

DOI:10.11918/202102008

PMS/Fe⁰ 体系中自由基产率比及莠去津降解动力学

关英红¹, 孙维敬¹, 王盼盼²

(1. 东北农业大学 水利与土木工程学院, 哈尔滨 150030; 2. 哈尔滨工业大学 环境学院, 哈尔滨 150001)

摘要: 针对水体中存在的难降解农药莠去津(ATZ)污染问题, 提出零价铁活化过氧单硫酸盐(PMS/Fe⁰)降解水中的ATZ, 研究不同工艺参数(溶液pH、PMS投加量、Fe⁰投加量、ATZ初始浓度)条件下ATZ的降解动力学。采用硝基苯(NB)和ATZ竞争实验的方法, 原位鉴定PMS/Fe⁰体系的自由基种类, 并进一步基于稳态假设定量推导得到自由基产率比的公式。最后, 研究了模拟地下水条件下PMS/Fe⁰对ATZ的降解规律。结果表明: ATZ降解的假一级速率常数(k_{obs}), 随pH的增加而降低, 随ATZ初始浓度的增加而降低, 随Fe⁰投量增加而增加, 随PMS的投量先增加后降低, 在PMS投量为25 $\mu\text{mol/L}$ 时最大。NB和ATZ的竞争实验结果表明, PMS/Fe⁰体系中的活性物种为硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)和羟基自由基($\cdot\text{OH}$), 且两种自由基的产率比为10.5:1。在模拟地下水条件下, Fe⁰和PMS的投量为0.25 g/L和25 $\mu\text{mol/L}$ 时, ATZ的降解率可达87%, 说明模拟地下水水质背景下PMS/Fe⁰对ATZ有很好的降解效果。研究结论可对PMS/Fe⁰工艺修复受ATZ等农药污染地下水的工艺参数设计提供理论指导。

关键词: 零价铁; 莠去津; 过氧单硫酸; 硫酸根自由基; 羟基自由基; 地下水

中图分类号: X523

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2022)02-0050-09

Radical production ratio and atrazine degradation kinetics in PMS/Fe⁰ system

GUAN Yinghong¹, SUN Weijing¹, WANG Panpan²

(1. School of Water Conservancy and Civil Engineering, Northeast Agricultural University, Harbin 150030, China;

2. School of Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: In view of the frequent detection of atrazine (ATZ) in water body, which is a recalcitrant herbicide, zero-valent iron activated peroxymonosulfate (PMS/Fe⁰) was proposed to remove the ATZ in water. The effects of operation parameters (pH value, initial ATZ concentration, and PMS and Fe⁰ dosages) on ATZ degradation were investigated. Then the reactive species in PMS/Fe⁰ system were in-situ identified based on the competitive reactions of nitrobenzene (NB) and ATZ, and the formula for radical production ratio was derived under steady-state assumption. Finally, the degradation of ATZ by PMS/Fe⁰ was investigated under simulated groundwater condition. Results show that the pseudo-first order rate constant (k_{obs}) of ATZ degradation decreased with increasing pH value and initial ATZ concentration, and increased with increasing Fe⁰ dosage. While it increased first and then decreased as the PMS dosage increased, reached the maximum at 25 $\mu\text{mol/L}$ PMS. The competition experiment shows that sulfate radical ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) and hydroxyl radical ($\cdot\text{OH}$) were reactive species in PMS/Fe⁰ system, and the production ratio of the two radicals was calculated to be 10.5:1. ATZ degradation efficiency could reach 87% at 0.25 g/L Fe⁰ and 25 $\mu\text{mol/L}$ PMS under simulated groundwater condition, indicating the prospective performance of PMS/Fe⁰ under groundwater conditions. The research results can provide theoretical reference for PMS/Fe⁰ applications in remediation of atrazine-polluted groundwater.

Keywords: zero-valent iron; atrazine; peroxymonosulfate; sulfate radical; hydroxyl radical; groundwater

莠去津(ATZ)是一种广泛使用的三嗪类除草剂, 在土壤、地表水和地下水中常被检出^[1]。由于其结构稳定、被微生物矿化过程十分缓慢, 在水体和土壤中的半衰期较长。虽然莠去津是一种低毒性农

药, 但水中残留的莠去津会抑制水生植物的生长甚至致其死亡, 并对人类和动物的生殖、免疫功能引发障碍^[1-2]。

零价铁(Fe⁰)具有还原性, 其氧化还原电位为 $-0.44\text{ V}^{[3]}$, 可以还原去除地下水中的卤代有机污染物^[4]。与其他过渡金属相比, Fe⁰无毒且价格低廉, 适用于水体或土壤的修复。在O₂存在的条件下, 通过双电子转移和单电子转移, 能够产生H₂O₂、

收稿日期: 2021-02-01

基金项目: 黑龙江省普通本科高等学校青年创新人才培养计划 (UNPYSCT-2018166)

作者简介: 关英红(1983—), 女, 博士, 讲师, 硕士生导师

通信作者: 关英红, guanyinghong@neau.edu.cn

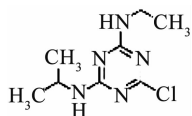
O₂⁻·、·OH、Fe(IV)等氧化物种氧化As(III)和农药等有机污染物^[5-6]。向Fe⁰体系中加入过氧化物能够明显地提高对有机污染物的降解率^[7-8]。Fe⁰活化过硫酸盐(PDS/Fe⁰)可以有效地降解地下水和废水中的萘、氯苯、三氯乙烯、甲基叔丁基醚、卡马西平、乙酰氨基酚、磺胺甲恶唑、硝基苯(NB)^[8-10]。与PDS相比,过氧单硫酸盐(PMS)因—O—O—键两侧基团的不对称更容易被活化^[11]。Bajagain等^[12]对比了Fe⁰活化PMS(PMS/Fe⁰)、PDS/Fe⁰、H₂O₂/Fe⁰对石油烃的降解,发现PMS/Fe⁰的效果最好,同时发现Fe⁰活化PMS降解石油烃的效果好于Fe(II)和Co(II)。金属活化PMS的过程中—O—O—键将发生异裂,PMS/Fe⁰体系中可能会产生·OH、SO₄⁻·或者·OH和SO₄⁻·。而PMS/Fe⁰和PDS/Fe⁰体系中自由基种类的鉴定主要是采用醇类抑制试验和电子顺磁共振(EPR)技术^[9,12],并且对自由基的相对生成量鲜有量化研究的报道。

