

纳米 Fe_3O_4 /生物炭活化过硫酸盐降解盐酸四环素

刘翠英, 郑今今, 宋丽莹, 曾涛, 樊建凌

引用本文:

刘翠英, 郑今今, 宋丽莹, 曾涛, 樊建凌. 纳米 Fe_3O_4 /生物炭活化过硫酸盐降解盐酸四环素[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(5): 1058-1081-1.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-1086>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

高铁酸钾/高锰酸钾改性生物炭对 Cd^{2+} 的吸附研究

蒋子昀, 徐敏, 伍钧

农业环境科学学报. 2021, 40(4): 876-883 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1123>

硫化铜活化过氧化氢降解邻苯二甲酸二乙酯的研究

吴根华, 王肖磊, 方国东, 王玉军, 周东美

农业环境科学学报. 2020, 39(11): 2532-2538 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0570>

锰氧化物改性生物炭对水中四环素的强化吸附

赵志伟, 陈晨, 梁志杰, 崔福义

农业环境科学学报. 2021, 40(1): 194-201 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0803>

添加生物炭对海南燥红壤 N_2O 和 CO_2 排放的影响

刘丽君, 朱启林, 李凯凯, 李淼, 孟磊, 伍延正, 汤水荣, 何秋香

农业环境科学学报. 2021, 40(9): 2049-2056 <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0187>

微塑料与铅复合污染对水稻幼苗根系生长和氧化应激的影响

刘玲, 洪婷婷, 胡倩男, 谢瑞丽, 周颖, 王玲, 汪承润

农业环境科学学报. 2021, 40(12): 2623-2633 <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0523>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

刘翠英, 郑今今, 宋丽莹, 等. 纳米 Fe_3O_4 /生物炭活化过硫酸盐降解盐酸四环素[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(5): 1058–1066.

LIU C Y, ZHENG J J, SONG L Y, et al. Degradation of tetracycline hydrochloride using persulfate activated by nano- Fe_3O_4 /biochar composites[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2022, 41(5): 1058–1066.

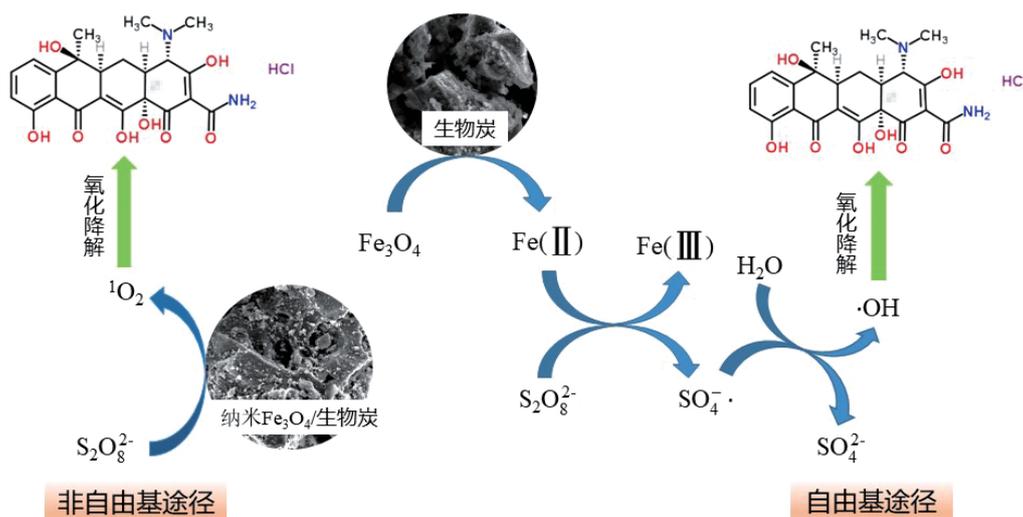


开放科学 OSID

纳米 Fe_3O_4 /生物炭活化过硫酸盐降解盐酸四环素

刘翠英¹, 郑今今², 宋丽莹¹, 曾涛¹, 樊建凌³

(1. 南京信息工程大学应用气象学院农业资源与环境系, 南京 210044; 2. 南京信息工程大学长望学院, 南京 210044; 3. 南京信息工程大学环境科学与工程学院, 南京 210044)



摘要:为找到经济有效且环保的自由基激发剂,以激发过硫酸盐(PS)氧化降解有机污染物,本研究制备了纳米 Fe_3O_4 /生物炭(BC)复合材料,并对其表征,检验其激发PS氧化降解水中盐酸四环素(TCH)的效果。结果发现,质量比为1:4、1:2和1:1的纳米 Fe_3O_4 /BC复合材料均能有效激发PS氧化降解TCH,降解4 h后,TCH浓度分别减少了80.1%、82.5%和86.5%,而单一纳米 Fe_3O_4 和单一BC处理的TCH浓度仅减少了67.7%和61.8%。阴离子 HCO_3^- 和 H_2PO_4^- 显著抑制TCH降解,且 HCO_3^- 比 H_2PO_4^- 的抑制作用更强,而 Cl^- 和 NO_3^- 促进TCH降解。淬灭试验及电子自旋顺磁共振(EPR)检测表明,该降解过程中单线态氧($^1\text{O}_2$)是主要活性物质,其次是羟基自由基($\cdot\text{OH}$)。当重复使用第3次时,质量比为1:4、1:2和1:1的纳米 Fe_3O_4 /BC复合材料对TCH的去除率仍达70%以上。因此,纳米 Fe_3O_4 /BC复合材料是一种很有应用潜力的PS激发剂,可实现TCH的快速氧化降解。

关键词:生物炭;铁;过硫酸盐;盐酸四环素;氧化降解;自由基

中图分类号:X703 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2022)05-1058-09 doi:10.11654/jaes.2021-1086

Degradation of tetracycline hydrochloride using persulfate activated by nano- Fe_3O_4 /biochar composites

LIU Cuiying¹, ZHENG Jinjin², SONG Liying¹, ZENG Tao¹, FAN Jianling³

(1. Department of Agricultural Resources and Environment, School of Applied Meteorology, Nanjing University of Information Science and

收稿日期:2021-09-22 录用日期:2021-12-14

作者简介:刘翠英(1982—),女,副教授,主要研究方向为土壤环境化学与有机污染物控制。E-mail:002263@nuist.edu.cn

基金项目:江苏省“六大人才高峰”项目(JNHB-061);南京市留学人员科技创新项目(R2019LZ09)

Project supported: The Six Talent Peaks Project of Jiangsu Province (JNHB-061); Science and Technology Innovation Project for Overseas of Nanjing (R2019LZ09)

Technology, Nanjing 210044, China; 2. School of Changwang, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044, China; 3. School of Environmental Science and Engineering, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044, China)

Abstract: To identify an economical, effective, and environmentally friendly free radical activator that can stimulate the oxidative degradation of organic pollutants with persulfate (PS), nano-Fe₃O₄/biochar(BC) composites were prepared, characterized, and tested for their ability to stimulate PS to oxidize tetracycline hydrochloride(TCH) in water. The results showed that the three mass ratios(1:4, 1:2 and 1:1) of the nano-Fe₃O₄/BC composites could all stimulate PS to oxidize TCH effectively. After 4 h of degradation, the concentrations of TCH were reduced by 80.1%, 82.5%, and 86.5% for the treatments of 1:4, 1:2 and 1:1 of nano-Fe₃O₄/BC composites, respectively, while the treatments of single nano-Fe₃O₄ and single BC only reduced the TCH concentrations by 67.7% and 61.8%, respectively. The presence of HCO₃⁻ and H₂PO₄⁻ significantly inhibited the degradation of TCH, with HCO₃⁻ having a stronger inhibitory effect than that of H₂PO₄⁻, but the presence of HCO₃⁻ and H₂PO₄⁻ accelerated the degradation of TCH. The results from the scavenging experiment and EPR measurement showed that ¹O₂ was the main active substance, followed by ·OH. When reused for the third time, the removal rates of TCH by the 1:4, 1:2 and 1:1 nano-Fe₃O₄/BC composite treatments were still higher than 70%. Therefore, nano-Fe₃O₄/BC composite material is a potential PS activator that can achieve rapid oxidative degradation of TCH.

