

DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2018.0107

韩东晖, 李瑛, 李开明, 等. 2018. UV 强化草酸络合 Fe^{2+} 活化过硫酸盐氧化苯胺研究 [J]. 环境科学学报, 38(7): 2659–2666

Han D H, Li Y, Li K M, et al. 2018. Enhanced degradation of aniline by PS oxidation in the presence of UV and ferrous oxalate [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 38(7): 2659–2666

UV 强化草酸络合 Fe^{2+} 活化过硫酸盐氧化苯胺研究

韩东晖^{1,4,*}, 李瑛², 李开明^{1,4}, 应光国³

1. 环境保护部华南环境科学研究所, 广州 510655
2. 中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640
3. 华南师范大学环境研究院, 广州 510006
4. 广东省水与大气污染防治重点实验室, 广州 510655

收稿日期: 2018-01-29 修回日期: 2018-02-08 录用日期: 2018-02-08

摘要: 采用 UV 强化草酸络合 Fe^{2+} 活化过硫酸钠 (PS) 氧化降解苯胺, 研究了 UV 光照促进苯胺降解的作用机制, 考察了 pH、草酸浓度和 UV 光照强度对 PS 活化及苯胺降解的影响。结果表明, 引入 UV 光照后, 草酸络合 Fe^{2+} 活化 PS 体系中的 PS 活化率和苯胺降解率分别提高了 68% 和 41%。在该过程中, UV 可通过光解或光电离水分子产生 $\cdot\text{OH}$ 、促进发生光化学 Fenton 反应、直接活化 PS 等作用机制降解苯胺, 但通过光化学反应促进 Fe^{2+} 循环转化是提高 PS 持续活化效果和苯胺去除的首要作用机制; 中碱性及强酸性环境因不利于 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ 形成, 会对 PS 活化过程产生抑制, 但当初始 pH 为 7 和 9 时, 由于 PS 活化分解促进反应体系 pH 下降, PS 活化及苯胺降解均取得较好效果; 草酸浓度的增加有利于 PS 活化, 但当草酸浓度高于 $2.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 会对 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 产生强烈竞争, 导致苯胺降解率出现下降; 增加 UV 光照强度能显著促进 PS 活化和苯胺氧化去除, 当 UV 光照强度达到 $117 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, 反应 150 min 后, PS 的分解率和苯胺的去除率均可达到 100%。

关键词: 紫外光; 草酸; 络合亚铁; 过硫酸盐; 氧化

文章编号: 0253-2468(2018)07-2659-08 中图分类号: X703.1 文献标识码: A

Enhanced degradation of aniline by PS oxidation in the presence of UV and ferrous oxalate

HAN Donghui^{1,4,*}, LI Ying², LI Kaiming^{1,4}, YING Guangguo³

1. South China Institute of Environmental Science, Ministry of Environmental Protection, Guangzhou 510655
2. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640
3. Environmental Research Institute, South China Normal University, Guangzhou 510006
4. Key Lab of Water & Air Pollution Control of Guangdong Province, Guangzhou 510655

Received 29 January 2018; received in revised form 8 February 2018; accepted 8 February 2018

Abstract: Enhanced oxidative degradation of aniline by sodium persulfate (PS) in the presence of ferrous oxalate and UV irradiation was studied. The mechanisms of aniline degradation induced by UV irradiation and the effects of pH, oxalic acid concentration, UV irradiation intensity on PS activation and aniline degradation were investigated. The obtained results indicated that the efficiency of PS activation and aniline degradation increased by 68% and 41%, respectively, when UV irradiation was introduced. The enhancement of aniline degradation in the presence of UV irradiation was probably attributed to a variety of mechanisms, such as photochemical homolysis or ionization of H_2O into $\cdot\text{OH}$, photo-induced Fenton reaction and direct activation of PS, but the transformation of Fe^{3+} to Fe^{2+} which accelerated the PS activation was the dominant mechanism. In addition, it was found that the neutral, alkaline and extremely acidic conditions retarded the formation of $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$, which might result in the low efficiency of PS activation. However, the efficiency of PS activation and aniline degradation at initial pH of 7 and 9 were considerable due to the pH decrease during the reaction. The increase of oxalic acid concentration promoted the PS activation, but when the concentration was higher than $2.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, the strong competition of sulfate radicals due to the excessive oxalic acid reduced the aniline degradation efficiency. The efficiency of PS activation and aniline removal was improved significantly with the

基金项目: 广东省自然科学基金 (No.2016A030310021); 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项 (No.PM-zx703-201602-058)

Supported by the Natural Science Foundation of Guangdong Province (No.2016A030310021) and the Special Basic Research Fund for Central Public Research Institutes (No.PM-zx703-201602-058)

作者简介: 韩东晖 (1986—) 男, 助理研究员 (博士), E-mail: handonghui@scies.org; * 责任作者

Biography: HAN Donghui (1986—), male, assistant research associate (Ph.D.), E-mail: handonghui@scies.org; * Corresponding author

increase of UV irradiation intensity, and both of them achieved almost 100% in 150 min when the UV irradiation intensity was $117 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Keywords: UV irradiation; oxalic acid; chelated ferrous; persulfate; oxidation

1 引言 (Introduction)

近年来,我国水体中有机物污染问题日益突出,其中部分有机物是难降解的有毒有害有机物,对水生态环境带来严重危害。难降解的有毒有害有机污染物通过常规的物理、化学及生物处理方法难以有效去除,而高级氧化技术是解决这个问题的一种有效途径,其中基于硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)的氧化技术是近年来兴起的一种新型高级氧化技术,已引起国内外学者越来越广泛的关注。 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 因具有极强的氧化能力($E^0 = 2.5 \sim 3.1 \text{ V}$),并可与有机污染物发生抽氢反应、加成反应和电子转移过程,因此可有效将难降解的大分子有机污染物氧化分解成小分子,甚至最终矿化为 CO_2 和 H_2O 。目前,该方法已被应用于土壤原位化学氧化修复(Medina *et al.*, 2018; Tsitonaki *et al.*, 2010)和废水中有机污染物的氧化去除过程(Devi *et al.*, 2016),并取得较好的效果。