EPR技术采用自由基捕获剂5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO)鉴定体系中的·OH和SO₄⁻·时,DMPO与SO₄⁻·的加成产物会迅速水解产生DMPO与·OH的加成产物^[13],从而干扰体系中·OH的鉴定。而醇类抑制试验对非均相催化体系鉴定自由基种类的准确性也有待于商榷^[14-15]。基于此,采用污染物竞争自由基的方法实现原位鉴定PMS/Fe⁰的种类,并基于稳态假设推导适用于非均相体系中定量·OH和SO₄⁻·产率比的计算公式。研究了不同工艺参数(溶液pH、PMS投加量、Fe⁰投加量、ATZ初始浓度)条件下,PMS/Fe⁰对ATZ的降解动力学。最后,研究了模拟地下水水质条件下ATZ的降解效果,为应用PMS/Fe⁰工艺降解实际地下水中ATZ提供理论参考。

1 实验

1.1 试剂与材料

莠去津(分析纯)、硝基苯(质量分数≥99.0%)、过氧单硫酸盐(2KHSO₅·KHSO₄·K₂SO₄, Oxone)、氢氧化钾(质量分数≥85%)均购自西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司,还原铁粉(150 μm)购自阿拉丁(Aladdin)试剂集团有限公司,硫酸、盐酸羟胺、碘化钾、无水碳酸钠、五水合硫代硫酸钠均购自上海国药集团化学试剂有限公司。所用试剂均为分析纯,溶液均采用Milli-Q超纯水配置。莠去津的结构式为



,相对分子质量为215.68,酸电离平

衡常数pK_a为1.56。

1.2 实验方法

所有实验在250 mL三角瓶中进行,三角瓶置于转速为200 r/min的水浴恒温振荡器,反应温度为25℃。试验开始前装有150 mL超纯水的三角瓶置于水浴恒温振荡器预热60 min,然后依次加入一定量的ATZ、PMS和零价铁,加入零价铁后立即计时。在设定好的取样时间点用注射器吸取4 mL溶液,经由Whatman GF/F玻璃纤维滤膜过滤后,采用甲醇和盐酸羟胺终止反应。在考察溶液初始pH对该工艺降解莠去津影响的试验中,溶液初始pH变化为2.5~9,通过投加硫酸和氢氧化钾调节加入零价铁前反应溶液的pH为设定值。所有实验均重复两次以上。

1.3 分析方法

ATZ和NB的浓度采用液相色谱(Waters Acquity UPLC H-Class)测定。色谱柱型号为Waters Acquity UPLC® BEH C18 column (2.1 mm×100 mm, 1.7 μm颗粒),流动相采用甲醇和10 mmol/L磷酸溶液,两者体积比为60:40,流动速率为0.1 mL/min,柱温为25℃,进样体积10 μL,PDA检测器检测波长分别为226和263 nm。溶液的pH使用上海雷磁精密酸度计(PHS-3C)pH计测定,温度使用水银温度计测量。PMS的浓度采用碘量法测定^[16]。

1.4 基于目标物竞争反应的自由基鉴定及产率计算方法

NB与SO₄⁻·反应速率慢,其速率常数k≤10⁶ L/(mol·s)^[16],所以,选择NB作为·OH的探针化合物;ATZ与SO₄⁻·和·OH反应都比较快,作为同时与两种自由基反应的探针化合物^[14]。若降解ATZ的活性物质为SO₄⁻·和·OH,则NB和ATZ降解的反应动力学表达式如式(1)和(2)所示。由于体系中有ATZ和NB的存在,·OH和SO₄⁻·与PMS的反应、·OH和SO₄⁻·的自由基自猝灭反应以及·OH和SO₄⁻·之间的转化反应都可以近似忽略不计,则体系中·OH和SO₄⁻·的反应动力学表达式如式(3)和(4)所示。基于稳态假设,体系中·OH和SO₄⁻·的稳态浓度如式(5)和(6)所示,进而推导ATZ和NB降解的假一级速率常数比(k_{0,ATZ}/k_{0,NB})如式(7)所示。

$$-\frac{dc_{NB}}{dt} = k_1[\cdot OH]c_{NB} = k_{0,NB}c_{NB} \quad (1)$$

$$-\frac{dc_{ATZ}}{dt} = k_2[\cdot OH]c_{ATZ} + k_3[SO_4^{\cdot-}]c_{ATZ} = k_{0,ATZ}c_{ATZ} \quad (2)$$

$$\frac{dc_{\cdot OH}}{dt} = P_{\cdot OH} - k_1[\cdot OH]c_{NB} - k_2[\cdot OH]c_{ATZ} \quad (3)$$

$$\frac{dc_{SO_4^{\cdot -}}}{dt} = P_{SO_4^{\cdot -}} - k_3[SO_4^{\cdot -}]c_{ATZ} \quad (4)$$

$$[\cdot OH] = \frac{P_{\cdot OH}}{k_1c_{NB} + k_2c_{ATZ}} \quad (5)$$

$$[SO_4^{\cdot -}] = \frac{P_{SO_4^{\cdot -}}}{k_3c_{ATZ}} \quad (6)$$

$$\frac{k_{0,ATZ}}{k_{0,NB}} = \frac{\frac{k_2}{k_1c_{NB} + k_2c_{ATZ}} + \frac{P_{SO_4^{\cdot -}}}{P_{\cdot OH}} \times \frac{1}{c_{ATZ}}}{\frac{k_1}{k_1c_{NB} + k_2c_{ATZ}}} \quad (7)$$

式中: k_1 为 $\cdot OH$ 和NB的反应速率常数, k_2 为 $\cdot OH$ 和ATZ的反应速率常数, k_3 为 $SO_4^{\cdot -}$ 和ATZ的反应速率常数, $k_{0,NB}$ 和 $k_{0,ATZ}$ 为NB和ATZ降解的假一级速率常数, c_{NB} 和 c_{ATZ} 为NB和ATZ的浓度, $P_{\cdot OH}$ 和 $P_{SO_4^{\cdot -}}$ 为生成 $\cdot OH$ 和 $SO_4^{\cdot -}$ 的速率。

1.5 方差分析

对不同工艺参数条件下PMS/Fe⁰降解ATZ的数据进行方差分析。原始数据为6列190行,每行对应一个工艺参数条件(PMS浓度、pH、反应时间、Fe投加量和ATZ初始浓度)及其条件下ATZ的剩余率(c/c_0)。方差分析采用统计软件SPSS进行。

2 结果与讨论

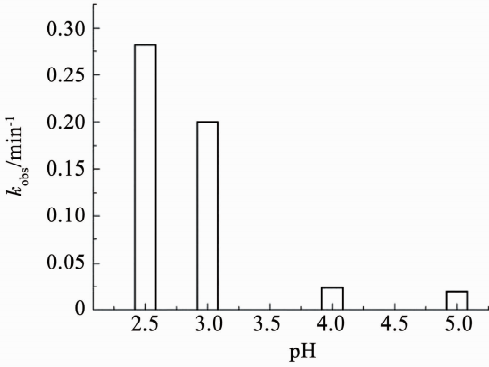
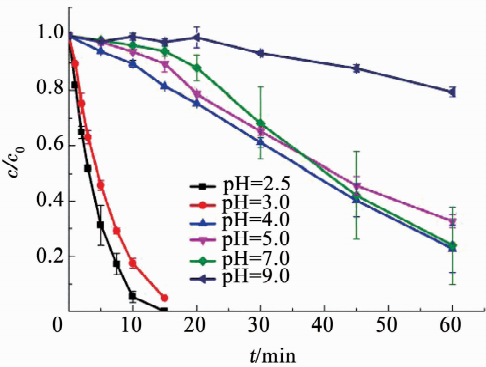
2.1 不同工艺参数条件下ATZ降解动力学

