

利用固体类 Fenton 试剂降解五氯酚的探讨

杨 冰^{1,2}, Pignatello Joseph J², 曲 东^{1*}

(1. 西北农林科技大学资源环境学院, 陕西 杨凌 712100; 2. Department of Environmental Sciences, The Connecticut Agricultural Experiment Station, 123 Huntington Street, P.O. Box 1106, New Haven, Connecticut 06504–1106, United States)

摘 要:采用四种固体过氧化物(过氧化钙, CP; 过硼酸钠, SPB; 过碳酸钠, SPC; 过氧化尿素, UHP)以及 H₂O₂ 和两种铁源 [Fe₃(PO₄)₂ 和 FeSO₄], 通过室内模拟试验, 研究不同过氧化物和 Fe(II) 源组合构成的(类)Fenton 反应对石英砂中五氯酚(PCP)的降解能力, 探讨了影响类 Fenton 试剂活性成分有效性和持续性的主要因素。结果表明, 使用 FeSO₄ 为铁源, 添加 CP、SPB 或 SPC 使体系 pH 快速升高至 10~12, 极大抑制了铁源有效性, 仅在反应初期对 PCP 有快速降解, 24 h 降解率分别为 22.0%、14.6% 和 17.3%; 添加 H₂O₂ 或 UHP 对体系的 pH 无明显影响, 24 h 降解率为 86.5% 和 83.8%; 但在 24~48 h, PCP 降解均无明显增加, 表明活性成分已殆尽。使用人工合成的纳米级 Fe₃(PO₄)₂ 为铁源, 能够持续稳定地提供 Fe(II), 在 0~20 d 实验期间 PCP 均有持续降解, 在 20 d 时 CP、SPB、SPC 和 UHP 对 PCP 的降解率分别为 30.1%、13.6%、8.6%、37.0%, H₂O₂ 对 PCP 在 16 d 时的降解率为 55.6%。因此, 使用致碱性过氧化物作为类 Fenton 试剂时, 需要添加 pH 缓冲剂以提高对有机物的降解率; UHP 在一定程度上可以替代 H₂O₂。尽管固体类 Fenton 试剂对石英砂中 PCP 的去除率低于传统 Fenton 试剂, 但活性成分持续时间能由不到 24 h 增加至 20 d 以上, 故在土壤污染修复中具有更大潜力。

关键词:五氯酚; 化学降解; 固体过氧化物; 铁矿物; 芬顿反应

中图分类号: X703.1 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2015)10-1914-07 doi:10.11654/jaes.2015.10.011

Decontamination of Pentachlorophenol Using Solid Fenton-like Reagents

YANG Bing^{1,2}, Pignatello Joseph J², QU Dong^{1*}

(1. College of Natural Resources and Environment, Northwest A&F University, Yangling 712100, China; 2. Department of Environmental Sciences, The Connecticut Agricultural Experiment Station, 123 Huntington Street, New Haven, Connecticut 06504–1106, United States)

Abstract: In this study, four types of solid peroxides (calcium peroxide, CP; sodium perborate, SPB; sodium percarbonate, SPC; urea hydrogen peroxide, UHP), H₂O₂, and two iron sources [Fe₃(PO₄)₂ and FeSO₄] were used to investigate pentachlorophenol (PCP) degradation in silica sand slurries by Fenton-like reactions in incubation experiment. The main factors influencing the effectiveness and sustainability of active components of Fenton-like reagents were explored. Adding CP, SPB or SPC quickly increased solution pH to 10~12 and significantly inhibited Fe(II) effectiveness. However, H₂O₂ or UHP showed little effect on solution pH. The rate of PCP degradation was 22.0%, 14.6%, 17.3%, 86.5% and 83.8%, respectively, for CP, SPB, SPC, UHP and H₂O₂ with FeSO₄ as Fe(II) source in 24 hours, and no obvious further PCP degradation was observed from 24 to 48 hours. For treatments with Fe₃(PO₄)₂ as a steady Fe(II) source, however, PCP showed continuous degradation during 20 d experimental period. The PCP degradation rate on the 20th day was 30.1%, 13.6%, 8.6% and 37.0%, for CP, SPB, SPC and UHP, respectively. Applying H₂O₂ resulted in 55.6% degradation of PCP in 16 days in Fe₃(PO₄)₂ Fenton reaction. The present results show that pH buffer is required for a better decontamination performance when using alkaline-inducing solid peroxides (CP, SPB and SPC) as Fenton-like reagents. UHP might be an alternative for H₂O₂. Solid Fenton-like reagents significantly extend active components' life time from less than 24 hours to more than 20 days, thus possessing greater potential for soil contamination remediation.

Keywords: pentachlorophenol; chemical degradation; solid peroxide; iron mineral; Fenton reaction

收稿日期: 2015-07-10

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(41171204); National Institute of Food and Agriculture, U.S. Department of Agriculture (Hatch program)

作者简介: 杨 冰(1985—), 男, 四川南充市人, 博士研究生, 主要从事环境化学研究。E-mail: bingyang@nwsuaf.edu.cn

* 通信作者: 曲 东 E-mail: dongqu@nwsuaf.edu.cn

Fenton 反应通过 Fe^{2+} 和 H_2O_2 反应生成强氧化剂羟基自由基($\cdot\text{OH}$),能够快速氧化分解大多数有机物^[1],广泛用于去除水体有机污染物^[2-4]。但在污染土壤修复中,由于土壤组成的复杂性和低传质性,要求 Fenton 试剂有足够的持续有效性来增加扩散半径^[5]。在微生物作用、土壤颗粒表面催化、土壤中过渡金属离子催化下, H_2O_2 极易发生无效分解,生成 O_2 和 H_2O ^[6-8]。同时,传统 Fenton 反应要求最佳 pH 在 3~4^[2,5],而实际土壤由于具有较强的 pH 缓冲能力很难满足这一要求。因此,传统 Fenton 试剂(FeSO_4 和 H_2O_2)在土壤有机污染修复中受到很大限制。

