

Fe/Co双金属材料活化过一硫酸盐氧化降解水中2,4-D

张荣, 罗新宇, 杨琦

引用本文:

张荣, 罗新宇, 杨琦. Fe/Co双金属材料活化过一硫酸盐氧化降解水中2,4-D[J]. *农业环境科学学报*, 2024, 43(3): 665-674.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2023-0227>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

[超声活化过硫酸盐氧化降解水溶液中的全氟辛烷磺酸盐](#)

李炳智, 朱江

*农业环境科学学报*. 2019, 38(4): 912-920 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-0638>

[CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>气氛下热解工艺对稻秆生物炭吸附Cd<sup>2+</sup>的影响](#)

周红卫, 陈振焱, 胡超, 张亚平, 顾东清

*农业环境科学学报*. 2020, 39(7): 1605-1612 <https://doi.org/10.11654/jaes.2019-1406>

[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>

[沸石-纳米零价铁的制备及其对溶液中Cu<sup>2+</sup>的吸附研究](#)

王顺利, 王秀红, 周新初, 艾晓杰, 邱江平, 李银生

*农业环境科学学报*. 2017, 36(3): 583-590 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016-1209>

[不同水分对半干旱地区砂壤土温室气体排放的短期影响](#)

李平, 魏玮, 郎漫

*农业环境科学学报*. 2021, 40(5): 1124-1132 <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-1377>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

张荣, 罗新宇, 杨琦. Fe/Co双金属材料活化过一硫酸盐氧化降解水中2,4-D[J]. 农业环境科学学报, 2024, 43(3): 665–674.

ZHANG R, LUO X Y, YANG Q. Oxidative degradation of 2,4-D in water by Fe/Co bimetallic nanocomposite-activated peroxymonosulfate [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2024, 43(3): 665–674.



开放科学 OSID

# Fe/Co双金属材料活化过一硫酸盐 氧化降解水中2,4-D

张荣<sup>1</sup>, 罗新宇<sup>2,3</sup>, 杨琦<sup>2,3\*</sup>

(1. 生态环境部土壤与农业农村生态环境监管技术中心, 北京 100012; 2. 中国地质大学(北京)水资源与环境工程北京市重点实验室, 北京 100083; 3. 中国地质大学(北京)地下水循环与环境演化教育部重点实验室, 北京 100083)

**摘要:**为了处理有机氯除草剂2,4-二氯苯氧乙酸(2,4-D)造成的环境污染,本研究采用液相还原法制备了铁钴双金属纳米颗粒(n-Fe/Co),并通过Fe、Co的合成比例优化了活化过一硫酸盐(PMS)体系对2,4-D的降解性能。结果表明:在pH为4.5的条件下,使用0.03 g·L<sup>-1</sup>的n-Fe/Co和0.5 mmol·L<sup>-1</sup>的PMS,2,4-D(10 mg·L<sup>-1</sup>)在30 min内完全去除,与单纯的纳米零价铁(nZVI)相比,2,4-D的去除率提升了60.9个百分点。n-Fe/Co可以在很宽的pH范围(2–9)和复杂的阴离子条件下有效去除2,4-D。自由基抑制实验表明羟基自由基是参与反应的主要活性物种(贡献率达到62.2%)。在中间产物分析的基础上,提出了2,4-D在n-Fe/Co-PMS体系中的降解机理和降解途径。研究表明,n-Fe/Co复合材料活化PMS系统在处理水中的2,4-D除草剂污染方面有很大的应用前景。

**关键词:**2,4-二氯苯氧乙酸(2,4-D);纳米零价铁;双金属;过一硫酸盐;自由基

中图分类号:X703 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2024)03-0665-10 doi:10.11654/jaes.2023-0227

## Oxidative degradation of 2,4-D in water by Fe/Co bimetallic nanocomposite-activated peroxymonosulfate

ZHANG Rong<sup>1</sup>, LUO Xinyu<sup>2,3</sup>, YANG Qi<sup>2,3\*</sup>

(1. Technical Centre for Soil, Agriculture and Rural Ecology and Environment, Ministry of Ecology and Environment, Beijing 100012, China; 2. Beijing Key Laboratory of Water Resources & Environmental Engineering, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China; 3. Ministry of Education Key Laboratory of Groundwater Circulation and Environmental Evolution, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China)

**Abstract:** To alleviate environmental pollution caused by the organic chlorinated herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D), in this study, iron-cobalt bimetallic nanoparticles (n-Fe/Co) were prepared by liquid-phase reduction, and the degradation performance of 2,4-D via the activated peroxymonosulfate (PMS) system was optimized by adjusting the synthesis ratio of iron and cobalt. The results showed that 2,4-D (10 mg·L<sup>-1</sup>) was completely removed within 30 min using 0.03 g·L<sup>-1</sup> of n-Fe/Co and 0.5 mmol·L<sup>-1</sup> of PMS at pH 4.5, and the removal of 2,4-D was enhanced by 60.9 percent compared with the application of nano zero-valent iron (nZVI) alone. We found that n-Fe/Co could effectively remove 2,4-D over a wide pH range (2–9) and under complex anion conditions. Free radical inhibition experiments revealed that hydroxyl radicals were the main active species involved in the reaction, with a contribution rate of 62.2%. On the basis of our analysis of intermediate products, we propose a degradation mechanism and the degradation pathway of 2,4-D in the n-Fe/Co-

收稿日期:2023-03-27 录用日期:2023-06-15

作者简介:张荣(1989—),女,河北沧州人,硕士,工程师,主要从事农业生态环境污染防治研究。E-mail:zhangrong@tcare-mee.cn

\*通信作者:杨琦 E-mail:yq@cugb.edu.cn

基金项目:国家科技重大专项(2015ZX07406005-001);大气污染成因与控制技术研究重点专项(2016YFC0209205)

Project supported: National Science and Technology Major Project of China (2015ZX07406005-001); Air Pollution Cause and Control Technology Research Key Project (2016YFC0209205)

PMS system. The findings of this study indicate that the n-Fe/Co nanocomposite-activated PMS system has considerable application potential for the treatment of 2, 4-D herbicide pollution in water.

**Keywords:** 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2, 4-D); nano zero-valent iron; bimetal; peroxymonosulfate; radical

2,4-二氯苯氧乙酸(2,4-D)是一种典型的阔叶有机氯除草剂,因具有高效性、高选择性和低成本的优势而被广泛使用<sup>[1]</sup>。然而,不正确的喷洒方式和过度的使用导致2,4-D经常在水环境中被检出。2,4-D能够长久滞留在环境中,因具有干扰内分泌系统的能力和致癌变作用,而对自然生态系统和人类健康具有巨大的潜在危害<sup>[2-3]</sup>。因此,必须寻求一种高效、安全的方法来治理越来越广泛的2,4-D污染。

近年来,因为基于活化硫酸盐的高级氧化技术可以有效地去除水中的有机污染物,从而得到了研究人员的广泛关注<sup>[4-5]</sup>。纳米零价铁(nZVI)具有颗粒小、反应活性强的优点,作为过一硫酸盐(PMS)的催化活化材料有很好的催化效果<sup>[6]</sup>。但nZVI会因为制备过程中的磁效应而团聚在一起,而且容易被氧化,分散性也较差<sup>[7-8]</sup>。因此,对nZVI进行改性以克服上述缺点成为该领域研究的重点和热点<sup>[9]</sup>。为了提升催化效果,一些研究者尝试添加其他的金属(Pb、Cu、Ni等)与nZVI形成双金属复合材料,在体系中构成电池,从而加快零价铁的氧化失电子速率,提升零价铁活性,进而在PMS氧化体系中更高效地去除污染物<sup>[10-11]</sup>。Qu等<sup>[12]</sup>合成的Fe/Cu双金属材料,对盐酸四环素和六价铬的复合污染展现出了优异的去除效果。而且,其他金属的掺入也可以提高nZVI的分散性,使得更多的活性位点暴露出来,从而提高反应体系的降解能力<sup>[13]</sup>。