2.1.1 pH对ATZ降解率的影响

从图1可以看出,溶液pH的改变可以显著地影响PMS/Fe⁰降解ATZ的效率。随着pH的增加,

ATZ的降解率降低。在pH为2.5和3.0条件下,反应15 min时ATZ的降解率分别达到100%和96%。利用假一级动力学模型对pH为2.5、3.0、4.0和5.0的反应数据进行拟合,得到假一级速率常数 k_{obs} 、半衰期 $t_{1/2}$ 及相关系数 R^2 见表1。可以看出,随着pH由2.5升高到5.0, k_{obs} 从0.282 min⁻¹降至0.020 min⁻¹,半衰期 $t_{1/2}$ 从2.46 min增至34.66 min。在pH为7和9时,由于反应初期存在平台期,不能用假一级动力学模型进行拟合。在pH为7条件下,反应60 min时,ATZ的降解率为76%。而在pH为9条件下,60 min时的降解率仅为21%,这可能是在碱性条件下,不利于Fe⁰向Fe²⁺的转化。并且有研究表明,大量氢氧根离子的存在导致Fe⁰的表面钝化成膜^[17]。尽管在碱性条件下溶液中可能生成 $SO_4^{\cdot -}$ 和 $\cdot OH$,但是实验结果表明,pH为9的反应条件对ATZ的降解是不利的。pH越低,ATZ的降解效果越佳,这是因为酸性条件下有利于Fe²⁺的形成,从而产生更多的 $SO_4^{\cdot -}$ ^[18];并且在酸性条件下Fe⁰被腐蚀导致表面积增大^[19],从而增加Fe²⁺的释放速率。

从降解ATZ的能量利用率来分析,降低溶液的pH将缩短反应时间,即减小了降解污染物所需要的水力停留时间。在实际工程应用中如固定床,降低pH会减少降解污染物所需要的水力接触时间,即会降低基建成本。但是降低pH需要投加酸,又会增加药剂成本。因此,在实际应用中,从经济角度出发,应综合基建成本和药剂投入成本,分析降解污染物的最佳pH。



(a) ATZ剩余率 c/c_0 随时间的变化

(b) k_{obs} 随pH的变化

$\rho(Fe^0) = 0.25\text{ g/L}$, $c(PMS) = 200\text{ }\mu\text{mol/L}$, $c(ATZ) = 1.7\text{ }\mu\text{mol/L}$, $25\text{ }^\circ\text{C}$ 。

图1 pH对PMS/Fe⁰体系中ATZ降解率的影响

Fig. 1 Influence of pH value on degradation efficiency of ATZ in PMS/Fe⁰ system

2.1.2 氧化剂投加量对ATZ降解率的影响

通过改变PMS的投加量(10~200 $\mu\text{mol/L}$),考察其对ATZ降解率的影响,结果见图2。在研究的

PMS投量范围内,反应15 min时,ATZ的降解率都大于95%。但是随着PMS的浓度由10 $\mu\text{mol/L}$ 增加至200 $\mu\text{mol/L}$ 时,ATZ的降解率先增大后降低。

25 μmol/L 时降解率达到最大, k_{obs} 为 1.402 min^{-1} (表 1)。这是由于低 PMS 浓度时, 随着 PMS 投量的增加, 溶液中活性自由基也增加, 从而提高了 ATZ 的降解率; 但是当 PMS 的浓度过高时, 溶液中过量的 PMS 与 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4\cdot^-$ 发生反应, 从而减少 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4\cdot^-$ 的可利用量 (式 (8) 和 (9)), 并且过量 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4\cdot^-$ 会出现猝灭现象 (式 (10) ~ (12))^[20], 使得系统中 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4\cdot^-$ 减少, 其氧化效应减弱, 导致有机物降解率减慢。Mogharbel 等^[21] 在 PDS/Fe⁰ 体系降解 3,5,6-三氯吡啶-2-醇研究中有类似的结论, PDS 浓度为 0~25 mmol/L 时, 污染物的降解率随 PDS 浓度的增加先升高后降低。在 PDS 浓度为 15 mmol/L 时, 污染物的降解率最大。

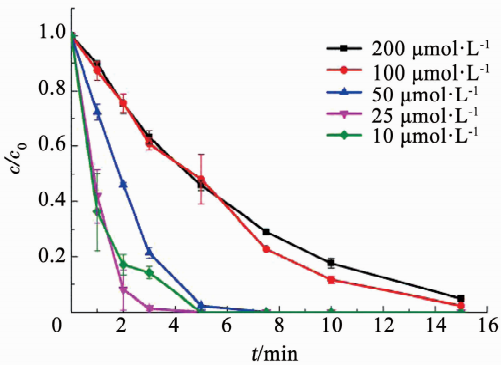
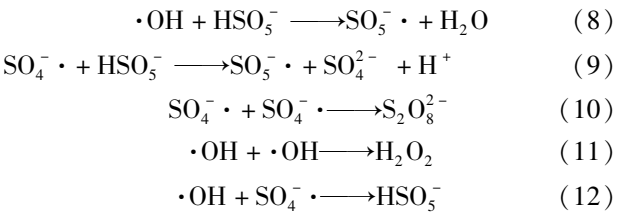
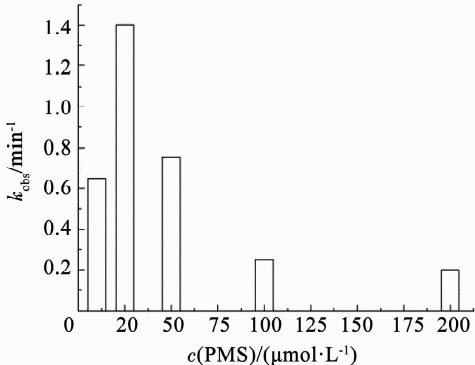


表 1 在不同条件下 PMS/Fe⁰ 降解 ATZ 的假一级速率常数及半衰期

Tab. 1 Pseudo-first order rate constant and half-life of ATZ degradation by PMS/Fe⁰ under different conditions