国内外研究者采用过渡金属(Liang *et al.*, 2004b)、热(Huang *et al.*, 2002)、光(Yang *et al.*, 2010)、碱(Furman *et al.*, 2010)等多种方式活化过硫酸盐(PS)产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,其中,通过过渡金属 Fe^{2+} 活化所需活化能仅为 $14.8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$,低于热活化等其他活化方式(Fordham *et al.*, 1951; Kolthoff *et al.*, 1951),能够更迅速活化PS产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,因此被认为是最经济有效的活化方法。但研究发现 Fe^{2+} 活化PS过程受pH影响较大,在酸性极低或中碱性条件下活化效果较差(Xu *et al.*, 2010; 左传梅 2012),同时由于活化过程非常迅速, Fe^{2+} 在反应初期就被快速彻底消耗,导致PS活化持续效果较差(Crimi *et al.*, 2007; Liang *et al.*, 2004a),另外大量游离态的还原性 Fe^{2+} 对活化产生的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 产生强烈的淬灭作用,对 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 氧化降解有机污染物产生不利影响(Liang *et al.*, 2004b)。针对上述问题,近年来,有研究者通过分次投加 Fe^{2+} 的方法来降低 Fe^{2+} 的消耗及对 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的淬灭(Jiang *et al.*, 2013; Killian *et al.*, 2007),同时也有研究者(Cui *et al.*, 2017; Dong *et al.*, 2017; Han *et al.*, 2015; Yu *et al.*, 2018)尝试采用络合剂络合 Fe^{2+} ,通过络合剂对 Fe^{2+} 的屏蔽效应提高 Fe^{2+} 对pH的耐受性,并调控 Fe^{2+} 参与反应的速率,从而提高了 Fe^{2+} 活化PS氧化降解有机污染物的效率。然

而上述方法仍未彻底解决 Fe^{2+} 因浓度衰减并产生大量 Fe^{3+} 累积导致PS活化持续效果较差的问题。

为此,本研究基于络合 Fe^{2+} 活化PS过程,提出通过采用UV光照促进反应体系中累积的 Fe^{3+} 向 Fe^{2+} 循环转化来提高 Fe^{2+} 持续活化PS氧化降解有机污染物的能力。采用了具有较好光化学活性并广泛存在于自然界中的草酸作为络合剂,选择具有强致癌、致畸、致突变效应的重要化工中间体苯胺作为模型污染物,研究了UV光照强化草酸络合 Fe^{2+} 活化PS去除苯胺的主要作用机制及其主要影响因素。

2 实验部分 (Experimental section)

2.1 主要试剂

草酸($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、5,5-二甲基-1-吡咯啉氮氧化物($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$, DMPO, 97%)、三氯化铁($\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$)购自阿拉丁化学试剂有限公司,过硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$)购自天津市科密欧化学试剂有限公司,硫酸亚铁($\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$)购自国药集团化学试剂有限公司,碘化钾(KI)购自天津市天大化学试剂厂,以上试剂均为分析纯。

2.2 实验仪器

高效液相色谱仪(LC-20A,日本 Shimadzu)、电子顺磁共振波谱仪(EMX-8/2.7C,德国 BRUKER)、紫外可见分光光度计(UV-2310 II,上海天美科技有限公司)、低压汞灯(8 W, $28 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$; 15 W, $44 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$; 20 W, $75 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$; 40 W, $117 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$, Philips)、pH仪(pH510,美国 Eutech)。

2.3 实验方法

2.3.1 苯胺氧化降解实验 分别将25 mL所需浓度的草酸、苯胺及过硫酸钠溶液加入到150 mL石英烧杯中,混合均匀后用NaOH($0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)和 H_2SO_4 ($0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)溶液调节混合溶液的pH至所需pH值。将石英烧杯置于低压汞灯下方(图1),控制液面与光源垂直距离为5 cm。向该溶液中加入25 mL新制备的所需浓度 FeSO_4 溶液并同步开启紫外灯开始反应。在取样时间点进行取样并立即测定溶液中的PS和苯胺浓度。在无草酸、 FeSO_4 或PS的反应中,采用相应体积的蒸馏水代替。以上所有反应过程中均使用磁力搅拌器持续搅拌混合溶液,所有溶液均使用蒸馏水进行配制。蒸馏水在使用前需充入30 min N_2 。

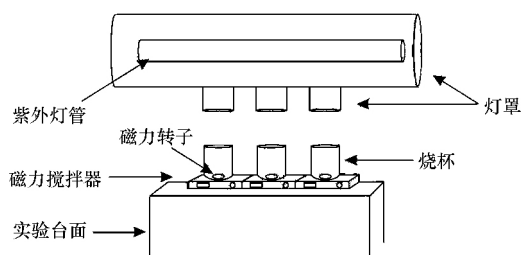


图1 光化学反应实验装置图

Fig.1 The device of photochemical reaction

2.3.2 Fe²⁺转化实验 将新制备的 50 mL 5 mmol·L⁻¹ 草酸溶液和 50 mL 5 mmol·L⁻¹ 氯化铁溶液加入 150 mL 的石英烧杯中,使用 NaOH (0.1 mol·L⁻¹) 和 H₂SO₄ (0.1 mol·L⁻¹) 调节溶液 pH=3.将石英烧杯置于低压汞灯下方,控制液面与光源垂直距离为 5 cm,开启紫外灯反应开始计时,在取样时间点进行取样并立即测定溶液中的 Fe²⁺ 浓度.