在实际生产和应用中,作为贵金属的Pd、Pt等因高昂的价格难以实现大规模的生产使用,而Co具有相对较低的成本和对 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的高催化活性,因此Co的应用潜力很高<sup>[14]</sup>。合成的Fe/Co复合材料不但具有铁磁性可以在使用后回收,而且能够降低使用成本,还可以保有钴基材料的催化能力。然而,目前关于铁钴纳米(n-Fe/Co)复合材料对活化PMS降解2,4-D或农药生产废水的机理及路径研究还不明确,相关的研究报告也较少。

本研究引入Co对nZVI进行修饰,合成了催化活性高、价格低、制备简单、性能稳定且易于回收的n-Fe/Co复合材料,并将其用于PMS活化体系中,以实现高效氧化降解2,4-D。同时研究了不同的环境条件以及天然水体中常见的阴离子对n-Fe/Co-PMS体系

中2,4-D降解的影响,为n-Fe/Co修复2,4-D农药污染水体的应用提供一定的理论借鉴。此外,根据实验和反应产物测试结果,提出了2,4-D的降解机理、主要产物和可能的降解途径,以期为n-Fe/Co进一步在农药生产废水处理和实际农药污染水体中的应用提供参考。

## 1 材料与amp;方法

### 1.1 实验试剂

2,4-D(>98.8%,Merk)、甲醇(色谱纯,Fisher);过硫酸氢钾( $\text{KHSO}_5$ )、碘化钾(KI)、硫酸亚铁( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )、氯化钴( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、硼氢化钠( $\text{NaBH}_4$ )均为分析级,购自天津光复公司;碳酸氢钠( $\text{NaHCO}_3$ )、硝酸钠( $\text{NaNO}_3$ )、硫酸钠( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )、氯化钠( $\text{NaCl}$ )、无水乙醇( $\text{EtOH}$ )、叔丁醇(TBA)均为分析级,购自国药集团。实验过程中的用水均为去离子水。

### 1.2 Fe/Co催化剂的制备

将一定量的去离子水添加到装有氮气( $\text{N}_2$ )吹扫管道和可调机械搅拌装置的500 mL的三口烧瓶中,通入 $\text{N}_2$  10 min,然后按比例加入 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,使用机械搅拌器在 $\text{N}_2$ 的保护下持续搅拌30 min,直到完全溶解。采用蠕动泵将溶解好的 $\text{NaBH}_4$ 加入到该溶液中,待全部滴入后,再进行30 min的搅拌混合,然后陈化1 h。陈化后分离材料与上清液,将所得材料用 $\text{EtOH}$ 和脱氧水交替洗涤3遍,然后在真空条件下冷冻干燥12 h得到新鲜的n-Fe/Co复合材料,复合材料使用研钵研磨均匀,放入冰箱冷冻层内存用。

### 1.3 催化剂的表征

通过扫描电子显微镜(SEM)和能量色散光谱(EDS)分析n-Fe/Co材料的形态。通过X射线衍射(XRD)鉴定n-Fe/Co的晶相。采用X射线光电子能谱(XPS)研究n-Fe/Co材料的化学组成。纳米颗粒的比表面积特性采用全自动比表面及孔隙度分析仪(BET)进行测定,仪器型号为麦克ASAP2460。总有机碳(TOC)通过岛津TOC-L CPH分析仪测定。Fe和Co的浸出量通过电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-OES-6300 thermo-Science)测定。

### 1.4 实验程序

使用110 mL的玻璃血清瓶进行实验,向血清瓶

中加入一定浓度的2,4-D溶液,随后称量催化剂(n-Fe/Co)与氧化剂(PMS)加入到血清瓶中,再将反应瓶放入恒温水浴振荡器中,振荡混合均匀。在规定的时点,用1 mL注射器取样,然后用聚四氟乙烯滤膜(0.22  $\mu\text{m}$ )过滤后注入装有20  $\mu\text{L}$ 甲醇的2 mL取样瓶中,再注入液相色谱仪中对2,4-D浓度进行测定。每组实验进行3次。在进行pH的影响实验时,使用0.1 mol·L<sup>-1</sup>的H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>和0.1 mol·L<sup>-1</sup>的NaOH调节反应溶液pH。

实验中污染物2,4-D浓度的测定使用Waters高效液相色谱(HPLC),分离和进样单元为Waters 1525系统,UV检测器是Waters 2487,使用C-18色谱柱(150 mm×4.6 mm,填料粒径5  $\mu\text{m}$ )。测试条件:甲醇/水相=75/25,进样量=20  $\mu\text{L}$ ,流速=1 mL·min<sup>-1</sup>,波长=284 nm。使用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS, QP2010-SE)测定2,4-D的降解产物,每次进样量为1  $\mu\text{L}$ 。操作参数如下:载气使用高纯度N<sub>2</sub>,HP-5MS柱设定1 mL·min<sup>-1</sup>的流速,分离比例为5:1。色谱柱加热步骤:首先在35  $^{\circ}\text{C}$ 停留1 min,然后升温至300  $^{\circ}\text{C}$ 停留1 min,进样和检测时的温度都为280  $^{\circ}\text{C}$ 。

### 1.5 自由基抑制实验

为考察n-Fe/Co活化PMS体系中主要的自由基种类以及它们在2,4-D降解过程中的贡献率,针对反应体系分别进行自由基抑制实验。采用EtOH和TBA作为淬灭剂进行活化PMS体系的自由基进行抑制实验。

## 2 结果与分析

### 2.1 催化剂的表征

为了观察n-Fe/Co的微观结构和元素组成,对n-Fe/Co进行了SEM和EDS分析。如图1a和图1b所示,制备得到的n-Fe/Co的直径约为50 nm,并且球状的n-Fe/Co纳米颗粒彼此不规则地聚集形成链状结构。EDS结果显示催化剂表面的元素组成主要是Fe和Co元素,元素质量比约10:1,这表明成功合成了n-Fe/Co复合材料(图1c~图1f)。XRD结果如图2所示,n-Fe/Co在 $2\theta=64.99^{\circ}$ 、 $82.29^{\circ}$ 处的峰对应于Co的(200)、(211)晶面,属于晶体尖石结构<sup>[15]</sup>。而在 $2\theta=44.65^{\circ}$ 处有一个更尖锐的峰,这是零价铁的一个特征峰,表明在合成的n-Fe/Co催化剂中零价铁具有较高的结晶度和较好的晶型<sup>[6]</sup>。

比表面积是影响催化剂反应效果的重要指标之一<sup>[17]</sup>。n-Fe/Co的等温吸附和解吸曲线以及孔径分布如图2b所示。由于n-Fe/Co的吸附-解吸等温线曲线

