且 S/Fe 摩尔比越大颗粒表面越平滑, 更接近于球形。S-mZVI/PS 体系较 mZVI/PS 体系对 4,4'-DCBP 和 β -HCH 的催化降解活性更高, 且随着 S/Fe 摩尔比的增大, mZVI 的腐蚀速率越高, 其对污染物的降解效果越好。当 S/Fe 摩尔比为 0.10、PS/Fe 投加量配比为 1/2 时, 4,4'-DCBP 和 β -HCH 的降解效果最好, 反应 120 min 后两者的最终降解率分别为 92.4% 和 93.0%。而且, 随着 pH 的升高, 4,4'-DCBP 和 β -HCH 降解效率逐渐降低, 但二者最终降解率之间的差异较小。腐殖酸和 HCO_3^- 的存在会降低 4,4'-DCBP 和 β -HCH 的降解效率, 且随着腐殖酸和 HCO_3^- 浓度的增加, 对其降解效果的抑制作用增强; 而 NO_3^- 的存在及浓度变化对 S-mZVI/PS 体系中 4,4'-DCBP 和 β -HCH 的降解影响较小。因此, S-mZVI 可显著提高 PS 的活化效率及其对有机氯农药的降解速率, 适合用作有机氯农药污染水体的修复。

关键词 硫化零价铁; 过硫酸盐; 有机氯农药; 降解; 环境因素

有机氯农药 (organochlorine pesticides, OCPs) 是一类人工合成的氯代芳香烃衍生物, 是我国最早大规模生产使用的广谱性杀虫剂。OCPs 因高毒性、生物蓄积性、半挥发性和长距离迁移性而被列为《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》首批持久性有机污染物^[1-2]。OCPs 可通过食物链、呼吸道和皮肤等途径进入人体内, 分布到各个器官和组织, 具有慢性毒性、致癌性和遗传毒性, 严重威胁人类健康。我国作为农业大国, 在 20 世纪 50—70 年代时喷洒过大量的 OCPs, 直到

收稿日期: 2020-03-08; 录用日期: 2021-06-01

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2018YFC1802001); 天津市科技重大专项与工程 (18ZXSZSF00110); 宁夏科技厅重点研发 (2019BFG02020)

1983年开始才禁止此类农药在农田中使用。虽然 OCPs 已禁用多年,但由于其稳定的理化性质,在我国土壤和江河湖等水体中仍大量检出,其中滴滴涕 (DDT) 和林丹 (HCH) 被广泛检出^[3-4]。据估算,土壤环境中分解 95% 的 DDT 需要 20 a, 分解 95% 的 HCH 则需要长达 30 a 的时间^[5],且在久受 DDT 污染的土壤中高频率地检出 pp-DDT 和 4,4'-DCBP 等降解产物。目前,国内外针对 OCPs 土壤和水体污染的修复技术主要有生物修复、物理固定和化学处理等方法。

近年来,基于 $\cdot\text{SO}_4^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的活化过硫酸盐 (PS) 氧化技术是高级氧化技术中应用较为广泛的一种。与其他氧化剂相比,过硫酸盐在室温条件下性质相对比较稳定,在被污染环境修复过程中可操作性强,经活化后产生的 $\cdot\text{SO}_4^-$ 氧化还原电位高,能够在宽 pH 下氧化降解难降解有机物^[6],使其在有机污染物降解方面的应用开始受到关注。活化过硫酸盐的方式有加热、过渡金属离子、紫外光、碱、零价铁 (ZVI) 等单一或两者复合活化等方式。其中,ZVI 作为活化剂具有环境友好、价格低廉和应用范围广等特点,目前已在 2,4-二硝基甲苯 (DNT)、双酚 A、氯代苯等多种有机污染物降解方面得到应用^[7-8]。ZVI 粒径越小,比表面积和表面能越大,其活化效果也越好。然而,由于 ZVI 的还原能力,其颗粒表面总覆盖着由铁氧化物或羟基氧化物形成的钝化膜,减弱其反应活性,且纳米 ZVI (nZVI) 表面能过高具有磁性易发生团聚,再加上成本过高,nZVI 的表面积归一化反应性并不显著大于 mZVI,在实际污染环境修复中并不现实^[9-10]。近年来,有学者提出对 ZVI 进行改性以规避上述缺陷,其中硫化改性因其独有的化学特性成为研究的热点。球磨硫化微米级零价铁 (S-mZVI) 是通过单质硫的硫化和球磨的机械化学混合克服 mZVI 制备过程中的限制因素而制备的一种硫化 ZVI 材料^[11],目前已在三氯乙烯等氯代烃的还原上展现出比 nZVI 更强的催化活性^[12-13]。而且,S-mZVI 通过硫化形成 Fe/FeS 复合体取代 ZVI 表面的钝化膜,FeS 较铁 (水合) 氧化物是一个更好的电子导体,可以更快地将电子从铁心传递到材料表面,即促进 Fe^0 给出电子,更快地释放 Fe^{2+} ,且制备方式简便,廉价易得。但目前,尚无关于 S-mZVI 活化过硫酸盐降解 OCPs 的报道。

因此,本研究拟利用球磨 S-mZVI 活化 PS 构建 S-mZVI/PS 高级氧化体系,通过有机氯农药的批次降解实验,分别考察了 S-mZVI 的 S/Fe 摩尔比和 pH、腐殖酸、 HCO_3^- 和 NO_3^- 及溶解氧等环境因子对 S-mZVI/PS 体系降解有机氯农药的影响,以评估 S-mZVI 的实际应用性能,并优化了 S-mZVI/PS 体系降解有机氯农药的工艺参数,以期 S-mZVI 高效活化过硫酸盐氧化降解 OCPs 等有机污染物的现场应用提供更为准确的操作参数。

1 材料与方法

1.1 实验药品

4,4'-DCBP (99.3%) 和 β -HCH (99.3%), 购自德国 Dr. Ehrenstorfer 公司;微米级铁粉 (98%)、硫粉 (分析纯)、5,5-二甲基-1-氧化吡咯啉 (DMPO; 97%) 和 4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶氧 (TEMP, 99%) 均购自上海麦克林公司;过硫酸钠、氢氧化钠和碳酸氢钠均为分析纯,购自上海迈瑞尔化学技术有限公司;盐酸 (分析纯) 购自天津科密欧公司;腐殖酸 (分析纯) 购自天津市精科精细化工公司;正己烷 (色谱纯) 购自上海安谱实验科技股份有限公司。

1.2 S-mZVI 的制备与表征

将单质硫粉和微米级铁粉按照 0.05、0.10、0.125 和 0.25 的 S/Fe 摩尔比进行称取并混合均匀,将其 50 g 混合物与 200 g 玛瑙球磨珠一并装入玛瑙球磨罐中,混合均匀后置于球磨机中在室温下以 $200\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 开始球磨。球磨过程中以氮气作为保护气,球磨时间 20 h。球磨结束后,在氮气氛围下分离并保存所获得的 S-mZVI。为了对比硫化前后零价铁的差异,将纯微米级铁粉在相同条件下进行球磨,制得球磨 mZVI。

