



# 纳米零价铁活化过硫酸盐降解新兴污染物咖啡因

胡明玥<sup>1,2</sup>, 王玉如<sup>1</sup>, 范家慧<sup>2</sup>, 李敏睿<sup>1</sup>, 饶永芳<sup>2</sup>

(1. 陕西师范大学地理科学与旅游学院, 陕西西安 710119;

2. 西安交通大学能源与动力工程学院, 陕西西安 710049)

**[摘要]** 采用液相还原法制备纳米零价铁(nZVI), 通过X射线衍射、扫描电镜-能谱、傅里叶红外光谱及X射线光电子能谱对其进行表征。考察了nZVI活化过硫酸盐(PS)降解咖啡因(CAF)的性能。实验结果表明, 当PS为5 mmol/L、nZVI投加量为0.2 g/L时, 50 mg/L的CAF可在15 min内降解97.6%; 溶液初始pH和腐殖酸(HA)对nZVI/PS体系降解CAF无影响;  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 和 $\text{NO}_3^-$ 对CAF的降解呈抑制效果; 自由基抑制实验表明体系中存在 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ , 且 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 占主导, nZVI/PS体系可有效降解多种污染物。

**[关键词]** 纳米零价铁; 过硫酸盐; 硫酸根自由基; 咖啡因; 降解

**[中图分类号]** X703.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)01-0100-08

## Activation of persulfate by nano zero-valent iron for degradation of emerging pollutant caffeine

HU Mingyue<sup>1,2</sup>, WANG Yuru<sup>1</sup>, FAN Jiahui<sup>2</sup>, LI Minrui<sup>1</sup>, RAO Yongfang<sup>2</sup>

(1. School of Geography and Tourism, Shaanxi Normal University, Xi'an 710119, China;

2. School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

**Abstract:** Nano zero-valent iron (nZVI), prepared by liquid phase reduction method, was characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscope-energy dispersive spectrometer, Fourier transform infrared spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. Degradation efficiency of caffeine (CAF) by nZVI activated PS was investigated. The results showed that 97.6% of CAF was degraded within 15 minutes when PS concentration was 5 mmol/L and nZVI dosage was 0.2 g/L. The initial pH and HA had no effect on the degradation of caffeine in the nZVI/PS system.  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , and  $\text{NO}_3^-$  had a negative effect on the degradation of caffeine. The result of free radical suppression experiment showed that  $\cdot\text{OH}$  and  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  coexisted in the system, but  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  dominated, nZVI/PS system can effectively degrade a variety of pollutants.

**Key words:** nano zero-valent iron; persulfate; sulfate radical; caffeine; degradation

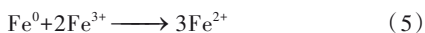
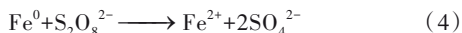
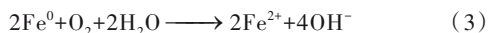
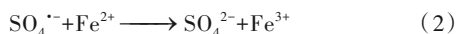
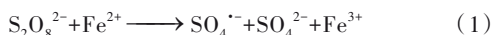
药物与个人护理品(Pharmaceutical and personal care products, PPCPs)是一类新兴污染物, 由于其对自然环境、生态和人类健康存在潜在威胁, 近年来成为研究热点<sup>[1-3]</sup>。其中, 咖啡因<sup>[4-6]</sup>(1,3,7-三甲基黄嘌呤,  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$ , CAF)是一种天然生物碱, 可对中枢神经系统起到有效的刺激作用, 作为食品、饮料和药品(包括感冒药、止痛药、兴奋剂和非法药物)的常见成分, 被认为是全球使用最广泛的精神活性药物, 也是水环境中最常见的PPCPs之一。由于常年

的大量消耗和无限制地连续排放, 咖啡因在环境中的残留量不可忽视, 可对环境中的各种生物系统产生毒害作用<sup>[7]</sup>。其残留物在水环境中非常稳定, 半衰期为100~240 d<sup>[8]</sup>。鉴于环境和健康风险管理的需求, 有必要探究高效可行的水处理技术来降解CAF。

近年来, 基于硫酸根自由基( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ )的高级氧化技术被广泛运用于水体修复<sup>[9-11]</sup>。许多研究使用亚铁离子( $\text{Fe}^{2+}$ )活化过硫酸盐( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ )以生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 〔式

**[基金项目]** 中国博士后科学基金(2016M602762); 陕西省博士后科研项目(2017BSHTDZZ09); 陕西省自然科学基金基础研究计划-面上项目(2021JM-192); 中央高校基本科研业务费项目(GK202103145)

(1)]<sup>[12-13]</sup>。考虑到 $\text{Fe}^{2+}$ 转化为 $\text{Fe}^{3+}$ 后无法再生,体系需提供高浓度的 $\text{Fe}^{2+}$ ,但是过量的 $\text{Fe}^{2+}$ 会清除 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ [式(2)]。为了避免 $\text{Fe}^{2+}$ 过量,有研究者在体系中添加螯合剂,如乙二胺四乙酸(EDTA),但螯合剂会与污染物竞争自由基<sup>[14-15]</sup>。用纳米零价铁(nZVI)代替 $\text{Fe}^{2+}$ 可以避免这些问题。如式(3)~(5)所示<sup>[16]</sup>,零价铁( $\text{Fe}^0$ )在溶解氧或 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 存在的情况下可溶解生成 $\text{Fe}^{2+}$ ,不会造成体系中 $\text{Fe}^{2+}$ 瞬时浓度过大,亦可与 $\text{Fe}^{3+}$ 反应促进 $\text{Fe}^{2+}$ 的再生。与普通还原铁粉相比,nZVI的还原性与迁移能力更佳、粒径更小。此外,可以通过磁分离方法去除nZVI,避免了nZVI对环境的潜在副作用。