呈IV型且具有H3型回滞环,所以认为n-Fe/Co具有较为明显的介孔结构<sup>[18]</sup>。BET测试结果表明,制备的n-Fe/Co具有22.30 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>的比表面积、3.83 nm的平均孔径和0.059 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>的孔体积,较大的比表面积也带来了丰富的反应位点。通过XPS技术扫描了n-Fe/Co的表面元素,结果如图3所示。从图3a可以看出,n-Fe/Co表面存在Fe、O和Co元素,这表明材料的成功合成。从图3b可以看出,Fe 2p<sub>3/2</sub>对应于Fe<sup>0</sup>在706.8 eV下的特征峰,表示了n-Fe/Co中明显的nZVI结构。位于709.93 eV和711.96 eV的峰则对应于Fe<sup>2+</sup>和Fe<sup>3+</sup>的特征峰<sup>[19]</sup>,这可能是由制备和储存期间材料的氧化引起的,从而推断出nZVI是典型的核-壳结构<sup>[20]</sup>。图3c中的O 1s光谱可分为530.5 eV的吸附H<sub>2</sub>O、531.93 eV的吸附O<sup>2-</sup>和533.01 eV的吸附—OH<sup>[21]</sup>。图3d中Co的窄能谱以Co<sup>0</sup>(780.73 eV)、Co<sup>2+</sup>(784.2 eV)和Co<sup>3+</sup>(789.22 eV)3种价态存在,这表明Fe/Co双金属材料的制备含有Co<sup>0</sup><sup>[22]</sup>。

### 2.2 n-Fe/Co催化PMS的优化

在2,4-D的浓度为10 mg·L<sup>-1</sup>、PMS的用量为0.5 mmol·L<sup>-1</sup>、温度为30  $^{\circ}\text{C}$ 、n-Fe/Co的用量为30 mg·L<sup>-1</sup>、pH=4.5时,研究了n-Fe/Co活化PMS降解2,4-D的性能。图4显示,在不存在PMS的情况下,30 min内仅有11.3%的污染物被去除,这可能因为n-Fe/Co吸附能力较弱<sup>[23]</sup>。而当只有PMS存在时,去除率也仅有17.6%,这表明仅靠PMS无法有效降解2,4-D。相比存在PMS的情况,单独的nZVI在30 min内降解了39.1%的2,4-D,显然仅使用nZVI无法实现2,4-D的完全去除。而且,随着Co的掺杂率从6%提升到25%,n-Fe/Co的表观速率常数(*k*)从0.075 2 min<sup>-1</sup>提升到0.214 8 min<sup>-1</sup>,在30 min内实现了2,4-D的完全去除,去除率提升了60.9个百分点。这说明Fe、Co之间存在协同作用,可能是因为Co的存在可以加快nZVI的失电子速度,同时也可以提高nZVI的分散性,使得活性位点能够有效暴露出来<sup>[24]</sup>。考虑到反应效率、环境影响和经济成本,本研究选择了9%的Co含量进行后续研究,并记为n-Fe/Co。

### 2.3 催化效果影响因素

催化剂的用量不仅是工艺优化的重要因素,而且也运行成本密切相关<sup>[25]</sup>。因此,在未调整的初始pH条件下(pH=4.5),研究了n-Fe/Co剂量对2,4-D降解的影响。2,4-D的浓度为10 mg·L<sup>-1</sup>,PMS的浓度为0.5 mmol·L<sup>-1</sup>。结果如图5a所示,随着n-Fe/Co用量的增加,2,4-D的降解效率也逐渐提高。当n-Fe/Co

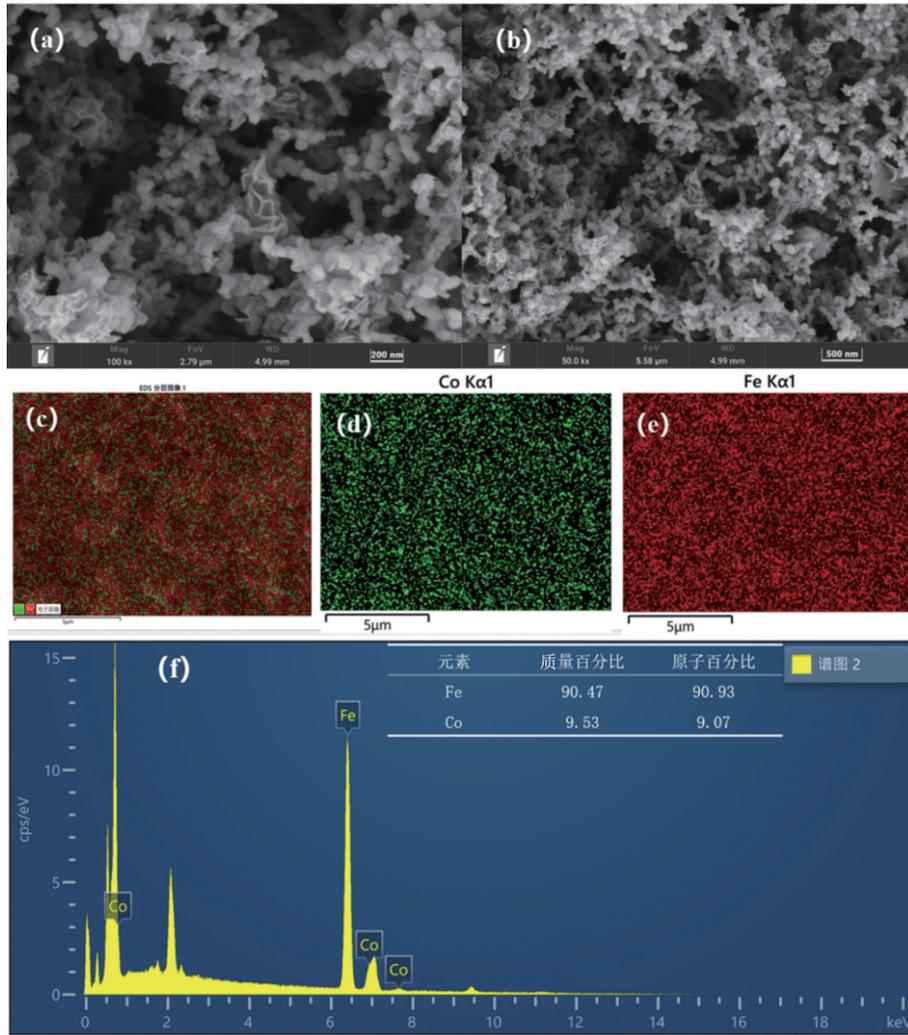


图1 n-Fe/Co复合材料的SEM图(a,b)和EDS图(c~f)  
Figure 1 SEM images(a,b) and EDS(c-f) of n-Fe/Co composites

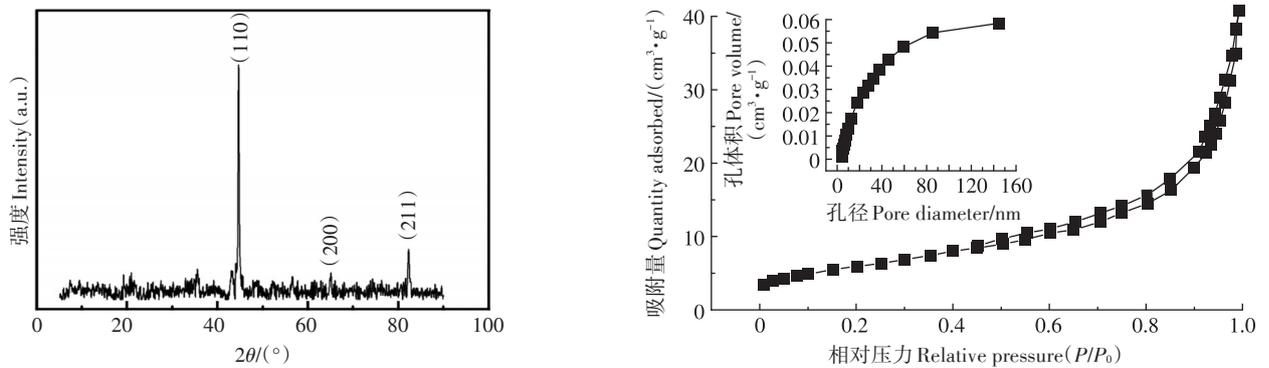


图2 n-Fe/Co复合材料的XRD谱图(a)和n-Fe/Co复合材料的N<sub>2</sub>吸附-解吸曲线(b)及材料孔径分布(插图)  
Figure 2 XRD spectra of n-Fe/Co composites(a) and N<sub>2</sub> adsorption-desorption curves of n-Fe/Co composites(b) and pore size distribution of the material(inset)