采用热场发射扫描电子显微镜 (QUANTA FEG 400, 美国 FEI 公司) 和能谱仪 (GENESIS, 美国

伊达克斯有限公司)对 mZVI 和 S-mZVI 进行粒径尺寸、表面形貌及元素分布分析。

1.3 模拟废水降解实验

将 0.224 g mZVI(S-mZVI) 加入 40 mL EPA 瓶中, 再加入 40 mL 100 mmol·L⁻¹ 的过硫酸钠溶液和 200 μL 2 g·L⁻¹ 的目标物母液, 使目标物浓度达到 10 mg·L⁻¹。OCPs 需利用丙酮助溶, 且为避免共溶剂效应加入丙酮的量不超过 0.5%。随后立即置于恒温气浴振荡箱中 (25 °C, 150 r·min⁻¹) 避光反应, 反应期间定时取样检测 4,4'-DCBP 和 β-HCH 的浓度; 为探究硫化改性对 mZVI 的腐蚀速率的影响, 采用邻菲罗啉法测定反应期间溶液中总铁离子和 Fe²⁺ 的浓度。

1.4 提取与检测方法

目标物的提取: 向取出的 1.0 mL 样品中加入 1.0 mL 正己烷振荡提取 5 min, 最后过 0.45 μm 有机膜置于进样小瓶中待测。4,4'-DCBP 和 β-HCH 的提取回收率均在 98% 以上。

有机氯农药的检测: 采用气相色谱-质谱联用仪 (岛津 GC-MS plus 2010, 日本)。毛细色谱柱型号为 HP-5MS(30 m×0.25 mm×0.25 μm)。仪器条件设置为进样口温度 280 °C, 离子源温度 230 °C, 进样量 1 μL, EI 源。柱温箱温度为 35 °C 开始保持 2 min, 随后以 15 °C·min⁻¹ 升温至 150 °C, 再以 3 °C·min⁻¹ 升温至 290 °C, 保持 2 min。溶剂延迟时间 5 min。

自由基的检测方法: 采用电子顺磁共振波谱仪 (EPR, Bruker EMX 10/12) 检测 mZVI 或 S-mZVI 活化 PS 反应体系中自由基。选用 DMPO 作为 ·SO₄ 和 ·OH 的捕获剂, TEMP 作为 ¹O₂ 的捕获剂。预先向 40 mL EPA 瓶中加入 40 mL 0.1 mol·L⁻¹ 的 DMPO 或 TEMP 溶液, 随后加入与降解实验相同浓度的 (S-)mZVI 和 PS 开始反应。当反应进行到 2 min 时, 采用毛细石英管迅速吸取一定量的反应溶液, 并用真空硅脂封闭底端, 将其装入石英测试管中并置于 EPR 的谐振腔内进行检测。

1.5 数据处理

为保证数据的可靠性, 本研究的数据结果采用 3 次重复结果的平均值±标准偏差, 采用 Excel 2016 和 Origin 9.0 软件进行数据分析与绘制。采用伪一级动力学模型 (式 (1)) 对降解动力学数据进行拟合。

$$\ln(C_i/C_0) = -kt \quad (1)$$

式中: C_0 为目标污染物的初始质量浓度, mg·L⁻¹; C_i 为目标污染物的瞬时质量浓度, mg·L⁻¹; k 为反应时间 t 的速率常数, min⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 扫描电子显微镜-能谱 (SEM-EDS) 分析结果

不同 S/Fe 摩尔比的 S-mZVI 样品的 SEM 图谱如图 1((a)~(e)) 所示。可以看出, 球磨 mZVI(图 1(a)) 的形貌主要呈现聚合的鳞片状, 而球磨 S-mZVI(图 1(b)~(e)) 的颗粒变得分散, 呈不规则的球状或片状颗粒, 且随 S/Fe 摩尔比增大, S-mZVI 颗粒表面越平滑, 更接近球形。这表明球磨过程中 S 的存在不仅可以实现对 mZVI 的硫化, 还能使颗粒受到更大的挤压与冲蚀作用^[14], 从而降低 mZVI 颗粒的团聚。已有研究结果也证明, S-mZVI 材料的比表面积会随 S/Fe 摩尔比的增大而增加^[15], 从而为后续催化反应提供大量活性位点。利用 EDS 测定的 S-mZVI(S/Fe=0.10) 中 Fe 和 S 的平均原子比为 0.107(图 1(g)), 这接近于理论值 0.10, 说明 S 相对均匀地分散在 S-mZVI 颗粒表面。此外, EDS-mapping 的结果 (图 1(h)~(i)) 进一步显示了 Fe 和 S 的分布的高度吻合性, 再次表明经过球磨后 Fe 和 S 元素在 S-mZVI 颗粒表面的均匀分布。DU 等^[16] 和 RAJAJAYAVEL 等^[17] 通过分析 mZVI 硫化前后的 XPS 图谱发现, 未硫化的 mZVI 颗粒主要以铁氧化物和铁氢氧化物为主, 而 S-mZVI 颗粒表面除了铁氧化物和铁氢氧化物外, 还存在大量的 FeS。