本研究通过液相还原法成功合成nZVI,采用一系列表征技术对样品的形貌、结构和组成进行分析,探究了不同因素对体系降解CAF的影响,分析了nZVI活化PS降解CAF的机制,以期为实际废水中CAF的非均相降解提供新思路,并为该技术提供理论基础。

## 1 材料及方法

### 1.1 实验材料

实验所用药品及溶剂均为分析纯及以上级别。硼氢化钾( $\text{KBH}_4$ )、亚硝酸钠、硝酸钠、碳酸氢钠、磷酸二氢钠、氢氧化钠、盐酸、氯化钠、七水合硫酸亚铁、磷酸和硝基苯( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ , NB)购于国药集团化学试剂有限公司;咖啡因( $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2$ , CAF)、甲醇( $\text{MeOH}$ )、叔丁醇(TBA)、过硫酸钾( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , PS)、过一硫酸氢钾( $\text{KHSO}_5 \cdot 0.5\text{KHSO}_4 \cdot 0.5\text{K}_2\text{SO}_4$ , PMS)购于Sigma-Aldrich试剂公司;腐殖酸(HA)购于Aladdin试剂;盐酸羟胺购于天津光复精细化工研究所;1,10-邻菲罗啉购于广东光华科技有限公司;氯霉素( $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_5$ , CAP)、诺氟沙星( $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{FN}_3\text{O}_3$ , NOR)购于合肥博美生物科技有限公司。实验用水为去离子水。

### 1.2 nZVI的制备

采用液相还原法制备nZVI。实验新鲜配制50 mmol/L  $\text{FeSO}_4$  (pH=3)和150 mmol/L  $\text{KBH}_4$  (pH=12)溶液各50 mL。提前向三颈烧瓶中通 $\text{N}_2$  10 min,将

$\text{FeSO}_4$ 溶液转移至三颈烧瓶, $\text{KBH}_4$ 溶液转移至滴液漏斗。反应全程在 $\text{N}_2$ 氛围下进行。滴液漏斗中的 $\text{KBH}_4$ 溶液以5 mL/min的速率滴入三颈烧瓶,待滴液漏斗中 $\text{KBH}_4$ 滴完后继续通入 $\text{N}_2$ 搅拌15 min。利用强磁铁固液分离得到样品,将样品用无水乙醇与去离子水洗涤3次,在真空干燥箱内于65℃下干燥12 h。

### 1.3 实验方法

向锥形瓶中加入目标污染物和氧化剂,目标污染物的初始质量浓度为50 mg/L,氧化剂(PS或PMS)的初始浓度为5 mmol/L,反应体积为200 mL;将其迅速移至恒温振荡器并加入定量的nZVI启动反应;在固定时间取样并经过0.22  $\mu\text{m}$ 的滤膜后,吸取1 mL滤液于100  $\mu\text{L}$  100 mmol/L的 $\text{NaNO}_2$ 中进行猝灭,并在高效液相色谱中进行检测。实验采用pH=2的HCl与pH=12的NaOH调节pH。

pH对CAF降解影响的实验是在加入CAF、PS与nZVI前调节pH;水体基质对实验的影响是在反应开始前分别加入定量的 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 和HA;自由基抑制实验是在反应开始前于体系中加入定量的MeOH与TBA;广谱性实验中,污染物浓度、PS浓度与上述实验一致,nZVI质量浓度为0.2 g/L,其他步骤同上。

### 1.4 分析测定方法

使用扫描电镜-能谱仪(SEM-EDS, MLA650F-XFlash 6I30, 美国FEI-德国布鲁克)表征样品的形貌、元素分布及组成;采用激光粒度仪(Mastersizer 2000, 英国马尔文仪器公司)对样品的粒径分布进行表征;采用比表面积测试仪(BET, JW-BK112, 北京精微高博科技公司)对样品的比表面积进行测定;使用X射线衍射仪(XRD, D8 Advance, 德国布鲁克)对样品的结晶度、纯度以及物相组成进行分析;采用傅里叶红外光谱仪(FT-IR, Tensor27, 德国布鲁克)确定样品中存在的基团;采用X射线光电子能谱仪(XPS, AXIS ULTRA, 日本岛津)分析样品元素的化学状态。

CAF、NB、NOR和CAP的浓度由高效液相色谱(戴安U3000, 美国戴安公司)测定。所用色谱柱为Pinnacle II C18色谱柱(250 mm×4.6 mm, 5  $\mu\text{m}$ , Restek公司, 美国),测定CAF、NB的流动相为甲醇和磷酸(体积分数为0.1%),体积比为50:50,紫外检测波长分别为273、270 nm;测定NOR的流动相为乙腈和甲酸(体积分数为0.1%),体积比为20:80,紫外

检测波长为 280 nm;测定 CAP 的流动相为乙腈和水,体积比为 50:50,紫外检测波长为 280 nm;流速均为 0.8 mL/min,样品进样体积为 20  $\mu$ L。体系中可溶性铁的测定采用邻菲罗啉分光光度法<sup>[17]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 nZVI 的结构与表面特性分析