的剂量从0.01 g·L<sup>-1</sup>增加到0.03 g·L<sup>-1</sup>, 2,4-D的去除率从约80%提升到100%, *k*从0.057 1 min<sup>-1</sup>升至0.163 5 min<sup>-1</sup>(图6a)。这可能是因为随着n-Fe/Co的

投加量增大,可供PMS分解产生的活性位点增多,同时更多的亚铁离子释放到溶液中,生成更多的活性自由基(如·OH和SO<sub>4</sub>·<sup>-</sup>等),促进了2,4-D的氧化降

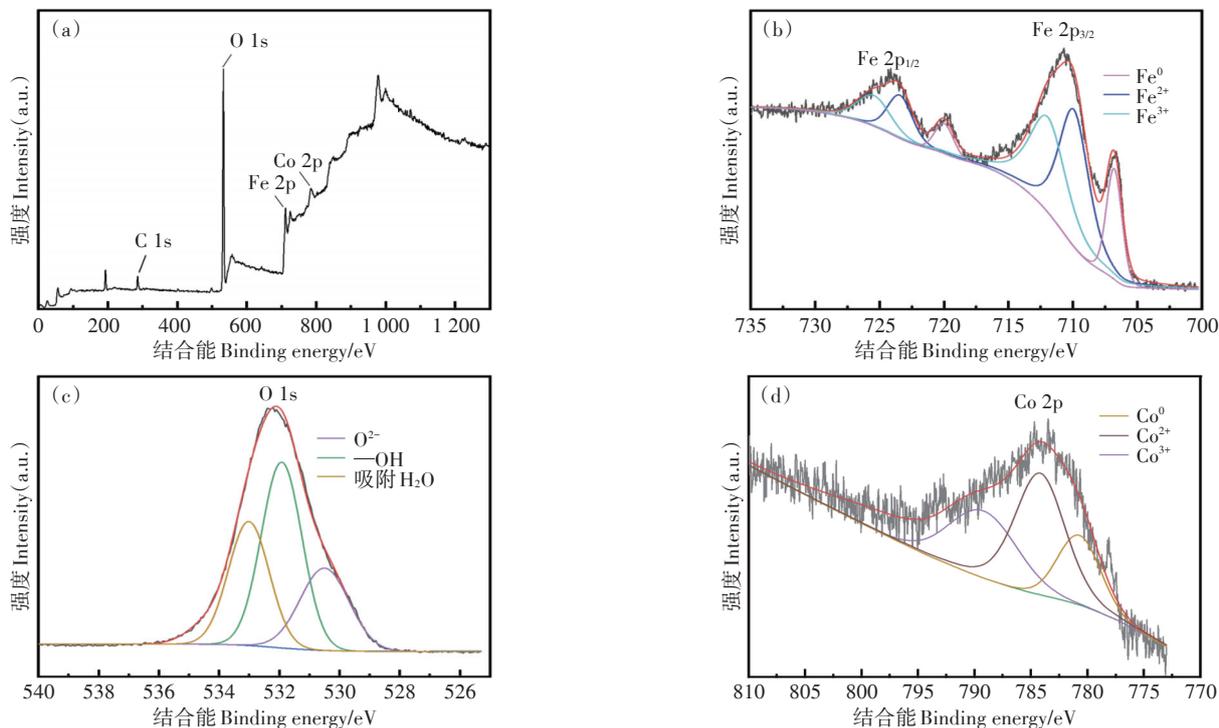


图3 n-Fe/Co复合材料XPS全扫描光谱(a)和Fe 2p、O 1s、Co 2p谱图(b~d)

Figure 3 XPS full spectrum of n-Fe/Co composite(a), Fe 2p spectrum(b), O 1s spectrum(c), Co 2p spectrum(d)

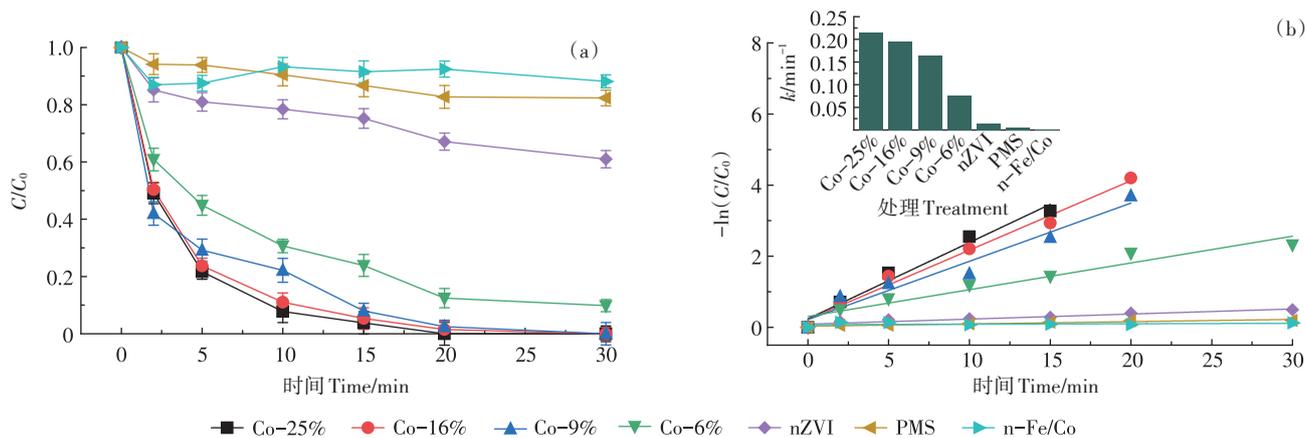


图4 不同体系下2,4-D的降解(a)以及相关动力学拟合(b)

Figure 4 Degradation of 2,4-D under different reaction systems(a) and the associated kinetics fit(b)

解<sup>[26]</sup>。当n-Fe/Co的用量继续增加时,尽管反应速率提升,但是2,4-D的降解率上升幅度较小,因此考虑到经济、环保等因素,在后续的操作中选择 $0.03 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 为n-Fe/Co添加量。

PMS被活化后能提供活性物质降解2,4-D,因此氧化剂PMS的浓度直接影响到2,4-D的降解效率<sup>[4]</sup>。如图5b所示,当同时添加n-Fe/Co和PMS时,2,4-D的降解率随PMS浓度的增大而明显升高。当PMS浓度由 $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 增大到 $0.3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,2,4-D降解率由49.4%快速提高到88.5%,而 $k$ 由 $0.0219 \text{ min}^{-1}$ 增