Keywords: biochar; iron; persulfate; tetracycline hydrochloride; oxidative degradation; free radicals

四环素类抗生素是目前世界上使用最广泛、用量最大的抗生素种类之一^[1-2]。由于这类化合物在生物活体中无法完全代谢,易被排泄至环境中,残留的抗生素可激发微生物的选择性遗传变异从而导致抗生素耐药病原体的出现,成为一种危害环境及人类健康的潜在风险^[3-5]。因此,寻求高效降解四环素类抗生素的方法是当前亟待解决的重要科学问题。

过硫酸盐(PS)氧化作为新型的高级氧化技术,广泛用于废水处理和土壤污染修复^[4,6]。PS本身的氧化能力有限,但在一定条件下可以被活化生成强氧化性的硫酸根自由基(SO₄^{·-}),SO₄^{·-}中有一个孤对电子,其氧化还原电位(2.6 V)远高于过硫酸根(S₂O₈²⁻, 2.0 V),接近羟基自由基(·OH, 2.8 V),具有较高的氧化能力,而且SO₄^{·-}又可进一步与H₂O作用生成·OH,SO₄^{·-}与·OH可以快速降解一些有机污染物^[7-8]。

PS的活化方式包括热活化、紫外光活化和过渡金属离子(Fe²⁺、Co²⁺、Mn²⁺等)活化等^[4,9-10]。其中过渡金属离子活化最节省能源,但是金属离子无法回收利用,且受体系pH和离子浓度的影响较大。因此,目前常采用固相金属氧化物活化PS^[11]。在各种过渡金属中,铁基催化剂由于自然丰度高、生态友好和成本效益高等优点而被广泛用于PS活化。纳米磁铁矿(Fe₃O₄)具有高分散性和磁性,方便在外加磁场下回收重复利用,并且Fe₃O₄含有Fe(Ⅱ)和Fe(Ⅲ),电子可在铁的两种价态间迅速发生转移。因此,纳米Fe₃O₄被认为是一种非常有潜力的环境修复材料^[9,11-13]。

为了克服Fe₃O₄磁性纳米粒子的团聚,提高其活化性能,可将纳米Fe₃O₄与多孔载体材料,如生物炭

(BC)等进行结合,制得纳米Fe₃O₄/BC复合材料用于环境污染修复。最近研究发现,BC也可以活化PS降解有机污染物^[14]。在BC制备过程中,有机质在加热或高温裂解时化学键断裂,形成大量自由基,这类自由基可稳定存在于BC颗粒内部,寿命长达几小时到几个月^[15],BC上的持久性自由基可激发PS产生SO₄^{·-}氧化降解有机污染物^[16-17];BC表面的含氧官能团(如醛基、羧基、羟基等)具有电子传递功能,也可以促进Fe(Ⅲ)还原生成Fe(Ⅱ),进而有效激发PS^[18-21]。

本研究制备了不同质量比的纳米Fe₃O₄/BC复合材料,以盐酸四环素(TCH)作为目标污染物,研究该复合材料活化PS降解TCH的效果,探讨不同质量比、复合材料用量及阴离子种类对TCH降解速率的影响,分析纳米Fe₃O₄/BC复合材料活化PS降解TCH的机理,并检验该复合材料的可重复利用性。

1 材料与amp;方法

1.1 纳米Fe₃O₄/BC复合材料的制备及表征

纳米Fe₃O₄/BC复合材料的制备方法参照文献[13]。将300 mL去离子水置于500 mL三口烧瓶内,室温下通氮气30 min排尽烧瓶里的空气。称量9 g FeCl₃·6H₂O和4.6 g FeSO₄·7H₂O于排尽空气的三口烧瓶内,室温下大力机械搅拌20 min。分别称量15.36、7.68、3.84 g BC于上述混合液中,室温下机械搅拌3 h。再向混合液中加入70 mL浓氨水,可观察到有黑色沉淀生成,在50 ℃水浴锅里继续机械搅拌反应4 h,然后冷却至室温,整个过程都在氮气保护下进行。生成物用磁铁进行分离,分离后固体用去离子水洗涤

5次,无水乙醇洗涤3次,在60℃真空干燥箱内干燥12h,制得纳米 Fe_3O_4 与BC质量比为1:4、1:2、1:1的复合材料。纳米 Fe_3O_4 通过化学共沉淀法制备,步骤同纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BC}$ 复合材料,过程中不添加BC。

采用美国FEI Quanta 250 FEG型扫描电子显微镜观察所制备材料的表面形貌。使用V-Sorb 2800P型比表面积及孔径分析仪测定样品材料在77K条件下的氮气吸/脱附曲线,并通过BET法计算出样品的比表面积、孔体积与孔径的大小。采用D2PHASER型X射线衍射仪(XRD,德国Bruker公司)分析所制备材料的晶型结构;采用NicoletS10型的傅里叶红外光谱仪(美国Thermo Scientific公司)测定材料的特征官能团。

1.2 TCH的吸附及降解试验

吸附试验:将150 mL含有TCH(浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)的水溶液置于250 mL三角瓶中,设置对照、PS(加入 $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 过硫酸钠)、BC(加入 $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ BC)、纳米 Fe_3O_4 (加入 $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 纳米 Fe_3O_4)、纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BC}$ (1:4)(加入 $0.25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 质量比为1:4的纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BC}$ 复合材料)、纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BC}$ (1:2)(加入 $0.30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 质量比为1:2的纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BC}$ 复合材料)、纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BC}$ (1:1)(加入 $0.40 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 质量比为1:1的纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BC}$ 复合材料),在 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 、 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 下振荡,分别于0.5、1、2、4、6 h时取样(预实验发现TCH可以在6 h达到吸附平衡)。每次取样2 mL,过 $0.22 \mu\text{m}$ 滤膜,采用紫外-可见分光光度计(356 nm)测定水溶液中TCH的浓度,考察不同材料对TCH的吸附能力。