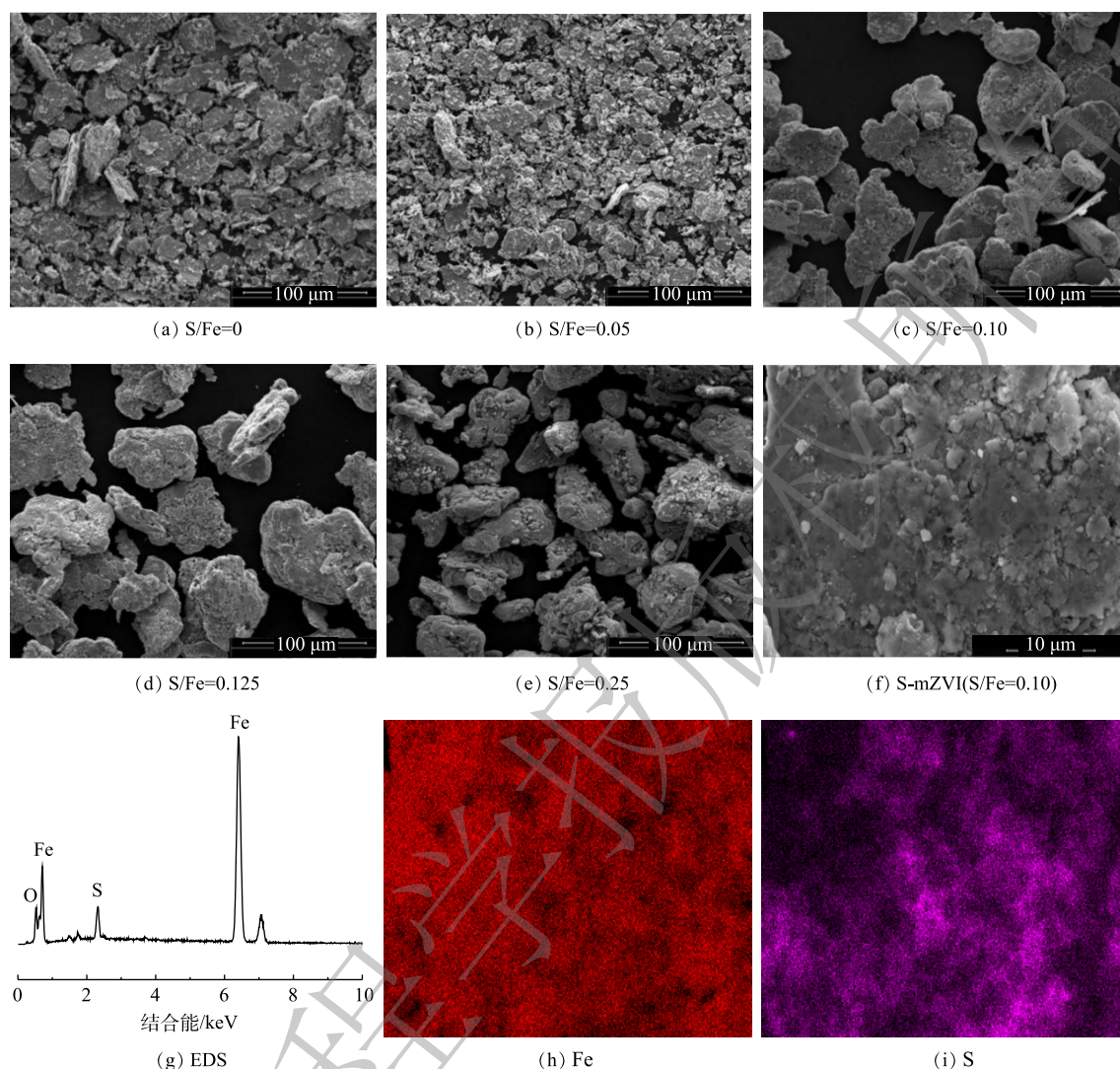


图1 S-mZVI在不同S/Fe摩尔比下SEM图、S-mZVI(S/Fe=0.10)的SEM图谱、EDS图谱、元素能谱
Fig. 1 SEM images of S-mZVI with various S/Fe molar ratios and SEM image of S-mZVI with S/Fe = 0.10 and the corresponding EDS spectra and EDS mapping

2.2 S/Fe 摩尔比对 4,4'-DCBP 和 β -HCH 降解的影响

不同 S/Fe 摩尔比的 S-mZVI 活化 PS 氧化降解 4,4'-DCBP 和 β -HCH 的结果如图 2 所示。硫的加入显著促进了 mZVI 活化 PS 氧化降解 4,4'-DCBP 和 β -HCH 的效率，尤其是在反应开始后的前 60 min 内。其中，在 5 h 内，S/Fe 摩尔比为 0.05 的 S-mZVI 对 4,4'-DCBP 和 β -HCH 的降解率最低，分别为 86.1% 和 61.5%，反应速率常数 k 分别为 0.020 min^{-1} 和 0.008 min^{-1} ；当 S/Fe 摩尔比增加为 0.10 时，4,4'-DCBP 和 β -HCH 的降解速率明显加快，反应速率常数 k 分别为 0.044 min^{-1} 和 0.042 min^{-1} ；反应 2 h 已趋于稳定，反应 5 h 后最终降解率分别为 95.0% 和 91.3%。这主要是因为改性后 mZVI 表面的钝化膜(铁(氢)氧化物)被 FeS 取代，加快了电子从 mZVI 内部导出，更快地释放 Fe^{2+} ^[12]，促进了反应的发生。而且，SEM-EDS 的表征结果也表明，单质硫的加入促进了 mZVI 颗粒的破碎，增大其比表面积，进而提供更多的反应活性位点。此外，FeS 相对于铁(氢)氧化物亲水性较低，对于疏水性污染物 4,4'-DCBP 和 β -HCH，FeS 可以有效地将电子传递到污染物而非水分子上，因而可以有效地提高材料的电子利用率^[18]。但当 S/Fe 摩尔比继续增加到 0.125 和 0.25 时，4,4'-DCBP 和 β -HCH 降解速率和降解率均未有显著提高。这一结果说明，在 mZVI 硫化改性过程中硫的含量并非

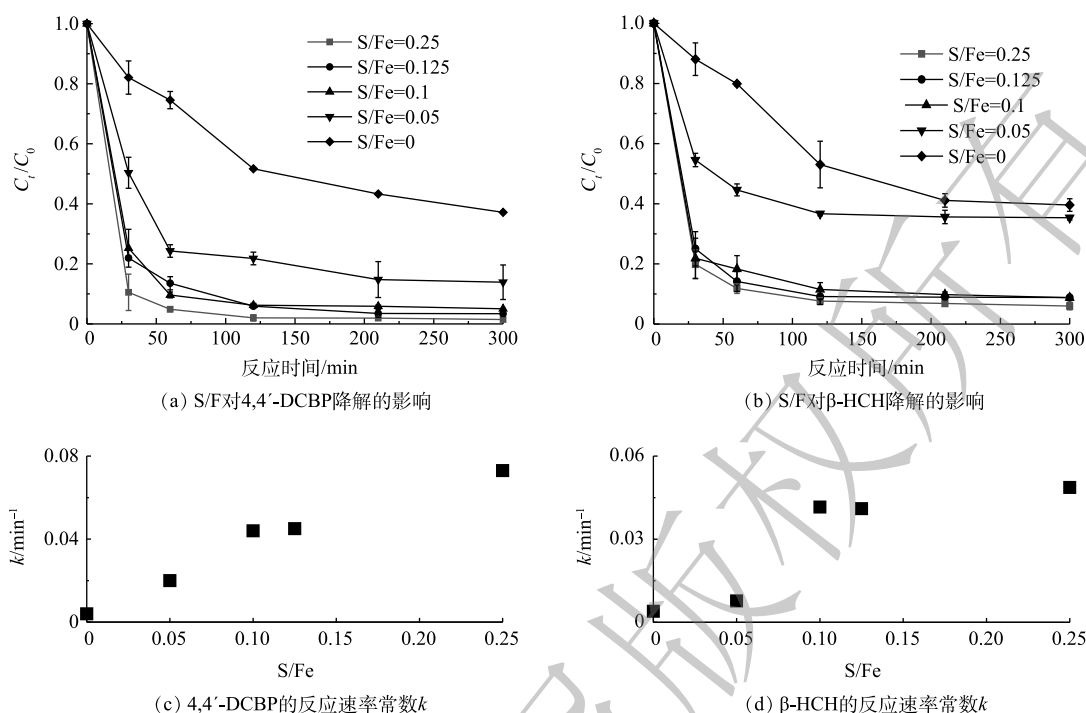


图2 S-mZVI的S/Fe摩尔比对4,4'-DCBP和 β -HCH降解的影响

Fig. 2 Effect of S-mZVI with different S/Fe molar ratios on 4,4'-DCBP and β -HCH degradation

越多对其活化PS越有利。KIM等^[19]就曾指出,当材料中硫含量过多可能反而会阻塞零价铁表面的反应活性位点,降低其腐蚀速率。LIANG等^[20]计算了S-mZVI降解TCE过程中比表面积归一化的反应速率常数(k_{SA}),发现 k_{SA} 随S/Fe摩尔比增大呈现先升高后趋于相对稳定的趋势。在本研究中,虽然S/Fe摩尔比越大,S-mZVI的比表面积越大,但S-mZVI活性位点不能被完全有效利用。此外,在同一S/Fe摩尔比的S-mZVI/PS体系中,4,4'-DCBP的反应速率常数 k 均高于 β -HCH。这可能与2种污染物的理化性质、分子结构和降解路径等差异有关,还需要进一步研究^[21-23]。因此,硫化改性虽然可以极大地提高零价铁的催化活性,但也应当探寻最佳的S/Fe摩尔比,才能将其催化活性发挥到极致。基于以上实验结果,出于对材料催化活性和经济成本等因素的考虑,后续实验均采用S/Fe摩尔比为0.10的S-mZVI进行。