已有研究在均相体系中使用固体过氧化物代替 H_2O_2 用于(类)Fenton 反应,并能有效降解有机污染物。如在含 Fe^{3+} -EDTA 的水溶液(pH 6~9)中,使用过氧化钙(CP)比 H_2O_2 对四氯乙烯(TCE)的矿化率更高,原因是 CP 缓慢水解能可控地释放出 H_2O_2 ,减少了 H_2O_2 的无效分解^[9]。在过碳酸钠(SPC)与 FeSO_4 或添加有螯合剂的 Fe^{2+} 体系中,TCE^[10-11]和苯^[12]能得到有效地降解。但在非均相体系,如污染土壤中,使用固体过氧化物基于 Fenton 化学降解有机物的研究还较少。同时,稳定的 $\text{Fe}(\text{II})$ 来源是保证 Fenton 反应可持续性的另一重要因素,可通过循环使用 $\text{Fe}(\text{III})$ 产物或者额外提供 $\text{Fe}(\text{II})$ 源(如铁矿物)来实现。这种方法通常要求反应体系有足够的酸度^[2,7],或者需要添加螯合剂使 $\text{Fe}(\text{III})$ 处于溶解状态^[13-14]。已报道用来催化 Fenton 反应的天然铁矿物主要有赤铁矿、水铁矿、针铁矿、纤铁矿、黄铁矿及磁铁矿^[15-18]。而人工合成的纳米级铁氧化物,由于其易分散、稳定性好、适应的 pH 范围宽,具有比天然矿物更好的催化性能,已有诸多研究将其用于类 Fenton 反应^[19-21]。

本研究以五氯酚(PCP)污染的石英砂模拟污染土壤,选用目前研究报道较多并工业化大量生产的四种固体过氧化物——CP、SPB(过硼酸钠)、SPC、UHP(过氧化尿素),以及人工合成的纳米级 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 作为固体类 Fenton 试剂,与传统的 H_2O_2 和 FeSO_4 组合,探究不同试剂用量、 H_2O_2 和不同固体过氧化物与 FeSO_4 或 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 组合对 PCP 的降解能力差异,阐明影响固体类 Fenton 试剂活性成分有效性和持续性的主要因素,为进一步提高固体类 Fenton 试剂在非均相体系中降解有机污染物的效率提供必要的依据。

1 材料与方法

1.1 实验试剂与仪器

1.1.1 主要试剂

SPC、SPB、UHP、 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、PCP、 FeSO_4 、 $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 均为分析纯, H_2O_2 (W/W=30%)、CP [$75\%\text{CaO}_2/25\%\text{Ca}(\text{OH})_2$]均购自美国 Sigma-Aldrich 公司。 NH_4VO_3 (钒酸铵,分析纯)购自美国 Matheson Coleman & Bell 公司,KI(分析纯)和石英砂(40~100目)购自美国 Acros Organics 公司,甲醇(色谱纯)购自美国 Fisher Chemical 公司。实验用水均为超纯水。

1.1.2 仪器

高效液相色谱仪(安捷伦 R1100),色谱柱 $4.6 \times 150 \text{ mm}$ XDB-C18 柱,紫外检测器 Diode-array。紫外可见分光光度计 Hewlett-Packard 8452A。pH 计 Orion 720A,玻璃电极。

1.2 制备五氯酚污染的石英砂

于通风橱内,将 500 g 石英砂置于 2 L 烧杯中,添加 $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ PCP 的丙酮储备液 25 mL,并额外分次添加共 100 mL 丙酮,添加过程中保持搅拌,直到丙酮挥发完全。此方法得到的石英砂中 PCP 含量约为 $250 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,折合 $0.94 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

1.3 制备纳米级 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$

采用 Scaccia 等^[22]报道的方法合成纳米级 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$,颗粒物粒径为 80~200 nm。室温下,将 250 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 溶液(N_2 除氧)缓慢加入含有 250 mL $0.067 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ K_2HPO_4 溶液的 1 L 三角瓶中,磁力搅拌器保持搅拌,pH 计连续监测,瓶内上方持续通入 N_2 减少空气影响。使用 1:1 稀释后的浓氨水调节 pH 至 6.5,白蓝色沉淀即出现,保持 pH 6.5 约 10 min,撤去 pH 计,停止搅拌,Parafilm 膜封口,静置 7 d,瓶内溶液和沉淀使用 $0.45 \mu\text{m}$ 膜滤器过滤,高纯水多次冲洗,所得沉淀 60°C 下真空干燥 24 h,呈均匀粉末状,于干燥试管保存待用。

1.4 实验设置

实验采用 10 mL 带盖玻璃试管为反应容器,以聚四氟乙烯内衬硅胶垫密封。依次加入 1.0 g PCP 污染的石英砂,不同用量的 FeSO_4 或合成的 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 和高纯水,轻轻晃动摇匀后,加入一定量的固体过氧化物或 H_2O_2 ,快速旋紧盖子,晃动后反应开始计时。反应试管固定于垂直旋转转子上,转速 $60 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,置于 $(20 \pm 0.2)^\circ\text{C}$ 黑暗恒温培养箱中。按设定的时间随机取样测定 PCP 和 H_2O_2 含量,两个重复。不同处理及试剂

添加量如下,控制反应体系液体总体积为1 mL,则PCP浓度为 $0.94 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