降解试验:待吸附达到平衡(6 h)后,加入 $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 过硫酸钠(1 mL)进行降解试验,将反应体系在 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 、 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 下振荡,分别于15、30 min、1、2、3、4 h时取样(预实验发现TCH在4 h内达到降解平衡)。每次取样2 mL,取样时立即加入2 mL甲醇以淬灭反应体系中的自由基,使氧化反应终止,然后过 $0.22 \mu\text{m}$ 滤膜,用紫外-可见分光光度计(356 nm)测定水溶液中TCH浓度,并采用紫外-可见分光光度计(510 nm)测定溶液中 $\text{Fe}(\text{II})$ 的浓度,具体分析方法参见文献[21]。

1.3 纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BC}$ 用量对TCH的降解作用

以质量比为1:1的纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BC}$ 为试验材料,将150 mL含有TCH(浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)的水溶液置于250 mL三角瓶中,设置3个纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BC}$ 用量(0.2 、 $0.4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.8 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$),吸附6 h后加入 $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 过硫酸钠(1 mL)进行降解试验,按照1.2小节中的试验方法进行

采样,测定水溶液中TCH浓度。

1.4 阴离子对TCH降解的影响

以质量比为1:1的纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BC}$ 为试验材料,按照 $0.4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 用量加入TCH浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的水溶液中,然后分别加入 $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 阴离子 Cl^- 、 HCO_3^- 、 H_2PO_4^- 和 NO_3^- ,并设置不加阴离子的对照,吸附6 h后加入 $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 过硫酸钠(1 mL)进行降解试验,分别于15、30 min、1、2、3、4 h采样测定水溶液中TCH浓度。

1.5 淬灭剂对TCH降解的影响

叔丁醇和甲醇常用作自由基抑制剂。甲醇与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ($3.2 \times 10^6 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)和 $\cdot\text{OH}$ ($9.7 \times 10^8 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)反应很快,淬灭效果明显,而叔丁醇与 $\cdot\text{OH}$ ($3.8 \times 10^5 \sim 7.6 \times 10^8 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)反应比 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ($4.0 \times 10^5 \sim 9.1 \times 10^5 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)快,对 $\cdot\text{OH}$ 淬灭效果更好^[22]。因此,本研究使用甲醇淬灭 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$,使用叔丁醇淬灭 $\cdot\text{OH}$ 。L-组氨酸和非自由基单线态氧($^1\text{O}_2$)反应速率为 $5.0 \times 10^7 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ^[22],因此使用L-组氨酸淬灭 $^1\text{O}_2$ 。

以质量比为1:1的纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BC}$ 为试验材料,并按照 $0.4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 用量加入TCH浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的水溶液中,吸附6 h后,分别加入淬灭剂甲醇、叔丁醇、L-组氨酸,并设置不加淬灭剂的对照,同时加入 $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 过硫酸钠(1 mL)进行降解试验,分别于15、30 min、1、2、3、4 h采样测定水溶液中TCH浓度。

1.6 自由基和非自由基的鉴定

用DMPO($100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)捕获自由基 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,用TEMP($10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)捕获非自由基 $^1\text{O}_2$,使用电子顺磁共振波谱仪(EPR, E-500-9.5/12, Bruker公司,德国)检测体系中自由基和非自由基种类。检测条件:扫描时间40 s,调制幅度1 G,共振频率9.83 GHz,微波功率20 mW,接受增益42 dB。

2 结果与讨论

2.1 BC负载纳米 Fe_3O_4 的表征分析

图1为不同材料的SEM表征结果。由图1a可以看出,BC表面蓬松,比表面积大。由图1b可知,纳米 Fe_3O_4 呈颗粒状,粒径 $<100 \text{ nm}$,颗粒之间团聚严重,使其暴露面积减小。图1c~图1e分别是纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BC}$ 复合材料(1:4、1:2、1:1)的SEM表征,可看出3种复合材料上纳米 Fe_3O_4 都能够均匀分布在BC表面,部分镶嵌在BC空隙里,解决了纳米 Fe_3O_4 的颗粒团聚问题,说明BC作为载体材料可有效分散纳米 Fe_3O_4 ,极大增加了纳米 Fe_3O_4 的暴露面积。

由表1可知,复合材料纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BC}$ 的比表面积

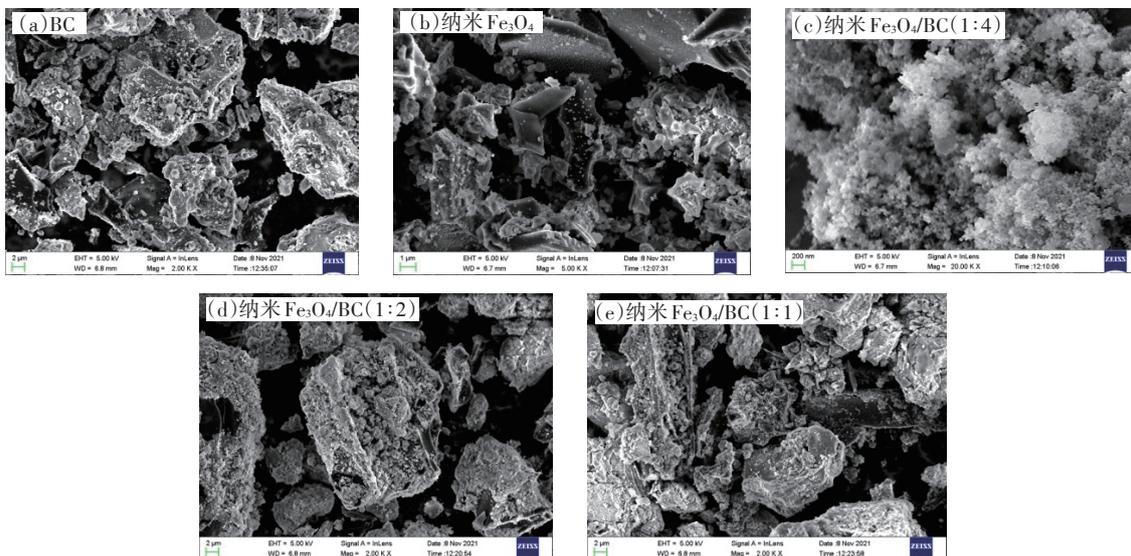
图1 BC、纳米Fe₃O₄和纳米Fe₃O₄/BC的电镜图Figure 1 SEM photos of BC, nano-Fe₃O₄, and nano-Fe₃O₄/BC

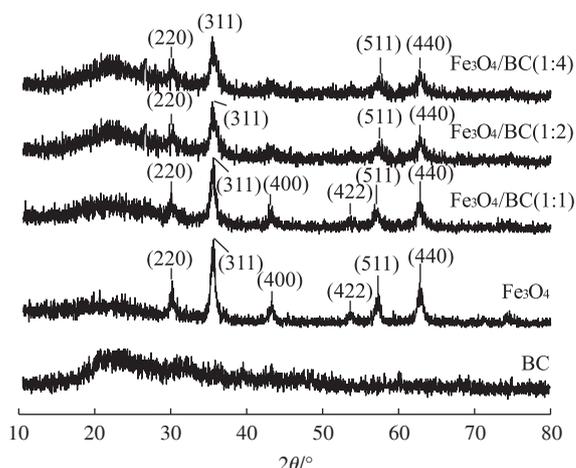
表1 不同材料的比表面积、总孔体积及平均孔径

Table 1 Specific surface area, total pore volume and average pore size of different materials