$\rho(\text{Fe}^0)/$ ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	$c(\text{PMS})/$ ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	$c(\text{ATZ})/$ ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	pH	$k_{\text{obs}}/$ (± 0.1) min^{-1}	$t_{1/2}/$ min	R^2
0.25	200	1.7	2.5	0.282	2.46	0.97
0.25	200	1.7	3.0	0.200	3.47	0.99
0.25	200	1.7	4.0	0.024	28.88	0.96
0.25	200	1.7	5.0	0.020	34.66	0.97
0.05	25	1.7	3.0	0.077	9.00	0.97
0.10	25	1.7	3.0	0.275	2.52	0.98
0.25	25	1.7	3.0	1.402	0.43	0.96
0.25	10	1.7	3.0	0.649	1.07	0.93
0.25	50	1.7	3.0	0.754	0.92	0.92
0.25	100	1.7	3.0	0.250	2.77	0.97
0.10	25	3.4	3.0	0.182	3.81	0.99



(a) ATZ 剩余率 c/c_0 随时间的变化
(b) k_{obs} 随 PMS 浓度的变化
pH 为 3, $\rho(\text{Fe}^0) = 0.25\text{ g/L}$, $c(\text{ATZ}) = 1.7\text{ }\mu\text{mol/L}$, $25\text{ }^\circ\text{C}$ 。

图 2 氧化剂浓度对 PMS/Fe⁰ 体系中 ATZ 降解率的影响

Fig. 2 Influence of oxidant concentration on degradation efficiency of ATZ in PMS/Fe⁰ system

2.1.3 Fe⁰ 的投加量对 ATZ 降解率的影响

如图 3 所示, PMS 投加量为 25 μmol/L, ATZ 投加量为 1.7 μmol/L, Fe⁰ 的投加量为 0.05~0.25 g/L 时, 增加 Fe⁰ 的投加量会提高 ATZ 的降解率。当 Fe⁰ 投加量为 0.05 g/L, 反应 15 min 时, ATZ 的降解率为 70%。当溶液中的 Fe⁰ 投加量为 0.1 g/L, 反应 15 min 时, ATZ 的降解率达到 100%。而当溶液中 Fe⁰ 的投加量达到 0.25 g/L 时, ATZ 的降解率达到 99% 只需要 3 min。从表 1 可以看出, Fe⁰ 投量由 0.05 g/L 增加至 0.25 g/L 时, k_{obs} 几乎相应地成正比增加 (图 3(b))。这是由于增加 Fe⁰ 投加量, 会释放更多的 Fe²⁺ 来催化 PMS 产生 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4\cdot^-$, 从而提高 ATZ 的降解率。Hussain 等^[22] 在 PDS/Fe⁰ 降解对氯苯胺研究中有相同的结论。PDS 投加量为

2.5 mmol/L, Fe⁰ 投加量为 0.35~5.0 g/L 时, 随着 Fe⁰ 投加量的增加, 氯苯胺的降解率也随之增加。

2.1.4 ATZ 初始浓度对 ATZ 降解率的影响

如图 4 所示, PMS 和 Fe⁰ 投加量分别为 25 μmol/L 和 0.1 g/L 的条件下, 当 ATZ 初始浓度为 1.7 μmol/L, 反应 15 min 时 ATZ 的降解率达到 100%。当 ATZ 的初始浓度增加为 3.4 μmol/L 时, 反应 15 min 后 ATZ 的降解率为 94%。可以看出, 随着 ATZ 初始浓度的增加, 其降解率降低。与此同时, k_{obs} 也从 0.275 min^{-1} 减小至 0.182 min^{-1} 。Jegadeesan 等^[23] 也发现了相同结论, 在 C-Fe-PMS 体系中, 目标污染物刚果红染料 (Congo red dye) 质量浓度从 75 mg/L 增至 100 mg/L 时, 假一级反应速率常数由 $1.01\times 10^{-2}\text{ min}^{-1}$ 降至 $6.42\times 10^{-3}\text{ min}^{-1}$ 。

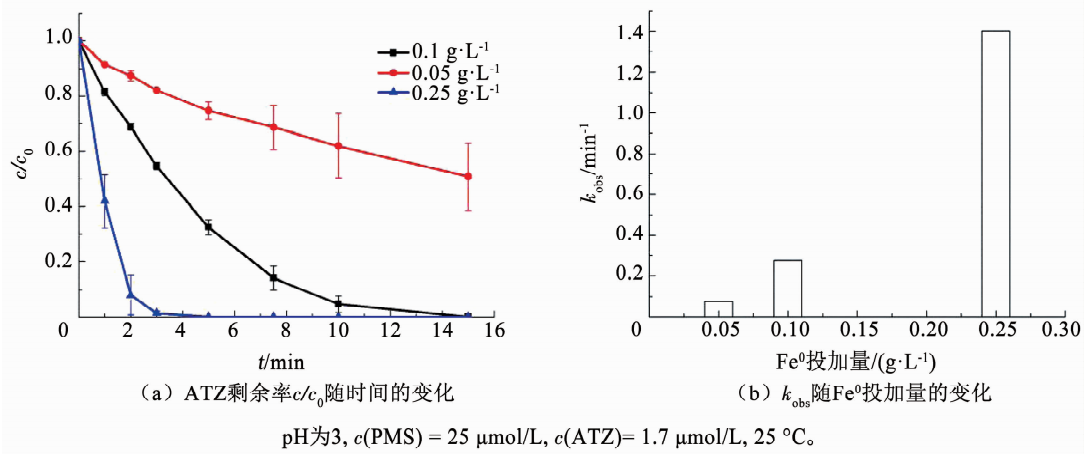


图 3 Fe^0 投加量对 PMS/ Fe^0 体系中 ATZ 降解率的影响

Fig. 3 Influence of Fe^0 dosage on degradation efficiency of ATZ in PMS/ Fe^0 system

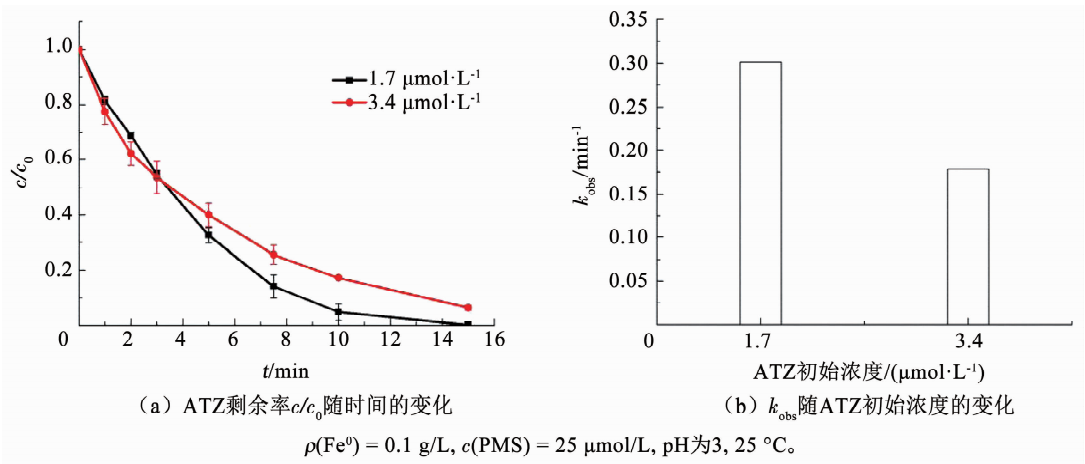


图 4 ATZ 初始浓度对 PMS/ Fe^0 体系中 ATZ 降解率的影响

Fig. 4 Influence of initial ATZ concentration on degradation efficiency of ATZ in PMS/ Fe^0 system