1.4.1 H_2O_2 和 FeSO_4 比例

H_2O_2 : FeSO_4 :PCP 的摩尔比和试剂添加量如表1。

表1 不同摩尔比例的 H_2O_2 和 FeSO_4 降解 PCP 处理

Table 1 Molar ratios and amount of H_2O_2 : FeSO_4 :PCP for pentachlorophenol degradation

H_2O_2 : FeSO_4 :PCP	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{mL}$	FeSO_4/mL	$\text{H}_2\text{O}/\text{mL}$	H_2O_2 : FeSO_4
1000:20:1	0.50 ^a	0.50 ^c	0	50
500:20:1	0.25 ^a	0.50 ^c	0.25	25
200:20:1	0.10 ^a	0.50 ^c	0.40	10
100:20:1	0.50 ^b	0.50 ^c	0	5
100:10:1	0.50 ^b	0.25 ^c	0.25	10
100:4:1	0.50 ^b	0.10 ^c	0.40	25
100:2:1	0.50 ^b	0.50 ^d	0	50

注:^a,^b分别表示 2.0 、 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2O_2 溶液;^c,^d分别表示 37.5 、 $3.75 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 FeSO_4 溶液。

Note:^a,^b represent H_2O_2 solution at 2.0 and $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, respectively;
^c,^d represent FeSO_4 solution at 37.5 and $3.75 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, respectively.

1.4.2 H_2O_2 和 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$

以铁源可给出的最大量 Fe^{2+} 计算,使用 H_2O_2 : Fe^{2+} :PCP 摩尔比为 $100:10:1$ 。试剂添加量为 $1.0 \text{ mL H}_2\text{O}_2$ ($0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)+ $5.0 \text{ mg Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 。

1.4.3 固体过氧化物和 FeSO_4 或 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$

以过氧化物和铁源可给出的最大量 H_2O_2 和 Fe^{2+} 计算,使用 H_2O_2 : Fe^{2+} :PCP 摩尔比为 $100:10:1$ 。固体过氧化物的添加量分别为 9.0 mg CP 、 20.0 mg UHP 、 9.4 mg SPB 、 12.8 mg SPC 。铁源添加为 1 mL FeSO_4 溶液 ($9.4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$),或 $5.0 \text{ mg Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ + 1.0 mL 高纯水。

1.5 测定项目及方法

1.5.1 PCP 测定

添加 4 mL 68% 甲醇水溶液于反应试管,避光振荡浸提 24 h , $1800 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 15 min ,上层液过滤 ($0.2 \mu\text{m}$),滤液待测。PCP 采用高效液相色谱(安捷伦 R1100)测定,流动相为甲醇:乙酸溶液 (1%)= $85:15$,流速 $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,柱温 $25 \text{ }^\circ\text{C}$,检测波长 304 nm ,PCP 保留时间约 6 min 。本实验石英砂中 PCP 回收率为 $94.96\% \pm 0.54\%$ ($n=6$),PCP 在石英砂中最低检测限 ($S/N=10$) 为 $0.4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

1.5.2 H_2O_2 含量测定

添加 4 mL 高纯水于反应试管,旋紧盖快速摇动, $1800 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 10 min ,上层液过滤 ($0.2 \mu\text{m}$),滤液待测。 H_2O_2 的测定采用 Nogueira 等^[23]报道的方法。基本原理为 H_2O_2 和 NH_4VO_3 在酸性条件下反应生成橙红色 VO_3^{+} 阳离子,测定其在 450 nm 的吸光值来计算

H_2O_2 含量。标准工作曲线由 H_2O_2 溶液与 NH_4VO_3 反应得到,标准溶液 H_2O_2 含量由碘量法测定。

1.5.3 活性过氧化物的含量测定

固体过氧化物中活性过氧化物的含量采用 Goi 等^[24]报道的方法测定。取一定量的固体过氧化物溶解于含 6% 盐酸和 14% 磷酸的混合酸溶液,以 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的高锰酸钾滴定,测得的活性过氧化物含量以“ $\text{mmol H}_2\text{O}_2 \cdot \text{g}^{-1}$ 固体”计,在 CP、SPB、SPC 和 UHP 中分别为 (10.79 ± 0.08)、(9.53 ± 0.06)、(8.41 ± 0.09)、(10.39 ± 0.02) $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$,与试剂瓶上标注的活性氧或 H_2O_2 含量范围相符。

1.5.4 pH 测定

添加 4 mL 高纯水于反应试管,快速摇匀,使用 Orion 720A pH 计测定,所得 pH 经校正体积变化导致的差异后为反应体系 pH。

2 结果与分析

2.1 H_2O_2 和 FeSO_4 比例对 PCP 降解的影响

不同摩尔浓度比的 H_2O_2 和 FeSO_4 对石英砂中 PCP 的降解如图1所示。在 FeSO_4 :PCP 为 $20:1$ 的处理中(图1a), H_2O_2 用量在 50 倍到 5 倍于 FeSO_4 时,PCP 降解速率在 6 h 内随 H_2O_2 用量减少略有降低;但降解率差异不大, 6 h 后为 $74.6\% \sim 79.9\%$, 24 h 后为 $83.3\% \sim 84.0\%$ 。保持 H_2O_2 :PCP 为 $100:1$ (图1b), FeSO_4 用量为 H_2O_2 的 $1/5 \sim 1/50$ 时,PCP 降解速率在 6 h 内随 FeSO_4 用量减少有明显降低;在 6 h 降解率为 $74.6\% \sim 28.0\%$,但在 24 h 后降解率较为接近,为 $83.5\% \sim 78.0\%$ 。在只添加 FeSO_4 或 H_2O_2 的对照中, 24 h 内 PCP 无明显降解。在 H_2O_2 : FeSO_4 :PCP= $100:20:1$ 和 $100:10:1$ 的处理中, 6 h 内 PCP 降解率相当(约 75%)。