2.3 PS/Fe投加量对比对4,4'-DCBP和 β -HCH降解的影响

为探究S-mZVI/PS体系中PS/Fe投加量对比对目标污染物降解效果的影响,本实验在PS浓度为100 mmol·L⁻¹的条件下,改变S-mZVI的投加量,考察PS/Fe投加量对比对S-mZVI/PS体系降解4,4'-DCBP和 β -HCH的动力学影响,其结果如图3所示。在所考察的比例范围内,PS/Fe投加量配比越小,即铁源投加量越大,4,4'-DCBP和 β -HCH的降解效果越好。在高PS/Fe配比(4:1)时,S-mZVI对PS的活化能力较弱,在120 min内4,4'-DCBP和 β -HCH的降解率均小于60%;当PS/Fe配比为2:1时,4,4'-DCBP和 β -HCH的降解率分别上升至67.4%和84.1%;随着S-mZVI投加量继续增加,目标污染物降解率不断提高,当PS/Fe配比为1:2时,4,4'-DCBP在反应开始后10 min迅速达到降解平衡,降解率可达86.6%,当进行到120 min时4,4'-DCBP和 β -HCH的降解率分别为93.0%和92.4%;但继续增加S-mZVI投加量时,4,4'-DCBP和 β -HCH的降解率并未显著提高。与此同时,上述S-mZVI/PS体系的反应速率常数 k 也表现出类似的变化规律。这主要是由于随着S-mZVI投加量的增加,催化活性位点增多,可产生更多的活性自由基;但当S-mZVI增加到一定程度时,在保持PS浓度不变的情况下,多余的铁源(主要是Fe²⁺)没有足够的PS与其反应,故无法产

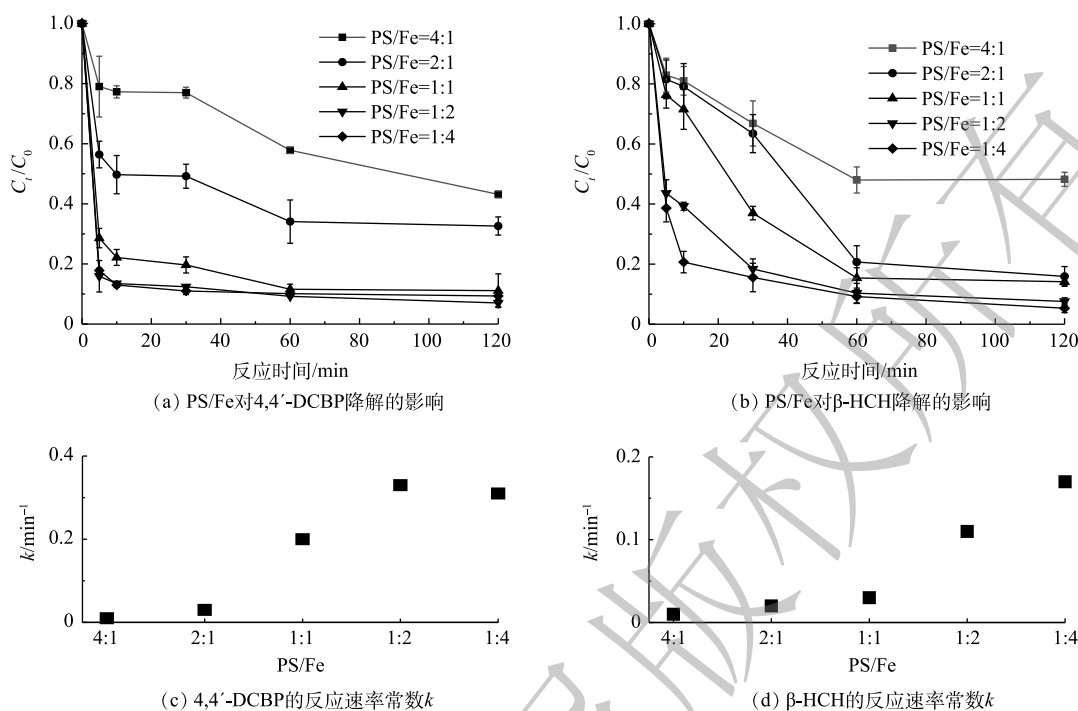


图3 PS/Fe投加量对比对4,4'-DCBP和 β -HCH降解的影响

Fig. 3 Effect of PS/Fe dosing ratio on 4,4'-DCBP and β -HCH degradation

生更多的自由基参与污染物的降解反应。目前已有研究^[24]表明,铁活化PS体系的最佳 Fe^{2+} /PS摩尔比为2,且略小于2时 Fe^{2+} 消耗量更少,污染物降解率更高。这在实际修复中具有重要意义,综合经济成本和环境友好性等因素的考量,选择一个适当的剂量显得尤为关键。因此,S-mZVI/PS体系降解4,4'-DCBP和 β -HCH的最佳PS/Fe配比为1:2,后期实验均采用PS/Fe投加量配比为1:2进行。

2.4 溶液初始pH对4,4'-DCBP和 β -HCH降解的影响

溶液的pH是影响S-mZVI腐蚀和催化降解活性的重要环境因素。本实验考察了溶液初始pH为2.0、4.0、7.0、9.0和11.0时4,4'-DCBP和 β -HCH在S-mZVI/PS体系中的降解动力学曲线。由图4可知,在初始pH为2.0的酸性条件下,4,4'-DCBP和 β -HCH的降解率最高,在60 min内均达90%以上,反应速率常数 k 分别为0.32 min⁻¹和0.31 min⁻¹;初始pH为4.0时4,4'-DCBP和 β -HCH的降解率也可达89.4%和88.4%。随着pH继续升高,碱性条件下的4,4'-DCBP和 β -HCH降解效率逐渐降低,当初始pH为11.0时,4,4'-DCBP和 β -HCH在反应时间内降解率分别降低至80.8%和83.4%,反应速率常数 k 降低至0.13 min⁻¹和0.10 min⁻¹。这是由于激活PS的关键因素 Fe^{2+} 更适合在酸性环境中存在,初始pH较高时,一方面限制了零价铁的腐蚀速率, Fe^{2+} 的溶出量减少,另一方面 Fe^{2+} 在pH大于5.8时开始形成沉淀,而 Fe^{3+} 在pH大于4时将完全沉淀^[25],从而致使零价铁表面覆盖大量的铁(氢)氧化物,阻碍高级氧化反应的反生。另外,PAN等^[26]的研究也得到相似的结果,当pH为3~9时,二苯甲酮的降解率随pH的增加而降低。该文献解释为 $\cdot\text{SO}_4^-$ 的生成有赖于酸催化,形成较高的自由基强度,pH的降低会促进这种催化效果。此外,本研究测定了反应结束后溶液的最终pH,分别为1.78~1.80、2.13~2.15、2.38~2.40、2.75~2.77和3.04~3.06。由此可见,随着反应的进行,无论溶液初始pH为多少,S-mZVI/PS体系的pH均会随着反应的进行而降低,直至酸性。这也是溶液初始pH对4,4'-DCBP和 β -HCH的降解影响偏小的主要原因。