通过计算相邻取样点的浓度差与时间差的比值,可以计算出 ATZ 的平均降解速率,见图 5。在反应的初始阶段(2 min 之前),高浓度 ATZ($3.4 \mu\text{mol/L}$)的平均降解速率高于低浓度的 ATZ($1.7 \mu\text{mol/L}$)。随着时间的延长,低浓度 ATZ($1.7 \mu\text{mol/L}$)平均降解速率明显快于高浓度的 ATZ。这是由于反应初期体系中的有机污染物主要是 ATZ,提高 ATZ 的浓度会增加自由基的利用效率,提高 ATZ 的平均降解速率;随着反应时间的延长,ATZ 在降解的过程中会有相应的中间有机物产物生成,这些中间产物也会竞争体系中的 $\text{SO}_4^-\cdot$ 和 $\cdot\text{OH}$,从而导致反应后期(2 min 以后)提高 ATZ 的浓度反而降低 ATZ 的平均降解速率。

在一定污染物浓度范围内,相同的 PMS 投加量和 Fe^0 投加量条件下,产生几乎等量的 $\text{SO}_4^-\cdot$ 和 $\cdot\text{OH}$ 。故增加 ATZ 的初始浓度会由于增加自由基的使用率而提高其平均降解速率(反应初期,2 min 之前),但污染物的降解率却是降低的。

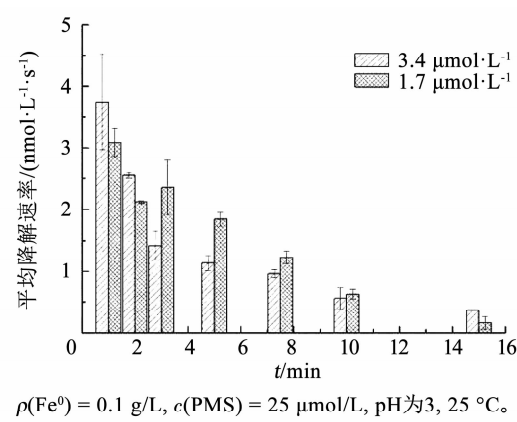


图 5 不同初始浓度条件下 ATZ 平均降解速率随时间变化

Fig. 5 Variation of average degradation rate of ATZ under different initial concentrations

2.1.5 方差分析

对不同工艺参数条件下 PMS/ Fe^0 降解 ATZ 的数据进行方差分析,结果见表 2。 Fe^0 投加量、 pH 、时间、PMS 投加量这 4 个因素对应的 F 值均较大,对应的显著性 P 值为 0;而 ATZ 初始浓度的 F 值较小,对应的显著性 P 值为 0.118。若取显著性水平

$\alpha = 0.05$, ATZ 初始浓度的主效应未达到显著; 而 Fe⁰ 投加量、pH、时间、PMS 投加量的主效应显著, 各参数不同水平下各总体均值有显著差异。可以看出, Fe⁰ 投加量、pH、反应时间、PMS 投加量对 ATZ 的降解影响显著, 而 ATZ 初始浓度的影响并不显著。

表 2 方差分析 (ANOVA) 结果
Tab. 2 ANOVA analysis results

因素	平方和	自由度	均方	F	显著性
pH	3.329	5	0.666	291.041	0
时间	7.171	11	0.652	284.957	0
PMS 投加量	1.899	4	0.475	207.454	0
Fe ⁰ 投加量	2.048	2	1.024	447.612	0
ATZ 初始浓度	0.006	1	0.006	2.492	0.118
pH * 时间	1.696	30	0.057	24.713	0
时间 * PMS 投加量	0.719	17	0.042	18.483	0
时间 * Fe ⁰ 投加量	0.832	9	0.092	40.393	0
时间 * ATZ 初始浓度	0.035	6	0.006	2.538	0.025
误差	0.227	99	0.002		

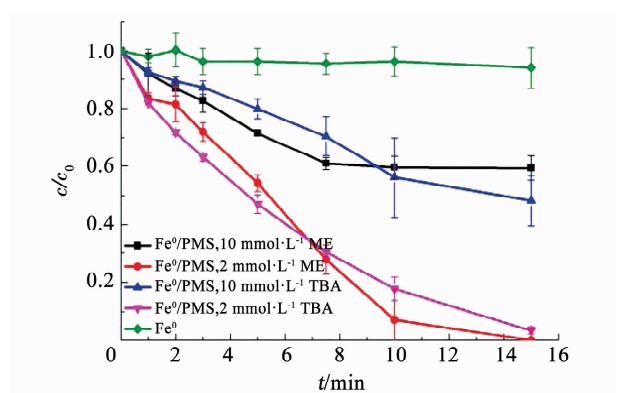
注: * 表示两种因子的交互作用。

2.2 自由基种类的鉴定与产率比的计算

金属活化 PMS 的过程是 PMS 得到一个电子, 其一O—O—键发生断裂, 可能生成 SO₄⁻· 和 HO⁻, 也可能生成 SO₄²⁻ 和 ·OH。甲醇 (ME) 与 SO₄⁻· 的反应速率约是叔丁醇 (TBA) 与 SO₄⁻· 反应速率的 10 倍; 同时甲醇和叔丁醇与 ·OH 的反应速率常数接近, 故两种醇对污染物的抑制作用常用来判定体系中的 SO₄⁻· 和 ·OH^[24-25]。

向体系中加入 ME 和 TBA, 考察其对 ATZ 降解率的影响。如图 6 所示, 当溶液中含有 2 mmol/L 的 ME 和 TBA 时, TBA 和 ME 对 ATZ 的降解都有明显的抑制作用; 并且在反应初期 ME 对 ATZ 的降解抑制作用强于 TBA。当 ME 和 TBA 浓度达到 10 mmol/L 时, 甲醇的抑制作用并没有明显强于叔丁醇, 并且在反应初期 ME 的抑制作用小于 TBA。理论上, 10 mmol/L 的 TBA 能够捕获 50% 的 SO₄⁻· 和几乎全部的 ·OH, 而 10 mmol/L 的 ME 能够捕获约 90% 的 SO₄⁻· 和几乎全部的 ·OH。10 mmol/L 的 ME 对 ATZ 的降解的抑制程度理论上应该大于 TBA, 并且抑制程度的差别反映了 SO₄⁻· 对 ATZ 降解的贡献。如果只考虑 TBA 和 ME 对 SO₄⁻· 和 ·OH 的捕获作用, 图 6 的结果表明, SO₄⁻· 对 ATZ 降解的贡献应该很小, ·OH 是 PMS/Fe⁰ 降解 ATZ 的主要活性物种。基于此, 10 mmol/L 的 ME 应该几乎完全抑制