2.4 检测分析方法

2.4.1 检测方法 按照 Liang 等(2008)提出的 KI 显色法测定 PS 的浓度;采用邻菲罗啉显色法 (Tamura *et al.*, 1974)测定 Fe²⁺的浓度;采用高效液相色谱法检测苯胺浓度,测试条件为:反相 C-18 柱 (5 mm×250 mm×4.6 mm),流动相为乙腈/水 (V/V)=55/45,柱温为 40 °C,流速为 0.50 mL·min⁻¹,紫外检测波长为 231 nm,苯胺的出峰时间在 7.7 min 附近;使用 DMPO 作为自由基的捕捉剂,采用电子自旋共振波谱法 (ESR) 检测自由基的产生 (Zhao *et al.*, 2013) 检测条件如表 1 所示.

表1 ESR 检测条件

Table 1 ESR determination conditions

center field	3520 G
sweep width	100 G
microwave frequency	9.866 GHz
microwave power	6.379 mW
modulation frequency	100 kHz
receiver gain	7.96×10 ⁴
conversion time	40.96 ms
modulation amplitude	1.00 G
time constant	16.84 ms
sweep time	41.943 s

2.4.2 数据分析方法 为了分析苯胺降解反应动力学过程,本研究分别采用了准一级反应和二级反应动力学模型(式(1)~(2))对苯胺降解过程进行

拟合.

$$\ln \frac{c_{[\text{苯胺}]_t}}{c_{[\text{苯胺}]_0}} = -k_{\text{obs}} t \quad (1)$$

$$\frac{1}{c_{[\text{苯胺}]_t}} = 1 + k_{\text{obs}} c_{[\text{苯胺}]_0} t \quad (2)$$

式中 $c_{[\text{苯胺}]_0}$ 和 $c_{[\text{苯胺}]_t}$ 分别表示苯胺初始浓度和反应 t 时间后的浓度 (mmol·L⁻¹), k_{obs} 为根据拟合结果得到的表观反应动力学常数,单位分别为 min⁻¹ 和 L·mol⁻¹·min⁻¹.

本研究定义了 PS 有效利用率为单位浓度的 PS 分解所能够去除的苯胺浓度,用以表征 PS 分解产生自由基参与苯胺降解反应的效率,用 η_{PS} 表示,计算方式如式(3)所示.

$$\eta_{\text{PS}} = \frac{c_{[\text{苯胺}]_0} - c_{[\text{苯胺}]_t}}{c_{[\text{PS}]_0} - c_{[\text{PS}]_t}} \quad (3)$$

式中 c_0 和 c_t 分别表示该物质初始浓度和反应 t 时间后的浓度.

3 结果与讨论 (Results and discussion)

3.1 UV 对草酸络合 Fe²⁺活化 PS 氧化降解苯胺的影响

图 2 显示了草酸/Fe²⁺/PS 体系在引入光照前后 PS 活化和苯胺降解的情况.在未采用 UV 光照的反应体系中,PS 活化和苯胺降解过程均呈现出一个快速反应阶段和一个慢速反应阶段,上述两个反应阶段中的苯胺降解过程均分别符合一级反应动力学模型,反应速率常数分别为 $2.2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, $2 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$,反应 180 min 后,PS 的活化分解率及苯

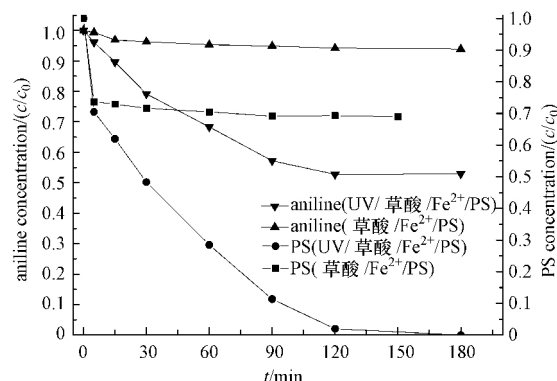


图2 不同反应体系中苯胺和 PS 浓度随时间的变化 (反应条件:初始 pH = 3, $c_{[\text{PS}]_0} = 5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c_{[\text{Fe}^{2+}]_0} = 2.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c_{[\text{草酸}]_0} = 2.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c_{[\text{苯胺}]_0} = 1.25 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)

Fig.2 Aniline and PS concentration in various processes along with the reaction

胺的降解率分别仅有 31% 和 6%。根据前期研究结果 (Han *et al.*, 2015) 这是由于本研究中选用的草酸络合剂分子尺寸较小, 与 Fe^{2+} 形成的络合物对 Fe^{2+} 的屏蔽和缓冲作用相对较弱, 导致 Fe^{2+} 在反应中易被迅速消耗。而当采用 UV 光照后, 反应过程不再表现出明显的两个阶段, PS 活化和苯胺降解持续时间

延长, 反应 120 min 后, PS 可被完全活化分解, 苯胺的降解率提高到 47%。对该反应前 120 min 苯胺降解过程进行反应动力学研究结果显示 (表 1), 此时苯胺的降解过程符合二级反应动力学模型, 反应速率常数为 $6.1 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

表 2 不同反应体系中的苯胺降解反应速率常数及氧化剂效率 (η_{PS})

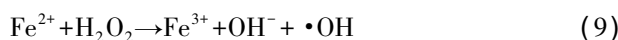
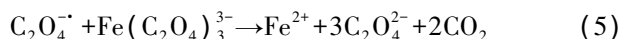
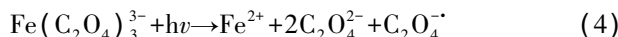
Table 2 Rate constants of aniline degradation and oxidants efficiency in various processes