#### 2.1.1 XRD 表征结果

实验所制备样品的 XRD 见图 1。

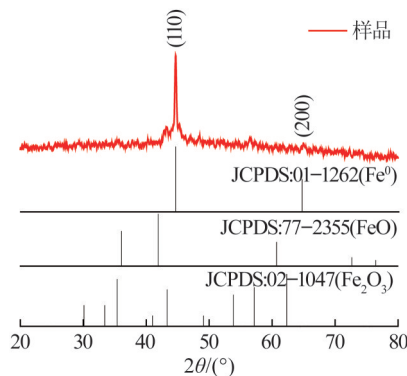


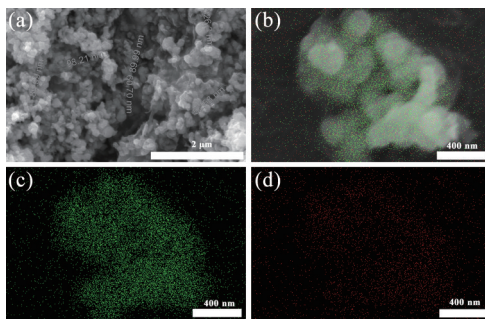
图 1 nZVI 的 XRD

Fig. 1 XRD pattern of nZVI

由图 1 可知,在衍射角  $2\theta$  分别为  $44.6^\circ$  和  $64.7^\circ$  处有明显的衍射峰,分别对应于  $\text{Fe}^0$  (JCPDS: 01-1262) 的 (110) 晶面与 (200) 晶面,这表明 nZVI 制备成功。另外,谱图中存在不明显的杂峰,经分析杂峰为  $\text{FeO}$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,这是由于 nZVI 部分被氧化<sup>[18]</sup>。

#### 2.1.2 SEM-EDS 分析

nZVI 的 SEM 图及元素分布见图 2。



(a) SEM; (b) 电子图像+EDS 分层图像;

(c) Fe 元素分布; (d) O 元素分布

图 2 nZVI 的 SEM 图及元素分布

Fig. 2 SEM and element mapping of nZVI

nZVI 的 SEM 图显示样品为球形颗粒,整体呈不连续的链条状,且存在团聚现象[图 2(a)]。粒径为

20~100 nm,表明实验成功合成了纳米级别的样品,与非纳米级别的材料相比,其可为反应提供更多的活性位点,进而提高活化 PS 的效率与降解污染物的效能<sup>[19]</sup>。图 2(b)~(d) 是样品的元素分布图。由图中可知,合成样品的组成元素为 Fe、O,且元素分布较为均匀,Fe 元素为主导元素,O 元素的存在主要是由于 nZVI 表面的氧化,与 XRD 结果一致。表 1 列出了 nZVI 的表面元素含量,Fe、O 的原子分数分别为 77.72%、22.28%。

表 1 nZVI 的 EDS 表面元素含量分析

Table 1 EDS results of elements on nZVI surface

| 元素 | 未归一化质量分数/% | 归一化质量分数/% | 原子分数/% |
|----|------------|-----------|--------|
| Fe | 79.97      | 92.41     | 77.72  |
| O  | 6.57       | 7.59      | 22.28  |
| 总计 | 86.53      | 100.00    | 100.00 |

#### 2.1.3 FT-IR 表征结果

nZVI 的 FT-IR 见图 3。

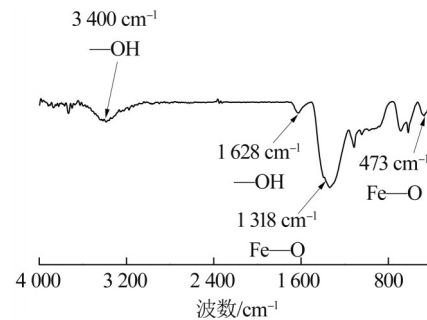


图 3 nZVI 的 FT-IR

Fig. 3 FT-IR spectra of nZVI

由图 3 可知,在波数为  $3400\text{ cm}^{-1}$  处出现了  $\text{—OH}$  的伸缩振动吸收峰,该吸收峰一般为分子间氢键,故推测所制备的 nZVI 表面存在  $\text{H}_2\text{O}$  分子<sup>[20]</sup>;在  $1628\text{ cm}^{-1}$  处出现了  $\text{—OH}$  的弯曲振动吸收峰,这可能是由于 nZVI 表面生成了  $\text{FeOOH}$ <sup>[21]</sup>;  $1318\text{ cm}^{-1}$  和  $473\text{ cm}^{-1}$  处的峰为  $\text{Fe—O}$ ,表明 nZVI 表面存在氧化<sup>[22-23]</sup>。

#### 2.1.4 XPS 分析

nZVI 的 XPS 图谱见图 4,样品用 C 1s 的峰进行校正。

由图 4(a) 可知,所制备样品由 Fe、O 元素组成。为了进一步确定 Fe 元素的价态,进行了高分辨率 XPS 分析。图 4(b) 为 Fe 2p 的 XPS 分析结果,在结合能为 707 eV 处出现了  $\text{Fe}^0$  的峰,此外,在 709 eV 以及

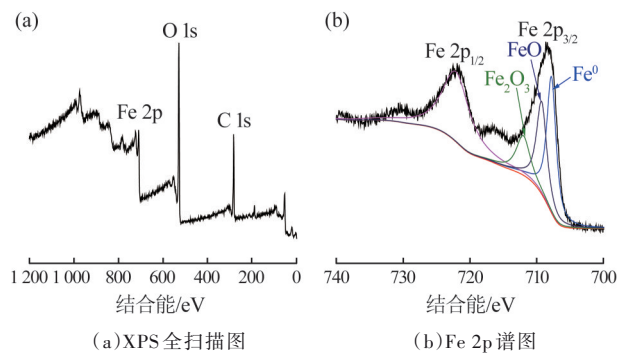


图4 nZVI的XPS全扫描图和Fe 2p谱图

Fig. 4 XPS whole scanning spectrum and Fe 2p spectrum of nZVI

712 eV处分别观察到FeO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的峰,表明nZVI部分被氧化,与XRD、EDS、FT-IR的表征结果一致<sup>[24-25]</sup>。