大到 $0.5068 \text{ min}^{-1}$ (图6b),提高了约20倍。这可能是由于PMS浓度的增加,在体系中分解出更多的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 活性自由基,因此能够提高2,4-D的氧化降解反应速率,从而加速2,4-D的降解<sup>[27]</sup>。

溶液的初始pH可以显著影响PMS的氧化能力,并且对催化剂的表面电荷产生影响<sup>[28]</sup>。如图5c所示,在较低的初始pH条件下,2,4-D的降解速率较高。而当溶液pH由4.5降低到2时,2,4-D降解的 $k$ 值扩大近4倍(图6c),从 $0.1635 \text{ min}^{-1}$ 提高至 $0.6079 \text{ min}^{-1}$ 。当pH在4.5~9的范围内时,2,4-D的降解速率

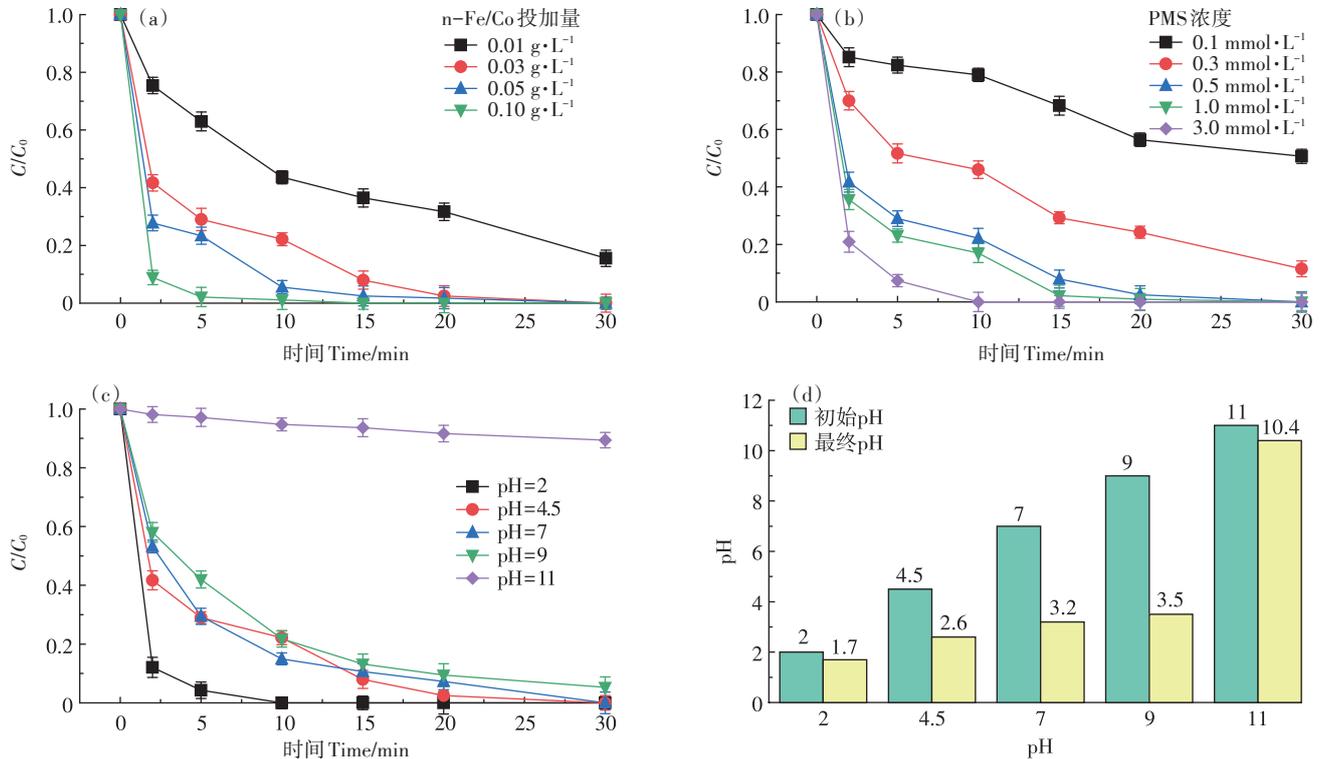


图5 n-Fe/Co复合材料投加量(a)、PMS浓度(b)、pH(c)对2,4-D降解的影响和反应前与反应30 min后pH变化(d)

Figure 5 Effects of n-Fe/Co composite dosage(a), PMS concentration(b), pH(c) on 2,4-D degradation and pH change before and after 30 min reaction(d)

变幅不大,说明 n-Fe/Co 能够在较为广泛的 pH 范围内有效活化 PMS。图 5d 表明了在不同初始 pH 下反应 30 min 后溶液 pH 均出现了降低的情况。除 pH 为 11 外,反应后的溶液 pH 都降为酸性,这表明 n-Fe/Co-PMS 体系降解 2,4-D 反应过程中产生了甲酸等小分子酸,从而使体系的 pH 降低<sup>[29]</sup>。

在实际水环境中广泛存在着  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  等无机阴离子,这些无机阴离子会消耗反应体系中的  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  和  $\cdot\text{OH}$ <sup>[30]</sup>。如图 6d 所示,共存阴离子对 2,4-D 的去除表现出不同程度的抑制,抑制作用在高阴离子浓度背景下更为明显。共存阴离子的抑制作用表现为  $\text{HCO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-}$ 。当  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度从 0 提升到  $100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 2,4-D 的降解率仅下降了 7.7 个百分点。这可能是  $\text{SO}_4^{2-}$  能够与  $\cdot\text{OH}$  发生反应生成  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ , 但淬灭实验表明发挥主要作用的是  $\cdot\text{OH}$ , 因此降解效率有所下降<sup>[31]</sup>。  $\text{HCO}_3^-$  是  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  和  $\cdot\text{OH}$  的淬灭剂,对反应起到了极强的抑制作用<sup>[32]</sup>。  $\text{NO}_3^-$  也会与  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  和  $\cdot\text{OH}$  发生反应而表现出较强的抑制作用,且  $\text{NO}_3^-$  可能会被催化剂吸附从而占据了活性位点<sup>[33]</sup>。至于  $\text{Cl}^-$  的抑制效果,可能主要是由于  $\text{Cl}^-$  会消耗  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ , 导致反应体系对 2,4-D 氧化降解作用减弱<sup>[34]</sup>。

## 2.4 催化剂回用和 n-Fe/Co-PMS 体系中的金属溶出

催化剂的可重复使用性和催化的稳定性是衡量它实际应用潜力的重要指标<sup>[35]</sup>。将反应后的 n-Fe/Co 催化剂回收,保持实验条件一致情况下进行了的循环利用实验,结果见图 7a。经过 3 个周期后, n-Fe/Co 仍然保持了很高的催化性能,对 2,4-D 的降解率为 73.8%, 即使经过 5 个周期,对 2,4-D 降解率仍然有 45.5%。2,4-D 降解率的下降与多个方面有关:一方面这是由于在使用过程中,催化剂中的零价铁被氧化,活性下降;另一方面, n-Fe/Co 对 2,4-D 有一定的吸附能力,表面的活性位点部分被 2,4-D 和降解产物占据,影响了 n-Fe/Co 的催化活性<sup>[36]</sup>。而且,在反应过程中可能存在金属离子的溶出,其也会影响 n-Fe/Co 的稳定性。