Processes	$K_{\text{obs}} / (\text{min}^{-1} / \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	Reaction order	R^2	η_{PS}
Oxalic acid/ Fe^{2+} /PS	2.2×10^{-3}	Pseudo-first order	0.985	0.049
	2×10^{-4}	Pseudo-first order	0.977	
UV/Oxalic acid/ Fe^{2+} /PS	6.1	Second-order	0.993	0.118

3.2 UV/草酸络合 Fe^{2+} 活化 PS 降解苯胺机制

为了研究 UV 促进草酸络合 Fe^{2+} 活化 PS 氧化降解苯胺的作用机制, 本研究首先考察了 UV 光照促进 Fe^{2+} 的转化过程。考虑到 UV/草酸/ Fe^{2+} /PS 体系在反应过程中亚铁离子处于剧烈的动态转化过程, 因此本研究选择在 UV 光照下的草酸络合 Fe^{3+} 溶液中观察 Fe^{2+} 浓度变化情况。结果显示 (图 3) 随着 UV 光照的进行, 草酸络合 Fe^{3+} 溶液中不断生成了 Fe^{2+} , 且最高时可达 $0.32 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 转化率达到 13%。此外, Fe^{2+} 浓度先后经历了快速增加、保持稳定和快速下降 3 个阶段, 该变化过程可能是因为光化学反应过程中草酸根离子不断发生分解, Fe^{2+} 生成速率逐渐降低, 同时体系中可能产生了 Fenton 反应进一步消耗了 Fe^{2+} (Balmer *et al.*, 1999; Zuo *et al.*, 1992) (式 (4) ~ (9))。由此推测, 在 UV/草酸/ Fe^{2+} /PS 反应体系中, 随着 Fe^{3+} 的累积, UV 光照同样会有

效促进铁离子循环转化, 并提高 PS 的活化效果。



本研究还考察了 UV 直接光解, UV/草酸/ Fe^{2+} 光化学反应, UV 活化 PS 等过程对苯胺降解的作用。结果如图 4 所示。在仅有 UV 光照的体系中, 反应 180 min 后, 4% 的苯胺被分解, 且分解过程符合准一级反应动力学模型, 速率常数为 $2 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ 。有研究 (Khan *et al.*, 2014) 指出含苯环类的物质在 UV 波长 254 nm 条件下可被激发, 并通过降解形成新的物质从而达到稳态。此外, 本研究中使用的 UV

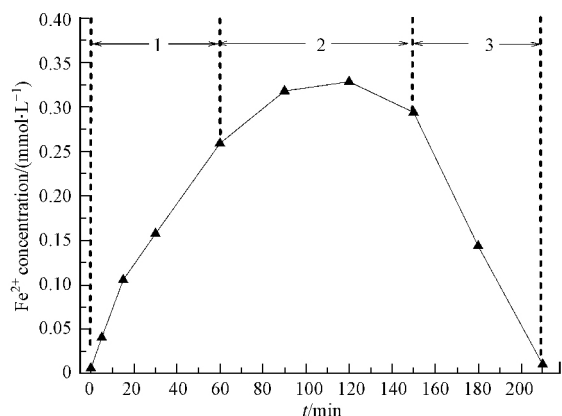


图 3 草酸络合 Fe^{3+} 体系中 Fe^{2+} 浓度的变化 (反应条件: 初始 $\text{pH} = 3$, $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 2.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{草酸}]_0 = 2.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)

Fig.3 Variation of Fe^{2+} concentration in ferric oxalate process

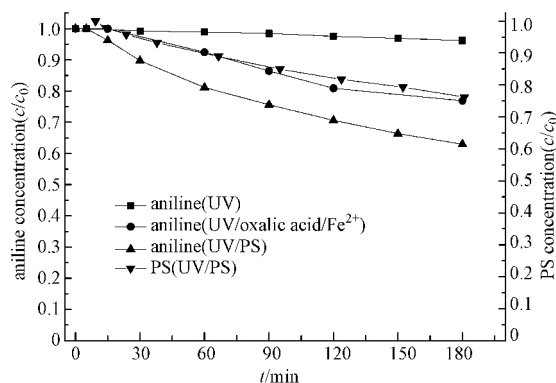


图 4 不同反应体系中 (a) 苯胺 (b) PS 浓度的变化 (反应条件: 初始 $\text{pH} = 3$, $[\text{PS}]_0 = 5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 2.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{草酸}]_0 = 2.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{苯胺}]_0 = 1.25 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)

Fig.4 (a) Aniline and (b) PS concentration variation in various processes

光源为低压汞灯(254 nm, 185 nm), 其中 185 nm 处的紫外光可能通过光解或光电离水分子产生了氧化性的 $\cdot\text{OH}$ (Imoberdorf *et al.*, 2012) (式 (10) ~ (11)) 进而氧化降解苯胺, 但实验光源仅有约 10% 的辐射在 185 nm 处, 所以上述作用发生的效率也较

低. 由此推断, 在 UV/草酸/Fe²⁺/PS 反应体系中, 通过 UV 直接辐射降解苯胺的作用并不显著.