材料 Material	比表面积 Specific surface area/(m ² ·g ⁻¹)	总孔体积 Total pore volume/(cm ³ ·g ⁻¹)	平均孔径 Average pore diameter/nm
BC	53.92	0.09	11.14
纳米Fe ₃ O ₄	68.59	0.06	3.15
纳米Fe ₃ O ₄ /BC(1:1)	170.40	0.48	6.54
纳米Fe ₃ O ₄ /BC(1:2)	116.31	0.28	7.22
纳米Fe ₃ O ₄ /BC(1:4)	89.26	0.20	8.43

和总孔体积相对于BC均明显增大,且纳米Fe₃O₄/BC(1:1)>纳米Fe₃O₄/BC(1:2)>纳米Fe₃O₄/BC(1:4);负载后的纳米Fe₃O₄/BC的平均孔径相对BC均明显减小,且纳米Fe₃O₄/BC(1:1)<纳米Fe₃O₄/BC(1:2)<纳米Fe₃O₄/BC(1:4)。表明纳米Fe₃O₄负载可促进BC微孔的形成,从而提高BC中微孔的丰富度,因为部分纳米Fe₃O₄镶嵌在BC孔隙里,使BC的孔隙减小。同时,纳米Fe₃O₄颗粒分散在BC表面,颗粒的增多使复合材料的比表面积增大。

由图2可见,纳米Fe₃O₄/BC复合材料的XRD衍射图出现6个衍射峰,2θ分别为30.1°、35.5°、43.1°、53.4°、57.0°、62.6°,与纳米Fe₃O₄标准图谱一致。因此,所得纳米Fe₃O₄/BC为尖晶石结构^[13],各衍射峰分别对应(220)、(311)、(400)、(422)、(511)、(440)6个晶面,BC作为负载材料对纳米Fe₃O₄的晶型未产生影响。BC在2θ为20°~25°有一个平缓的衍射峰,说明该

图2 纳米Fe₃O₄/BC和纳米Fe₃O₄/BC的XRD图谱Figure 2 XRD patterns of nano-Fe₃O₄, BC, and nano-Fe₃O₄/BC

种BC是无定形碳。相对BC,纳米Fe₃O₄的晶型更强,遮盖住了BC的衍射峰,所以在纳米Fe₃O₄/BC(1:4)、纳米Fe₃O₄/BC(1:2)和纳米Fe₃O₄/BC(1:1)上,BC的衍射峰依次变弱。

纳米Fe₃O₄/BC和纳米Fe₃O₄/BC复合材料的红外吸收光谱如图3所示。BC和纳米Fe₃O₄/BC材料在1066 cm⁻¹处的特征吸收峰归属于BC上C—O—C键的伸缩振动,1408 cm⁻¹处为—CH₃伸缩振动引起的,1633 cm⁻¹处的特征吸收峰归属于BC上C=O键的伸缩振动^[23]。纳米Fe₃O₄和纳米Fe₃O₄/BC在587 cm⁻¹处的特征吸收峰是纳米Fe₃O₄的Fe—O的伸缩振动键,纳米Fe₃O₄/BC复合材料出现了位于1047 cm⁻¹处的特征峰归属于Fe—O—C键^[13],说明纳米Fe₃O₄

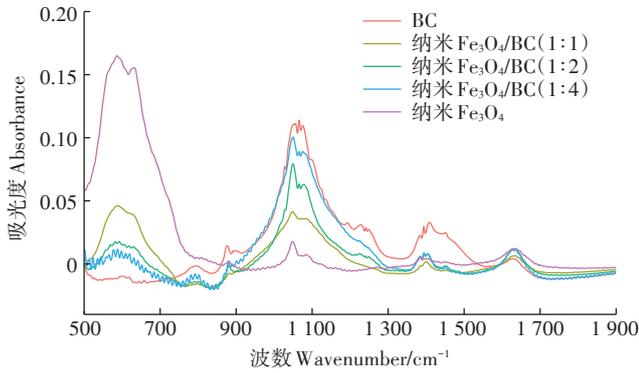


图3 纳米Fe₃O₄、BC和纳米Fe₃O₄/BC的红外谱图
Figure 3 The FTIR spectra of nano-Fe₃O₄, BC, and nano-Fe₃O₄/BC

存在于BC上面,并且纳米Fe₃O₄与BC之间通过化学键结合,这种结合方式比较牢固,使纳米Fe₃O₄不容易从BC上脱落。

2.2 Fe(II)浓度变化

Fe(II)是PS的有效活化剂。图4为不同处理反应体系中Fe(II)浓度的变化动态。该吸附试验是按照等量BC加入的纳米Fe₃O₄/BC复合材料,单纳米Fe₃O₄的量与质量比为1:1的纳米Fe₃O₄/BC复合材料中纳米Fe₃O₄的量相同。可以看出,添加不同质量比的纳米Fe₃O₄/BC复合材料处理中,Fe(II)浓度随降解时间逐渐增加,且在1:1纳米Fe₃O₄/BC复合材料处理中最高,其次是1:2的纳米Fe₃O₄/BC复合材料,1:4纳米Fe₃O₄/BC复合材料处理的Fe(II)浓度最低,这与反应体系中Fe总量的关系一致。然而,单纳米Fe₃O₄处理的Fe(II)浓度在0.5 h后基本保持不变,且小于纳米Fe₃O₄/BC复合材料的处理,说明负载在BC上的纳米Fe₃O₄更容易持续被还原生成Fe(II),BC表面的含氧官能团(如醌基等)具有电子传递功能^[16,18],可

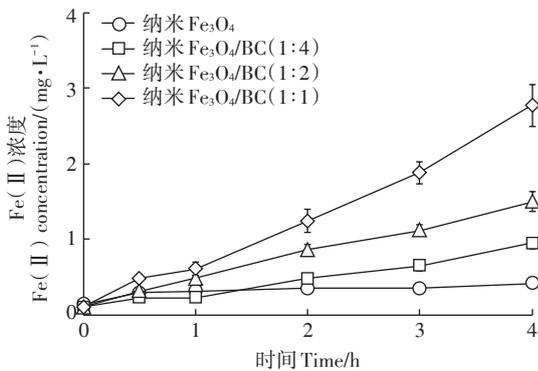


图4 不同类型纳米Fe₃O₄材料处理的水溶液中Fe(II)浓度变化动态

Figure 4 Dynamics of Fe(II) concentration in water treated with different types of nano-Fe₃O₄ materials

作为氧化还原媒介促进Fe(III)还原生成Fe(II)。该结果表明,水溶液中纳米Fe₃O₄/BC复合材料可有效还原并解离出Fe(II),但降解结束时,3种复合材料处理中Fe(II)的量仅占所加入固相复合材料中Fe总量的1.9%~2.6%,绝大部分Fe仍存在于固相纳米Fe₃O₄/BC中。