## 2.2 nZVI活化PS降解CAF

考察体系初始pH为7、nZVI投加量为0.2 g/L、氧化剂浓度为5 mmol/L时,50 mg/L的CAF在不同体系下的降解效果,结果见图5。

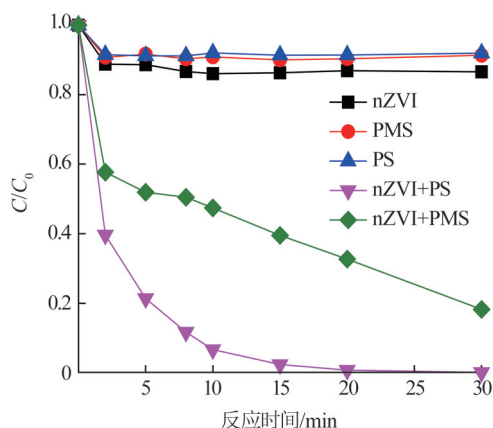


图5 不同体系下CAF的降解效能

Fig. 5 Degradation efficiencies of CAF in different systems

由图5可知,单独nZVI对CAF的吸附效率不佳,这可能是由于nZVI对CAF的吸附性弱,且制备的nZVI的BET比表面积经测定为15.19 m<sup>2</sup>/g,可提供的吸附位点有限。此外,PS和PMS的氧化还原电位分别为2.01 V和1.82 V,氧化能力有限,故单独PS或PMS对CAF的降解率较低<sup>[26]</sup>。nZVI/PS与nZVI/PMS体系下CAF的降解率分别为100%、81.7%,nZVI/PMS体系对CAF的降解率低于nZVI/PS体系,这是由于nZVI/PMS体系生成的Fe<sup>3+</sup>可以作为电子受体与PMS反应生成SO<sub>5</sub><sup>•-</sup>(1.1 V),SO<sub>5</sub><sup>•-</sup>的氧化能力远低于SO<sub>4</sub><sup>•-</sup>(2.6 V);而Fe<sup>3+</sup>无法有效活化PS,

这可能是由于PMS与PS分子结构不同<sup>[27]</sup>。因此,后续实验均在降解效率更高的nZVI/PS体系下进行。

## 2.3 nZVI/PS体系降解CAF的影响因素分析

### 2.3.1 pH的影响

当nZVI投加量为0.2 g/L、PS浓度为5 mmol/L时,不同pH下50 mg/L CAF的降解效能见图6。

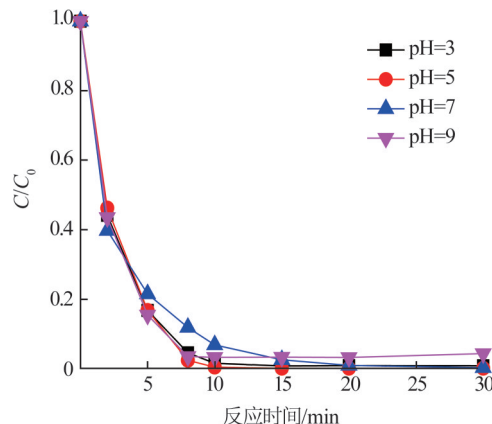


图6 不同pH对CAF降解效能的影响

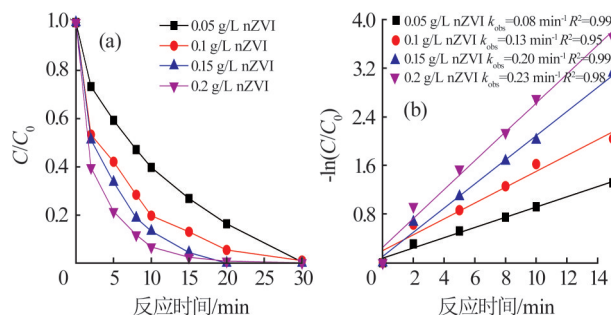
Fig. 6 Effect of pH on the degradation efficiency of CAF

由图6可知,pH调节至3、5、7、9,对CAF的降解基本无影响。经测定,反应30 min后体系pH均为2.84±0.01。据报道,无论是否添加缓冲液(硼酸盐或碳酸氢盐),反应一经启动,nZVI/PS体系pH立即降至3以下,这是由于反应过程中生成了氢氧化铁沉淀物,pH逐渐保持稳定<sup>[28]</sup>。故无需在体系中添加缓冲液以维持pH,这也避免了高浓度缓冲液对水体的潜在干扰,进一步说明了该体系适用于实际废水中CAF的降解。

### 2.3.2 nZVI投加量的影响

当体系初始pH为7、PS浓度为5 mmol/L时,不同nZVI投加量对50 mg/L的CAF降解效能的影响和相应伪一级动力学拟合结果见图7。

由图7(a)可知,CAF降解速率随nZVI投加量的增大而增加;由图7(b)可知,拟合良好( $R^2 > 0.95$ )。当nZVI投加量由0.05 g/L增加到0.2 g/L时,CAF的降解速率常数由0.08 min<sup>-1</sup>提高到0.23 min<sup>-1</sup>。这可能是由于体系中PS的活化速率随着nZVI投加量的增加而增大。在PS浓度相同的情况下,若nZVI投加量过低,SO<sub>4</sub><sup>•-</sup>的生成量不能达到最大化<sup>[29]</sup>。与其他投加量相比,nZVI为0.2 g/L时,CAF的降解速率达到最大,表明nZVI投加量与PS浓度比例适宜。



(a) nZVI投加量对CAF降解效能的影响 (b) 伪一级动力学拟合

图7 nZVI投加量对CAF降解效能的影响

和伪一级动力学拟合

Fig. 7 Degradation efficiencies of CAF and fitting of pseudo-first-order kinetics under different nZVI dosage

### 2.3.3 水体常见无机阴离子的影响

考察体系初始pH为7、nZVI投加量为0.2 g/L、PS浓度为5 mmol/L时,不同浓度的水体常见无机阴离子( $\text{Cl}^-$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 和 $\text{NO}_3^-$ )对50 mg/L CAF降解速率的影响,结果见图8。