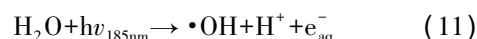
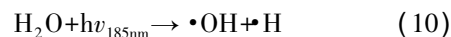


表 3 不同反应体系中的苯胺降解反应速率常数及氧化剂效率(η_{PS})

Table 3 Rate constants of aniline degradation and oxidants efficiency in various processes

Processes	$K_{\text{obs}} / (\text{min}^{-1} / \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	Reaction order	R^2	η_{PS}
UV	2×10^{-4}	Pseudo-first order	0.994	—
UV/Oxalic acid/Fe ²⁺	1.2	Second-order	0.972	—
UV/PS	2.4	Second-order	0.991	0.389

UV/草酸/Fe²⁺ 反应体系中的苯胺降解率相比 UV 体系从 4% 提高到 23%, 并远高于草酸/Fe²⁺/PS 体系. 苯胺的降解过程符合二级反应动力学模型, 反应速率常数为 $1.2 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$. 这可能是因为在草酸铁的光化学反应过程中产生了 Fenton 反应, 形成强氧化性的 $\cdot\text{OH}$ (式 (4) ~ (9)). 为了进一步证明该反应条件下自由基的产生情况, 本研究采用 ESR 技术对反应溶液进行了自由基定性检测, 结果如图 5 图谱所示, 通过对 ESR 图谱的超精细分裂常数分析, 检测到了 $\cdot\text{OH}$ 的 DMPO 加合物 (DMPO-OH: AN = 14.96, $\Delta H = 14.78$) 信号. 由此推断, 在 UV/草酸/Fe²⁺/PS 反应体系中, 光化学反应过程中生成的 $\cdot\text{OH}$ 对苯胺的降解具有一定效果.

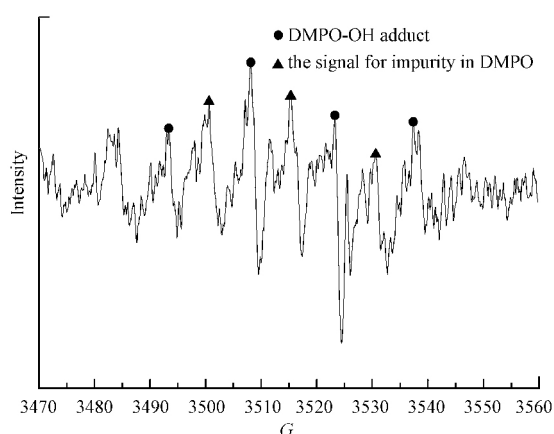


图 5 UV-草酸络合 Fe²⁺ 体系中自由基的 ESR 图谱

Fig.5 Radicals generation in the UV-oxalic acid-Fe²⁺ process

在 UV/PS 体系中, PS 可持续被 UV 活化分解, 反应 180 min 时的 PS 活化率达到 24%, 苯胺降解率可达到 37%, 高于 UV 体系和 UV/草酸/Fe²⁺ 体系. 苯胺降解过程符合二级反应动力学模型, 反应速率常数为 $2.4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, 约为 UV/草酸/Fe²⁺ 体系中苯

胺降解速率常数的 2 倍. 由于 UV 直接活化 PS 过程本身不受络合剂和铁离子的影响, 因此该过程在 UV/PS/草酸/Fe²⁺ 体系中也对 PS 活化分解发挥了重要作用. 此外, 反应 180 min 时 η_{PS} 为 0.389, 远大于 UV/PS/草酸/Fe²⁺ 体系 (0.118). 这表明 UV/PS 体系中活化产生的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 参与的副反应较少, 能更充分地被苯胺分子利用.

综上所述, 在 UV/PS/草酸/Fe²⁺ 反应体系中, UV 可通过多种作用促进苯胺的降解, 但最终的去除效果并不是各种作用的简单叠加组合, 例如 UV/PS/草酸/Fe²⁺ 反应体系中的苯胺降解率远低于 UV/PS 体系和 UV/草酸/Fe²⁺ 体系中的苯胺去除率之和. 这是因为在 UV/PS/草酸/Fe²⁺ 反应体系中, 各个单独的反应体系之间会产生相互影响, 例如 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的加入会消耗部分 UV/PS 体系中产生的自由基, 同时 UV 促进转化生成的 Fe²⁺ 及其活化 PS 产生的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 又会与 UV/PS 体系中产生的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 发生相互淬灭. 同时, 由于反应初始的 PS 浓度远高于 UV/草酸/Fe²⁺ 光化学反应过程产生的 H_2O_2 浓度, 因此 PS 对 Fe²⁺ 具有更强的竞争力, 降低了通过发生 Fenton 反应氧化苯胺的效率. 然而, 通过对比不同体系反应 120 min 时的 PS 分解率仍可发现, UV/PS/草酸/Fe²⁺ 体系中的 PS 分解率 (98%) 远远大于 UV/PS (18%) 和 PS/草酸/Fe²⁺ 体系 (31%) 中 PS 分解率之和, 由此推断, 在 UV/PS/草酸/Fe²⁺ 体系中, 通过促进 Fe²⁺ 转化仍是强化 PS 活化分解和苯胺降解的首要原因, 但同时由于发生了激烈的副反应, 导致 PS 效率显著降低.

3.3 反应条件对 PS 活化及苯胺降解的影响

3.3.1 初始 pH 的影响 本研究考察了初始 pH 分别为 3、5、7、9 条件下 UV/草酸/Fe²⁺/PS 体系中的

PS 活化和苯胺降解效果.结果显示(图 6),酸性条件下的 PS 活化分解速率明显大于中碱性条件,并且从反应开始阶段就开始迅速活化,而在中碱性条件下,PS 在快速分解之前经历了一个缓慢分解阶段,且随着初始 pH 升高,缓慢阶段持续时间增加.另外,当初始 pH=5 时,PS 活化分解率仅在反应前 60 min 低于 pH=3 的反应体系.随后 PS 活化分解率差距逐渐缩小,并在反应 90 min 后超过了 pH=3 的反应体系.通过检测反应过程中的 pH 变化发现,因为反应过程中未对 pH 进行缓冲控制,同时由于 PS 活化分解是一个释放 H^+ 的过程(Lin *et al.*, 2014),当初始 pH 分别为 3、5、7、9 时,反应 120 min 后溶液 pH 分别下降到 1.75、2.34、2.79 和 3.87.同时有研究(Balmer *et al.*, 1999; Kusic *et al.*, 2011)指出,溶液中 $C_2O_4^{2-}$ 与 Fe^{3+} 在不同 pH 条件下会以 $Fe(OH)_3$ 、 $Fe(OH)_2^+$ 、 $Fe(C_2O_4)^+$ 、 $Fe(C_2O_4)_2^-$ 、 $Fe(C_2O_4)_3^{3-}$ 等