ATZ 的降解, 但是实验结果并非如此。这一方面可能是因为单独的 Fe⁰ 对于 ATZ 的吸附作用或者还原作用。从图 6 可以看出, 单独的 Fe⁰ 对 ATZ 并没有明显的降解效果, 说明 Fe⁰ 对 ATZ 没有吸附作用或者还原作用。另一方面也可能是在 Fe⁰ 表面, ATZ 和醇类的浓度分布与主体溶液比例不同, 导致实验结果与理论预测不相符。由此可以看出, ME 和 TBA 捕获自由基的方法并不适合鉴定该非均相体系中的 SO₄⁻· 和 ·OH。



$\rho(\text{Fe}^0) = 0.1 \text{ g/L}$, pH 为 3, $c(\text{PMS}) = 25 \text{ }\mu\text{mol/L}$, $c(\text{ATZ}) = 1.7 \text{ }\mu\text{mol/L}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 。
图 6 ME 和 TBA 浓度对 PMS/Fe⁰ 体系中 ATZ 降解率的影响
Fig. 6 Influence of ME and TBA concentrations on degradation efficiency of ATZ in PMS/Fe⁰ system

进一步采用基于目标物竞争反应的方法来鉴别体系中的自由基种类。从图 7 可以看出, PMS/Fe⁰ 对 NB 存在降解作用, 说明该体系中有 ·OH 的生成。k₁ 和 k₂ 分别为 (3.2 ~ 4.7) × 10⁹ 和 (2.5 ~ 3) × 10⁹ L/(mol·s)^[14,26]。假设体系中只有 ·OH, k₂/k₁ 应该在 0.5 ~ 1。而从图 7 可以得出 k_{0,ATZ}/k_{0,NB} 为 20, 远大于 k₂/k₁。这说明 SO₄⁻· 对 ATZ 的降解也有贡献, PMS/Fe⁰ 体系中 ·OH 和 SO₄⁻· 均是降解 ATZ 的活性物质。根据式 (7) 所示的 SO₄⁻· 和 ·OH 的生成速率比 (P_{SO₄⁻·}/P_{·OH}) 与 ATZ 和 NB 降解的假一级速率常数比 (k_{0,ATZ}/k_{0,NB}) 的关系, 表 3 列出了不同 P_{SO₄⁻·}/P_{·OH} 条件下对应的 k_{0,ATZ}/k_{0,NB}。当 P_{SO₄⁻·}/P_{·OH} = 10.5, 可以计算出 k_{0,ATZ}/k_{0,NB} = 20。故本实验中得到 k_{0,ATZ}/k_{0,NB} 为 20, 说明 PMS/Fe⁰ 体系中 SO₄⁻· 和 ·OH 的生成速率比值为 10.5。这表明 Fe⁰ 活化 PMS 产生的活性自由基主要为 SO₄⁻·。Fe⁰ 活化 PMS 产生活性自由基的路径可以概括如图 8 所示。Fe⁰ 与 PMS 发生两电子转移生成 Fe²⁺, Fe²⁺ 进一步与 PMS 发生一电子转移生成 Fe³⁺, Fe³⁺ 在 Fe⁰ 的还原作用下会重新生成 Fe²⁺。而 PMS 与 Fe²⁺ 发生一电子转移, 生成 SO₄⁻· 或 ·OH, 并且生成 SO₄⁻· 的反应是主要路径。

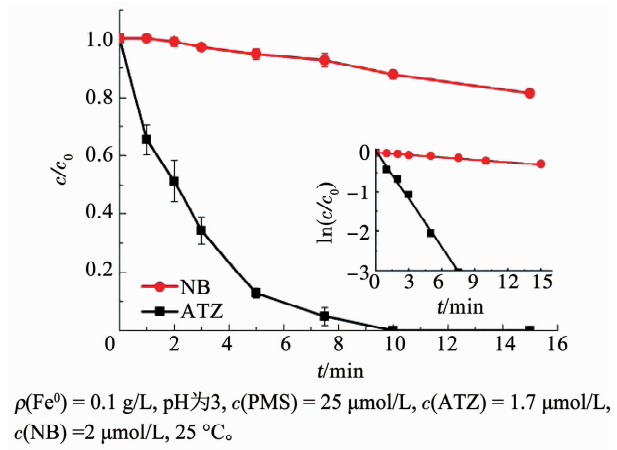


图 7 PMS/ Fe⁰ 体系中 NB 和 ATZ 的降解率

Fig. 7 Degradation efficiency of NB and ATZ in PMS/Fe⁰ system

表 3 ATZ 和 NB 降解的假一级速率常数比与 SO₄⁻· 和 ·OH 的产生速率比的理论变化

Tab. 3 Variation of the pseudo-first order rate constant ratio of ATZ and NB degradation with production ratio of SO₄⁻· and ·OH

$P_{\text{SO}_4^{\cdot-}}/P_{\cdot\text{OH}}$	$k_{0,\text{ATZ}}/k_{0,\text{NB}}$
1	2.5
5	9.9
10	19.1
10.5	20.0
15	28.3

注: $k_1 = 3.9 \times 10^9 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$, $k_2 = 2.6 \times 10^9 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ [14]。