以上结果说明在 FeSO_4 :PCP= $20:1$ 时, H_2O_2 使用量 ($5 \sim 50$ 倍于 Fe^{2+}) 不是限制因子;而在固定 H_2O_2 :PCP= $100:1$ 时, Fe^{2+} 添加量 (为 H_2O_2 的 $1/5 \sim 1/50$) 为影响 PCP 降解速率的限制因子,但对最终的降解率贡献不大。综合考虑试剂用量和 PCP 降解率,以下实验采用 H_2O_2 : FeSO_4 :PCP 为 $100:10:1$ 。

在图1所有处理中,PCP 降解率(24 h)最高值在 84% 左右。在 H_2O_2 : FeSO_4 :PCP= $100:10:1$ 体系中,监测 PCP 和 H_2O_2 浓度变化, 24 h 后加入新鲜 H_2O_2 和 FeSO_4 ,以期降解剩余 PCP,结果如图2所示。反应初期, H_2O_2 和 PCP 快速减少, 6 h 时剩余 H_2O_2 仅为 5% ,PCP 降解率达到约 80% 。 24 h 时已检测不到 H_2O_2 ,此

时PCP降解率比6h略微增加(81.5%),24~29 h PCP几乎无减少,与 H_2O_2 耗竭有关。而在24 h时添加与初始添加量相当的 H_2O_2 和 $FeSO_4$ 后, H_2O_2 在5 h内(24~29 h)再次耗尽,PCP降解仅增加2%,仍有16%左右的PCP不能被降解,与图1中情形一致。结果表明,PCP的降解与 H_2O_2 密切相关,在石英砂中有约16%的PCP不能被本研究的方法降解。

2.2 固体过氧化物和 $FeSO_4$ 配合对PCP降解的影响

以固体过氧化物为 H_2O_2 来源和 $FeSO_4$ 为铁源时

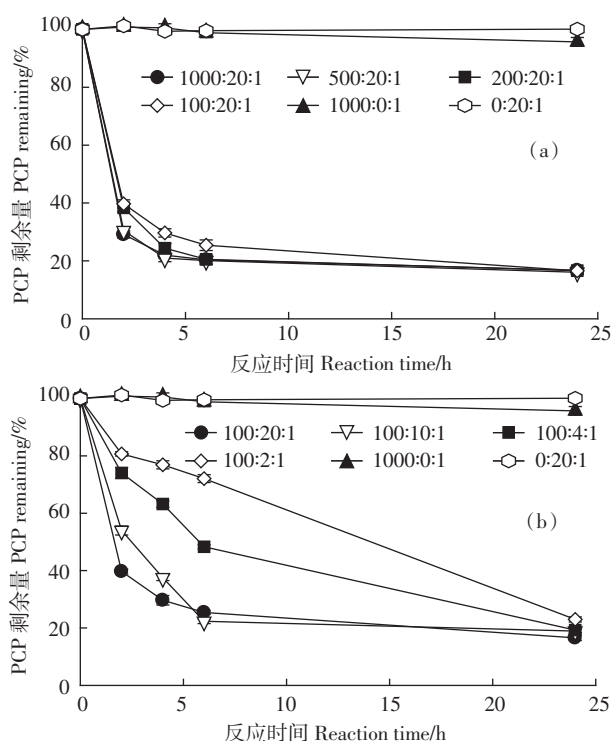
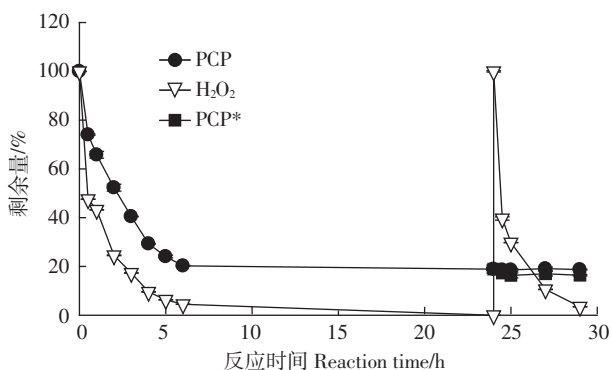
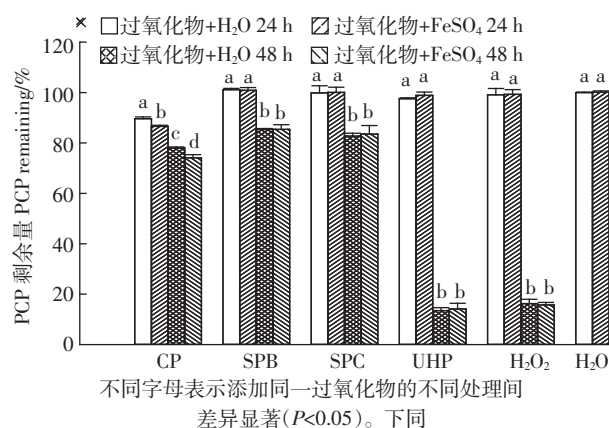


图1 不同添加比例的 $H_2O_2:FeSO_4:PCP$ 对PCP的降解
Figure 1 PCP degradation in treatments with $H_2O_2:FeSO_4:PCP$ at different molar ratio