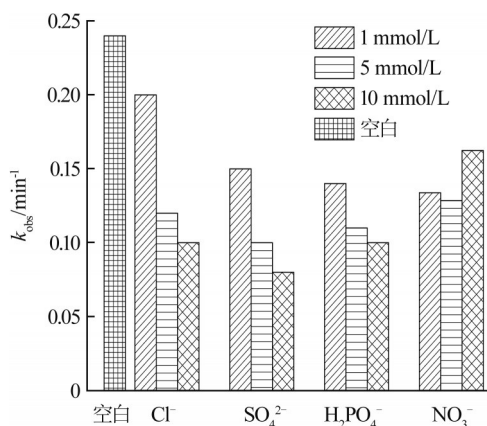
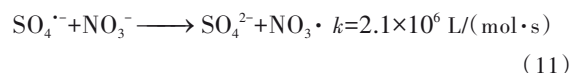
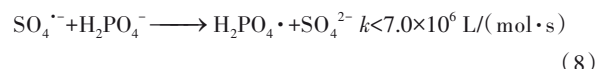
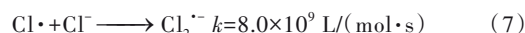
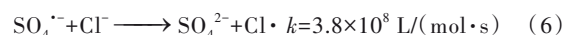


图8 水体常见无机阴离子对CAF降解效能的影响

Fig. 8 Effect of common inorganic anions in water on the degradation efficiency of CAF

由图8可知, $\text{Cl}^-$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 和 $\text{NO}_3^-$ 对CAF的降解有不同程度抑制效果。随着 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 和 $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度的增大,CAF的降解速率减小。这是由于 $\text{Cl}^-$ 可以与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ (2.6 V)<sup>[11]</sup>反应生成活性较低的 $\text{Cl}\cdot$ (2.4 V)以及 $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ (2.0 V)<sup>[30]</sup>〔式(6)~(7)〕。同样地, $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 亦可与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 反应生成低活性物质〔式(8)〕;此外, $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 可以与体系中的 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 发生配合反应〔式(9)~(10)〕,降低体系中可溶性铁的浓度,从而影响PS的活化。 $\text{SO}_4^{2-}$ 的添加会降低 $\text{SO}_4^{\cdot-}/\text{SO}_4^{2-}$ 的氧化还原电位,影响PS的活化效率<sup>[31]</sup>。当 $\text{NO}_3^-$ 浓度为5

mmol/L时,抑制效果最明显,而当 $\text{NO}_3^-$ 浓度升为10 mmol/L时,抑制作用减弱。这是由于 $\text{NO}_3^-$ 的存在可能会导致nZVI表面形成钝化层,影响PS的活化;但 $\text{NO}_3^-$ 与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 反应生成 $\text{NO}_3\cdot$ (2.3 V)<sup>[31]</sup>的速率低〔式(11)〕,不会造成体系中 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的大量减少<sup>[32]</sup>。



### 2.3.4 HA的影响

在体系初始pH为7、nZVI投加量为0.2 g/L、PS浓度为5 mmol/L时,考察不同浓度HA对50 mg/L CAF降解效能的影响,结果见图9。

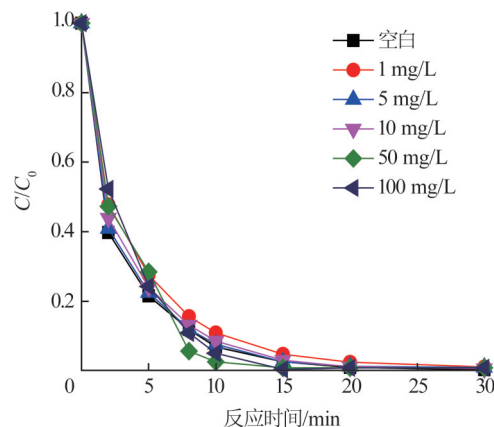
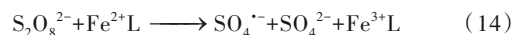


图9 不同浓度HA对CAF降解效能的影响

Fig. 9 Effect of HA with different concentrations on the degradation efficiency of CAF

HA作为大分子有机物,可能与目标污染物竞争体系中的自由基,但由图9可知,HA的存在对CAF的降解无明显影响。一方面,这可能是由于与HA相比,体系中的自由基对CAF目标性更强。另外,HA可以与 $\text{Fe}^{3+}$ 络合并促进PS活化产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 〔式(12)~(14)〕,从而提高体系的效能<sup>[33]</sup>。因此,本实验中,添加HA对nZVI/PS的总体影响可以忽略。



## 2.4 反应机理研究

### 2.4.1 体系中可溶性铁的释放研究

为了探究 nZVI/PS 体系对 CAF 的降解机制,考察了体系初始 pH 为 7、CAF 初始质量浓度为 50 mg/L、PS 浓度为 5 mmol/L、nZVI 投加量为 0.2 g/L 的 nZVI/PS 体系中可溶性铁随反应时间的变化,同时考察 0.2 g/L nZVI 在 pH=2.84 的水体系中的释放行为作对比,结果见图 10。

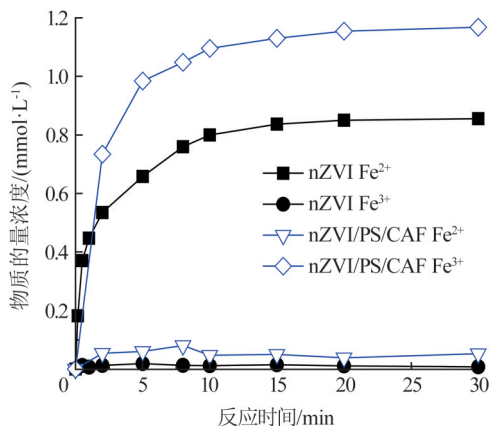


图 10 nZVI/PS/CAF 体系与 nZVI 水体系 (pH=2.84) 中可溶性铁的浓度变化

Fig. 10 Concentration change of soluble iron in nZVI/PS/CAF and nZVI/water (pH=2.84)

