

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2018042504

王艳, 杨硕, 张米雪, 等. ZnFe/BC 活化过硫酸盐降解金橙 II [J]. 环境化学, 2018, 37(12): 2630-2637.

WANG Yan, YANG Shuo, ZHANG Mixue, et al. Degradation of Orange II by ZnFe/BC catalyzed persulfate [J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(12): 2630-2637.

ZnFe/BC 活化过硫酸盐降解金橙 II *

王 艳** 杨 硕 张米雪 李 璨 姚真真 周璐璐

(安徽科技学院资源与环境院, 凤阳, 233100)

摘 要 为了研究 ZnFe/BC 在常温下活化过硫酸盐 (PS) 产生硫酸根自由基 ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) 降解酸性偶氮染料金橙 II (AO II) 的效能, 采用水热合成法制备了 ZnFe/BC 催化剂, 并用 X 射线衍射 (XRD) 和扫描电子显微镜-能谱分析 (SEM-EDS) 对其形貌与负载成分进行了表征, 结果显示生物炭上负载的球状颗粒为 ZnFe_2O_4 和 Fe_3O_4 . 考察了 ZnFe/BC 投加量、PS 投加量、AO II 初始浓度以及初始 pH 对 ZnFe/BC/PS 体系降解 AO II 效果的影响. 结果显示, ZnFe/BC 和 PS 投量的增加对 AO II 的去除率均有提升效果, 而随着 AO II 初始浓度的增加, 金橙 II 的去除率逐渐降低, 在初始 pH 值在 3—10 范围内, ZnFe/BC 对 PS 均有较高的催化活性. ZnFe/BC 催化剂投加量为 $0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, PS 投加量为 $5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 溶液 pH 为初始值为 6, 反应 90 min 后, $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 金橙 II 的脱色率可达到 93.7%, 而且其降解速率符合拟一级反应动力学. 延长反应时间至 180 min, TOC 去除率达到 39.7%. 通过对催化剂 ZnFe/BC 稳定性研究, 发现经 4 次连续循环使用后, 金橙 II 脱色率仍然可保持在 85% 以上, 说明该催化剂具有良好的循环使用性能. 通过投加对苯醌、乙醇和叔丁醇等 3 种不同种类的猝灭剂, 证实了 ZnFe/BC/PS 体系中具有 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 活性物种. 发芽实验证明, 在反应时间为 180 min 内, 金橙 II 降解出水对小麦发芽的抑制率随反应时间的进行而先升高而逐渐降低, 最后基本无抑制.

关键词 过硫酸盐, 金橙 II, 自由基, 催化氧化.

Degradation of Orange II by ZnFe/BC catalyzed persulfate

WANG Yan** YANG Shuo ZHANG Mixue LI Can YAO Zhenzhen ZHOU Lulu

(College of Resource and Environment Anhui Science and Technology University, Fengyang, 233100, China)

Abstract: In order to study the effect of sulfate radical ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) on the degradation of acid azo dye orange II (AO II) by ZnFe/BC activated sulfate persulfate (PS) at room temperature, ZnFe/BC catalyst was prepared by hydrothermal synthesis method. The structure of ZnFe/BC was characterized by X ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope - energy dispersive spectrometer (SEM-EDS). The results showed that spherical particle loaded on biochar (BC) was ZnFe_2O_4 and Fe_3O_4 . The effect of ZnFe/BC dosage, PS concentration, initial AO II concentration and initial pH on the degradation of AO II in ZnFe/BC/PS system was investigated. The results showed that the removal rate of AO II increased with the increase of ZnFe/BC dosage and PS concentration while it

2018 年 4 月 25 日收稿 (Received: April 25, 2018).

* 安徽省自然科学基金 (1808085MB49), 安徽省教育厅重点项目 (KJ2016A178), 安徽省高校优秀中青年骨干教师人才国内外访学研修 (gxfzD2016179), 安徽科技学院优秀中青年骨干教师和国家级大学生创新创业训练计划 (201710879023) 资助.

Supported by the Anhui Natural Science Foundation (1808085MB49), Educational Commission of Anhui Province of China (KJ2016A178), the Revitalization project of the Education Department of Anhui Province (gxfzD2016179), the Excellent Middle-Aged and Youth Key Teacher of Anhui Science and Technology University and National College Students' Training Program for Innovation and Entrepreneurship (201710879023).

** 通讯联系人: E-mail: wangyanht@163.com

Corresponding author: E-mail: wangyanht@163.com

decreased when the initial AO II concentration increased. When the initial pH was in range of 3—10, ZnFe/BC has high catalytic activity for PS. When ZnFe/BC addition was $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, PS concentration was $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, the initial pH was 6, and the initial AO II concentration was $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, the AO II decolorization could reach 93.7% after reaction 90 min, and the degradation rate was accorded with the pseudo first order reaction kinetics. Extending the reaction time to 180min, the TOC removal rate reached 39.7%. The AO II decolorization rate could still remain above 85% when ZnFe/BC was used for 4 continuous cycles in ZnFe/BC/PS system, which indicating that the catalyst had a good recycling performance. Three different kinds of quenching agents (p-benzoquinone, ethanol and *tert*-butyl alcohol) were added to the ZnFe/BC/PS system for AO II degradation, respectively, and the result confirmed that active species $\text{SO}_4^{\cdot-}$, $\cdot\text{OH}$ and $\text{O}_2^{\cdot-}$ consisted in ZnFe/BC/PS system. The germination experiment showed that among 180 min of the AO II degradation reaction time, the inhibition rate of the effluent from AO II degradation to wheat germination increased first, and then gradually decreased. Finally, the inhibition rate dropped down to near 0.