PCP* 代表在24 h添加新鲜 H_2O_2 和 $FeSO_4$ 后PCP的变化
PCP* represents PCP change after adding fresh H_2O_2 and $FeSO_4$ at 24 h
图2 $H_2O_2:FeSO_4:PCP = 100:10:1$ 时体系PCP和 H_2O_2 的变化
Figure 2 Changes of PCP and H_2O_2 content at $H_2O_2:FeSO_4:PCP$ of 100:10:1

对PCP的降解如图3所示。无 $FeSO_4$ 添加时,SPB、SPC、UHP、 H_2O_2 在48 h内对PCP无明显降解,而CP对PCP在24 h和48 h内的降解率分别为10.4%和13.4%。同时添加过氧化物和 $FeSO_4$ 时,SPB、SPC、UHP、 H_2O_2 在24 h内对PCP的降解分别为14.6%、17.3%、86.5%、83.8%,但在24~48 h基本无增加。同时添加CP和 $FeSO_4$ 时,PCP在24 h和48 h内持续降解,分别为22.0%和25.9%。使用CP时,添加与不添加 $FeSO_4$ 的处理中,PCP降解率在24~48 h分别增加3.9%和3.0%,二者较为接近,PCP持续降解可能主要由CP引起,而添加 $FeSO_4$ 引起的Fenton反应贡献较小。



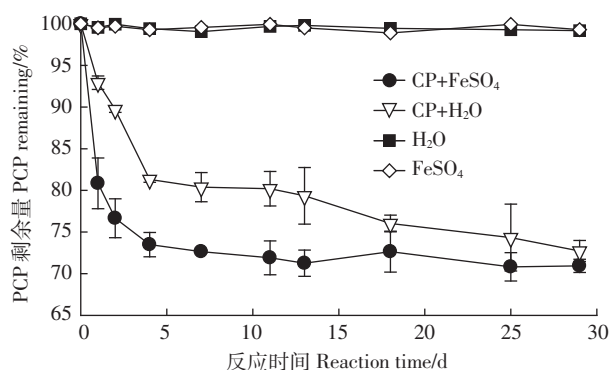
Different letters represent significant differences between different treatments with the same peroxide addition ($P < 0.05$). The same below

图3 不同过氧化物与 $FeSO_4$ 组合对PCP的降解($P < 0.05$)
Figure 3 PCP degradation in treatments with different peroxides in combination with $FeSO_4$ ($P < 0.05$)

在本研究体系中,SPB、SPC、UHP均能较快地溶解,而CP有大部分无法溶解,仍以固体粉末形态分布在溶液中或是与石英砂相混。在CP、SPB、SPC处理中,溶液pH快速升至12.2、10.4、11.7,有 $FeSO_4$ 存在时,红褐色沉淀快速出现,表明有 $Fe(OH)_3$ 或 Fe_2O_3 生成,并附着在试管壁和石英砂中。在HP、UHP处理中,有 $FeSO_4$ 存在时,pH在2~3之间,溶液呈浅黄绿色,表明 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 共同存在。

2.3 CP对PCP降解持续性的影响

为进一步探明CP对PCP降解的持续性,在添加或不添加 $FeSO_4$ 的处理中对PCP在30 d内的降解进行监测(图4)。PCP快速降解主要在前4 d,降解率分别为18.7%(CP)和26.5%(CP+ $FeSO_4$)。在4~29 d,CP+ $FeSO_4$ 处理中PCP降解率增幅小于3%,表明体系能降解PCP的活性成分在第4 d后基本耗尽。而在CP处理中无 $FeSO_4$ 添加时,PCP在4~29 d仍缓慢持

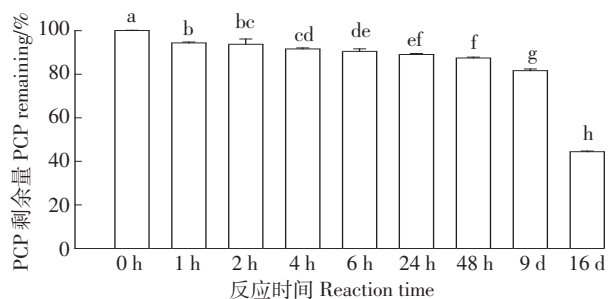
图4 CP和CP+FeSO₄对PCP的降解Figure 4 PCP degradation in treatment with CP or CP+FeSO₄

续减少,降解率增幅为8.6%,表明体系仍有部分活性氧化物持续作用。

2.4 纳米 Fe₃(PO₄)₂ 对 PCP 降解的影响

2.4.1 H₂O₂ 与 Fe₃(PO₄)₂ 的作用

H₂O₂ 和纳米 Fe₃(PO₄)₂ 对 PCP 在 16 d 内的降解如图 5 所示。在反应开始 1 h 内,PCP 降解率为 5.6%,而后降解明显变慢,1~24 h 降解率增加为 5.4%。PCP 在实验期间持续减少,表明活性成分一直存在。第 16 d 时,PCP 降解率为 55.6%,同时测得剩余 H₂O₂ 为 54.2 mmol·L⁻¹,约为初始添加量一半,表明体系 H₂O₂ 充足,导致 PCP 降解缓慢的原因可能是活性 Fe²⁺ 不足。在不同反应时间段 0~1 h、1~2 h、2~6 h、6~48 h、48 h~9 d、9~16 d,PCP 平均降解速率分别为 13.6、4.5、1.2、0.16、0.14、0.46 mg·kg⁻¹·h⁻¹。可见,在反应的前 6 h 内 PCP 的降解速率急剧变慢,而在 6 h~9 d 较为接近,但 9~16 d 的平均速率有所增加,为 2~9 d 的 3.3 倍。实验期间体系的 pH 保持在 4~5 之间,溶液颜色无明显变化,无其他可见沉淀生成,Fe₃(PO₄)₂ 仍以固体形式存在于溶液中或是与石英砂相混,表明 Fe₃(PO₄)₂ 在整个反应过程中较为稳定。