由图 10 可知,在 pH=2.84 的酸性水溶液中, nZVI 腐蚀释放 Fe²⁺,在最初的 5 min 内,Fe²⁺ 浓度增加迅速,少数 Fe²⁺ 被氧化为 Fe³⁺;而后,Fe²⁺ 的增加逐渐平缓且浓度趋于平衡,这是由于随着可溶性铁的释放, nZVI 表面生成氧化铁或氢氧化铁,抑制了 Fe²⁺ 的释放。在 nZVI/PS 体系中, nZVI 在前 5 min 迅速腐蚀生成 Fe²⁺,随即 Fe²⁺ 与 PS 反应生成 Fe³⁺ 和 SO₄²⁻ [式 (1)],且 Fe²⁺ 可以与 SO₄²⁻ 反应生成 Fe³⁺ [式 (2)],故该体系中 Fe³⁺ 浓度较高。经比较, nZVI/PS 体系中可溶性铁的释放量多于 pH=2.84 的水体系可溶性铁的释放量,这是由于在 nZVI 活化 PS 的过程中,  $E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.22 \text{ V}$ ,  $E^0(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}) = 2.01 \text{ V}^{[28]}$ ,形成的半电池的氧化还原电势差可以促进电子快速传导,加速 Fe⁰ 的腐蚀与 Fe²⁺ 的生成,从而促进其活化 PS 产生活性自由基。这进一步说明了该体系可高效应用于实际废水处理中。

### 2.4.2 自由基抑制实验

为了探究 nZVI/PS 体系的活性物种,在体系初

始 pH=7, nZVI 投加量为 0.2 g/L, PS 浓度为 5 mmol/L 时,考察不同浓度的 TBA 和 MeOH 对 50 mg/L CAF 降解效能的影响,结果见图 11。

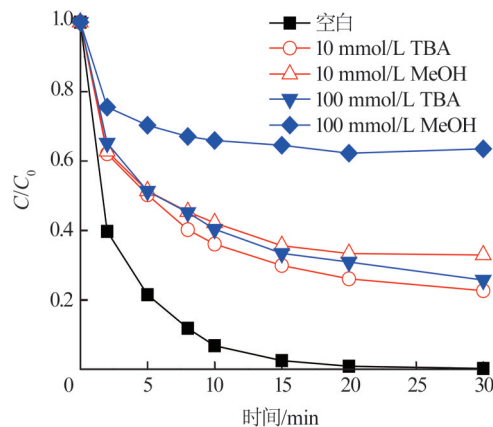
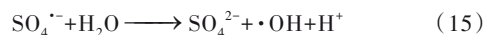


图 11 不同浓度 TBA 与 MeOH 对咖啡因降解效能的影响

Fig. 11 Effects of TBA and MeOH with different concentrations on the degradation efficiency of CAF

TBA 可以猝灭  $\cdot\text{OH}$  [ $k_{\cdot\text{OH},\text{TBA}} = 3.8 \times 10^8 \sim 7.6 \times 10^8 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ ]; MeOH 可以猝灭  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  [ $k_{\text{SO}_4^{\cdot-},\text{MeOH}} = 1 \times 10^7 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ ] 和  $\cdot\text{OH}$  [ $k_{\cdot\text{OH},\text{MeOH}} = 8 \times 10^8 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ ] [16]。由图 11 可得, TBA 与 MeOH 均对 CAF 的降解有抑制效果且 MeOH 对体系的抑制更显著,这表明该体系同时存在  $\cdot\text{OH}$  与  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 。体系中之所以会出现  $\cdot\text{OH}$  是由于  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  可以与  $\text{H}_2\text{O}$  分子发生反应生成  $\cdot\text{OH}$  [式 (15)] [26]。另外,即使 TBA 浓度由 10 mmol/L 升至 100 mmol/L,其对  $\cdot\text{OH}$  的抑制作用并未明显增强 (CAF 降解率分别下降至 77.4%、74.3%),这表明 10 mmol/L 的 TBA 足以猝灭体系中大多数  $\cdot\text{OH}$ ;而在体系中加入 10 mmol/L 的 MeOH 时, CAF 降解率下降至 66.7%,由于  $k_{\text{SO}_4^{\cdot-},\text{MeOH}}$  小于  $k_{\cdot\text{OH},\text{MeOH}}$ ,此时 MeOH 主要猝灭  $\cdot\text{OH}$ ;当 MeOH 浓度升至 100 mmol/L 时, CAF 的降解率降至 36.5%,体系中的  $\cdot\text{OH}$  基本被完全抑制,  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  被部分抑制。通过比较 2 种猝灭剂对体系抑制效果的差异,可以得出体系内的主要活性物种为  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 。



## 2.5 广谱性实验

为探讨该体系的广谱性,实验考察了 NB、NOR 和 CAP 在 nZVI/PS 体系中的降解效能,结果见图 12。

由图 12 可知,与单独 PS、单独 nZVI 相比,在 nZVI/PS 体系中, NOR、CAP 和 CAF 的降解率均得到大幅度提升,降解率分别可以达到 100%、90.6%、