Keywords: persulfate, orange II, free radical, catalytic oxidation.

染料废水是典型的含有难降解有机物的废水,成分复杂,浓度高,色度强,毒性高,存在持久,产生致癌、致畸、致突变的高风险^[1].纺织印染废水经不恰当排放处理,已经对人类的生活和环境造成了恶劣影响.近年来,基于硫酸根自由基的新型高级氧化技术,由于硫酸根自由基具有较高的氧化还原电位,超过氧化性极强的羟基自由基,使大多数有机污染物得到完全降解而备受青睐^[2-4].非均相催化体系因为催化剂有较广的 pH 使用范围、环境友好、便于回收等方面的优势被广泛应用^[4-5].

研究表明,AB₂O₄型铁氧体尖晶石为一系列具有较强催化活性的催化剂并用于催化氧化降解难生物降解有机物^[6-9],如 ZnFe₂O₄^[6-8]、CoFe₂O₄^[8]、CuFe₂O₄^[9].但是,这类催化剂具有一定的磁性,而导致该催化剂在使用过程中,会出现团聚的现象,而影响到催化活性的发挥.为了提高尖晶石的催化活性,尖晶石被负载在载体上消除其团聚,提高催化活性.生物炭具有面积大,稳定性高,机械强度大,良好的导电性等特点,不仅有助于稳定活性中间体,但也促进催化过程包括电子转移.然而,生物炭负载 ZnFe₂O₄ (ZnFe/BC) 活化过硫酸盐降解染料的相关研究未见报道.

为了提高 ZnFe₂O₄ 的催化活性,将其负载在生物炭上,并用于活化过硫酸盐降解偶氮染料金橙 II.而且考察了生物炭负载 ZnFe₂O₄ (ZnFe/BC) 的催化性能和稳定性以及各操作条件对金橙 II 降解效果的影响.

1 材料与方 法 (Materials and methods)

1.1 材料与试剂

过二硫酸钠,硫酸铁,硫酸锌,叔丁醇(TBA),对苯醌(BQ),乙醇(EtOH),金橙 II(AO II),氨水均为分析纯,购于国药集团化学试剂有限公司.活性污泥,来自于安徽省凤阳县污水处理厂.

1.2 主要仪器

UV-1750 型紫外分光光度计 (UV, SHIMADZU 公司, 日本); 扫描电子显微镜-能谱分析仪 (SEM-EDS, 日立 S-3400N, 日本); X 射线衍射仪 (XRD, 布鲁克 D8A, 德国); 总有机碳分析仪 (TOC, TOV-L, SHIMADZU 公司, 日本); 电热恒温干燥箱 202-3ES; 生化培养箱 (SPX-250AB) 等.

1.3 试验方法

1.3.1 ZnFe/BC 催化剂的制备

活性污泥自然晾干后,粉碎,记为 HN,置于坩埚内,压实,并放在马弗炉中 500 °C 煅烧 2 h.研磨,过 80 目筛即得生物炭 (BC).将 1 mmol Fe₂(SO₄)₃ 和 1 mmol ZnSO₄ 溶解在 50 mL 去离子水中,待硫酸盐溶解后,加入 1 g BC; 搅拌 10 min 后,再加入 1 g NaOH, 搅拌至溶解.然后加入 1 g 迭代钠,再搅拌 10 min 后,

将棕色的悬浮物转移到 100 mL 的具有聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压反应釜中.然后将反应釜置于 180 °C 的烘箱内,静置 24 h.最后,将反应釜自然冷却到室温,过滤所得黑色固体采用去离子水冲洗至中性,放在 60 °C 烘箱内烘干,即得 ZnFe/BC 粉末.

1.3.2 催化降解实验

在室温(25 °C)条件下,将 200 mL 初始浓度为 50 mg·L⁻¹的金橙 II 染料废水置于 300 mL 烧杯中,并将烧杯放在六元搅拌器上(其中搅拌棒为聚四氟乙烯板),设置搅拌速度为 100 r·min⁻¹.在搅拌的过程中分别加入一定量的过硫酸盐和 ZnFe/BC,开始计时.分别在一定间隔时间内取样,用 0.45 μm 滤膜过滤,在波长为 484 nm 处测量其吸光度.金橙 II 去除率:

$$R = (1 - C/C_0) \times 100\% \quad (1)$$

式中, R 为金橙 II 去除率(%); C 为 t 时刻金橙 II 的浓度(mg·L⁻¹); C_0 为金橙 II 的初始浓度(mg·L⁻¹).

1.3.3 催化剂表征

采用 X 射线粉末衍射仪测定样品的晶相结构.测试条件为:辐射源为 Cu_{Kα1} 波长 1.5406 Å,衍射角 2θ 扫描范围为 20°—90°,扫描步长为 0.01°,温度 25 °C,电压 40 KV.采用扫描电镜分析催化剂表面形貌,操作电压为 20 KV.

1.3.4 植物毒性试验

发芽盒为透明带盖的塑料盒,使用时洗干净烘干后采用 75% 乙醇擦拭,晾干后待用.先采用碘量法测定待试废水中残留过硫酸盐的浓度^[10],然后加入过量的 Na₂S₂O₃ 以分解出水中残留的过硫酸盐,然后向废水中鼓入氧气以氧化废水中过量的 Na₂S₂O₃,并通过滴定法确定废水中 Na₂S₂O₃ 被氧化完全^[11-12].