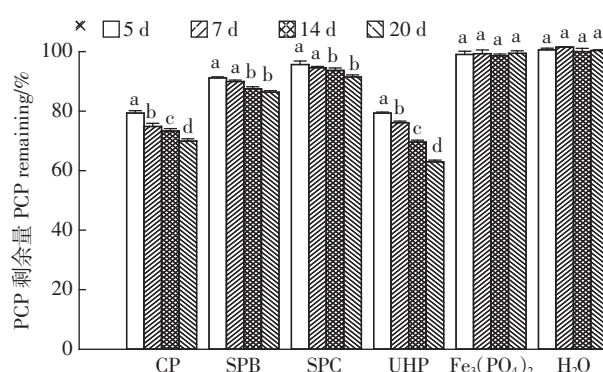


不同字母表示不同反应时间下 PCP 剩余量差异显著 ($P < 0.05$)
Different letters represent significant differences among PCP remaining
at different reaction time ($P < 0.05$)

图5 H₂O₂+Fe₃(PO₄)₂ 对 PCP 的降解Figure 5 PCP degradation in treatment with H₂O₂ plus Fe₃(PO₄)₂

2.4.2 固体过氧化物与 Fe₃(PO₄)₂ 的作用

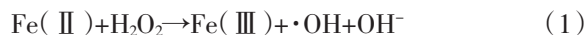
以固体过氧化物作为 H₂O₂ 来源与以 Fe₃(PO₄)₂ 为 Fe(II) 源对 PCP 在 20 d 内的降解如图 6 所示。PCP 在反应初期 5 d 内快速降解,而后在 5~20 d 降解变缓,与 2.4.1 中 H₂O₂ 和 Fe₃(PO₄)₂ 对 PCP 的降解相似。在 UHP 处理中,5 d 内 PCP 降解率 20.7%,而后缓慢增加,在 7、14、20 d 时分别为 23.9%、30.4%、37.0%。在 CP、SPB、SPC 处理中,PCP 降解率在前 5 d 分别为 20.7%、8.9%、4.3%,5~20 d 内分别增加 9.4%、4.8%、4.2%。无过氧化物添加时,Fe₃(PO₄)₂ 对 PCP 无降解作用,石英砂中 PCP 本身在 20 d 内也无降解。

图6 固体过氧化物+Fe₃(PO₄)₂ 对 PCP 的降解Figure 6 PCP degradation in treatments with solid peroxides and Fe₃(PO₄)₂

3 讨论

3.1 不同摩尔比例的 H₂O₂ 和 FeSO₄

根据 Fenton 反应中导致 H₂O₂ 分解为 O₂ 的自由机理^[2],本实验体系中可能发生的主要反应如方程 (1)~(6)。可见,在 Fenton 反应中 H₂O₂ 和 Fe(II) 均可能与有机物竞争消耗·OH,反应(3)、(4)、(5)。过量的 H₂O₂ 与·OH 反应生成氧化活性较低的 HOO·,同时 HOO·与 HOO·反应生成 H₂O₂ 和 O₂,导致增加 H₂O₂ 用量却不能提高甚至降低有机物降解效率。这与我们在 2.1 中观察到的结果相符,当固定 Fe²⁺ 使用量, H₂O₂:PCP 在 100~1000 之间时,PCP 降解差异并不明显。而固定 H₂O₂ 使用量时,Fe²⁺:H₂O₂ 在 1/5~1/50 之间,PCP 的降解速率随初始 Fe²⁺ 用量的增加而显著增加。这是因为当 H₂O₂ 相对于 Fe²⁺ 过量时,初始产生的·OH 量与 Fe²⁺ 为等摩尔量[反应(1)]。





燕启社等^[25]在研究 Fenton 反应去除土壤中有有机污染物时采用 $\text{H}_2\text{O}_2:\text{FeSO}_4$ 为 10:1, 污染物去除率在 120 min 内能达到 65%~89%, 与本实验体系中采用 $\text{H}_2\text{O}_2:\text{FeSO}_4:\text{PCP}$ 最佳比 100:10:1 一致, 但均比水处理中常使用的 $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}(\text{II})$ 范围 100~1000^[2] 更低。这是由于 PCP 负载在石英砂上, 处于非均相体系, 其中过量的 H_2O_2 对 $\cdot\text{OH}$ 的竞争消耗比在均相体系更严重。

3.2 过氧化物与 FeSO_4 组合

添加 SPB、SPC 于石英砂和水 1:1 的体系中, SPB、SPC 均能快速溶解并释放出 H_2O_2 ^[26], 且溶液 pH 快速升高至碱性 (pH 10~12), 导致 FeSO_4 以及 H_2O_2 和 Fe^{2+} 反应生成的 Fe^{3+} 形成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀, 二者在 Fenton 反应中都是活性很低的铁源^[2], 无法为反应持续提供 Fe^{2+} 。因此在添加 FeSO_4 和 SPB 或 SPC 的处理中, 仅观察到 PCP 在 24 h 内的一次性明显降解, 而后在 24~48 h 降解无明显增加 (图 3)。Miao 等^[11] 使用低浓度等摩尔比的 SPC 和 FeSO_4 , 在水溶液中初始 pH 约 6.5, 能高效降解 TCE。而在添加 H_2O_2 、UHP 的处理中, pH 保持在 2~3 之间, Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 能够共同存在, Fenton 反应能较好地持续进行, 直到过氧化物在 24 h 内消耗完 (图 2)。添加 CP 的处理中, CP 仅有小部分溶解, 但溶液 pH 快速升至 12 以上, 使 $\text{Fe}(\text{II})$ 源失活, 同时 CP 缓慢溶解持续释放出 H_2O_2 , 为碱催化 H_2O_2 降解 PCP 提供了可能^[27-28]。因此在 CP 以及 CP+ FeSO_4 的处理中观察到 PCP 有持续的降解 (图 3 和图 4)。可见, 以 FeSO_4 为铁源时, 添加固体过氧化物对体系 pH 的改变, 极大程度上影响到 Fe^{2+} 的有效性, 进而影响 Fenton 反应活性和持续性。