Co 金属催化剂存在金属离子溶出的风险,这不但会降低催化性能还有可能会对人体造成潜在的威胁<sup>[37]</sup>。因此,有必要对 n-Fe/Co 体系降解 2,4-D 过程中 PMS 的分解情况与催化剂中 Fe、Co 金属溶出量进行研究。如图 7b 所示,当加入 n-Fe/Co 催化剂后, PMS 迅速分解生成自由基, 2,4-D 的浓度也持续下降。反应结束后大约有 30.8% 的 PMS 残存在体系中。随着反应进行, n-Fe/Co 的主要元素 Fe 和 Co 持续释

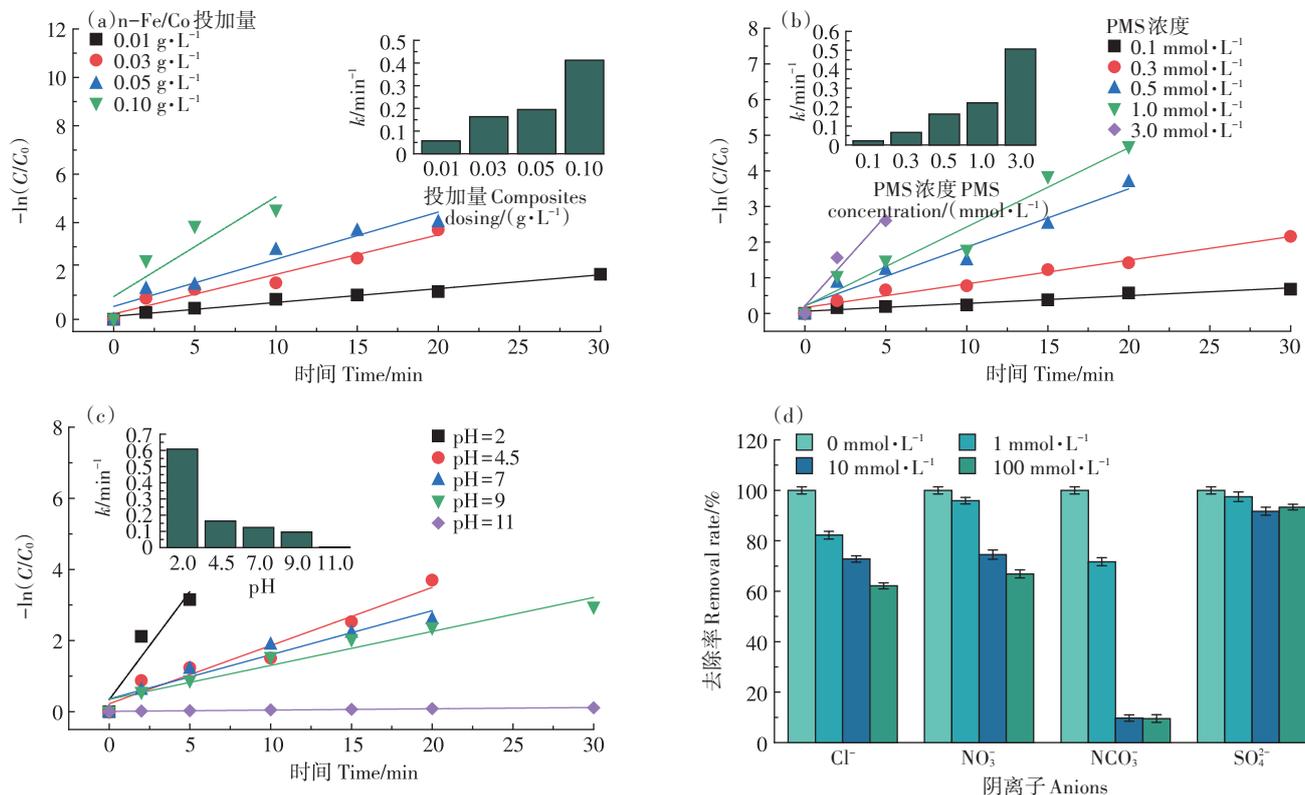


图6 n-Fe/Co的复合材料投加量(a)、PMS浓度(b)、pH(c)的动力学拟合和反应动力学常数(插图)及阴离子对2,4-D降解的影响(d)

Figure 6 Kinetic fits and reaction kinetic constants for n-Fe/Co composites dosing(a), PMS concentration(b), pH(c) (inset) and effects of anions on 2,4-D degradation(d)

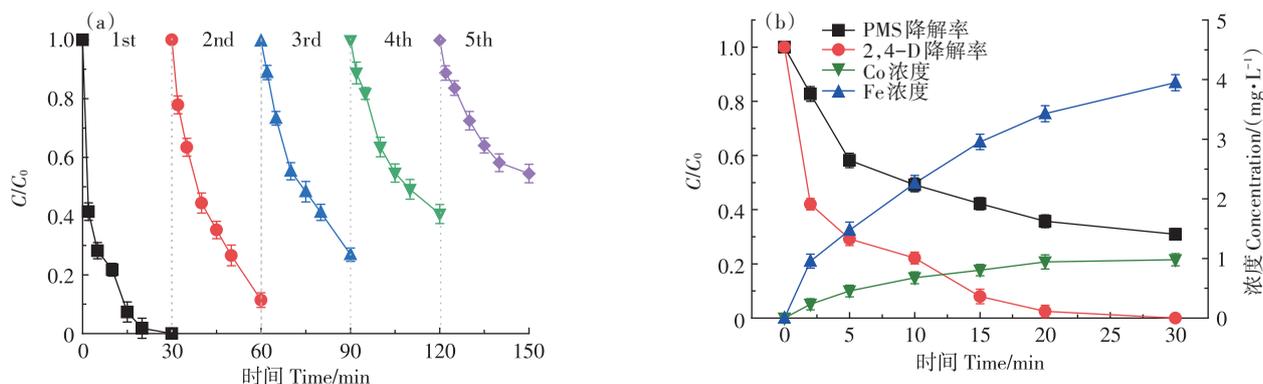


图7 n-Fe/Co-PMS降解2,4-D的循环使用试验(a)以及n-Fe/Co-PMS体系中PMS、2,4-D降解率和铁、钴浓度变化(b)

Figure 7 Recycling test of Fe/Co-PMS for degradation of 2,4-D(a), degradation rates of PMS and 2,4-D in n-Fe/Co-PMS system, Fe and Co concentrations(b)

放溶出,而在反应进行20 min后,Co的溶出达到平衡,总Co浓度为 $0.98 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。然而,此时Fe的浓度仍有上升,这可能是由于多余的PMS对 $\text{Fe}^{2+}$ 有氧化作用,使其被氧化生成 $\text{Fe}^{3+}$ 。反应结束时,体系中总Fe浓度为 $3.95 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

## 2.5 催化机理

为了研究n-Fe/Co-PMS体系中参与反应的自由

基对2,4-D降解的贡献,使用TBA和EtOH在整个2,4-D氧化过程中进行了自由基淬灭实验。TBA具有特定 $\cdot\text{OH}$ 亲和力( $k_{\cdot\text{OH}}=1.2\times 10^9\sim 2.8\times 10^9 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ),而EtOH则可以快速清除 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ ( $k_{\cdot\text{OH}}=1.2\times 10^9\sim 2.8\times 10^9 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ;  $k_{\text{SO}_4^{\cdot-}}=1.6\times 10^7\sim 7.7\times 10^7 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ )<sup>[38]</sup>。如图8a所示,分别加入TBA和EtOH后2,4-D的降解过程受到了极大的抑制,30 min内2,4-D的降