挑选籽粒饱满、无虫蛀、无霉烂、无残破的小麦种子.每个处理选 100 粒小麦种子,为了减小误差,每个浓度 3 次重复做.在 25±1 °C、光照条件下于生化培养箱中进行培养 7 d 后,记录种子发芽数,并计算种子的发芽抑制率^[13-14].同时,采用去离子水代替降解废水的出水做小麦发芽实验,作为空白实验.

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 催化剂的表征

通过 SEM-EDS 检测了活性污泥所制备生物炭和 ZnFe/BC 的形貌及主要构成元素,其结果如图 1 所示.由图 1a 可以看出,BC 外表光滑,无规则形状,而能谱分析 BC(图 1b)中除了主要元素碳和氧元素以外,还含有少量的铁、镁、铝等金属元素,也说明原料活性污泥及干燥的活性污泥中含有少量的铁、镁、铝等金属元素.通过扫描电镜图 1c 可知,合成的黑色粉末物为片状团聚体上负载的球状颗粒物,而且随机选择其中的面做能谱分析颗粒物的各元素比例,其结果如图 1d 所示.颗粒中的元素除了 BC 所含元素外,还含有锌,其中铁、锌两种原子的比例分别为 4.25% 和 1.77%,而且 Fe:Zn 大于 2,也就说明生物炭负载的金属氧化物除了 ZnFe₂O₄ 还有其他铁氧化物.

为了进一步确定生物炭及其负载的球状颗粒的晶型结构,采用 XRD 分析了 BC 和 ZnFe/BC 的特征,其结果如图 2 所示.由图 2 可知,BC 的模式与 SiO₂(JCPDS No. 81-1665)和 Fe₃O₄(JCPDS No. 19-0629)标准模式匹配.而且 BC 上所负载的颗粒物具有高的结晶度,模式与 ZnFe₂O₄(JCPDS, No. 22-1012)和 Fe₃O₄(JCPDS No. 19-0629)标准模式均匹配良好.而且 2θ 在 30.0°、35.3°、42.9°、53.2°、56.7° 和 62.3° 的衍射峰值分别为尖晶石 ZnFe₂O₄ 的 (220)、(311)、(400)、(422)、(333) 和 (440) 反射^[15-16].在 30.1°、35.4°、43.1°、53.4°、57.0° 和 62.5° 显示了较强的衍射峰,相当于 Fe₃O₄ 所具有的特征衍射峰即 (220)、(311)、(400)、(422)、(511)、(440) 和 (533)^[17-18].

2.2 ZnFe/BC 的催化性能与使用寿命性

为了全面评价 ZnFe/BC 的催化过硫酸盐降解金橙 II 的性能,考察了单独 PS、BC、ZnFe/BC、HN/PS、BC/PS 和 ZnFe/BC/PS 等不同条件下金橙 II 的降解情况,其中单独 PS、HN、BC/PS、HN/PS 和 ZnFe/BC/PS 体系中 PS 的用量为 5 mmol·L⁻¹,BC、ZnFe/BC、BC/PS、HN/PS、HN 和 ZnFe/BC/PS 体系中 HN、BC、ZnFe/BC 的投加量均为 0.5 g·L⁻¹,其结果如图 3 所示.