3.3 过氧化物与 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 组合

使用固体铁源时, 颗粒物表面催化作用以及溶液中可用 $\text{Fe}(\text{II})$ 的含量均是影响 Fenton 反应效率的重要因素^[16]。 H_2O_2 与 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 组合中, $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 颗粒表面 $\text{Fe}(\text{II})$ 活性催化位点在反应初期快速催化 H_2O_2 产生 $\cdot\text{OH}$ 氧化降解 PCP (图 5), 同时 $\text{Fe}(\text{II})$ 变成 $\text{Fe}(\text{III})$ 。但 $\text{Fe}(\text{III})$ 矿物是低效的 Fenton 铁源^[14], 且与 H_2O_2 反应再生成 $\text{Fe}(\text{II})$ 较缓慢, 致使颗粒物表面催化的 Fenton 反应因 $\text{Fe}(\text{III})$ 和 $\text{Fe}(\text{II})$ 循环的断链而减缓或终止。 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 在水溶液中 (25 °C) 溶度积常数为 1.71×10^{-36} , 溶解平衡时 Fe^{2+} 浓度为 $8.3 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[29]。在本研究中尽管固体 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 添加量为 $1.1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 但 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 有限溶解使溶液中 Fe^{2+} 保持

低浓度 ($\leq 8.3 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 能够缓慢但持续催化 H_2O_2 氧化降解 PCP。在第 16 d 测得溶液中 H_2O_2 仍有 $(54.2 \pm 1.1) \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 远高于 ($> 6.5 \times 10^5$ 倍) Fe^{2+} 浓度, 表明在实验期间 H_2O_2 处于大量过量状态, 对生成的 $\cdot\text{OH}$ 有较大消耗作用。随反应进行, 体系 H_2O_2 含量减少, 对 $\cdot\text{OH}$ 的竞争消耗也随之减弱, 同时部分 PCP 从石英砂中解吸使溶液中 PCP 含量增加, 因此在实验后期 (9~16 d) PCP 平均降解速率反而有所增加。这说明在铁源和污染物均处于非均相体系时, H_2O_2 使用量还应该再降低, 可以通过少量多次添加提高对有机物的去除效率^[30]。

在固体过氧化物与 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 的组合中 (图 6), 当致碱性过氧化物 CP、SPB、SPC 添加到水溶液中, 溶液中 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 与 OH 结合生成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ($K_{\text{sp}} = 8 \times 10^{-16}$) 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ($K_{\text{sp}} = 1 \times 10^{-36}$)^[31], 二者在碱性溶液中的溶解度远低于 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 。同时, 生成的 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 覆盖在 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 颗粒表面可能阻碍 Fe^{2+} 的溶解, 覆盖在石英砂表面阻碍 PCP 溶解或阻碍 PCP 与生成的活性氧化物接触。而在 UHP 或 $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 的处理中, pH 稳定在 4~5, 溶液中 Fe^{2+} 含量比 CP、SPB、SPC 处理高出很多, 因此在 5~20 d 内 CP、SPB、SPC 处理中 PCP 降解率增幅显著低于 UHP 和 H_2O_2 处理。

4 结论

(1) 固体类 Fenton 试剂在 20 d 内对石英砂体系中 PCP 的去除率为 8.6%~55.6%, 与传统 Fenton 试剂 (24 h 内达 84%) 相比其去除率较低, 但试剂的持续有效时间得到较大幅度延长, 由小于 24 h 增加至 20 d 以上, 故在土壤污染修复中具有更大潜力。

(2) 致碱性过氧化物 (CP、SPB、SPC) 作为类 Fenton 试剂时需要配合 pH 缓冲剂以提高对有机物的降解率, 而 UHP 在一定程度上可以替代 H_2O_2 。

(3) 固体铁源 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 溶解度过低, 限制了其对 PCP 的降解速率, 但其能够稳定提供 Fe^{2+} , 可以持续降解 PCP。使用溶解度比 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 稍高且稳定的固体铁源, 有望提高有机物的降解速率和效率。

参考文献:

- [1] Buxton G V, Greenstock C L, Helman W P, et al. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen-atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}^-$) in aqueous-solution[J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1988, 17(2): 513-886.
- [2] Pignatello J J, Oliveros E, MacKay A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and relat-