解率分别仅为37.8%和16.3%,这表明 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 在n-Fe/Co-PMS氧化2,4-D中发挥了重要作用。TBA对2,4-D降解的抑制率比EtOH低21.5个百分点,这归因于体系中 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 对2,4-D的氧化<sup>[39]</sup>。实验结果表明, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 对2,4-D的降解都有贡献,其中 $\cdot\text{OH}$ 的贡献率为62.2%, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的贡献率为21.5%。

为了探究n-Fe/Co-PMS氧化体系中2,4-D的降解机制和降解路径,采用GC-MS对2,4-D氧化降解过程中的中间产物进行了分析(图8b)。基于GC-MS测试结果与实验结果,图9中展示了2,4-D在n-Fe/Co-PMS体系中可能存在的降解路径。2,4-D降解的过程可能主要有羟基化、脱氯取代和苯环裂解<sup>[40]</sup>。PMS分解产生的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 首先会断开2,4-D支链官能团上的C-O键,2,4-D被分解为羟基乙酸和2,4-二氯酚(2,4-DCP)。随后2,4-DCP位于苯环上的氯被取代,生成2-氯对苯二酚(2-CHQ)和4,6-二氯

间苯二酚(4,6-DCR)。在羟基化作用下2-CHQ会生成2-氯-1,4-二氯苯醌(2-CBQ),而后4,6-DCR和2-CBQ会通过氧化过程分解生成小分子酸,这也说明关于反应后溶液pH降低是小分子酸所致的猜测是合理的。与此同时,羟基乙酸在脱氢以及羟基化作用下,分解生成一系列小分子酸。乙酸、甲酸、乙醛酸等小分子酸最终生成 $\text{CO}_2$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ ,实现矿化<sup>[41]</sup>。

### 3 结论

(1)在构建的n-Fe/Co活化PMS氧化降解2,4-D体系中,当温度为30℃时,n-Fe/Co的用量为 $0.03\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,PMS的用量为 $0.5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,溶液的初始pH为4.5时, $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的2,4-D可以在30 min内被完全降解。

(2)n-Fe/Co在广泛的pH范围内(2~9)能有效去除水中的2,4-D,但共存的无机阴离子会对n-Fe/Co降解2,4-D产生一定的抑制作用,抑制作用表现为

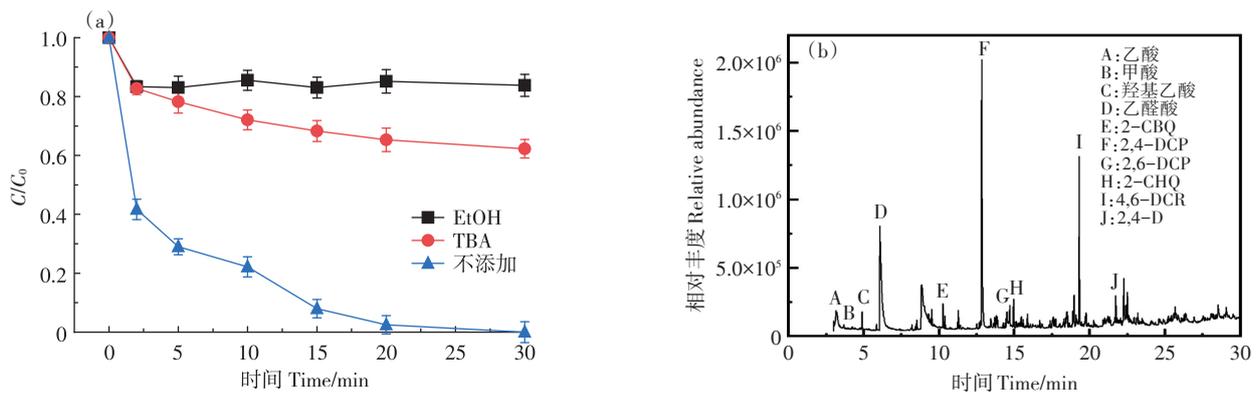


图8 自由基抑制剂对Fe/Co-PMS体系降解2,4-D的影响(a)和2,4-D降解产物的GC-MS分析(b)

Figure 8 Effects of free radical inhibitors on the degradation of 2,4-D by the Fe/Co-PMS system (a) and GC-MS analysis of 2,4-D degradation products (b)

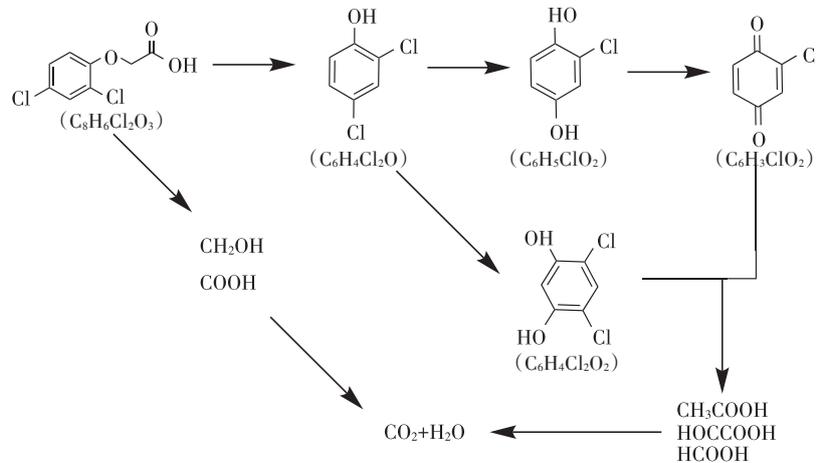


图9 n-Fe/Co-PMS体系下2,4-D可能的降解路径

Figure 9 Possible degradation pathways of 2,4-D in the n-Fe/Co-PMS system

$\text{HCO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-}$ 。

(3) 自由基抑制实验表明,  $\cdot\text{OH}$  和  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  在 n-Fe/Co-PMS 氧化 2,4-D 过程中发挥了重要作用, 贡献率分别为 62.2% 和 21.5%。并且, 通过 GC-MS 测试检测了降解过程的中间产物, 得出了可能的降解途径。