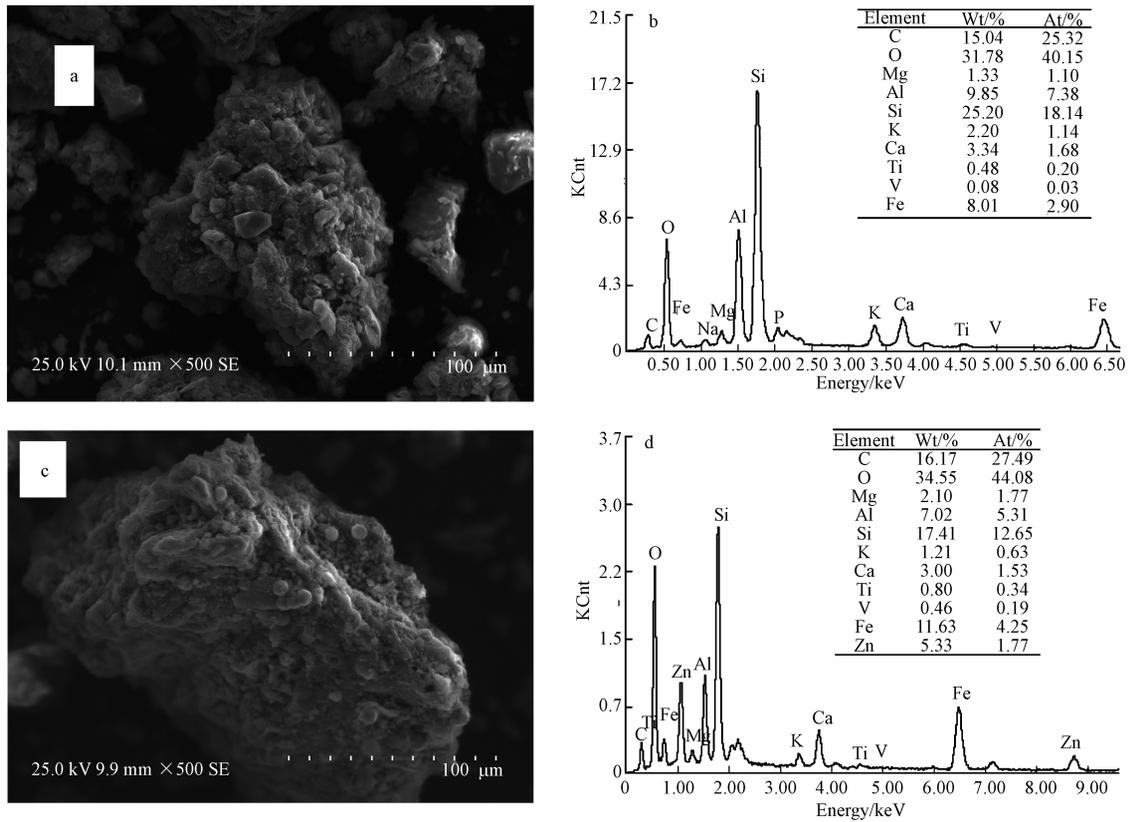


图 1 生物炭和 ZnFe/BC 扫描电镜图

(a) BC, (c) ZnFe/BC 和能谱图: (b) BC, (d) ZnFe/BC

Fig.1 SEM of (a) BC, (c) ZnFe/BC and EDS of (b) BC, (d) ZnFe/BC

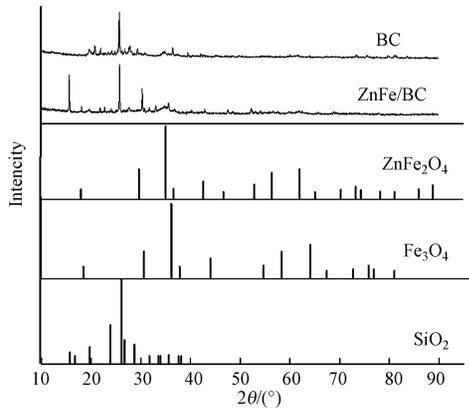


图 2 BC 和 ZnFe/BC 的 XRD 分析

Fig.2 XRD of ZnFe/BC and BC

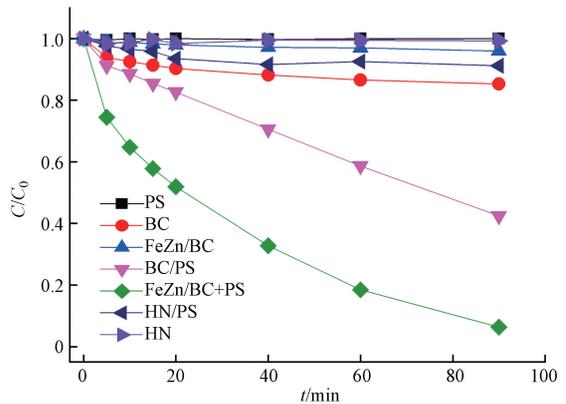


图 3 不同条件下金橙 II 的降解情况

Fig.3 Degradation of Orange II in different systems

由图 3 可知,单独的 PS 无法使得金橙 II 脱色. HN 对金橙 II 基本无吸附作用, 90 min 时金橙 II 的去除率仅约 1%; BC 对金橙 II 的吸附作用导致金橙 II 的脱色率达到 14.8%; 可 ZnFe/BC 吸附去除金橙 II 的比例仅有 4.0%, 这是因为 Fe、Zn 氧化物在 BC 上的负载, 占据了 BC 表面的吸附位. 在 Zhang 等考察 $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{MWCNTs}$ 活化 PS 降解邻苯二甲酸二乙酯时, 出现了相同的现象^[9]. 虽然 HN 含有微量铁、镁、铝等金属元素, 但是在 HN/PS 氧化体系中, 金橙 II 的去除率却只有 8.8%, 说明 HN 活化过硫酸盐能力有限, HN 含有微量铁、镁、铝等金属元素处于钝化状态, 从而产生硫酸根自由基的量也非常少. 在 BC/PS 体系中, 90 min 内金橙 II 的去除率却只有 57.6%; 而在 ZnFe/BC/PS 体系中, 90 min 内金橙 II 脱色率高达 93.7%. 这是因为 BC 表面存在丰富的含氧基团, 如—OOH、—OH 等能活化过硫酸盐产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ^[2,19], $\text{SO}_4^{\cdot-}$

进一步氧化降解金橙 II. 在 ZnFe/BC/PS 氧化体系中, 不仅仅 BC 可以活化过硫酸盐产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, 而且 BC 上负载的 ZnFe_2O_4 和 Fe_3O_4 均对过硫酸盐具有很强的催化活性, 活化过硫酸盐产生更多的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, 从而提高了金橙 II 的去除率.

金橙 II 的降解情况可以很好地通过拟一级反应动力学模型进行拟合:

$$\ln(C/C_0) = k_{\text{app}} t \quad (2)$$

式中, k_{app} 为拟一级反应速率常数, min^{-1} . 在 ZnFe/BC/PS 氧化体系中, 金橙 II 的降解速率常数为 0.0287 min^{-1} .