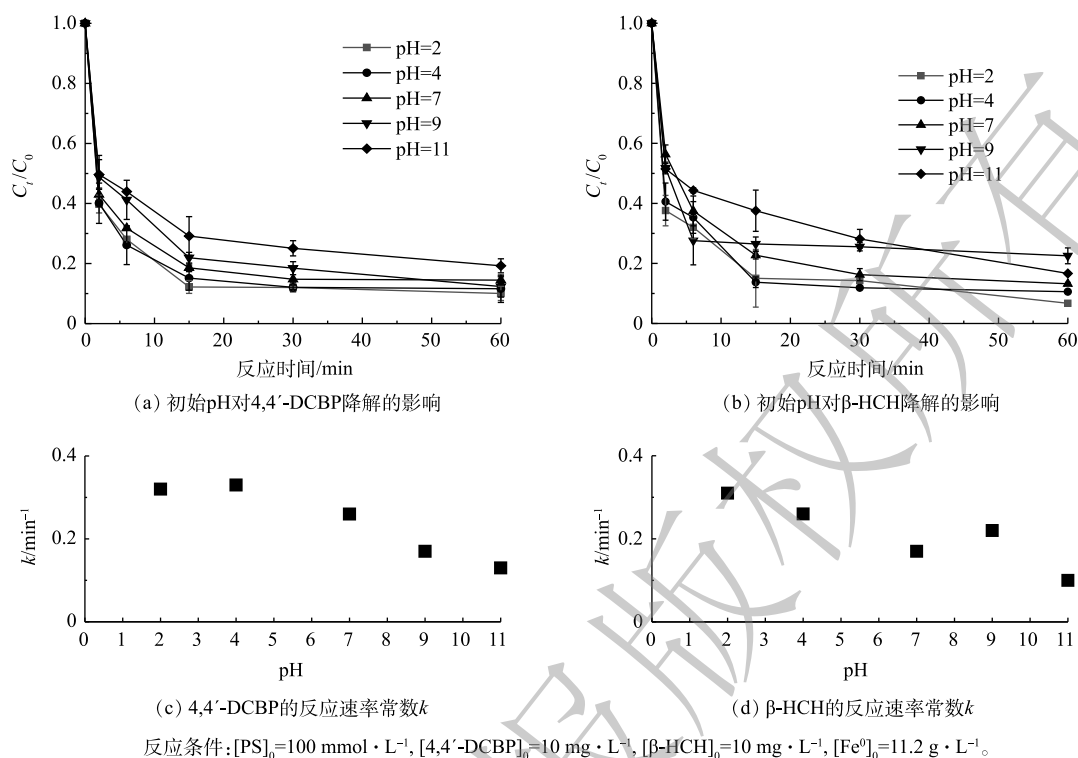


图4 溶液初始pH对4,4'-DCBP和β-HCH降解的影响
Fig. 4 Effect of initial pH on 4,4'-DCBP and β-HCH degradation

2.5 腐殖酸对4,4'-DCBP和β-HCH降解的影响

溶解性有机质 (DOM) 广泛存在于自然水体和土壤环境中, 且以腐殖酸 (HA) 为主^[27], 本实验以 HA 为研究对象, 考察了其对于 S-mZVI/PS 体系氧化降解 4,4'-DCBP 和 β-HCH 的影响。如图 5 所

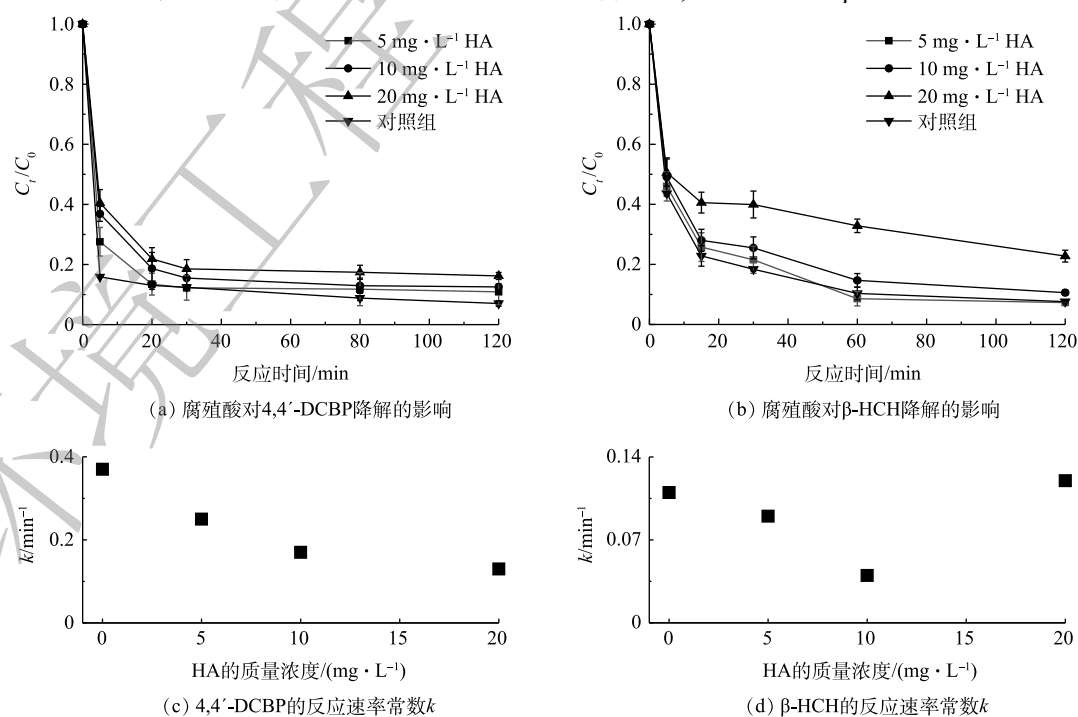


图5 不同浓度腐殖酸对4,4'-DCBP和β-HCH降解的影响

Fig. 5 Effect of different concentrations of HA on 4,4'-DCBP and β-HCH degradation

示, 当 HA 的质量浓度为 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, S-mZVI/PS 体系对 4,4'-DCBP 和 β -HCH 在反应 60 min 后的降解率分别为 88.2% 和 89.1%, 与对照组没有显著差异; 而当 HA 的质量浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 2 种目标污染物在反应 60 min 后的降解率降低到 82.6% 和 66.2%, 显著低于对照组和 HA 为 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的处理组。这一结果表明, HA 质量浓度越高, S-mZVI/PS 体系对 4,4'-DCBP 和 β -HCH 的降解率越低, 且存在显著的浓度依赖性。HA 对目标污染物降解的抑制作用可能存在 2 方面原因: 一方面, HA 作为有机物, 可与目标污染物争夺 S-mZVI/PS 体系中产生的自由基; 另一方面, HA 具有络合作用, 会与体系中的 Fe^{2+} 形成稳定络合物, 从而阻碍 Fe^{2+} 的释放, 最终阻断电子的传递和自由基的生成路径^[28-29]。