2.3 不同材料对TCH的吸附和降解作用

为了分别研究试验材料对TCH的吸附及降解效果,本研究先进行吸附试验,待吸附趋于平衡后,再加入PS进行降解试验。不同处理水体中TCH的吸附动态如图5所示。TCH在最初0.5 h吸附最快,然后吸附速率逐渐降低,6 h后吸附接近平衡。对照及单加PS处理的TCH的吸附能力很低。单添加纳米Fe₃O₄能够少量吸附TCH,6 h后TCH浓度减少了22.1%,表明纳米Fe₃O₄表面有TCH的吸附点位。单添加BC的处理吸附6 h后,TCH减少了37.3%。添加质量比为1:4、1:2、1:1的纳米Fe₃O₄/BC复合材料处理吸附6 h后,水溶液中TCH的浓度分别减少了39.2%、44.8%和51.0%。因为该吸附试验是按照等量BC加入的纳米Fe₃O₄/BC复合材料,质量比为1:1的纳米Fe₃O₄/BC复合材料对TCH的吸附能力最强,进一步证明不仅BC可以有效吸附TCH,纳米Fe₃O₄也能吸附一部分TCH。

吸附试验接近平衡后,加入PS进行降解试验(图5)。可以看出,对照及单加PS处理的TCH含量几乎不变,表明单加PS不能使TCH氧化降解。单添加纳米Fe₃O₄处理的TCH浓度在加入PS后2 h内显著降低,然后降解速率趋于平缓,4 h后TCH共减少了67.7%。因为该反应体系中纳米Fe₃O₄能够解离出少

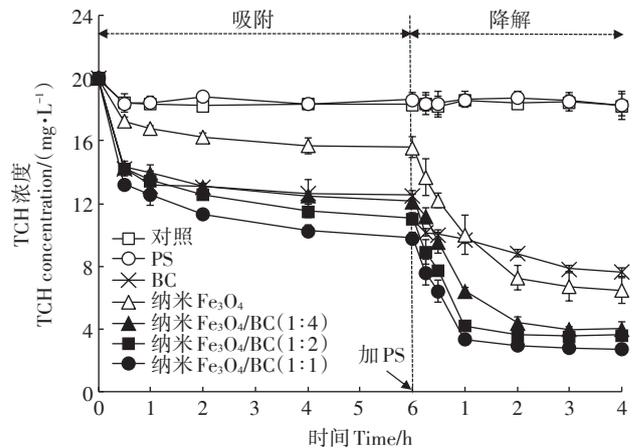


图5 不同处理水体中TCH的吸附和降解动态

Figure 5 Adsorption and degradation dynamics of TCH in water with different treatments

量Fe(II)(图4),Fe(II)可有效激发PS产生氧化性自由基降解TCH。单添加BC的处理在加入PS后的0.25 h内,TCH浓度显著减少,然后降解速率显著降低,4 h后TCH共减少了61.8%。由于BC表面含有可激发PS的自由基,起初自由基激发PS的速率较快,之后主要是BC表面具有电子传递功能的官能团激发PS氧化降解TCH^[19]。添加质量比为1:4的纳米Fe₃O₄/BC复合材料的处理中,加入PS后2 h内TCH浓度显著减少,然后降解速率降低,4 h后TCH共减少了80.1%。添加质量比为1:2和1:1的纳米Fe₃O₄/BC复合材料的处理中,加入PS后1 h内TCH浓度显著减少,然后降解速率降低,4 h后TCH共减少了82.5%和86.5%。质量比为1:4、1:2和1:1的纳米Fe₃O₄/BC复合材料处理的Fe(II)生成量依次升高(图4),激发PS的能力也依次增强。该结果表明,3种纳米Fe₃O₄/BC复合材料激发PS氧化降解TCH的效果均明显优于单一BC或单一纳米Fe₃O₄,因为BC表面具有电子传递功能的官能团,能够促进Fe₃O₄还原生成Fe(II),Fe(II)有效激发PS产生氧化性自由基^[19]。因此,纳米Fe₃O₄/BC复合材料是一种很有应用潜力的PS激发剂,可实现TCH的快速氧化降解。

2.4 TCH的解吸

在吸附达到平衡后,将吸附材料过滤取出,放在不含TCH的水中振荡4 h,如此反复进行3次解吸试验,结果见图6。第1次解吸后,被吸附的TCH有40.2%~47.6%解吸出来。然后将吸附材料取出进行第2次解吸试验,振荡4 h后,TCH的解吸百分率累计为67.1%~70.4%。然后进行第3次解吸试验,累计有82.1%~86.9%的TCH解吸出来。表明吸附达到平衡后加入的PS会随着反应体系中TCH的氧化降解而减少,

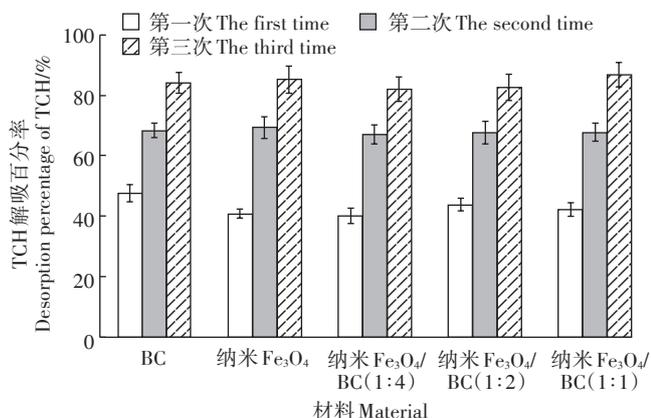


图6 循环解吸3次不同吸附材料上TCH的累计解吸百分率

Figure 6 Total desorption percentages of TCH in three-time desorption processes from different adsorption materials

被吸附的TCH可以解吸出来进入溶液,从而被降解。

2.5 纳米Fe₃O₄/BC用量对TCH降解的影响

以质量比为1:1的纳米Fe₃O₄/BC为试验材料,比较其不同用量对TCH的吸附和降解作用,结果见图7。可以看出,加入0.2、0.4 g·L⁻¹和0.8 g·L⁻¹的纳米Fe₃O₄/BC时,吸附6 h后使TCH的浓度分别减少了33.9%、53.0%和62.9%。加入PS后的1 h内,3种纳米Fe₃O₄/BC添加水平下TCH均快速降解,0.4 g·L⁻¹和0.8 g·L⁻¹处理的TCH降解速率显著降低,到4 h基本不再降解,而0.2 g·L⁻¹处理的TCH在第2 h内降解仍然很快,后2 h降解速率缓慢。降解4 h后,TCH的浓度分别减少了83.3%、86.5%和90.3%。该结果表明,虽然纳米Fe₃O₄/BC的3种用量对TCH的吸附作用有较大差异,但最终对于激发PS氧化降解TCH的影响并不大,3个用量均能使水中TCH减少80%以上。