为了进一步了解 ZnFe/BC 在氧化体系中的催化活性, 在金橙 II 初始浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, PS 为 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 4 次循环使用 ZnFe/BC, 结果如图 4 所示. 金橙 II 的脱色率仍然能保持较高, 分别为 93.7%、88.1%、85.4% 和 88.4%, 而且脱色速率常数分别为 0.0287、0.0224、0.0218、0.0222 min^{-1} . ZnFe/BC 使用 1 次后, 再多次使用时, 金橙 II 的去除率和脱色速率常数基本不变, 但与第一次使用时相比较, 金橙 II 的去除率大约降低了大约 5%. 这是因为 ZnFe/BC 使用一次后, BC 的活性位失去催化活性, 从而引起了金橙 II 去除率的下降.

2.3 活性物种的鉴定

为了更好地阐明金橙 II 的降解机理, 确定 ZnFe/BC/PS 氧化体系中主要的活性物种, 叔丁醇与 $\cdot\text{OH}$ 的反应速率很快, 其速率为 $(3.8\text{—}7.6) \times 10^8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 但与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 反应速率较慢, 其反应速率仅 $(4\text{—}9.1) \times 10^5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [20,21]; 乙醇因 α -氢的存在, 能与 $\cdot\text{OH}/\text{SO}_4^{\cdot-}$ 快速反应, 其反应速率分别为 $(1.2\text{—}2.8) \times 10^9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $(1.6\text{—}7.7) \times 10^7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [20,21]; 对苯醌也常常被用于抑制 $\text{O}_2^{\cdot-}$ [5,21]. 因此, 在金橙 II 初始浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, PS 用量为 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, ZnFe/BC 的投加量为 $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 自由基抑制剂 (叔丁醇、乙醇和对苯醌) 加入量为 $50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 从而间接证明 ZnFe/BC/PS 氧化体系中是否有 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{OH}/\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 等活性物种, 其结果如图 5 所示.

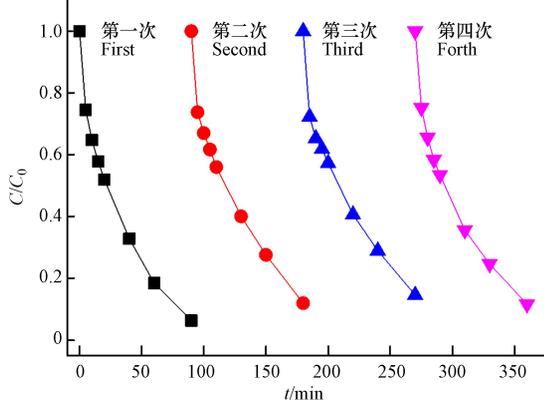


图 4 循环使用 ZnFe/BC 过程中金橙 II 降解情况
(反应条件: $C_0 = 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{ZnFe/BC}] = 0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,
PS = $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH = 6)

Fig.4 Degradation of Orange II during the circle use of ZnFe/BC

(Reaction conditions: $C_0 = 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,
[ZnFe/BC] = $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, PS = $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH = 6)

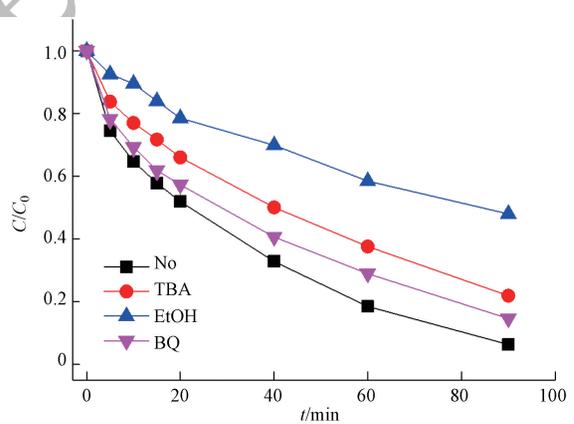


图 5 自由基抑制剂对金橙 II 降解效果的影响
(反应条件: $C_0 = 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{ZnFe/BC}] = 0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,
PS = $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH = 6, 抑制剂 = $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)

Fig.5 Effect of radical scavengers on the degradation of Orange II

(Reaction conditions: $C_0 = 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{ZnFe/BC}] = 0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,
PS = $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH = 6, [Inhibitor] = $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)

从图 5 中可以看出, 由于对苯醌的加入, 使得金橙 II 的脱色率由 93.7% 下降到 85.4%, 说明 ZnFe/BC/PS 氧化体系中有少量的 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 产生; 而叔丁醇在一定程度上抑制了金橙 II 的脱色, 脱色率下降到 78.1%, 说明氧化体系中存在 $\cdot\text{OH}$, 其对金橙 II 脱色率的贡献约为 15.6%; 乙醇在很大程度上抑制了金橙 II 的脱色, 其脱色率下降到了 52.0%, 就目前的情况来看, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 对金橙 II 脱色所做的贡献最大.

2.4 实验条件对金橙 II 降解的影响

图 6(a) 展示了催化剂 ZnFe/BC 投加量对金橙 II 降解的影响. 从图 6(a) 中可以看出, 金橙 II 的降解

速率和去除率随催化剂的增加而逐渐增加.当 ZnFe/BC 投加量从 $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 逐渐增加到 $0.7 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,金橙 II 的降解速率从 0.0032 min^{-1} 增加到 0.0426 min^{-1} ,金橙 II 的去除率从 27.7% 提高到 98.2%.这是因为催化剂的增加为过硫酸盐分解产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 提供了更多的活性位点,提高了 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的产率^[22],进一步提高了金橙 II 的降解速率和去除率.