- ed chemistry[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2006, 36(1): 1–84.
- [3] Wang J L, Xu L J. Advanced oxidation processes for wastewater treatment; Formation of hydroxyl radical and application[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2012, 42(3): 251–325.
- [4] Bautista P, Mohedano A F, Casas J A, et al. An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment[J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2008, 83(10): 1323–1338.
- [5] Watts R J, Teel A L. Chemistry of modified Fenton's reagent (catalyzed H_2O_2 propagations-CHP) for in situ soil and groundwater remediation [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2005, 131(4): 612–622.
- [6] Petigara B R, Blough N V, Mignerey A C. Mechanisms of hydrogen peroxide decomposition in soils[J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(4): 639–645.
- [7] Baciocchi R, Boni M R, D'Aprile L. Hydrogen peroxide lifetime as an indicator of the efficiency of 3-chlorophenol Fenton's and Fenton-like oxidation in soils[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2003, 96(2/3): 305–329.
- [8] Watts R J, Foget M K, Kong S H, et al. Hydrogen peroxide decomposition in model subsurface systems[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 1999, 69(2): 229–243.
- [9] Northup A, Cassidy D. Calcium peroxide (CaO_2) for use in modified Fenton chemistry[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 152(3): 1164–1170.
- [10] Miao Z W, Gu X G, Lu S G, et al. Mechanism of PCE oxidation by percarbonate in a chelated $Fe(II)$ -based catalyzed system[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 275: 53–62.
- [11] Miao Z W, Gu X G, Lu S G, et al. Perchloroethylene (PCE) oxidation by percarbonate in Fe^{2+} -catalyzed aqueous solution: PCE performance and its removal mechanism[J]. *Chemosphere*, 2015, 119: 1120–1125.
- [12] Fu X R, Gu X G, Lu S G, et al. Benzene depletion by Fe^{2+} -catalyzed sodium percarbonate in aqueous solution[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 267: 25–33.
- [13] Pignatello J J, Day M. Mineralization of methyl parathion insecticide in soil by hydrogen peroxide activated with iron(III)-NTA or -HEIDA complexes[J]. *Hazardous Waste & Hazardous Materials*, 1996, 13(2): 237–244.
- [14] Sun Y F, Pignatello J J. Chemical treatment of pesticide wastes—evaluation of $Fe(III)$ chelates for catalytic hydrogen-peroxide oxidation of 2, 4-D at circumneutral pH[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1992, 40(2): 322–327.
- [15] Watts R J, Udell M D, Kong S H, et al. Fenton-like soil remediation catalyzed by naturally occurring iron minerals[J]. *Environmental Engineering Science*, 1999, 16(1): 93–103.
- [16] Matta R, Hanna K, Chiron S. Fenton-like oxidation of 2, 4, 6-trinitrotoluene using different iron minerals[J]. *Science of the Total Environment*, 2007, 385(1/3): 242–251.
- [17] Huang H H, Lu M C, Chen J N. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide and 2-chlorophenol with iron oxides[J]. *Water Research*, 2001, 35(9): 2291–2299.
- [18] Kong S H, Watts R J, Choi J H. Treatment of petroleum-contaminated soils using iron mineral catalyzed hydrogen peroxide[J]. *Chemosphere*, 1998, 37(8): 1473–1482.
- [19] Ardo S G, Nelieu S, Ona-Nguema G, et al. Oxidative degradation of nalidixic acid by nano-magnetite via Fe^{2+}/O_2 -mediated reactions[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(7): 4506–4514.
- [20] 裴欢, 毛飞, 司友斌. 纳米铁氧化物催化类 Fenton 反应降解抗生素磺胺[J]. 农业环境科学学报, 2015, 34(7): 1356–1362.
- PEI Huan, MAO Fei, SI You-bin. Degradation of antibiotic sulfanilamide in aqueous solution via a heterogeneous Fenton-like reaction catalyzed by nano-iron oxides[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2015, 34(7): 1356–1362.
- [21] Pereira M C, Oliveira L C A, Murad E. Iron oxide catalysts: Fenton and Fenton-like reactions: A review[J]. *Clay Minerals*, 2012, 47(3): 285–302.
- [22] Scaccia S, Carewska M, Di Bartolomeo A, et al. Thermoanalytical investigation of nanocrystalline iron(II) phosphate obtained by spontaneous precipitation from aqueous solutions[J]. *Thermochimica Acta*, 2003, 397(1/2): 135–141.
- [23] Nogueira R F, Oliveira M C, Paterlini W C. Simple and fast spectrophotometric determination of H_2O_2 in photo-Fenton reactions using metavanadate[J]. *Talanta*, 2005, 66(1): 86–91.
- [24] Goi A, Viisimaa M, Trapido M, et al. Polychlorinated biphenyls-containing electrical insulating oil contaminated soil treatment with calcium and magnesium peroxides[J]. *Chemosphere*, 2011, 82(8): 1196–1201.
- [25] 燕启社, 孙红文, 周长波, 等. 类 Fenton 氧化在污染土壤修复中的应用[J]. 生态环境, 2008, 17(1): 216–220.
- YAN Qi-she, SUN Hong-wen, ZHOU Chang-bo, et al. Application of Like-Fenton oxidation on remediation of contaminated soil[J]. *Ecology and Environment*, 2008, 17(1): 216–220.
- [26] McKillop A, Sanderson W R. Sodium perborate and sodium percarbonate: Cheap, safe and versatile oxidising agents for organic synthesis[J]. *Tetrahedron*, 1995, 51(22): 6145–6166.
- [27] Arienzo M. Degradation of 2, 4, 6-trinitrotoluene in water and soil slurry utilizing a calcium peroxide compound[J]. *Chemosphere*, 2000, 40(4): 331–337.
- [28] Katafias A, Lipińska M, Strutyński K. Alkaline hydrogen peroxide as a degradation agent of methylene blue—kinetic and mechanistic studies [J]. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2010, 101(2): 251–266.
- [29] Al-Borno A, Tomson M B. The temperature dependence of the solubility product constant of vivianite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1994, 58(24): 5373–5378.
- [30] Chu W, Chan K H, Kwan C Y, et al. Degradation of atrazine by modified stepwise-Fenton's processes[J]. *Chemosphere*, 2007, 67(4): 755–761.
- [31] Stumm W, Lee G F. Oxygenation of ferrous iron[J]. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1961, 53(2): 143–146.