球磨微米硫化零价铁活化双氧水降解有机污染物的研究

黄丹维 何佳 谷亚威 何锋*

(浙江工业大学环境学院 杭州 310014)

摘要 报道了机械球磨方法制备的微米硫化零价铁(S-ZVI)可以快速活化 H_2O_2 降解各类有机污染物. S-ZVI/ H_2O_2 降解苯酚的单位比表面积反应速率常数是 ZVI/ H_2O_2 的 5 倍以上, 且苯酚的降解不存在初始抑制阶段. 探针化合物乙醇的淬灭反应结合电子顺磁共振(EPR)实验证明 S-ZVI/ H_2O_2 体系产生的氧化活性物质为 $\cdot\text{OH}$. 反应前后 S-ZVI 颗粒的扫描电子显微镜(SEM)和 X 射线衍射(XRD)表征结合电化学测试和苯酚降解结果表明 S-ZVI 中 FeS 取代 ZVI 表面的钝化膜(铁氧化物), 加速了电子从 Fe^0 传递到 H_2O_2 , 更快地释放 Fe^{2+} , 引发 Fenton 反应. 在这过程中 FeS 主要作为电子的导体而非 Fe^{2+} 的释放源.

关键词 机械球磨; 硫化零价铁; 硫化亚铁; 非均相 Fenton 反应; 羟基自由基

Mechanochemically Sulfidated Zero Valent Iron as an Efficient Fenton-like Catalyst for Degradation of Organic Contaminants

Huang, Danwei He, Jia Gu, Yawei He, Feng*

(College of Environment, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract Mechanochemically sulfidated zero valent iron (S-ZVI), prepared from ball milling of ZVI and sulfur powder, was used as a catalyst for heterogeneous Fenton oxidation of a variety of persistent organic compounds including phenol, chlorophenols, nitrobenzene, bisphenol A and tetracycline. The 100% removal of phenol was achieved within 1 min in S-ZVI/ H_2O_2 system while it took 10 min in ZVI/ H_2O_2 system. The initial surface area normalized phenol degradation rate by S-ZVI was 5 times of that of ZVI, suggesting the much higher efficiency of S-ZVI in catalyzing the decomposition of H_2O_2 for oxidative degradation of organic contaminants. In addition, an initial lag period of phenol degradation in ZVI/ H_2O_2 system was absent in S-ZVI/ H_2O_2 system. The removal efficiency of phenol was dependent on the initial H_2O_2 concentration, S-ZVI dosage, initial phenol concentration, and pH. The optimum pH and H_2O_2 concentration was 3.0 and 2 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively, when the initial phenol concentration was 0.2 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ and the S-ZVI dosage was 0.12 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. The phenol degradation was effectively scavenged by a $\cdot\text{OH}$ probe compound, ethanol and the electron paramagnetic resonance (EPR) studies successfully detected DMPO (5,5-dimethyl-1-pyrroline-N-oxide)-OH signals, which collectively suggests that the reactive species responsible for contaminant degradation in S-ZVI/ H_2O_2 system was $\cdot\text{OH}$. S-ZVI particles before and after reaction were characterized by scanning electron microscopy/energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS) and X-ray diffraction (XRD). SEM-EDS results showed that the oxidation of S-ZVI by H_2O_2 resulted in the formation of iron hydroxide nanoparticles on the particle surface while FeS was not significantly consumed. Tafel analysis of S-ZVI and ZVI modified electrodes demonstrated that S-ZVI had a greater overall rate of electron transfer than ZVI. Therefore, FeS as a better electron conductor facilitated the electron transfer from Fe^0 to H_2O_2 resulting in faster Fe^{2+} releasing and H_2O_2 activation, which enhanced contaminant degradation.