2.6 阴离子对TCH降解的影响

以质量比为1:1的纳米Fe₃O₄/BC为试验材料,比较水中4种常见阴离子(Cl⁻、HCO₃⁻、H₂PO₄⁻和NO₃⁻)对TCH降解的影响,结果见图8。吸附6 h后,水中TCH的浓度为11.3 mg·L⁻¹,加入过硫酸钠进行降解试验。可以看出,加入HCO₃⁻和H₂PO₄⁻的处理中,TCH降解被显著抑制,且HCO₃⁻比H₂PO₄⁻的抑制作用更强。加入HCO₃⁻和H₂PO₄⁻均提高了溶液的pH,不加阴离子的对照处理溶液的pH为3.8,而加入20 mmol·L⁻¹ HCO₃⁻的反应体系pH为8.3,加入20 mmol·L⁻¹ H₂PO₄⁻的反应体系pH为4.6。前人研究表明,pH越高PS越难被激发产生SO₄^{·-},因为S₂O₈²⁻在非催化条件下的反应活化能为140.0 kJ·mol⁻¹,在酸性催化条件下的反应活化能为108.8 kJ·mol⁻¹^[24],酸性条件有利于S₂O₈²⁻离子的O—O键非对称断裂形成SO₄^{·-} [反应式(1)],从而促进TCH

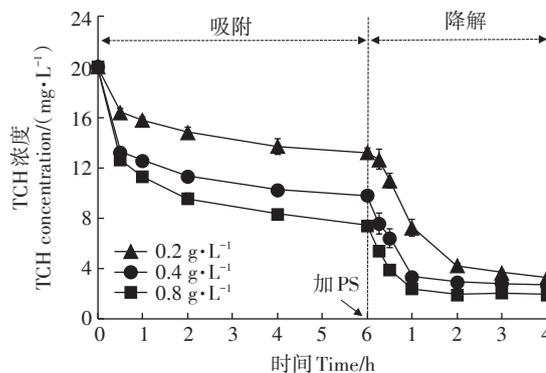
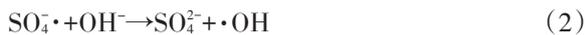


图7 不同纳米Fe₃O₄/BC(1:1)用量处理的水体系中TCH的吸附和降解动态

Figure 7 Adsorption and degradation dynamics of TCH in water treated with different nano-Fe₃O₄/BC(1:1) dosages

的降解。此外,在碱性条件下, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 能转化为 $\cdot\text{OH}$ [反应式(2)]。虽然 $\cdot\text{OH}$ 的氧化还原电位比 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 稍高,但pH较高时, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 可被 $\cdot\text{OH}$ 清除[反应式(3)],导致两种活性自由基快速淬灭^[25]。另外,溶液的pH会影响 Fe_3O_4 中 Fe^{2+} 的释放,pH较低时有利于 Fe^{2+} 释放,进而有利于PS激发,而pH较高时Fe主要以固态氧化物形式存在^[26]。因此,pH较高时不利于TCH的氧化降解。加入 Cl^- 和 NO_3^- 均能促进TCH降解,且两个处理间无显著差异。一方面因为加入 Cl^- 和 NO_3^- 处理的溶液pH值分别为3.4和3.3,均低于不加阴离子的对照;另一方面, Cl^- 与 HSO_3^- 反应生成具有强氧化性的 HClO , HClO 进一步电离出 ClO^- ,从而促进TCH的降解^[4]。加入 NO_3^- 也能促进TCH降解,可能因为 NO_3^- 被 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 氧化为 NO_3^{\cdot} [反应式(4)]^[27]。



由此可见,水中不同阴离子对PS氧化降解TCH有很大影响。在实际应用中,应考虑水中阴离子的效应,通过预处理清除水中不利于PS激发的阴离子,或通过调节水的pH等方式,提高纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BC}$ 材料活化PS氧化降解有机污染物的效果。

2.7 纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BC}$ 活化PS降解TCH的机理

图9为加入3种淬灭剂对TCH降解的影响。可以看出,加入叔丁醇和甲醇分别使TCH降解速率减少了5.9%和3.8%,表明该降解过程中 $\cdot\text{OH}$ 比 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的作用大, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 可以与水分子反应生成 $\cdot\text{OH}$ [反应式(5)]^[22]。加入L-组氨酸使TCH的降解速率减少了32.8%,表明该降解过程中 $^1\text{O}_2$ 是主要活性物质,这与YANG等^[22]研究零价铁活化PS氧化降解氯苯的结果

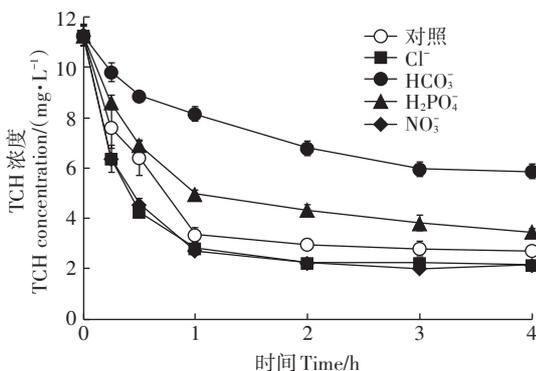
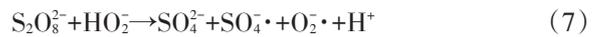
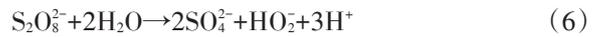
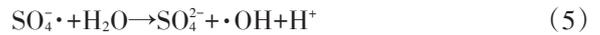


图8 水中不同类型阴离子对TCH降解的影响

Figure 8 Effects of different anions on the degradation of TCH in water

一致。因为PS水解可产生超氧自由基 $\text{O}_2^{\cdot-}$, $\text{O}_2^{\cdot-}$ 进一步与水反应生成 $^1\text{O}_2$ [反应式(6)~(10)]^[22]。而PI等^[28]研究氧化处理后的BC负载 Fe_3O_4 活化PS氧化降解四环素的研究中, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 是主要的活性自由基,其次是 $^1\text{O}_2$,表明BC的特性可能会影响PS的激发效应。



由此可见,在PS氧化体系中,除了产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 等自由基之外,PS还能产生 $\text{O}_2^{\cdot-}$,进一步产生激发态氧分子 $^1\text{O}_2$,这种衍生的活性氧能够有效氧化降解TCH、氯苯等有机污染物。表明纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BC}$ 活化PS氧化降解TCH包含了自由基和非自由基机理。该结果可为进一步揭示活化PS氧化降解有机污染物的机理提供科学依据。

利用电子顺磁共振(EPR)进一步验证了反应体系中活性中间体的类型(图10a)。DMPO可以捕获溶液中的 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,形成 $\text{DMPO}\cdot\cdot\text{OH}$ 和 $\text{DMPO}\cdot\text{SO}_4^{\cdot-}$ 加合物,这两种加合物可以被EPR检测出来。当体系中只添加PS时无法检测到明显的自由基信号,说明单独的PS是比较稳定的。当同时添加纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BC}$ 复合材料和PS时,能够检测到 $\text{DMPO}\cdot\cdot\text{OH}$,但无法检测到明显的 $\text{DMPO}\cdot\text{SO}_4^{\cdot-}$,可能因为 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 在反应体系中很快转化为 $\cdot\text{OH}$ [反应式(2)]。添加TCH之后观察到 $\text{DMPO}\cdot\cdot\text{OH}$ 的信号减弱,表明 $\cdot\text{OH}$ 能够氧化TCH。该结果表明,纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BC}$ 能有效地活化PS产生自由基 $\cdot\text{OH}$,这与淬灭试验得出的结论一致。