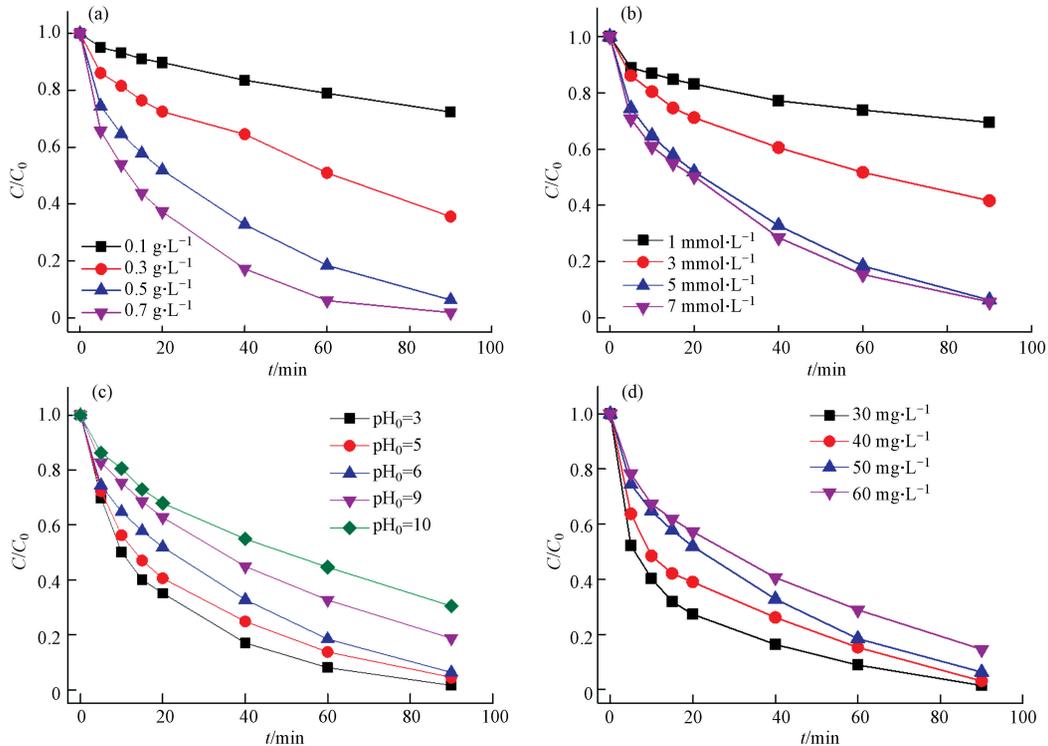


图 6 操作条件对金橙 II 降解的影响

(a) ZnFe/BC 投加量, (b) 过硫酸盐浓度, (c) 初始 pH, (d) 染料初始浓度
(反应条件: $C_0 = 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{ZnFe/BC}] = 0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{PS}] = 5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 6$)

Fig.6 Effect of Operating conditions on the degradation of Orange II:

(a) ZnFe/BC addition, (b) PS concentration, (c) initial pH, (d) initial dye concentration.

(Reaction conditions: $C_0 = 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{ZnFe/BC}] = 0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{PS}] = 5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 6$)

由图 6(b) 可知,金橙 II 的降解速率随 PS 的加入量从 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $7 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 而从 0.0042 min^{-1} 增加到 0.0427 min^{-1} .这是因为 PS 加入量增加到 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 之前,PS 加入量的增加,提高了 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的产生速率,从而导致金橙 II 降解速率的增加^[9,23-24].但是可以很明显的看出,当 PS 加入量增加到 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 后,继续增加 PS 的加入量,金橙 II 的降解速率增加很小.也许是因为过量 PS 的加入,会同时产生大量的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,可是这些过量的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 并没有用于金橙 II 的降解,而是通过公式(3)产生了无氧化能力的 SO_4^{2-} ^[7,24].



反应液的 pH 是影响过硫酸盐氧化降解有机污染物的重要参数.因此,在 pH 3—10 的范围内,考察了溶液初始 pH 对金橙 II 降解的影响,结果如图 6(c) 所示.从图 6(c) 中可以看出,当 pH 值从 3 增加到 10 时,金橙 II 的降解速率从 0.0431 min^{-1} 降低到 0.0091 min^{-1} .该结果与催化过硫酸盐降解邻苯二甲酸二乙酯的降解趋势一致^[9].这是因为溶液中的 H^+ 可以活化过硫酸根产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 如公式(4—5)所示.由此 pH 也低,溶液中的 H^+ 也多,那么产生的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 也多,必然引起金橙 II 降解速率的增加.



在碱性条件下, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 可以通过公式(6)或(7)转化为 $\cdot\text{OH}$,但是 $\cdot\text{OH}$ 的氧化能力和半衰期均小于 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ^[22,25-26],所以随着 pH 值的升高,金橙 II 的降解速率降低.



从图 6(d) 中,可以看出金橙 II 的降解速率随着染料初始浓度的增加而逐渐降低.这是因为更多的染料金橙 II 降解就需要更长的时间和更多的氧化剂^[2];金橙 II 初始浓度的增加不仅仅增加了需要降解的污染物还会使得在反应体系中产生更多的中间产物,而产生的这些中间产物同样也会和染料金橙 II 竞争氧化自由基^[2],然而 ZnFe/BC 和过硫酸盐投加量是一定的,那么反应体系中所产生的各类自由基总量则维持不变,这便相当于变相降低了反应体系中的氧化活性物,使得用于降解金橙 II 的氧化活性物平均量不足,故而导致金橙 II 脱色率下降.