2.6 无机阴离子对 4,4'-DCBP 和 β -HCH 降解的影响

碳酸氢根 (HCO_3^-) 和硝酸根 (NO_3^-) 等无机阴离子广泛存在于自然水体和土壤中, 可通过自由基清除作用影响污染物的降解或与活性物种反应生成二级自由基并与污染物发生反应, 从而对高级氧化反应体系产生影响^[7, 30-31]。为此, 本实验分别添加不同质量浓度的 HCO_3^- 和 NO_3^- 到 S-mZVI/PS 反应体系中, 以探究其对 4,4'-DCBP 和 β -HCH 降解的影响。如图 6 所示, HCO_3^- 的存在对 4,4'-DCBP 和 β -HCH 的氧化降解均有明显的抑制作用, 且 HCO_3^- 浓度越高, 抑制作用越明显。在反应时间 60 min 内, 对照处理组 4,4'-DCBP 和 β -HCH 的降解率分别为 90.8% 和 89.7%, 反应速率常数 k 分别为 0.35 min^{-1} 和 0.11 min^{-1} , 且随着 HCO_3^- 质量浓度由 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 4,4'-DCBP 的降解率由 84.1% 下降到 75.6%, 反应速率常数 k 由 0.17 min^{-1} 下降到 0.07 min^{-1} , β -HCH 的降解率由 84.5% 下降到 76.8%, 反应速率常数 k 由 0.06 min^{-1} 下降到 0.05 min^{-1} 。通常认为, HCO_3^- 容易吸附到零价铁颗粒表面, 导致零价铁颗粒表面的活性位点减少, 并且其可与 $\cdot\text{SO}_4$ 和 $\cdot\text{OH}$ 发生反应, 生成无机自由基 $\cdot\text{CO}_3$ (1.78 V), 且 $\cdot\text{CO}_3$ 的氧化还原电位低于 $\cdot\text{SO}_4$ (2.6 V) 和 $\cdot\text{OH}$ (2.7 V)^[32-33]。因此, 在本研究中 HCO_3^- 的存在显著抑制了 S-mZVI/PS 体系对 4,4'-DCBP 和 β -HCH 的降解。然而, NO_3^- 也会与 $\cdot\text{SO}_4$ 和 $\cdot\text{OH}$ 等自由基反应生

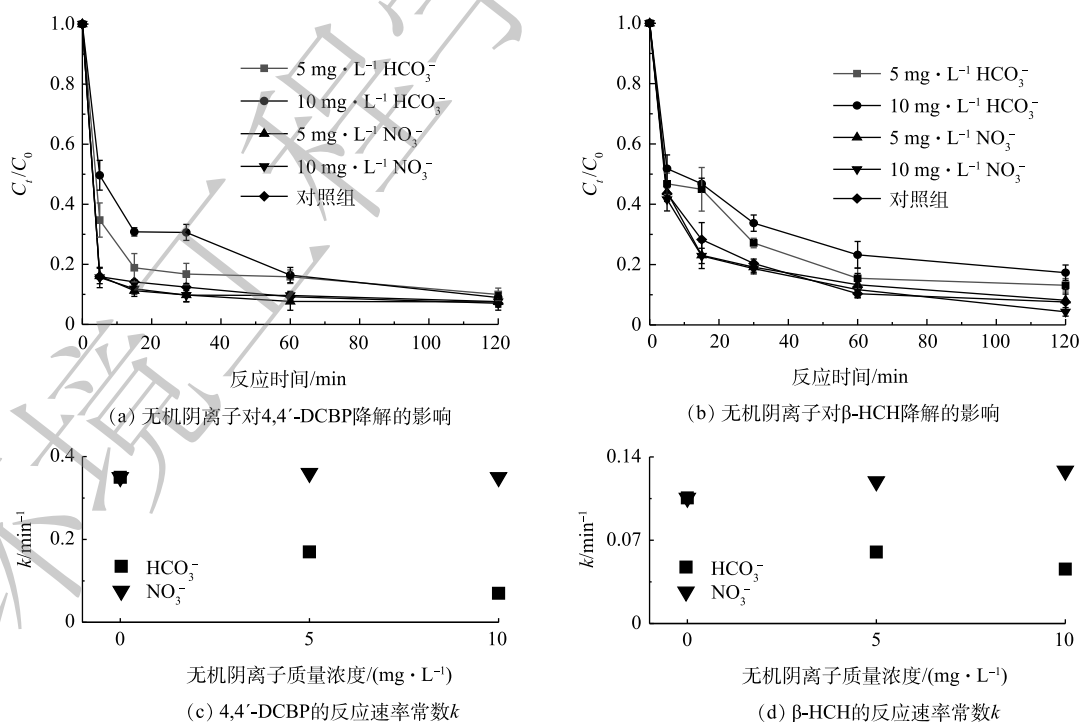


图 6 不同无机阴离子对 4,4'-DCBP 和 β -HCH 降解的影响

Fig. 6 Effect of different inorganic anions on 4,4'-DCBP and β -HCH degradation

成 $\cdot\text{NO}_3^-$, 且 $\cdot\text{NO}_3^-$ 的氧化还原电位(2.3~2.5 V)十分接近于 $\cdot\text{SO}_4^-$ (2.6 V)和 $\cdot\text{OH}$ (2.7 V)^[34], 能够直接氧化降解4,4'-DCBP和 β -HCH。因此, 在本实验体系下, NO_3^- 的存在并没有对目标污染物的降解表现出明显的抑制作用, 其降解动力学曲线与对照处理组基本吻合。

2.7 S/Fe 摩尔比对反应体系中 mZVI 腐蚀的影响

为探究不同的 S/Fe 摩尔比对反应体系中 mZVI 腐蚀的影响, 本实验中检测了不同 S/Fe 摩尔比的 S-mZVI/PS 体系中总铁离子和 Fe^{2+} 的浓度变化。如图 7(a) 所示, S/Fe 摩尔比越大, S-mZVI/PS 体系中的总铁离子浓度就越高。JIN 等^[35]的研究也得到了同样的结果, 说明硫化改性对 mZVI 的腐蚀有着促进作用, 且 S/Fe 摩尔比越大, 促进作用越强。如图 7(b) 所示, 反应开始的 60 min 内, 不同 S/Fe 摩尔比的 S-mZVI/PS 体系中 Fe^{2+} 浓度均较低, 说明在 PS 浓度较高的反应前期, 铁离子主要以 Fe^{3+} 的形式存在。随着反应的进行, 在 S/Fe 摩尔比为 0 和 0.05 的体系中铁离子仍主要以 Fe^{3+} 形式存在, 而在 S/Fe 摩尔比为 0.1、0.125 和 0.25 的体系中铁离子浓度远远高于 S/Fe 摩尔比为 0 和 0.05 的体系, 且在 300 min 时其 Fe^{2+} 浓度分别占铁离子总浓度的 64.1%、64.1% 和 64.6%。这可能是因为, 硫化改性提高了 mZVI 表面的 FeS 含量, FeS 可以取代 mZVI 表面的铁氧化物钝化膜, 而且 FeS 较铁氧化物是一种更好的电子导体, 可以加速电子从 mZVI 内部传递到表面, 即促进 Fe^0 给出电子, 更快地释放 Fe^{2+} ^[12]。因此, 硫化改性可通过促进铁离子溶出来提高 mZVI 的催化活性, 且当 S/Fe 摩尔比为 0.10 时其 Fe^{2+} 溶出浓度最高。