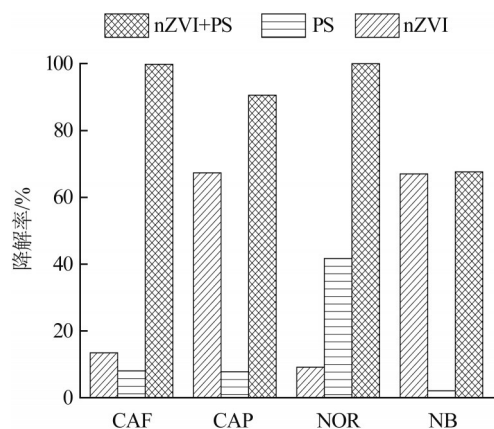


图 12 NB、NOR、CAP 和 CAF 在不同体系下的降解效能

Fig. 12 Degradation efficiencies of NB, NOR, CAP and CAF in different systems

100%。说明 nZVI/PS 体系对多种有机大分子污染物降解效能良好。而 NB 在单独 nZVI 体系中降解率为 67.0%，在 nZVI/PS 体系中降解率为 67.6%，降解率并未明显提升，这是由于 nZVI/PS 对 NB 的降解是以还原反应为主，而非自由基氧化降解。nZVI 可以利用自身还原性将 NB 还原为苯胺，其毒性远低于 NB 且能被微生物分解<sup>[34]</sup>。另外，NB 与  $\text{SO}_4^{2-}$  的二级反应速率常数低至  $1 \times 10^6 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ ，体系中产生的  $\text{SO}_4^{2-}$  无法对其进行有效降解<sup>[35]</sup>。单独 nZVI 下 CAP 可降解 67.3%，这是由于 CAP 可在 nZVI 还原作用下发生脱硝反应与脱氯反应<sup>[36]</sup>。

### 3 结论

(1) 通过 XRD、SEM-EDS、FT-IR 和 XPS 分析得出，合成 nZVI 为纳米级且表面部分被氧化。

(2) nZVI/PS 体系可以有效降解去除水体中的新兴有机污染物 CAF；nZVI 投加量为 0.2 g/L 时，CAF 的降解速率达到最大；溶液初始 pH 和 HA 对 CAF 的降解基本无影响； $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  和  $\text{NO}_3^-$  对 CAF 的降解均有不同程度抑制作用。

(3) 与  $\text{pH}=2.84$  的水体系相比，nZVI 可以在 CAF/PS 体系中产生更多的可溶性二价铁，促进 PS 活化产生活性物质，提高体系的效能；自由基抑制实验结果表明，体系中同时存在  $\cdot\text{OH}$  与  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ，且后者占主导。

(4) 广谱性实验表明 nZVI/PS 体系可有效降解多种污染物。

### 参考文献

- [1] LIU Xianjing, LIANG Cunzhen, LIU Xiaohui, et al. Intensified pharmaceutical and personal care products removal in an electrolysis-integrated tidal flow constructed wetland [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 394: 124860.
- [2] RIAZI B, ZHANG Jianwei, YEE W, et al. Life cycle environmental and cost implications of isostearic acid production for pharmaceutical and personal care products [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7(18): 15247–15258.
- [3] WEYESA A, MULUGETA E. Recent advances in the synthesis of biologically and pharmaceutically active quinoline and its analogues: A review [J]. RSC Advances, 2020, 10(35): 20784–20793.
- [4] KIM J H, KIM B H, BROOKS S, et al. Structural and mechanistic insights into caffeine degradation by the bacterial *N*-demethylase complex [J]. Journal of Molecular Biology, 2019, 431(19): 3647–3661.
- [5] MUTHUKUMAR H, SHANMUGAM M K, GUMMADI S N. Caffeine degradation in synthetic coffee wastewater using silverferrite nanoparticles fabricated via green route using amaranthus blitum leaf aqueous extract [J]. Journal of Water Process Engineering, 2020, 36: 101382.
- [6] STEFANELLO N, SPANEVELLO R M, PASSAMONTI S, et al. Cof-fee, caffeine, chlorogenic acid, and the purinergic system [J]. Food and Chemical Toxicology, 2019, 123: 298–313.
- [7] SUN Di, YANG Xueying, ZENG Chao, et al. Novel caffeine degradation gene cluster is mega-plasmid encoded in *Paraburkholderia caffenilytica* CF<sub>1</sub> [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2020, 104(7): 3025–3036.
- [8] LI Shulan, WEN Jing, HE Bingshu, et al. Occurrence of caffeine in the freshwater environment: Implications for ecopharmacovigilance [J]. Environmental Pollution, 2020, 263: 114371.
- [9] XIAO Ruiyang, LUO Zonghao, WEI Zongsu, et al. Activation of peroxymonosulfate/persulfate by nanomaterials for sulfate radical-based advanced oxidation technologies [J]. Current Opinion in Chemical Engineering, 2018, 19: 51–58.
- [10] HU Peidong, LONG Mingce. Cobalt-catalyzed sulfate radical-based advanced oxidation: A review on heterogeneous catalysts and applications [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 181: 103–117.
- [11] LIAN Lushi, YAO Bo, HOU Shaocong, et al. Kinetic study of hydroxyl and sulfate radical-mediated oxidation of pharmaceuticals in wastewater effluents [J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(5): 2954–2962.
- [12] WANG Songlin, WU Junfeng, LU Xiuqing, et al. Removal of acetaminophen in the  $\text{Fe}^{2+}$ /persulfate system: Kinetic model and degradation pathways [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 358: 1091–1100.
- [13] NIE Minghua, YAN Caixia, XIONG Xiaoying, et al. Degradation of chloramphenicol using a combination system of simulated solar