2.5 金橙 II 的矿化与出水生物毒性

由图 7 可知,虽然 90 min 内金橙 II 几乎可以完全脱色,但是 TOC 的去除率却只有 10.2%,延长反应时间至 180 min 内 TOC 的去除率也只有 39.7%,若要增加 TOC 的去除率,可能需要更多的氧化剂和时间.为了了解因吸附在催化剂中的有机物对 TOC 去除率所作的贡献,在反应到 180 min 后,加入过量的硫代硫酸钠以去除反应液中残留的过硫酸盐,然后向反应液中鼓入氧气氧化过量的硫代硫酸钠,最后调节反应液至 pH 11,在间隔时间节点取样分析 TOC.可是 TOC 去除率仅仅降低到 37.0%,由此说明吸附到催化剂表面的有机物非常少.众所周知,染料在高级氧化技术降解过程中会产生生物毒性较母物质更高的中间产物.虽然在 ZnFe/BC/PS 氧化体系中,金橙 II 的脱色率较高,但是 TOC 降解速率却较为缓慢.为了了解金橙 II 在 ZnFe/BC/PS 体系降解过程中的生物毒性,采用小麦种子为目标测试物,考察了反应过程中出水对小麦种子发芽的影响.由图 7 可知,随着金橙 II 的降解,出水对小麦发芽的抑制率先升高后降低,在降解反应达到 180 min 时,反应出水对小麦发芽抑制率接近 0.这说明金橙 II 在降解过程中产生了较强生物毒性的中间产物^[27].但随着反应的进行,这些生物毒性较高的中间物质最终被降解为生物毒性低或无生物毒性的物质,从而导致出水的生物毒性降低.

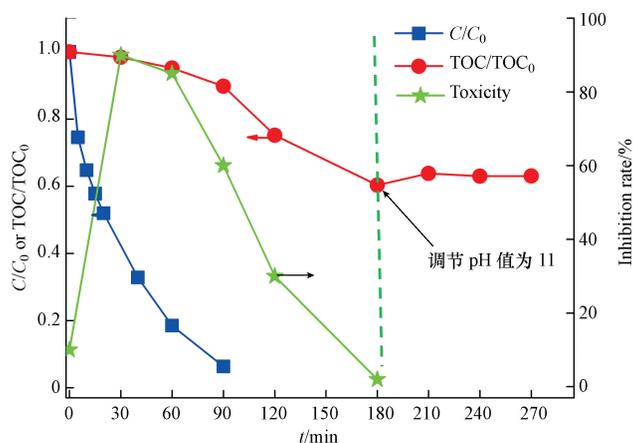


图 7 金橙 II 的矿化及出水的生物毒性

Fig.7 Mineralization of AO II and biological toxicity of effluent

3 结论 (Conclusion)

以活性污泥为原材料制备的生物炭为载体,采用水热合成法制得的 ZnFe/BC 为催化剂,并用于活化过硫酸盐氧化降解金橙 II.在溶液初始 pH=6,催化剂投加量为 $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,过硫酸盐浓度为 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,在 90 min 内能使 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 金橙 II 的降解率达 93.7%,而且金橙 II 的降解速率符合伪一级反应动力学.同时,在单因素实验中可以得出以下结论:金橙 II 的降解率随催化剂 ZnFe/BC 和过硫酸盐浓度的增加而增加,可是,金橙 II 的降解率随着溶液初始 pH 和金橙 II 浓度的增加而降低.经 4 次循环使用后金橙 II 去除率均可保持在 85% 以上,说明该催化剂催化性质稳定,具有良好的循环使用性.在 ZnFe/BC/PS 氧化体系中,金橙 II 降解产物的生物毒性随着反应的进行先升高,然后逐渐降低.

参考文献 (References)