形式存在,且在强酸性和中碱性条件下,不利于 $Fe(C_2O_4)_3^{3-}$ 和 $Fe(C_2O_4)_2^-$ 等具有较强光化学活性的铁离子络合物形成.由此推断,当初始 pH 分别为 7、9 时,起始阶段通过光化学反应生成 Fe^{2+} 的速率较低,但随着初始 Fe^{2+} 以及 UV 直接活化分解 PS 降低了溶液 pH, $Fe(C_2O_4)_3^{3-}$ 和 $Fe(C_2O_4)_2^-$ 等铁离子络合物浓度逐渐增大, Fe^{2+} 转化效率也随之增加,促进了后续的 PS 活化过程.而在 pH=3 条件下,反应体系 pH 进一步降低影响了具有较强光化学活性的铁离子络合物形成,从而降低了 Fe^{2+} 生成速率和 PS 活化速率.上述结果再次证明 Fe^{2+} 转化过程是促进 UV/草酸/ Fe^{2+} /PS 体系中 PS 活化的关键原因.苯胺降解结果显示,反应 180 min 后的苯胺的降解率大小顺序为 $pH=9 < pH=7 < pH=3 < pH=5$,与 PS 活化速率的大小顺序一致.此时 pH=5 反应体系中的 PS 活化率和苯胺降解率分别为 73% 和 86%.

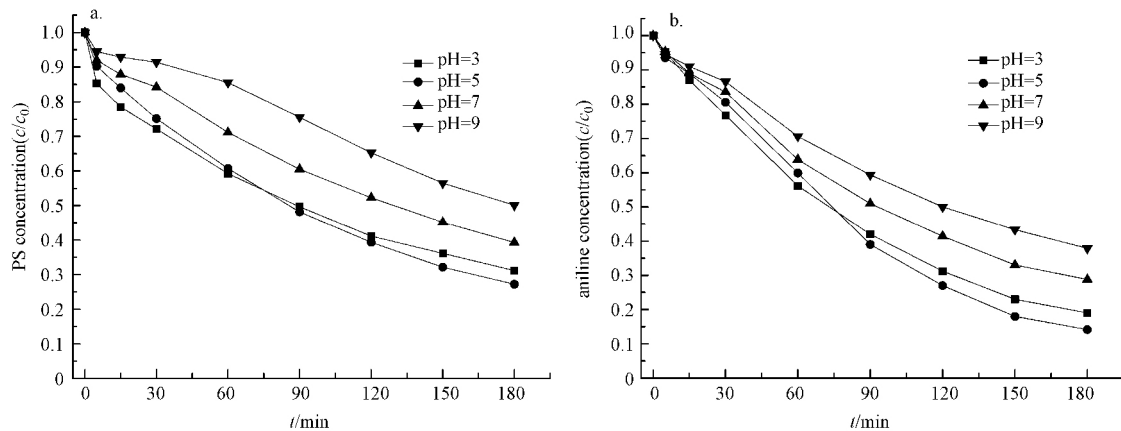


图 6 不同 pH 反应体系中 PS (a) 及苯胺 (b) 浓度的变化 (反应条件: $c[PS]_0 = 10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c[Fe^{2+}]_0 = 2.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c[\text{草酸}]_0 = 2.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c[\text{苯胺}]_0 = 1.25 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)

Fig.6 PS (a) and Aniline (b) concentration variation in processes with different initial pH

3.3.2 草酸浓度的影响 由于草酸根离子与铁离子的络合系数为 3,为了更直观反映草酸浓度的影响,本研究考察了草酸浓度分别为 0.5、1.5、2.5、3.5、5 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 等 Fe^{2+} 未充分络合条件下 PS 活化和苯胺降解情况.结果显示(图 7),随着草酸浓度的增加,PS 活化效果不断增强,且当浓度为 5 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,PS 在反应 150 min 后可被彻底活化分解.这是因为随着草酸浓度增加,形成的草酸络合铁离子浓度也随之增大,当草酸浓度达到一定程度时,更多的草酸根离子可按照 3 个草酸根离子与 1 个 Fe^{3+} 形成六配位络合物的方式形成 $Fe(C_2O_4)_3^{3-}$,此时反应体系的光化学反应活性进一步增强.然而,由于高浓度

的草酸同时对部分自由基产生了更强烈的竞争消耗,导致草酸浓度为 3.5 和 5 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的反应体系虽然可更有效活化分解 PS,但苯胺降解率却出现下降.不同反应体系中苯胺降解率大小顺序为 $0.5 < 5 < 1.5 < 3.5 < 2.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

3.3.3 UV 光照强度的影响 本研究考察了紫外光强度分别为 28、44、75、117 $\mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,草酸络合 Fe^{2+} 活化 PS 及苯胺的降解效果.结果显示(图 8),由于增加光强度可以有效提高草酸络合 Fe^{3+} 的光化学反应速率,同时也强化了 UV 光照直接活化分解 PS 的速率,因此 PS 活化速率与苯胺的降解率均随紫外光强度增加不断提高,且当紫外光强度为