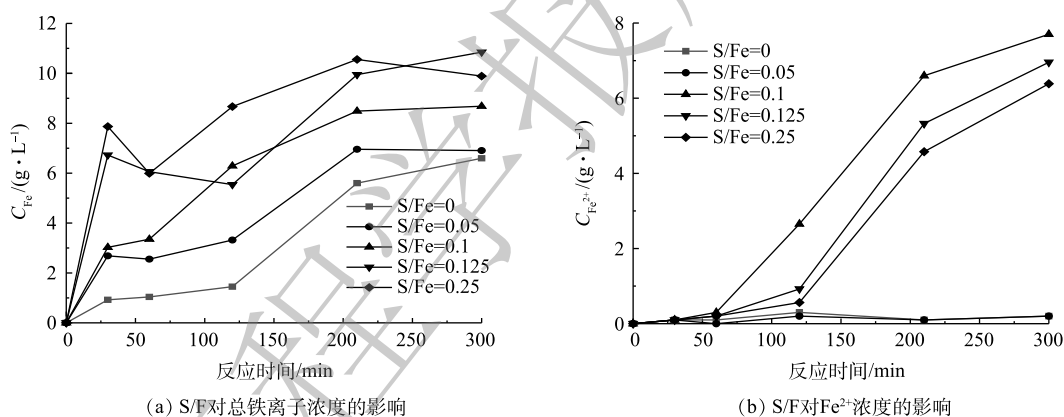


图 7 S-mZVI 的 S/Fe 摩尔比对铁腐蚀的影响

Fig. 7 Effect of S-mZVI with different S/Fe molar ratios on iron corrosion

2.8 催化机制

为了鉴定 S-mZVI/PS 体系中自由基的种类, 通过添加 DMPO 和 TEMP 对体系中的自由基进行捕获。如图 8 所示, S-mZVI/PS 和 mZVI/PS 体系中均能检测到 $\cdot\text{SO}_4^-$ 和 $\cdot\text{OH}$, 但在 S-mZVI/PS 体系中 $\cdot\text{SO}_4^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的信号更强, 加入 TEMP 后反应体系中均未捕获到 $\text{TEMP}\cdot\text{O}_2$ 信号。已有研究表明, ZVI 作为 Fe^{2+} 的缓慢释放源, 并将生成的 Fe^{3+} 还原成 Fe^{2+} , 即 Fe^0 既可作为过硫酸盐的活化剂, 又可作为 Fe^{3+} 的还原剂, 其反应机理如式 (2)~式 (6) 所示^[36-38]。硫化改性显著提高 mZVI 释放 Fe^{2+} 的速率, 加快式 (3)、式 (4) 和式 (6) 等反应的进行, 从而加

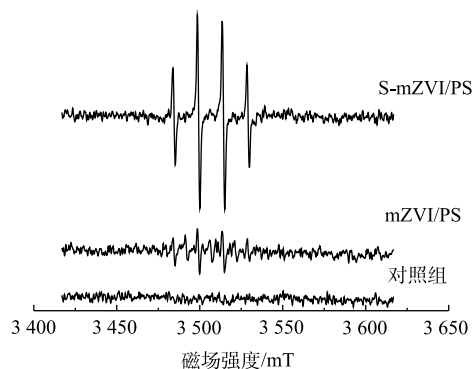


图 8 加入 DMPO 后 S-mZVI/PS 和 mZVI/PS 体系的 EPR 光谱图

Fig. 8 EPR spectra of S-mZVI/PS and mZVI/PS systems after DMPO addition

速了 $\cdot\text{SO}_4^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的产生和对污染物的降解。同时,反应产生的 H^+ 提高了反应体系的pH。



3 结论

1) 球磨过程中硫的存在不仅可以实现mZVI的硫化,还能提高mZVI的球磨效率。与团聚状球磨mZVI相比,球磨S-mZVI的颗粒变得分散,呈不规则球状,且S/Fe摩尔比越大,颗粒表面越平滑,更接近球形。

2) 硫的加入使S-mZVI/PS体系较mZVI/PS体系表现出对有机氯农药更高的催化降解效率,且S/Fe摩尔比越高,mZVI的腐蚀速率越高,活化效果越好,产生的 $\cdot\text{SO}_4^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 越多。当S/Fe=0.10、PS/Fe投加量配比为1/2时,4,4'-DCBP和 β -HCH的降解效果最好,适合用作有机氯农药污染水体的修复。

3) 溶液初始pH为2.0~11.0时,随着pH的升高,4,4'-DCBP和 β -HCH降解速率逐渐降低,但降解效果之间的差异较小。腐殖酸和 HCO_3^- 的存在会降低4,4'-DCBP和 β -HCH的降解速率,且随着浓度的增加,对其降解效果的抑制作用增强;而 NO_3^- 的存在及浓度变化对S-mZVI/PS体系中4,4'-DCBP和 β -HCH的降解影响较小。

参考文献

- [1] LI Y, MACDONALD R. Sources and pathways of selected organochlorine pesticides to the Arctic and the effect of pathway divergence on HCH trends in biota: A review[J]. *Science of the Total Environment*, 2005, 342(1): 87-106.
- [2] COVACI A, TUTUDAKI M, TSATSAKIS A M, et al. Hair analysis: Another approach for the assessment of human exposure to selected persistent organochlorine pollutants[J]. *Chemosphere*, 2002, 46(3): 413-418.
- [3] YU H, SHU X, MA L, et al. Assessment of the spatial distribution of organochlorine pesticides (OCPs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in urban soil of China[J]. *Chemosphere*, 2020, 243: 125392.
- [4] GRUNG M, LIN Y, ZHANG H, et al. Pesticide levels and environmental risk in aquatic environments in China: A review[J]. *Environment International*, 2015, 81: 87-97.
- [5] COLOSIO C, CORSINI E, BARCELLINI W, et al. Immune parameters in biological monitoring of pesticide exposure: Current knowledge and perspectives[J]. *Toxicology Letters*, 1999, 38: 1-3.
- [6] BUDAEV S, BATOEVA A, TSYBIKOVA B. Degradation of thiocyanate in aqueous solution by persulfate activated ferric ion[J]. *Minerals Engineering*, 2015, 81: 88-95.
- [7] CHEN X, MURUGANANTHAN M, ZHANG Y. Degradation of p-nitrophenol by thermally activated persulfate in soil system[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 283: 1357-1365.
- [8] OLMEZ H T, ARSLAN A I, GENÇ B. Bisphenol a treatment by the hot persulfate process: Oxidation products and acute