(4) n-Fe/Co-PMS 系统可以实现对 2,4-D 的有效去除, 而且 n-Fe/Co 复合材料具有优异的可重复使用性和稳定性, 有较好的实际应用潜力。

#### 参考文献:

- [1] BOSE S, SENTHIL KUMAR P, RANGASAMY G, et al. A review on the applicability of adsorption techniques for remediation of recalcitrant pesticides[J]. *Chemosphere*, 2023, 313: 137481.
- [2] ISLAM F, WANG J, FAROOQ M A, et al. Potential impact of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid on human and ecosystems[J]. *Environment International*, 2018, 111: 332-351.
- [3] INTISAR A, RAMZAN A, SAWAIRA T, et al. Occurrence, toxic effects, and mitigation of pesticides as emerging environmental pollutants using robust nanomaterials: a review[J]. *Chemosphere*, 2022, 293: 133538.
- [4] USHANI U, LU X, WANG J, et al. Sulfate radicals-based advanced oxidation technology in various environmental remediation: a state-of-the-art review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 402: 126232.
- [5] SHI Q, DENG S, ZHENG Y, et al. The application of transition metal-modified biochar in sulfate radical based advanced oxidation processes [J]. *Environmental Research*, 2022, 212: 113340.
- [6] ZHANG P, SONG D, XUE J X, et al. Sulfidated zero valent iron as a persulfate activator for oxidizing organophosphorus pesticides (OPPs) in aqueous solution and aged contaminated soil columns[J]. *Chemosphere*, 2021, 281: 130760.
- [7] TRAN M L, DENG S, FU C, et al. Efficient removal of antibiotic oxytetracycline from water using optimized montmorillonite-supported zero-valent iron nanocomposites[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, 27(24): 30853-30867.
- [8] WANG B, DENG C, MA W, et al. Modified nanoscale zero-valent iron in persulfate activation for organic pollution remediation: a review[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2021, 28(26): 34229-34247.
- [9] SHAN A, IDREES A, ZAMAN W Q, et al. Synthesis of nZVI-Ni@BC composite as a stable catalyst to activate persulfate: trichloroethylene degradation and insight mechanism[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(1): 104808.
- [10] CHEN Y, ZHANG J, XU H. Exploration of the degradation mechanism of ciprofloxacin in water by nano zero-valent iron combined with activated carbon and nickel[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2022, 345: 118212.
- [11] ZHOU L, LI Z, YI Y, et al. Increasing the electron selectivity of nanoscale zero-valent iron in environmental remediation: a review[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 421: 126709.
- [12] QU G, CHU R, WANG H, et al. Simultaneous removal of chromium(VI) and tetracycline hydrochloride from simulated wastewater by nanoscale zero-valent iron/copper-activated persulfate[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, 27(32): 40826-40836.
- [13] WANG Y, GONG Y, LIN N, et al. Enhanced removal of Cr(VI) from aqueous solution by stabilized nanoscale zero valent iron and copper bimetal intercalated montmorillonite[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 606: 941-952.
- [14] LIU B, WANG Y, HAO X, et al. Green synthesis of stable structure spindle FeCo-LDH through Fe-MOF template for efficient degradation of 2,4-D[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2022, 46: 102602.
- [15] DING L, HUANG Y, LIU X, et al. Broadband and multilayer core-shell FeCo@C@mSiO<sub>2</sub> nanoparticles for microwave absorption[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 812: 152168.
- [16] SU Y, ADELEYE A S, KELLER A A, et al. Magnetic sulfide-modified nanoscale zerovalent iron (S-nZVI) for dissolved metal ion removal[J]. *Water Research*, 2015, 74: 47-57.
- [17] JIANG R, LU G, YAN Z, et al. Insights into a CQD-SnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>/BiOCl Z-scheme system for the degradation of benzocaine: influence factors, intermediate toxicity and photocatalytic mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 374: 79-90.
- [18] PENG S, LIN Y, LEE W, et al. Removal of Cu<sup>2+</sup> from wastewater using eco-hydroxyapatite synthesized from marble sludge[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2023, 293: 126854.
- [19] LIU Y, ZHAO Y, WANG J. Fenton/Fenton-like processes with in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for degradation of emerging contaminants: advances and prospects[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 404: 124191.
- [20] KAŠLÍK J, KOLAŘÍK J, FILIP J, et al. Nanoarchitecture of advanced core-shell zero-valent iron particles with controlled reactivity for contaminant removal[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 354: 335-345.
- [21] ZHONG X, LU Z, LIANG W, et al. The fabrication of 3D hierarchical flower-like δ-MnO<sub>2</sub>@COF nanocomposites for the efficient and ultra-fast removal of UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> ions from aqueous solution[J]. *Environmental Science: Nano*, 2020, 7(11): 3303-3317.
- [22] KARMAKAR A, SRIVASTAVA S K. Transition-metal-substituted cobalt carbonate hydroxide nanostructures as electrocatalysts in alkaline oxygen evolution reaction[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, 3(8): 7335-7344.
- [23] LUO H, ZHOU X, CHEN Q, et al. Removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by the boron-nitrogen co-doped carbon nanotubes: insights into peroxymonosulfate adsorption and activation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 259: 118196.
- [24] LI J, LI X, HAN J, et al. Mesoporous bimetallic Fe/Co as highly active heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of tetracycline hydrochlorides[J]. *Scientific Reports*, 2019, 9(1): 15820.
- [25] LIANG X, ZHAO Y, GUO N, et al. Heterogeneous activation of peroxymonosulfate by Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> loaded biochar for efficient degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid[J]. *Colloids and Surfaces A: Physico-*

- chemical and Engineering Aspects*, 2021, 627:127152.
- [26] LIANG X, ZHAO Y, LIU J, et al. Highly efficient activation of peroxy-monosulfate by cobalt ferrite anchored in P-doped activated carbon for degradation of 2, 4-D: adsorption and electron transfer mechanism [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 642:757-770.
- [27] CHENG C, GAO S, ZHU J, et al. Enhanced performance of LaFeO<sub>3</sub> perovskite for peroxymonosulfate activation through strontium doping towards 2, 4-D degradation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 384:123377.
- [28] YOU J, ZHANG C, WU Z, et al. N-doped graphite encapsulated metal nanoparticles catalyst for removal of Bisphenol A via activation of peroxymonosulfate: a singlet oxygen-dominated oxidation process[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 415:128890.
- [29] CHEN H, ZHANG Z, YANG Z, et al. Heterogeneous fenton-like catalytic degradation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid in water with FeS [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 273:481-489.
- [30] ZHANG Q, SUN X, DANG Y, et al. A novel electrochemically enhanced homogeneous PMS-heterogeneous CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> synergistic catalysis for the efficient removal of levofloxacin[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 424:127651.
- [31] HE J, YANG X, MEN B, et al. Interfacial mechanisms of heterogeneous Fenton reactions catalyzed by iron-based materials: a review [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2016, 39:97-109.
- [32] SHAO S, XING D, ZHAO X. Effective sulfite activation with atomically dispersed cobalt loaded SBA-15 for iohexol abatement[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(4):108100.
- [33] GUAN Y, MA J, LIU D, et al. Insight into chloride effect on the UV/peroxymonosulfate process[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 352:477-489.
- [34] DING M, CHEN W, XU H, et al. Heterogeneous Fe<sub>2</sub>CoTi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>-MXene composite catalysts: synergistic effect of the ternary transition metals in the degradation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid based on peroxymonosulfate activation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 378:122177.
- [35] ZHOU X, LUO C, WANG J, et al. Recycling application of modified waste electrolytic manganese anode slag as efficient catalyst for PMS activation[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 762:143120.
- [36] MA Y, XIONG D, LV X, et al. Rapid and long-lasting acceleration of zero-valent iron nanoparticles@Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-based MXene/peroxymonosulfate oxidation with bi-active centers toward ranitidine removal[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(35):19817-19833.
- [37] WANG C, ZHAO J, CHEN C, et al. Catalytic activation of PS/PMS over Fe-Co bimetallic oxides for phenol oxidation under alkaline conditions[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 562:150134.
- [38] LIU B, WANG Y, HAO X, et al. Ternary transition metal organic frameworks (MOFs) CuZn-MIL101 (Fe) for peroxymonosulfate activation to degradation of 2-methyl-4-chlorophenoxyacetic acid (MCPA): a non-radical pathway dominated by singlet oxygen[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(1):109175.
- [39] HONG Q, LIU C, WANG Z, et al. Electron transfer enhancing Fe(II)/Fe(III) cycle by sulfur and biochar in magnetic FeS@biochar to active peroxymonosulfate for 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid degradation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 417:129238.
- [40] LIU L, CHEN Y, LI S, et al. Enhanced electrocatalytic cathodic degradation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid based on a synergistic effect obtained from Co single atoms and Cu nanoclusters[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 332:122748.
- [41] GARBOU A M, LIU M, ZOU S, et al. Degradation kinetics of hexachlorobenzene over zero-valent magnesium/graphite in protic solvent system and modeling of degradation pathways using density functional theory[J]. *Chemosphere*, 2019, 222:195-204.

(责任编辑:李丹)