117 $\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时,PS 在反应 150 min 时即可完全活

化分解,此时苯胺亦可被彻底氧化降解。

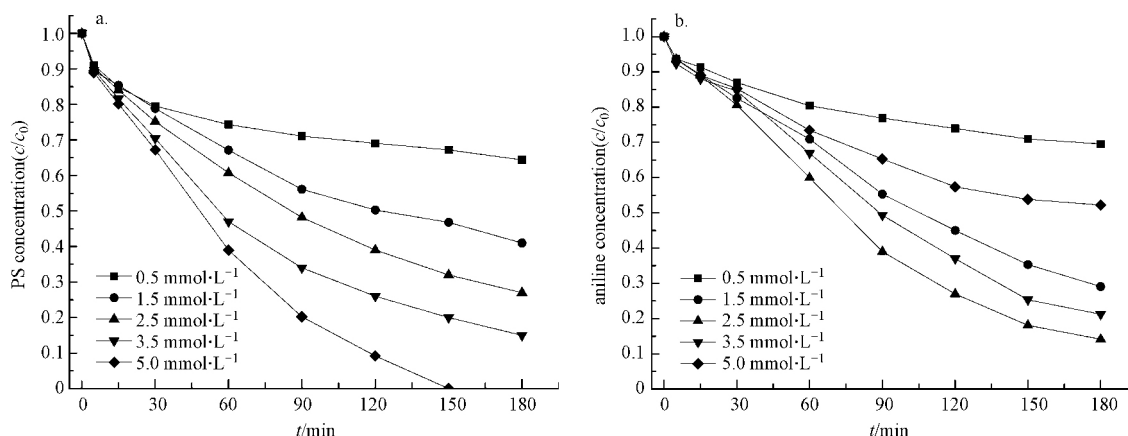


图7 不同草酸浓度反应体系 PS(a) 及苯胺(b) 浓度的变化(反应条件:初始 $\text{pH}=5$, $c[\text{PS}]_0=10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c[\text{Fe}^{2+}]_0=2.5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c[\text{苯胺}]_0=1.25\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)

Fig.7 PS (a) and Aniline (b) concentration variation in processes with different oxalic acid concentration

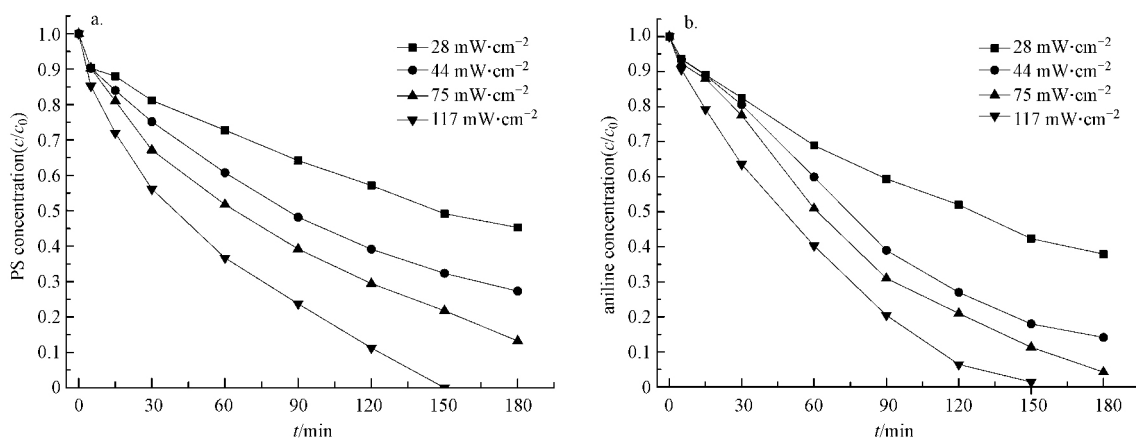


图8 不同 UV 光照强度反应体系中 PS(a) 及苯胺(b) 浓度的变化(反应条件:初始 $\text{pH}=5$, $c[\text{PS}]_0=10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c[\text{Fe}^{2+}]_0=2.5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c[\text{草酸}]_0=2.5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c[\text{苯胺}]_0=1.25\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)

Fig.8 PS (a) and Aniline (b) concentration variation in processes with different UV irradiation intensity

4 结论(Conclusions)

1) UV 光照显著促进了草酸络合 Fe^{2+} 活化 PS 氧化降解苯胺的效果,但自由基参与的副反应也随之加强,导致 PS 有效利用率出现一定程度的降低。

2) 在 UV/草酸络合 Fe^{2+} 活化 PS 氧化降解苯胺过程中,UV、UV/草酸/ Fe^{2+} 、UV/PS 等反应体系均对苯胺有一定的去除效果,但通过 UV 促进 Fe^{3+} 向 Fe^{2+} 转化从而持续活化 PS 是提高苯胺降解效果的首要作用机制。

3) UV/草酸络合 Fe^{2+} 活化 PS 体系对初始 pH 具有较好的适应性,即使在初始 pH 为中碱性条件

下,PS 也可被有效活化;增加草酸浓度可显著促进 PS 活化分解,但过量浓度草酸会降低苯胺去除率;紫外光照强度增大会显著促进 PS 的活化分解和苯胺的分解。

参考文献(References):

- Balmer M E, Sulzberger B. 1999. Atrazine degradation in irradiated iron oxalate systems: Effects of pH and oxalate [J]. Environmental Science & Technology, 33(14): 2418-2424
- Crimi M L, Taylor J. 2007. Experimental evaluation of catalyzed hydrogen peroxide and sodium persulfate for destruction of BTEX contaminants [J]. Soil and Sediment Contamination: An International Journal, 16(1): 29-45