有研究指出,PS高级氧化过程中非自由基途径

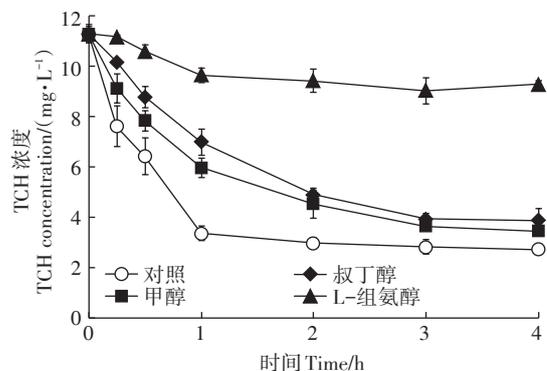


图9 不同类型淬灭剂对水中TCH降解的影响

Figure 9 Effects of different scavengers on the degradation of TCH in water

主要是¹O₂的氧化作用^[22]。根据淬灭试验的结果,可推测纳米Fe₃O₄/BC体系中还存在非自由基¹O₂途径。为验证这一推测,以TEMP作为捕获剂使用EPR检测¹O₂并确定其是否对TCH降解起作用(图10b)。结果显示,当体系中只添加PS时无法检测到明显的TEMP-¹O₂信号,当同时添加纳米Fe₃O₄/BC和PS时,能检测到明显的TEMP-¹O₂信号,且随着TCH的添加¹O₂的信号减弱。由此推断,反应体系存在的非自由基¹O₂对TCH降解起着重要作用。

2.8 复合材料的可重复利用性

为了考察3种纳米Fe₃O₄/BC复合材料的可重复利用性,按照1.2小节的步骤重复进行3次试验,结果如图11所示。可以看出,随着重复利用次数的增加,每种纳米Fe₃O₄/BC复合材料对TCH的去除率略有降低。其中,纳米Fe₃O₄/BC(1:1)使用第1、第2次和第3次对TCH的去除率分别为86.5%、83.3%和77.5%,纳米Fe₃O₄/BC(1:2)的去除率分别为82.0%、77.3%和73.6%,纳米Fe₃O₄/BC(1:4)的去除率分别为79.9%、75.9%和70.4%。当使用第3次时,纳米Fe₃O₄/BC复合材料对TCH的去除率仍能保持在70%以上。该结果表明纳米Fe₃O₄/BC复合材料具有可重复利用性,而且容易被回收,因此具有很好的应用价值,并且进一步证明了被吸附的TCH能够在反应体系中被降解而去除。

3 结论

(1)质量比为1:4、1:2、1:1的纳米Fe₃O₄/BC复合材料均能有效激发PS氧化降解TCH,降解4h后TCH的浓度分别减少80%~86%,显著高于单一纳米Fe₃O₄和单一BC的处理。

(2)阴离子HCO₃⁻和H₂PO₄⁻显著抑制PS氧化降解TCH,且HCO₃⁻的抑制作用更强,而Cl⁻和NO₃⁻促进了PS

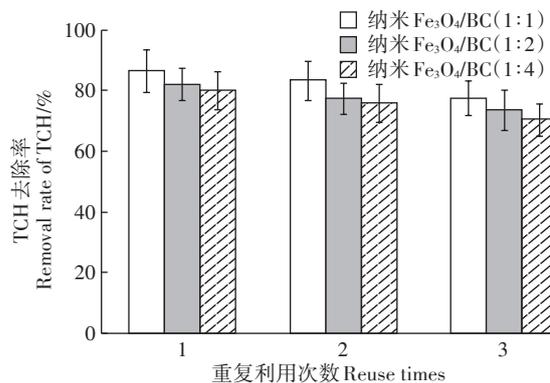


图11 不同纳米Fe₃O₄/BC复合材料重复利用3次对TCH的去除率

Figure 11 Removal rates of TCH by three-time reuse of different nano-Fe₃O₄/BC composites

氧化降解TCH。

(3)淬灭试验及EPR检测表明,该降解过程中非自由基¹O₂是主要活性物质,其次是自由基·OH。

(4)纳米Fe₃O₄/BC复合材料具有可重复利用性且容易回收,具有很好的应用价值。

参考文献:

- [1] 张杏艳,陈中华,邓海明,等. 水环境中四环素类抗生素降解及去除研究进展[J]. 生态毒理学报, 2016, 11(6): 44-52. ZHANG X Y, CHEN Z H, DENG H M, et al. A review on degradation and elimination of tetracycline antibiotics in water environment[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2016, 11(6): 44-52.
- [2] HUANG L H, LIU G F, DONG G H, et al. Reaction mechanism of zero-valent iron coupling with microbe to degrade tetracycline in permeable reactive barrier (PRB) [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 316: 525-533.
- [3] 叶林静,关卫省,宋优男,等. 磁性Fe₃O₄/ZnO核壳材料的制备及降解四环素类抗生素[J]. 应用化学, 2013, 30(9): 1023-1029. YE L J, GUAN W S, SONG Y N, et al. Synthesis of magnetic Fe₃O₄/ZnO core-shell materials and its degradability on tetracycline antibiotic[J].

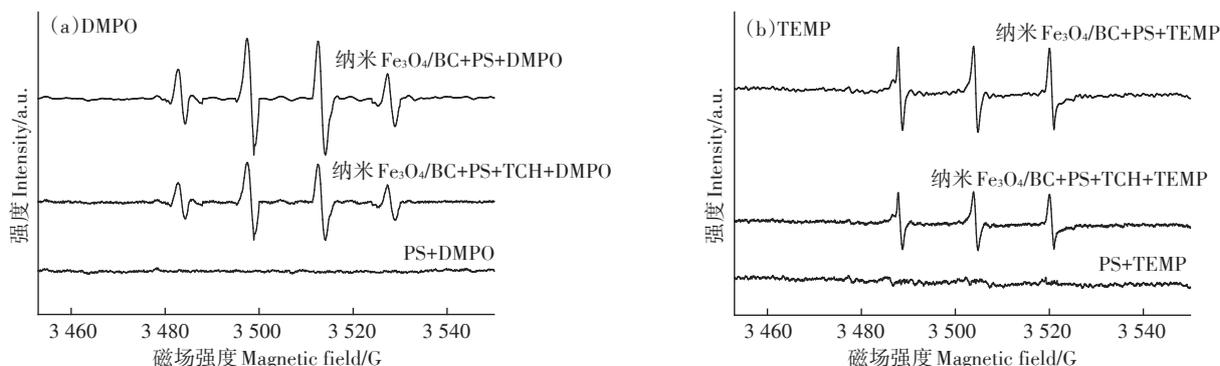


图10 以DMPO和TEMP为捕获剂的EPR检测反应体系中自由基和非自由基信号

Figure 10 EPR measurements of free radical and non-free radical signals in reaction systems with DMPO and TEMP as the spin trapping agents

- Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2013, 30(9): 1023–1029.
- [4] 李晶, 鲍建国, 杜江坤, 等. Fe/Cu 双金属活化过硫酸盐降解四环素的机制[J]. 环境科学, 2018, 39(7): 3203–3211. LI J, BAO J G, DU J K, et al. Degradation mechanism of tetracycline using Fe/Cu oxides as heterogeneous activators of peroxymonosulfate[J]. *Environmental Science*, 2018, 39(7): 3203–3211.
- [5] XU M, STEDTFELD R D, WANG F, et al. Composting increased persistence of manure-borne antibiotic resistance genes in soils with different fertilization history[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 689: 1172–1180.
- [6] 黄智辉, 纪志永, 陈希, 等. 过硫酸盐高级氧化降解水体中有机污染物研究进展[J]. 化工进展, 2019, 38(5): 2461–2470. HUANG Z H, JI Z Y, CHEN X, et al. Degradation of organic pollutants in water by persulfate advanced oxidation[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2019, 38(5): 2461–2470.
- [7] MATZEK L W, CARTER K E. Activated persulfate for organic chemical degradation: A review[J]. *Chemosphere*, 2016, 151: 178–188.
- [8] 章晋门, 陈泉源, 杨慧敏. 过硫酸盐活化方式与氧化降解有机物效能及其在污染场地修复中的应用[J]. 化工进展, 2020, 1: 1–13. ZHANG J M, CHEN Q Y, YANG H M. Influence of persulfate activation on organic pollutant degradation and application in remediation of contaminated land[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2020, 1: 1–13.
- [9] JAFARI A J, KAKAVANDI B, JAAFARZADEH N, et al. Fenton-like catalytic oxidation of tetracycline by AC@Fe₃O₄ as a heterogeneous persulfate activator: Adsorption and degradation studies[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2017, 45: 323–333.
- [10] XU H, ZHANG Y, LI J, et al. Heterogeneous activation of peroxy-monosulfate by a biocharsupported Co₃O₄ composite for efficient degradation of chloramphenicols[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 257: 113610.
- [11] HOU L, ZHANG H, XUE X. Ultrasound enhanced heterogeneous activation of peroxydisulfate by magnetite catalyst for the degradation of tetracycline in water[J]. *Separation and Purification Technology*, 2012, 84: 147–152.
- [12] 严梅, 张青, 谢慧芳, 等. 纳米Fe₃O₄负载聚苯胺对染料的协同催化降解[J]. 中国环境科学, 2017, 37(4): 1394–1400. YAN M, ZHANG Q, XIE H F, et al. Load of PANI on nano-Fe₃O₄ and synergy catalytic degradation of dyes[J]. *China Environmental Science*, 2017, 37(4): 1394–1400.
- [13] 胡小莲, 杨林章, 何世颖, 等. Fe₃O₄/BC 复合材料的制备及其吸附除磷性能[J]. 环境科学研究, 2018, 31(1): 143–153. HU X L, YANG L Z, HE S Y, et al. Preparation of Fe₃O₄/BC composite and its application for phosphate adsorptive removal[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2018, 31(1): 143–153.
- [14] 姚淑华, 马锡春, 李士凤. 秸秆生物炭活化过硫酸盐氧化降解苯酚[J]. 中国环境科学, 2018, 38(11): 4166–4172. YAO S H, MA X C, LI S F. Straw biochar activated persulfate oxidation and degradation of phenol[J]. *China Environmental Science*, 2018, 38(11): 4166–4172.
- [15] YANG J, PAN B, LI H, et al. Degradation of p-nitrophenol on biochars: Role of persistent free radicals[J]. *Environmental Science and Technology*, 2016, 50(2): 694–700.
- [16] CHEN W, ZHU D, ZHENG S, et al. Catalytic effects of functionalized carbon nanotubes on dehydrochlorination of 1, 1, 2, 2-tetrachloroethane[J]. *Environmental Science and Technology*, 2014, 48(7): 3856–3863.
- [17] FANG G, LIU C, GAO J, et al. Manipulation of persistent free radicals in biochar to activate persulfate for contaminant degradation[J]. *Environmental Science and Technology*, 2015, 49(9): 5645–5653.
- [18] TONG H, HU M, LI F B, et al. Biochar enhances the microbial and chemical transformation of pentachlorophenol in paddy soil[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2014, 70: 142–150.
- [19] YAN J, HAN L, GAO W, et al. Biochar supported nanoscale zero-valent iron composite used as persulfate activator for removing trichloroethylene[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 175: 269–274.
- [20] SONG Y, BIAN Y R, WANG F, et al. Effects of biochar on dechlorination of hexachlorobenzene and the bacterial community in paddy soil[J]. *Chemosphere*, 2017, 186: 116–123.
- [21] LIU C Y, ZENG T, ZHENG J J, et al. Biochar-poly(lactic acid) composite accelerated reductive dechlorination of hexachlorobenzene in paddy soils under neutral pH condition[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2021, 106: 175–182.
- [22] YANG L, CHEN Y, LI J, et al. Mechanistic insights into adsorptive and oxidative removal of monochlorobenzene in biochar-supported nanoscale zero-valent iron/persulfate system[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 400: 125811.
- [23] 林丽娜, 黄青, 刘仲齐, 等. 生物炭-铁锰氧化物复合材料制备及去除水体砷(Ⅲ)的性能研究[J]. 农业资源与环境学报, 2017, 34(2): 182–188. LIN L N, HUANG Q, LIU Z Q, et al. Preparation of biochar-ferro manganese oxide composite material and properties of removal of arsenic(Ⅲ) from aqueous solution[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2017, 34(2): 182–188.
- [24] 宝志强. 利用污泥制备生态水泥的初步研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2009. BAO Z Q. Preliminary study on preparation of ecological cement from sludge[J]. Hangzhou: Zhejiang University, 2009.
- [25] 张良波, 许春红, 祝慧娜, 等. Fe²⁺/过硫酸钠体系降解TCH的研究[J]. 环境污染与防治, 2017, 39(7): 776–780. ZHANG L B, XU C H, ZHU H N, et al. Study on degradation of tetracycline hydrochloride by Fe²⁺/sodium persulfate system[J]. *Environmental Pollution and Control*, 2017, 39(7): 776–780.
- [26] 马茜茜, 吴天威, 赵明月, 等. ATP@Fe₃O₄ 复合材料催化过硫酸盐降解四环素[J]. 环境工程学报, 2020, 14(9): 2463–2473. MA X X, WU T W, ZHAO M Y, et al. Catalytic degradation of tetracycline by ATP@Fe₃O₄ as a persulfate activator[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2020, 14(9): 2463–2473.
- [27] 李强, 唐海, 张昊楠, 等. α-Fe₂O₃ 砂芯微球制备及紫外辅助下活化PMS降解A07[J]. 中国环境科学, 2019, 39(9): 3832–3839. LI Q, TANG H, ZHANG H N, et al. Preparation of α-Fe₂O₃ sand core microspheres for the activation of UV-assisted peroxymonosulfate on the degradation of A07[J]. *China Environmental Science*, 2019, 39(9): 3832–3839.
- [28] PI Z, LI X, WANG D, et al. Persulfate activation by oxidation biochar supported magnetite particles for tetracycline removal: Performance and degradation pathway[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 235: 1103–1115.

(责任编辑:宋潇)