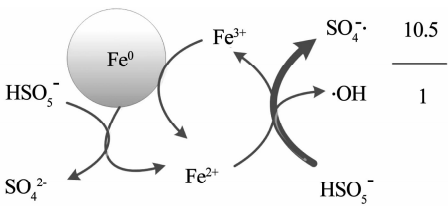


图 8 PMS/ Fe⁰ 产生 SO₄⁻· 和 ·OH 的路径示意

Fig. 8 Schematic of the production of SO₄⁻· and ·OH in PMS/ Fe⁰ system

2.3 模拟地下水条件下 ATZ 的降解规律

参考地下水的水样数据^[9,27]配置模拟地下水, 具体水质指标见表4。图9描述了模拟地下水中

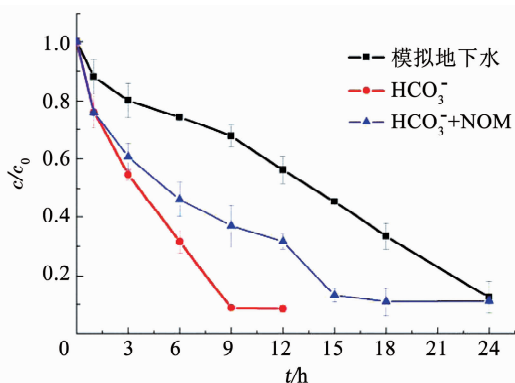
ATZ 的降解规律,可以看出,ATZ 的降解速率相对于超纯水条件下明显降低。在模拟地下水条件下,反应 1 h,ATZ 的降解率约为 12%;反应 12 h,ATZ 的降解率约为 44%;反应 24 h,ATZ 的降解率约为 87%。这可能是由模拟水体中的背景成分对溶液 pH、自由基生成以及自由基捕获的影响导致。由图 9 可以看出,只有 HCO₃⁻ 条件下,反应 9 h ATZ 的降解率约为 91%,说明 HCO₃⁻ 对 ATZ 的降解存在明显的抑制作用。这可能是由 HCO₃⁻ 对溶液 pH 的缓冲作用和对自由基的捕获作用导致的自由基产生速率和利用率的降低。由于 PMS 是一种含有 KHSO₄ 混合药剂,在超纯水条件下,PMS 的加入会使得溶液的 pH 迅速降至 4.8 左右。然而在模拟地下水中,由于 HCO₃⁻ 碱度的存在,对溶液的 pH 起到缓冲作用,阻止了溶液 pH 的迅速下降。而 2.1.1 中的结果表明,pH 的增高不利于 PMS/Fe⁰ 体系中自由基的产生。同时,HCO₃⁻ 对 SO₄⁻· 和 ·OH 有很强的捕获作用,明显降低自由基的利用率(自由基对目标物的分配比 RPR 值)^[20]。HCO₃⁻ 和 NOM 同时存在条件下,ATZ 的降解进一步被抑制,反应 18 h 时,ATZ 的降解率约为 88% (图 9)。NOM 与 SO₄⁻· 和 ·OH 的单位 TOC 二级反应速率常数分别为 2.2×10^3 和 $1.4 \times 10^4 \text{ L}/(\text{mg} \cdot \text{s})$,HCO₃⁻ 和 NOM 同时存在会进一步降低自由基对目标物的分配比 RPR 值,从而导致自由基的利用率降低^[20]。而模拟地下水条件下 ATZ 降解速率的进一步减慢,说明其他水体背景成分(如硝酸盐、硫酸盐、氯离子)仍有较强的抑制作用。硝酸盐可以被 Fe⁰ 还原,竞争 Fe⁰ 的活性位点;并且硝酸盐也是一种钝化剂,在 Fe⁰ 表面产生铁氧化物或者氢氧化物加速 Fe⁰ 的老化^[28]。而氯离子和硫酸盐也可能由于在 Fe⁰ 表面竞争吸附位点或者在铁表面形成的络合物阻塞活性位点,呈现出抑制作用^[28]。虽然模拟地下水中污染物 ATZ 的降解速率较慢,若假设地下水的流速为 0.1 m/d,只需将零价铁墙厚设置 0.1 m,即可保证 ATZ 的降解率达到 87%。

表 4 模拟地下水水质指标

Tab. 4 Water quality indexes of simulated groundwater

pH	硫酸盐/ (mg·L ⁻¹)	氯化物/ (mg·L ⁻¹)	硝酸盐/ (mg·L ⁻¹)	氟化物/ (mg·L ⁻¹)	氨氮/ (mg·L ⁻¹)	TOC/ (mg·L ⁻¹)	UV ₂₅₄	碱度/(mg·L ⁻¹ , 以 CaCO ₃ 计)
7.01	67.00	96.32	0.72	0.36	0.67	1.45	0.079	88.82

注:水样的碱度为添加的重碳酸盐质量浓度,水体所有成分添加后调节溶液 pH。



$\rho(\text{Fe}^0) = 0.25 \text{ g/L}$, $c(\text{PMS}) = 25 \text{ }\mu\text{mol/L}$, $c(\text{ATZ}) = 1.7 \text{ }\mu\text{mol/L}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

图9 模拟地下水条件下PMS/Fe⁰体系中ATZ的降解规律

Fig. 9 Degradation of ATZ by PMS/Fe⁰ system in simulated groundwater

3 结论

1) Fe⁰能够有效地活化PMS降解农药ATZ。在pH为2.5、Fe⁰和PMS的投加量分别为0.25 g/L和200 $\mu\text{mol/L}$ 的条件下,反应15 min时ATZ的降解率为100%。pH为2.5~9时,ATZ的降解速率随着pH的增加而降低。PMS投量为10~200 $\mu\text{mol/L}$ 时,ATZ的降解率先增大后降低。PMS投量为25 $\mu\text{mol/L}$ 时,ATZ降解速率达到最大, k_{obs} 为 1.402 min^{-1} 。Fe⁰的投量为0.05~0.25 g/L时,ATZ的降解速率随着Fe⁰投加量的增大而增加, k_{obs} 由 0.077 min^{-1} 增加至 1.402 min^{-1} 。增加ATZ的初始浓度,ATZ的平均降解速率随之增加,而降解率和 k_{obs} 随之降低。

2) Fe⁰投加量、pH、时间、PMS投加量对PMS/Fe⁰降解ATZ效率的影响主效应显著,而ATZ初始浓度的影响并不显著。

3) NB和ATZ的竞争实验结果表明,PMS/Fe⁰体系中, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 是降解ATZ的主要活性物种。进一步,基于稳态假设计算得出 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的生成速率比值为10.5。

4)模拟地下水水质背景条件下,Fe⁰和PMS的投量分别为0.25 g/L和25 $\mu\text{mol/L}$ 时,反应时间24 h,ATZ的降解率约为87%。

参考文献

- [1] 孟顺龙, 胡庚东, 瞿建宏, 等. 莠去津在水环境中的残留及其毒理效应研究进展[J]. 环境污染与防治, 2009, 31(6): 64. MENG Shunlong, HU Gengdong, QU Jianhong, et al. Research progress on atrazine residue in water environment and its toxicological effects[J]. Environmental Pollution and Prevention, 2009, 31(6): 64. DOI:10.15985/j.cnki.1001-3865.2009.06.025
- [2] GRAYMORE M, STAGNITTI F, ALLINSON G. Impacts of atrazine