- Cui H , Gu X , Lu S , *et al.* 2017. Degradation of ethylbenzene in aqueous solution by sodium percarbonate activated with EDDS - Fe (III) complex [J]. *Chemical Engineering Journal* , 309: 80-88
- Devi P , Das U , Dalai A K. 2016. In-situ chemical oxidation: Principle and applications of peroxide and persulfate treatments in wastewater systems [J]. *Science of the Total Environment* , 571: 643-657
- Dong H , Qiang Z , Hu J , *et al.* 2017. Accelerated degradation of iopamidol in iron activated persulfate systems: Roles of complexing agents [J]. *Chemical Engineering Journal* , 316: 288-295
- Fordham J W L , Williams H L. 1951. The persulfate-iron (II) initiator system for free radical polymerizations [J]. *Journal of the American Chemical Society* , 73 (10) : 4855-4859
- Furman O S , Teel A L , Watts R J. 2010. Mechanism of base activation of persulfate [J]. *Environmental Science & Technology* , 44 (16) : 6423-6428
- Han D , Wan J , Ma Y , *et al.* 2015. New insights into the role of organic chelating agents in Fe (II) activated persulfate processes [J]. *Chemical Engineering Journal* , 269(Supplement C) : 425-433
- Huang K C , Couttenye R A , Hoag G E. 2002. Kinetics of heat-assisted persulfate oxidation of methyl tert-butyl ether (MTBE) [J]. *Chemosphere* , 49(4) : 413-420
- Imoberdorf G , Mohseni M. 2012. Kinetic study and modeling of the vacuum-UV photoinduced degradation of 2 , 4-D [J]. *Chemical Engineering Journal* , 187: 114-122
- Jiang X X , Wu Y L , Wang P , *et al.* 2013. Degradation of bisphenol A in aqueous solution by persulfate activated with ferrous ion [J]. *Environmental Science and Pollution Research* , 20(7) : 4947-4953
- Khan J A , He X , Shah N S , *et al.* 2014. Kinetic and mechanism investigation on the photochemical degradation of atrazine with activated H₂O₂ , S₂O₈²⁻ and HSO₅ [J]. *Chemical Engineering Journal* , 252: 393-403
- Killian P F , Bruell C J , Liang C , *et al.* 2007. Iron (II) activated persulfate oxidation of MGP contaminated Soil [J]. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal* , 16 (6) : 523-537
- Kolthoff I M , Miller I K. 1951. The chemistry of persulfate. I. the kinetics and mechanism of the decomposition of the persulfate ion in aqueous medium I [J]. *Journal of the American Chemical Society* , 73(7) : 3055-3059
- Kusic H , Peternel I , Ukc S , *et al.* 2011. Modeling of iron activated persulfate oxidation treating reactive azo dye in water matrix [J]. *Chemical Engineering Journal* , 172(1) : 109-121
- Liang C , Bruell C J , Marley M C , *et al.* 2004a. Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE. II. Activated by chelated ferrous ion [J]. *Chemosphere* , 55(9) : 1225-1233
- Liang C J , Bruell C J , Marley M C , *et al.* 2004b. Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE. I. Activated by ferrous ion with and without a persulfate-thiosulfate redox couple [J]. *Chemosphere* , 55 (9) : 1213-1223
- Liang C J , Huang C F , Mohanty N , *et al.* 2008. A rapid spectrophotometric determination of persulfate anion in ISCO [J]. *Chemosphere* , 73(9) : 1540-1543
- Lin C C , Wu M S. 2014. Degradation of ciprofloxacin by UV/S₂O₈²⁻ process in a large photoreactor [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* , 285(0) : 1-6
- Medina R , David Gara P M , Fernández-González A J , *et al.* 2018. Remediation of a soil chronically contaminated with hydrocarbons through persulfate oxidation and bioremediation [J]. *Science of the Total Environment* , 618: 518-530
- Tamura H , Goto K , Yotsuyanagi T , *et al.* 1974. Spectrophotometric determination of iron(II) with 1 , 10-phenanthroline in the presence of large amounts of iron(III) [J]. *Talanta* , 21(4) : 314-318
- Tsitonaki A , Petri B , Crimi M , *et al.* 2010. In Situ chemical oxidation of contaminated soil and groundwater using persulfate: A review [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* , 40(1) : 55-91
- Xu X , Li X. 2010. Degradation of azo dye Orange G in aqueous solutions by persulfate with ferrous ion [J]. *Separation and Purification Technology* , 72(1) : 105-111
- Yang S , Wang P , Yang X , *et al.* 2010. Degradation efficiencies of azo dye Acid Orange 7 by the interaction of heat , UV and anions with common oxidants: Persulfate , peroxymonosulfate and hydrogen peroxide [J]. *Journal of Hazardous Materials* , 179(1/3) : 552-558
- Yu S , Gu X , Lu S , *et al.* 2018. Degradation of phenanthrene in aqueous solution by a persulfate/percarbonate system activated with CA chelated-Fe(II) [J]. *Chemical Engineering Journal* , 333: 122-131
- Zhao D , Liao X Y , Yan X L , *et al.* 2013. Effect and mechanism of persulfate activated by different methods for PAHs removal in soil [J]. *Journal of Hazardous Materials* , 254: 228-235
- Zuo Y , Hoigne J. 1992. Formation of hydrogen peroxide and depletion of oxalic acid in atmospheric water by photolysis of iron (III) -oxalato complexes [J]. *Environmental Science & Technology* , 26 (5) : 1014-1022
- 左传梅. 2012. Fe(II)活化过硫酸盐高级氧化技术处理染料废水研究 [D]. 重庆:重庆大学