- toxicity[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 263: 283-290.
- [9] PHENRAT T, SALEH N, SIRK K, et al. Aggregation and sedimentation of aqueous nanoscale zerovalent iron dispersions[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(1): 284-290.
- [10] 贾汉忠, 宋存义, 李晖. 纳米零价铁处理地下水污染技术研究进展[J]. *化工进展*, 2009, 28(11): 2028-2034.
- [11] FAN D M, JOHNSON G O, TRATNYEK P G, et al. Sulfidation of nano zerovalent iron (nZVI) for improved selectivity during in-situ chemical reduction (ISCR)[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(17): 9558-9565.
- [12] HE F, GU Y, WANG B, et al. Mechanochemically sulfidated microscale zero valent iron: Pathways, kinetics, mechanism, and efficiency of trichloroethylene dechlorination[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51: 12653-12662.
- [13] HAN Y L, YAN W L. Reductive dechlorination of trichloroethene by zero-valent iron nanoparticles: Reactivity enhancement through sulfidation treatment[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(23): 12992-13001.
- [14] CHOUDHARY L, MACDONALD D, AFLANTAZI A. Role of thiosulfate in the corrosion of steels: A review[J]. *Corrosion*, 2015, 71(9): 1147-1168.
- [15] 何锋, 黄丹维, 何佳, 等. 球磨微米硫化零价铁活化双氧水降解有机污染物的研究[J]. *化学学报*, 2017, 75(9): 866-872.
- [16] DU J K, BAO J G, LU C H, et al. Reductive sequestration of chromate by hierarchical FeS@Fe⁰ particles[J]. *Water Research*, 2016, 102: 73-81.
- [17] RAJAJAYAVEL S R, GHOSHAL S. Enhanced reductive dechlorination of trichloroethylene by sulfidated nanoscale zerovalent iron[J]. *Water Research*, 2015, 78: 144-153.
- [18] SU Y, ADELEYE A S, KELLER A A, et al. Magnetic sulfide-modified nanoscale zerovalent iron for dissolved metal ion removal[J]. *Water Research*, 2015, 74: 47-57.
- [19] KIM E J, KIM J H, AZAD A M, et al. Facile synthesis and characterization of Fe/FeS nanoparticles for environmental applications[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2011, 3(5): 1457-1462.
- [20] LIANG C, BRUELL C J, MARLEY M C, et al. Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE. I. Activated by ferrous ion with and without a persulfate-thiosulfate redox couple[J]. *Chemosphere*, 2004, 55: 1213-1223.
- [21] ZHU X J, DSIKOWITZKY L, KUCHER S, et al. Formation and fate of point-source nonextractable ddt-related compounds on their environmental aquatic-terrestrial pathway[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(3): 1305-1314.
- [22] 周杰, 王城晨, 朱颖一, 等. 高铁酸盐与过硫酸钠联合降解水中滴滴涕和六六六[J]. *环境工程学报*, 2019, 13(10): 2414-2425.
- [23] 沈一君, 彭明国, 徐彬焜, 等. 紫外活化过硫酸盐降解二苯甲酮-4的动力学影响及降解机理与风险评价[J]. *环境科学研究*, 2019, 32(1): 174-182.
- [24] 谷亚威. 球磨法制备硫化微米零价铁及其降解地下水中三氯乙烯的研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2019.
- [25] 温美凤, 钱扬义. 硫酸亚铁及氯化铁与硫酸亚铁混合溶液与氢氧化钠溶液反应的沉淀 pH曲线的测定及分析[J]. *化学教育* (中英文), 2018, 39(3): 69-75.
- [26] PAN X X, YAB L Q, QU R J, et al. Degradation of the UV-filter benzophenone-3 in aqueous solution using persulfate

- activated by heat, metal ions and light[J]. *Chemosphere*, 2018, 196: 95-104.
- [27] ZHANG J, YIN H L, WANG H, et al. Molecular structure-reactivity correlations of humic acid and humin fractions from a typical black soil for hexavalent chromium reduction[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 651: 2975-2984.
- [28] TAN C, GAO N, CHU W H, et al. Degradation of diuron by persulfate activated with ferrous ion[J]. *Separation and Purification Technology*, 2012, 95: 44-48.
- [29] TURCIO-ORTEGA D, FAN D M, TRATNYEK P G, et al. Reactivity of Fe/FeS nanoparticles: Electrolyte composition effects on corrosion electrochemistry[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(22): 12484-12492.
- [30] WEI X, GAO N, LI C, et al. Zero-valent iron (ZVI) activation of persulfate (PS) for oxidation of bentazon in water[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 285: 660-670.
- [31] LAAT J D, LE T G. Effects of chloride ions on the iron(III)-catalyzed decomposition of hydrogen peroxide and on the efficiency of the Fenton-like oxidation process[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, 66: 137-146.
- [32] BU L, ZHU S, ZHOU S. Degradation of atrazine by electrochemically activated persulfate using BDD anode: Role of radicals and influencing factors[J]. *Chemosphere*, 2018, 195: 236-244.
- [33] FU X, GU X, LU S, et al. Enhanced degradation of benzene in aqueous solution by sodium percarbonate activated with chelated-Fe(II)[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 285: 180-188.
- [34] RAYAROTH M P, LEE C, ARAVIND U K, et al. Oxidative degradation of benzoic acid using Fe^0 and sulfidized Fe^0 -activated persulfate: A comparative study[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 315: 426-436.
- [35] JIN H, CANG Z Z, DING W, et al. Oxidative removal of antibiotic resistant *E. coli* by sulfidated zero-valent iron: Homogeneous vs heterogeneous activation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 408: 124411.
- [36] RODRIGUEZ S, VASQUEZ L, COSTA D, et al. Oxidation of orange G by persulfate activated by Fe(II), Fe(III) and zero valent iron (ZVI)[J]. *Chemosphere*, 2014, 101: 6-92.
- [37] KILLIAN P F, BRUELL C J, LIANG C J. Iron (II) activated persulfate oxidation of MGP contaminated soil[J]. *Soil and Sediment Contamination*, 2007, 16: 523-537.
- [38] SHAMSI M A, THOMSON N R. Treatment of organic compounds by activated persulfate using nanoscale zerovalent iron[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52: 13564-13571.

(责任编辑: 曲娜)

Degradation of organochlorine pesticides in water by persulfate catalyzed by ball-milled and sulfidated-zero valent iron

YAO Mengdong¹, YUE Junjie¹, XU Xuejing², ZHANG Peng^{2,*}, SHANG Xiaofu³, WANG Cuiping², SUN Hongwen²

1. School of Environmental Science and Safety Engineering, Tianjin University of Technology, Tianjin 300384, China

2. MOE Key Laboratory of Pollution Processes and Environmental Criteria, Tianjin Engineering Center of Environmental Diagnosis and Contamination Remediation, College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300350, China

3. Tianjin Huankelija Environmental Remediation Technology Co. Ltd., Tianjin 300191, China

*Corresponding author, E-mail: nkzhangpeng@nankai.edu.cn

Abstract To explore the effects of preparation parameters of sulfidated-zero valent iron (S-mZVI) and environmental factors such as pH, humic acid, HCO_3^- and NO_3^- on the removal of organochlorine pesticides (OPPs) by the S-mZVI/sodium persulfate (S-mZVI/PS) system, the S-mZVI with different S/Fe molar ratios was prepared by the ball-milling technology, and then was used to activate PS for the degradation of 4,4'-DCBP and β -HCH. The results showed that the presence of S could not only achieve mZVI sulfidation during the ball-milling process, but also improved the ball-milling efficiency of mZVI. The morphology of mZVI was mainly in the form of aggregate scales, while the ball milled S-mZVI became dispersed into irregular spherical particles, and the larger the S/Fe molar ratio, the smoother the surface and the closer the spherical morphology of the particles. Compared with mZVI/PS system, S-mZVI/PS system had greater catalytic degradation activities for 4,4'-DCBP and β -HCH, and their degradation efficiency and corrosion rate of mZVI increased with the increasing of S/Fe molar ratios. At the S/Fe molar ratio of 0.10 and PS/Fe dosage ratio of 1/2, the greatest degradation of 4,4'-DCBP and β -HCH in the S-mZVI/PS system was achieved and their final degradation rates in 120 min were 92.4% and 93.0%, respectively. Moreover, with the increase of initial pH, the degradation efficiencies of 4,4'-DCBP and β -HCH decreased gradually, but there were slight differences in their final degradation rates at various pHs. The degradation efficiencies of 4,4'-DCBP and β -HCH decreased in the presences of humic acid and HCO_3^- , and the stronger inhibition effects the higher concentrations. However, the presence and concentration of NO_3^- had no effect on the degradation of 4,4'-DCBP and β -HCH in S-mZVI/PS system. Therefore, sulfur-modified ZVI can significantly improve the PS activation efficiency and the degradation rates of OPPs, which has good applicability for the remediation of OPPs-polluted water.

Keywords sulfidated zero valent iron; persulfate; organochlorine pesticides; degradation; environmental factors