Keywords ball milling; sulfidated zero valent iron; iron sulfide; heterogeneous Fenton reaction; hydroxyl radical

1 引言

难降解有机污染物的去除是工业废水处理的难题, 高级氧化技术(AOPs)作为一种能够有效降解此类污染物的方法一直是环境领域的研究热点. AOPs 的作用机制是基于产生高氧化活性的自由基, 例如羟基自由基($\cdot\text{OH}$), 硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$), 超氧自由基($\text{O}_2^{\cdot-}$)等^[1]. 其中 $\cdot\text{OH}$ 是工业废水处理最常用的选择, 其氧化还原电

位高达 2.76 eV, 能无选择性地氧化大多数有机污染物, 从而将污染物降解甚至矿化为 CO_2 和 H_2O . $\cdot\text{OH}$ 与大多数有机污染物的反应速率常数在 $10^6 \sim 10^{10} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ [1e].

亚铁离子活化 H_2O_2 产生 $\cdot\text{OH}$ 的反应称为 Fenton 反应, Fenton 氧化技术具有反应快速、易于操作、无需外加能量等优点, 是目前应用最为广泛的 AOPs 技术. 但 Fenton 反应同时存在以下不足: (1) Fenton 反应只能在

* E-mail: fenghe@zjut.edu.cn; Tel.: 86-571-88871509; Fax: 86-571-88871509

Received May 1, 2017; published May 8, 2017.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the Natural Science Foundation of Zhejiang Province (No. LR16E08003).

项目受浙江省自然科学基金杰出青年基金项目资助(No. LR16E08003).

强酸条件下进行($\text{pH} < 3$); (2) 铁催化剂难以循环利用, 随体系 pH 升高产生大量需要处理的铁泥^[2a], 这两个不足都增加了处理成本. 因而, 基于铁基固相催化剂的非均相 Fenton(或类 Fenton)体系在近年受到广泛关注和发 展^[2], 其中零价铁被证明是一种有效的非均相 Fenton 催化 剂^[3].

零价铁-Fenton 法在一定程度上克服了传统 Fenton 法金属离子流失的缺点, 但零价铁的催化性能低于 Fe^{2+} . 零价铁可以被认为是一个 Fe^{2+} 的缓慢释放源, 从而得以活化双氧水形成 $\cdot\text{OH}$, 同时零价铁可以将 Fe^{3+} 还原回到 Fe^{2+} , 形成有效的 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 循环, 如式(1)~(3)所示^[3]. 有研究表明, 使用纳米级零价铁或者与紫外光耦合可以提高零价铁-Fenton 法的效率, 但相应成本增加^[4].

基于已提出的零价铁催化 H_2O_2 的机理, 如果 Fe^0 的电子能够更快地传递到零价铁表面, 加快 Fe^{3+} 到 Fe^{2+} 的循环, 理论上可以提高零价铁-Fenton 法的催化性能. 近年来, 一些零价铁还原降解含氯有机物的研究表明, 通过硫化形成 Fe/FeS 复合体可以大大加快零价铁对三氯乙烯的降解, 其中一个可能的原因是 FeS 较铁(水合)氧化物是一个更好的电子导体, 可以更快地将电子从 Fe^0 传递到污染物实现脱氯反应^[5]. 可以预期的是硫化加快电子从 Fe^0 传出将加速 Fe^{3+} 到 Fe^{2+} 的循环[式(3)], 提高零价铁-Fenton 法的催化效率, 但相关研究在国内外尚未有报道. 同时, FeS 作为一种 Fe^{2+} 释放源也可催化活化 H_2O_2 ^[6], 它在 $\text{Fe}/\text{FeS}/\text{H}_2\text{O}_2$ 催化体系中的主要作用尚不明确. 另外, 现有的关于硫化零价铁的报道均集中在纳米零价铁^[5], 而纳米零价铁成本太高, 难以实现大规模应用. 最近, 我们开发了一种球磨微米硫化零价铁(S-ZVI), 其在降解三氯乙烯的过程中表现出比球磨零价铁高很多的活性, 极具工业应用价值^[7]. 本研究将考察微米 S-ZVI 催化 H_2O_2 降解苯酚等多种有机污染物的活性及反应条件的影响, 并与球磨微米零价铁(ZVI, 未硫化)对比, 探讨硫化如何影响零价铁催化活化 H_2O_2 的反应机制.