- [1] KURTAN U, AMIR M, BAYKAL A, et al. Magnetically recyclable Fe_3O_4 @His@Cu nanocatalyst for degradation of Azo dyes [J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2016, 16(3):2548-2556.
- [2] MATZEK L W, CARTER K E. Activated persulfate for organic chemical degradation: A review [J]. *Chemosphere*, 2016, 151:178-188.
- [3] 朱维晃, 杨瑞, 王宏伟. 蒽醌活化过硫酸盐降解罗丹明 B[J]. *环境化学*, 2015, 34(10): 1948-1954.
ZHU W H, YANG R, WANG H W. Degradation of rhodamine B by quinone-activated persulfate process [J]. *Environmental Chemistry*, 2015, 34(10): 1948-1954 (in Chinese).
- [4] 吴昊, 孙丽娜, 王辉, 等. 活化过硫酸钠原位修复石油类污染土壤研究进展[J]. *环境化学*, 2015, 34(11): 2085-2095.
WU H, SUN L N, WANG H, et al. Persulfate in-situ remediation of petroleum hydrocarbon contaminated soil [J]. *Environmental Chemistry*, 2015, 34(11): 2085-2095 (in Chinese).
- [5] LI D, CHEN D, YAO Y, et al. Strong enhancement of dye removal through addition of sulfite to persulfate activated by a supported ferric citrate catalyst [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 288:806-812.
- [6] DIVYA D S, KURIAN M. Catalytic peroxide oxidation of persistent chlorinated organics over nickel-zinc ferrite nanocomposites [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2017, 16: 69-80.
- [7] CAI C, LIU J, ZHANG Z Y, et al. Visible light enhanced heterogeneous photo-degradation of Orange II by zinc ferrite (ZnFe_2O_4) catalyst with the assistance of persulfate [J]. *Separation and Purification Technology*, 2016, 165: 42-52.
- [8] BOCZKAJ G, FERNANDES A. Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: A review [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 320: 608-633.
- [9] ZHANG X L, FENG M B, QU R J, et al. Catalytic degradation of diethyl phthalate in aqueous solution by persulfate activated with nano-scaled magnetic CuFe_2O_4 /MWCNTs [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 301: 1-11.
- [10] LIANG C J, HUANG C F, MOHANTY N, et al. A rapid spectrophotometric determination of persulfate anion in ISCO [J], *Chemosphere*, 2008, 73: 1540-1543.
- [11] 马瑞进, 余正祥, 王啸宇, 等. PDS 脱硫液中硫代硫酸钠、亚硫酸钠含量测定方法[J]. *化工技术与开发*, 2012, 41(11):56-57.
MA R J, YU Z X, WANG X Y, et al. Determination method of sodium thiosulphate and sodium sulfite in PDS desulfurization solutions [J]. *Technology & Development of Chemical Industry*, 2012, 41(11):56-57 (in Chinese).
- [12] 中华人民共和国国家标准 GB/T 5009.1-2003 食品卫生检验方法理化部分总则[S].北京:中国标准出版社,2004.
National standard of People's Republic of China GB/T 5009.1-2003 methods of food hygienic analysis - physical and chemical section-general principles [S]. Beijing: China Standard Press, 2004 (in Chinese).
- [13] PARSHETTI G K, TELKE A A, KALYANI D C, et al. Decolorization and detoxification of sulfonated azo dye methyl orange by *Kocuria rosea* MTCC 1532 [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 176(1-3):503-509.
- [14] LAMHAMDI M, BAKRIM A, AARAB A, et al. Lead phytotoxicity on wheat (*Triticum aestivum* L.) seed germination and seedlings growth [J], *Comptes Rendus-Biologies*, 2011, 334(2):118-126.
- [15] CHEN Z P, FANG W Q, ZHANG B, et al. High-yield synthesis and magnetic properties of ZnFe_2O_4 single crystal nanocubes in aqueous solution [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 550: 348-352.
- [16] HAN L J, ZHOU X, WAN L N, et al. Synthesis of ZnFe_2O_4 nanoplates by succinic acid-assisted hydrothermal route and their photocatalytic degradation of rhodamine B under visible light [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2014, 2: 123-130.
- [17] KAKAVANDI B. Heterogeneous Fenton-like catalytic oxidation of tetracycline by AC@ Fe_3O_4 , as a heterogeneous persulfate activator: Adsorption and degradation studies [J]. *Journal of Industrial & Engineering Chemistry*, 2017, 45:323-333.
- [18] ZULFIKAR M A, AFRITA S, WAHYUNGRUM D, et al. Preparation of Fe_3O_4 -chitosan hybrid nano-particles used for humic acid adsorption [J]. *Environmental Nanotechnology Monitoring & Management*, 2016, 6:64-75.
- [19] HUSSAIN I, LI M, ZHANG Y, et al. Insights into the mechanism of persulfate activation with nZVI/BC nanocomposite for the degradation of nonylphenol [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 311:163-172.
- [20] PENG H J, XU L Y, ZHANG W, et al. Different kinds of persulfate activation with base for the oxidation and mechanism of BDE209 in a spiked soil system [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 574: 307-313.
- [21] WU Y L, PRLHO R, BRIGANTE M, et al. Activation of persulfate by Fe(III) species: Implications for 4-tert-butylphenol degradation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 322: 380-386.
- [22] DENG J, FENG S F, MA X Y, et al. Heterogeneous degradation of Orange II with peroxymonosulfate activated by ordered mesoporous MnFe_2O_4 [J]. *Separation and Purification Technology*, 2016, 167: 181-189.
- [23] CHENG X, GUO H G, ZHANG Y L, et al. Oxidation of 2,4-dichlorophenol by non-radical mechanism using persulfate activated by Fe/S modified carbon nanotubes [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2016, 469: 277-286.
- [24] MONTEAGUDO J M, DURÁN A, GONZÁLEZ R, et al. In situ chemical oxidation of carbamazepine solutions using persulfate simultaneously activated by heat energy, UV light, Fe^{2+} ions, and H_2O_2 [J]. *Applied Catalysis B*, 2015, 176-177: 120-129.
- [25] RANI S K, EASWARAMOOTHY D, BILAL I M, et al. Studies on Mn(II)-catalyzed oxidation of alpha-amino acids by peroxomonosulphate in alkaline medium: deamination and decarboxylation: a kinetic approach [J]. *Applied Catalysis A*, 2009, 369: 1-7.
- [26] NETA P, HUIE R E, ROSS A B. Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution [J]. *Journal of Physical & Chemical Reference Data*, 1988, 17(3):1027-1284.
- [27] LIN H, ZHANG H, WANG X, et al. Electro-Fenton removal of Orange II in a divided cell: Reaction mechanism, degradation pathway and toxicity evolution [J]. *Separation and Purification Technology*, 2014, 122 (3): 533-540.