- in aquatic ecosystems[J]. Environment International, 2001, 26(7/8): 483. DOI:10.1016/S0160-4120(01)00031-9
- [3] CHUN C L, BAER D R, MATSON D W, et al. Characterization and reactivity of iron nanoparticles prepared with added Cu, Pd, and Ni [J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44: 5079. DOI: 10.1021/es903278e
- [4] WANG C B, ZHANG W X. Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBs [J]. Environmental Science & Technology, 1997, 31(7): 2154. DOI: 10.1021/es970039c
- [5] PANG S Y, JIANG J, MA J. Oxidation of sulfoxides and arsenic (III) in corrosion of nanoscale zero valent iron by oxygen; evidence against ferryl ions (Fe(IV)) as active intermediates in fenton reaction[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(1): 307. DOI:10.1021/es102401d
- [6] JOO S H, FEITZ A J, WAITE T D. Oxidative degradation of the carbothioate herbicide, molinate, using nanoscale zero-valent iron [J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38(7): 2242. DOI:10.1021/es035157g
- [7] LIAO C J, CHUNG T L, CHEN W L, et al. Treatment of pentachlorophenol-contaminated soil using nano-scale zero-valent iron with hydrogen peroxide [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2007, 265(1/2): 189. DOI:10.1016/j.molcata.2006.09.050
- [8] AL-SHAMSI M A, THOMSON N R. Treatment of organic compounds by activated persulfate using nanoscale zerovalent iron [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(38): 13564. DOI:10.1021/ie400387p
- [9] LI A L, WU Z H, WANG T T, et al. Kinetics and mechanisms of the degradation of PPCPs by zero-valent iron (Fe⁰) activated peroxydisulfate (PDS) system in groundwater [J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 357: 207. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2018.06.008
- [10] WANG J, WANG S. Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 334: 1502. DOI:10.1016/j.cej.2017.11.059
- [11] 杨宏剑, 薛秀玲, 付旺. 过硫酸盐氧化剂对Al⁰/O₂/H⁺体系降解TC的协同作用[J]. 环境化学, 2020, 39(9): 2584. YANG Hongjian, XUE Xiuling, FU Wang. The synergistic effect of persulfate oxidants on the degradation of TC in Al⁰/O₂/H⁺ system [J]. Environmental Chemistry, 2020, 39(9): 2584. DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2019062305
- [12] BAJAGAIN R, JEONG S W. Degradation of petroleum hydrocarbons in soil via advanced oxidation process using peroxymonosulfate activated by nanoscale zero-valent iron[J]. Chemosphere, 2020, 270(21): 128627. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.128627
- [13] TIMMINS G S, LIU K J, BECHARA E J H, et al. Trapping of free radicals with direct in vivo EPR detection: a comparison of 5,5-dimethyl-1-pyrroline-N-oxide and 5-diethoxyphosphoryl-5-methyl-1-pyrroline-N-oxide as spin traps for $\cdot\text{OH}$ and $\text{SO}_4^{\cdot-}$ [J]. Free Radical Biology and Medicine, 1999, 27: 329. DOI: 10.1016/S0891-5849(99)00049-0
- [14] GUAN Y H, MA J, REN Y M, et al. Efficient degradation of atrazine by magnetic porous copper ferrite catalyzed

- peroxymonosulfate oxidation via the formation of hydroxyl and sulfate radicals[J]. *Water Research*, 2013, 47 (14): 5431. DOI: 10.1016/j. watres. 2013. 06. 023
- [15] SCHNEIDER J T, FIRAK D S, RIBEIRO R R, et al. Use of scavenger agents in heterogeneous photocatalysis: truths, half-truths, and misinterpretations [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2020, 22: 15723. DOI:10.1039/D0CP02411B
- [16] GUAN Y H, MA J, LI X C, et al. Influence of pH on the formation of sulfate and hydroxyl radicals in the UV/peroxymonosulfate system [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45 (21): 9308. DOI:10.1021/es2017363
- [17] KIM G, JEONG W, CHOE S. Dechlorination of atrazine using zero-valent iron (Fe^0) under neutral pH conditions [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 155 (3): 502. DOI: 10.1016/j. jhazmat. 2007. 11. 092
- [18] WEI X Y, GAO N Y, LIC J, et al. Zero-valent iron (ZVI) activation of persulfate (PS) for oxidation of bentazon in water [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 285: 660. DOI:10.1016/j.cej. 2015. 08. 120
- [19] DOMBEK T, DOLAN E, SCHULTZ J, et al. Rapid reductive dechlorination of atrazine by zero-valent iron under acidic conditions [J]. *Environmental Pollution*, 2001, 111 (1): 21. DOI:10.1016/S0269-7491(00)00033-6
- [20] GUAN Y H, MA J, LIU D K, et al. Insight into chloride effect on the UV/peroxymonosulfate process [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 352: 477. DOI:10.1016/j.cej. 2018. 07. 027
- [21] MOGHARBEL R, LIU M, ZOU S, et al. Degradation and statistical optimization of 3,5,6-trichloro-2-pyridinol by zero valent iron-activated persulfate [J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2019, 36 (4): 540. DOI:10.1007/s11814-018-0222-6
- [22] HUSSAIN I, ZHANG Y Q, HUANG S B, et al. Degradation of p-chloroaniline by persulfate activated with zero-valent iron [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 203: 269. DOI:10.1016/j.cej. 2012. 06. 120
- [23] JEGADEESAN G B, AMIRTHAVARSHINI S, DIVYA J, et al. Catalytic peroxygen activation by biosynthesized iron nanoparticles for enhanced degradation of Congo red dye [J]. *Advanced Powder Technology*, 2019, 30 (12): 2890. DOI: 10.1016/j. apt. 2019. 08. 034
- [24] 张瑛洁, 李大鹏, 曹天静, 等. 零价铁活化过硫酸铵氧化降解苯酚的研究 [J]. *工业水处理*, 2012, 32 (9): 13
ZHANG Yingjie, LI Dapeng, CAO Tianjing, et al. Oxidative degradation of phenol by zero-valent iron activated ammonium persulfate [J]. *Industrial Water Treatment*, 2012, 32 (9): 13. DOI:10.3969/j. issn. 1005-829X. 2012. 09. 004
- [25] CAO Tingting, ZHAO Munan, CUI Chongwei. DFT studies on the antiradical potential of phenolic compounds [J]. *Journal of Harbin Institute of Technology (New Series)*, 2021, 28 (2): 28. DOI:10.11916/j. issn. 1005-9113. 2019053
- [26] YANG Y, JIANG J, LU X, et al. Production of sulfate radical and hydroxyl radical by reaction of ozone with peroxymonosulfate: a novel advanced oxidation process [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49 (12): 7330. DOI:10.1021/es506362e
- [27] JIANG X, XIAO C L, LIANG X J, et al. Application of fuzzy comprehensive evaluation method in groundwater quality assessment in Handan city [J]. *Advanced Materials Research*, 2010, 113/114/115/116: 1275. DOI: 10.4028/www. scientific. net/AMR. 113-116. 1275
- [28] SUN Y K, LI J X, HUANG T L, et al. The influences of iron characteristics, operating conditions and solution chemistry on contaminants removal by zero-valent iron: a review [J]. *Water Research*, 2016, 100: 277. DOI:10.1016/j. watres. 2016. 05. 031

(编辑 刘 彤)