2 结果与讨论

2.1 微米 S-ZVI 催化 H_2O_2 降解苯酚

图 1a 为 S-ZVI/ H_2O_2 ($\text{S}/\text{Fe} = 0.2 \text{ mol/mol}$), ZVI/ H_2O_2 , $\text{FeS}/\text{H}_2\text{O}_2$ 及 H_2O_2 体系降解苯酚的活性对比, 其中 FeS 为未经球磨的 FeS 颗粒. 由图可知, 单独的 H_2O_2 无法氧化降解苯酚. 投加催化剂后, 苯酚的去除率显著提高. 投加 $0.12 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 FeS , 10 min 内, 苯酚的去除率为 38%; 投加 $0.12 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 ZVI, 10 min 时, 苯酚的去除率达到 100%. 而当加入等量的 S-ZVI 催化剂后, 苯酚在 1 min

时就已经被完全氧化降解. ZVI/ H_2O_2 体系降解苯酚有一个明显的先慢后快的变化过程, 与前期的相关报道一致^[3d,4a]. 这可能是由于反应开始时 ZVI 表面存在氧化层阻碍了反应的进行, 而在 ZVI 活化 H_2O_2 过程中析出 Fe^{2+} 使氧化层脱落^[8], 使得反应加速进行. 而 S-ZVI/ H_2O_2 体系降解苯酚, 不存在这样一个抑制阶段, 可能是由于在球磨过程中 FeS 取代了 ZVI 表面的钝化膜(铁氧化物), 促进了电子从 ZVI 的核即 Fe^0 中传出, 从而能够高效催化 H_2O_2 .

苯酚在各体系中反应初期的降解符合拟一级反应动力学(图 S1, 支持信息). S-ZVI/ H_2O_2 体系降解苯酚的表观速率常数为 6.1 min^{-1} , 是 ZVI/ H_2O_2 体系(0.12 min^{-1})的 51 倍, 是 $\text{FeS}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系 (0.029 min^{-1})的 210 倍. 球磨前铁粉的初始粒径为 $38 \mu\text{m}$, 球磨后 S-ZVI 及 ZVI 的粒径分别为 5.5 和 $12 \mu\text{m}$, BET 比表面积分别为 2.1 及 $0.21 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 表明硫化过程中 S 的加入大大降低了微米铁颗粒的聚集. 比表归一化后, S-ZVI/ H_2O_2 和 ZVI/ H_2O_2 体系降解苯酚的反应速率常数分别为 2.9 和 $0.57 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$, 这表明 S-ZVI 单位反应位的活性是 ZVI 的 5 倍以上, 从而进一步说明 S-ZVI 复合物中由 FeS 取代 ZVI 表面的氧化层, 加速了电子转移, 促进了 Fe^{3+} 到 Fe^{2+} 的循环, 从而提高了催化降解效率. 另外, FeS 的粒径和 BET 比表面积分别为 $74 \mu\text{m}$ 和 $0.56 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 比表归一化后, $\text{FeS}/\text{H}_2\text{O}_2$ 降解苯酚的速率常数为 $0.05 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$, 远低于 ZVI, 说明 S-ZVI 在催化 H_2O_2 时, Fe^0 会优先给出电子, 在 Fe^0 未消耗完前, FeS 主要作为一个电子的导体而非 Fe^{2+} 的释放源.