- light,  $\text{Fe}^{2+}$  and persulfate [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 348:455-463.
- [14] WANG Jiaqi, YANG Min, LIU Ruiping, et al. Anaerobically-digested sludge conditioning by activated peroxymonosulfate: Significance of EDTA chelated- $\text{Fe}^{2+}$  [J]. Water Research, 2019, 160:454-465.
- [15] DONG Haoran, HE Qi, Zeng Guangming, et al. Degradation of trichloroethene by nanoscale zero-valent iron (nZVI) and nZVI activated persulfate in the absence and presence of EDTA [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 316:410-418.
- [16] HAYAT W, ZHANG Yongqing, HUSSAIN I, et al. Efficient degradation of imidacloprid in water through iron activated sodium persulfate [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 370:1169-1180.
- [17] 杨珂. 络合剂增强 Vis/ $\text{Fe}(\text{II})$ /PMS 体系降解氯霉素的效能与机理 [D]. 西安: 陕西师范大学, 2019.
- YANG Ke. Enhanced efficiency via complexing agent and mechanism of degradation of chloramphenicol in Vis/ $\text{Fe}(\text{II})$ /PMS system [D]. Xi'an: Shaanxi Normal University, 2019.
- [18] TIAN Huifang, LIANG Ying, ZHU Tianle, et al. Surfactant-enhanced PEG-4000-NZVI for remediating trichloroethylene-contaminated soil [J]. Chemosphere, 2018, 195:585-593.
- [19] PANG Hongwei, DIAO Zhuofan, WANG Xiangxue, et al. Adsorptive and reductive removal of  $\text{U}(\text{VI})$  by *Dictyophora indusiate*-derived biochar supported sulfide NZVI from wastewater [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 366:368-377.
- [20] HUSSAIN I, LI Mingyu, ZHANG Yongqing, 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.
- [21] 莫慧敏, 秦兴姿, 毛珺, 等. 海藻酸钠改性纳米零价铁还原土壤中  $\text{Cr}(\text{VI})$  [J]. 环境科学学报, 2020, 40(5):1821-1827.
- MO Huimin, Qin Xingzi, Mao Jun, et al. Reduction of  $\text{Cr}(\text{VI})$  in soil using sodium alginate-modified nanoscale zerovalent iron [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2020, 40(5):1821-1827.
- [22] 周春地, 阳婷, 闵照泽, 等. 零价铁、铜改性生物炭及其对  $\text{Cr}(\text{VI})$  吸附性能的影响 [J]. 化工进展, 2020, 39(10):4275-4282.
- ZHOU Chundi, YANG Ting, MIN Xize, et al. The influence of zerovalent iron and copper modified biochar on  $\text{Cr}(\text{VI})$  adsorption [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2020, 39(10):4275-4282.
- [23] FAN Zixi, ZHANG Qian, GAO Bin, et al. Removal of hexavalent chromium by biochar supported nZVI composite: Batch and fixed-bed column evaluations, mechanisms, and secondary contamination prevention [J]. Chemosphere, 2019, 217:85-94.
- [24] LU Jian, ZHANG Cui, WU Jun. One-pot synthesis of magnetic algal carbon/sulfidated nanoscale zero valent iron composites for removal of bromated disinfection by-product [J]. Chemosphere, 2020, 250:126257.
- [25] LUO Haoyu, LIN Qintie, ZHANG Xiaofeng, et al. New insights into the formation and transformation of active species in nZVI/BC activated persulfate in alkaline solutions [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 359:1215-1223.
- [26] XIAO Sa, CHENG Min, ZHONG Hua, et al. Iron-mediated activation of persulfate and peroxymonosulfate in both homogeneous and heterogeneous ways: A review [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 384:123265.
- [27] WANG Jianlong, WANG Shizong. Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 334:1502-1517.
- [28] KIM C, AHN J Y, KIM T Y, et al. Activation of persulfate by nano-sized zero-valent iron (NZVI): Mechanisms and transformation products of NZVI [J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(6):3625-3633.
- [29] DU Li, XU Weihua, LIU Yunguo, et al. Removal of sulfamethoxazole in aqueous solutions by iron-based advanced oxidation processes: Performances and mechanisms [J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2020, 231(4):1-13.
- [30] YU Xiaoying, BAO Zhenchuan, BARKER J R. Free radical reactions involving  $\text{Cl}^\cdot$ ,  $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ , and  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  in the 248 nm photolysis of aqueous solutions containing  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  and  $\text{Cl}^-$  [J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2004, 108(2):295-308.
- [31] GAO Yuqiong, GAO Naiyun, WANG Wei, et al. Ultrasound-assisted heterogeneous activation of persulfate by nano zero-valent iron (nZVI) for the propranolol degradation in water [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2018, 49:33-40.
- [32] ZHU Fang, WU Yuanyuan, LIANG Yukun, et al. Degradation mechanism of norfloxacin in water using persulfate activated by BC@nZVI/Ni [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 389:124276.
- [33] LI Xiaodong, WU Bin, ZHANG Qian, et al. Mechanisms on the impacts of humic acids on persulfate/ $\text{Fe}^{2+}$ -based groundwater remediation [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 378:122142.
- [34] LU Haojie, DONG Jun, ZHANG Mengyue, et al.  $\text{SiO}_2$ -coated zero-valent iron nanocomposites for aqueous nitrobenzene reduction in groundwater: Performance, reduction mechanism and the effects of hydrogeochemical constituents [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2018, 558:271-279.
- [35] JI Yuefei, SHI Yuanyuan, WANG Lu, et al. Denitration and renitration processes in sulfate radical-mediated degradation of nitrobenzene [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 315:591-597.
- [36] XU Jiang, LIU Xue, CAO Zhen, et al. Fast degradation, large capacity, and high electron efficiency of chloramphenicol removal by different carbon-supported nanoscale zerovalent iron [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 384:121253.

[作者简介] 胡明玥 (1998—), 硕士研究生。E-mail: 1251233968@qq.com。通讯作者: 饶永芳, 副教授, E-mail: yfiao@xjtu.edu.cn。

[收稿日期] 2021-11-13 (修改稿)