S-ZVI/ H_2O_2 、ZVI/ H_2O_2 及 $\text{FeS}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系降解苯酚过程中, 溶液中 Fe^{2+} 及 H_2O_2 浓度的变化如图 1b~1c 所示. 可以看到, 在反应初期, S-ZVI 溶出 Fe^{2+} 的速度较 ZVI 快, 在 S-ZVI/ H_2O_2 体系中苯酚完全降解时(1 min), 溶出的 Fe^{2+} 浓度为 $8.9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 此时 ZVI/ H_2O_2 体系溶出的 Fe^{2+} 为 $2.6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 而 $\text{FeS}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系中 Fe^{2+} 溶出的速率远慢于 S-ZVI/ H_2O_2 和 ZVI/ H_2O_2 . 由于 Fe^{2+} 的生成和苯酚的降解均消耗 H_2O_2 , 降解体系中 H_2O_2 浓度的变化与 Fe^{2+} 溶出及苯酚降解反应速率相对应, 即 S-ZVI 消耗 H_2O_2 的速度最快, ZVI 次之, FeS 最慢. ZVI 对 H_2O_2 的消耗也存在一个先慢后快的抑制过程, 与苯酚的降解一致, 再次说明 ZVI 表面的氧化层抑制了 H_2O_2 在颗粒表面的分解.

S-ZVI/ H_2O_2 体系降解苯酚过程中, 溶液中 SO_4^{2-} 的浓度变化如图 S2 所示, 它在 20 s 即升至 $2.7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 此后保持不变, 这个浓度约为颗粒中 FeS 被 H_2O_2 彻底氧化理论生成量的 5%; 另外在 20 s 时, 绝大多数的 H_2O_2 尚未分解(图 1c), 而 SO_4^{2-} 的浓度在 20 s 后并未增加, 说明 FeS 没有持续消耗 H_2O_2 , 这两个证据进一步说明 FeS 在 S-ZVI 催化 H_2O_2 过程中主要作为电子的导体而非 Fe^{2+} 的释放源.

图1 (a)苯酚在不同类Fenton体系中的降解对比; (b)和(c)分别为反应过程中溶液中 Fe^{2+} 和 H_2O_2 浓度变化; (d)不同S/Fe比的S-ZVI活化 H_2O_2 降解苯酚的对比

Figure 1 (a) Comparison of phenol degradation by H_2O_2 catalyzed by various materials; Evolution of dissolved Fe^{2+} (b) and H_2O_2 (c) during the degradation process; (d) Comparison of phenol degradation by H_2O_2 catalyzed by S-ZVI with different S/Fe molar ratio

图1d对比了不同硫铁比S-ZVI催化活化 H_2O_2 降解苯酚的效率. 有意思的是硫铁摩尔比分别为0.01、0.033、0.05、0.2的S-ZVI, 它们的颗粒大小接近(5~7 μm), 这表明球磨过程中少量硫的加入即可大大降低铁颗粒的聚集. 不同硫铁比的S-ZVI均具备了高的催化活性, 能够在2 min内将苯酚彻底催化降解. S-ZVI的活性在考察的硫铁比范围内随硫含量的升高而升高, 这种升高是由于较铁氧化物更导电的FeS量加大后, 更有利于电子从 Fe^0 导出.

2.2 反应参数对S-ZVI/ H_2O_2 体系降解苯酚的影响

2.2.1 双氧水浓度的影响

在pH为3.0, S-ZVI投加量为0.12 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 苯酚浓度为0.2 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下, H_2O_2 浓度对S-ZVI/ H_2O_2 体系降解苯酚的影响如图2a所示. 当体系中 H_2O_2 浓度从0.5 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到1、2 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 苯酚的去除率从70%增加到了86%及100%. 当 H_2O_2 浓度低于2 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 苯酚的降解并不彻底, 其可能原因是溶液中缺乏足够的 $\cdot\text{OH}$. 随着 H_2O_2 浓度的增加, 体系中的 $\cdot\text{OH}$ 浓度升高, 加快了苯酚的降解和提高了苯酚的去除率. 而当 H_2O_2 浓度继续增大到高于2 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, S-ZVI/ H_2O_2 体系对苯酚的降解效率并无明显提高, 这可能是由于过多的 H_2O_2 会与 $\cdot\text{OH}$ 发生淬灭反应, 降低 $\cdot\text{OH}$ 的浓度, 如反应式(4)所示^[4a,4b]. 尽管 H_2O_2 淬灭 $\cdot\text{OH}$ 的反应产生了

$\text{HO}_2\cdot$ 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 自由基, 但这两个自由基的活性远低于 $\cdot\text{OH}$. 过高的 H_2O_2 并不能促进甚至抑制污染物的降解在先前的零价铁类芬顿体系中亦有报道^[4a,4b], 因而在我们的反应体系中, 最优的 H_2O_2 浓度为2 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$.

2.2.2 S-ZVI投加量的影响

在pH为3.0, H_2O_2 浓度为2 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 苯酚浓度为0.2 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下, S-ZVI投加量对S-ZVI/ H_2O_2 体系降解苯酚的影响如图2b所示. 可以看到, 在考察投加量范围内, S-ZVI投加量的增加加快了苯酚的降解, 当S-ZVI投加量从0.062 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加0.12和0.25 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 苯酚被完全降解的时间从2 min减少1 min和20 s. 这主要是因为随着S-ZVI投加量的增加, 催化活性位点增多, 羟基自由基的产生增加, 从而加快了苯酚的降解^[4a].

2.2.3 苯酚初始浓度的影响

图2c所示为苯酚初始浓度对S-ZVI/ H_2O_2 体系降解苯酚的影响. 当苯酚浓度分别是0.1、0.2及0.4 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 苯酚被完全去除的反应时间为20 s、1及5 min; 而当苯酚浓度增加至8 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 反应结束时(10 min), 苯酚的最终去除率为86.5%. 这种随体系中有有机污染物浓度增大, 反应速率降低的现象可以解释为体系中生成的羟基自由基浓度有限, 底物浓度的增加导致了降解速

图2 反应参数对 S-ZVI/H₂O₂ 体系降解苯酚的影响: (a) H₂O₂ 浓度; (b) S-ZVI 投加量; (c) 苯酚浓度; (d) pH

Figure 2 Impact of reaction parameters on the degradation of phenol by S-ZVI/H₂O₂: (a) H₂O₂ dosage; (b) S-ZVI addition; (c) phenol concentration; (d) pH

率下降.

2.2.4 pH 影响

图 2d 所示为初始 pH(2~5)对 S-ZVI/H₂O₂ 体系降解苯酚的影响. 可以看到, pH 极大地影响了 S-ZVI 的催化活性. 当 pH 从 5.0 下降到 4.0、3.0, 苯酚在 5 min 的去除率分别从 13% 增加到 95%、100%, 苯酚的降解速率在 pH 3.0 达到最大(苯酚在 1 min 内被完全降解). 这是由于在较高 pH 条件下, H₂O₂ 会分解为 H₂O 和分子氧^[4a,4b]. 另外, 随着 pH 上升, 溶出的 Fe²⁺ 减少, 而溶出的 Fe²⁺/Fe³⁺ 会与 OH⁻ 反应形成铁的水合氧化物, 附着在颗粒表面, 占据反应活性位, 从而阻碍反应进行^[12]. 当 pH 进一步从 3.0 下降到 2.0, 苯酚的去除率却降低到 76%, 这可能是因为强酸性条件下, S-ZVI 迅速溶解, 使得析出的 Fe²⁺ 浓度过高, 快速消耗 H₂O₂ 及 •OH, 导致反应速率下降^[4a,4b].

表 1 S-ZVI/H₂O₂ 体系对系列有机污染物的降解

Table 1 Degradation of various organic compounds by S-ZVI/H₂O₂

Entry	Contaminant	Initial Conc./(mmol•L ⁻¹)	Time/min	Conv./%	React. Rate/min ⁻¹
1	Phenol	0.2	1	100	6.1
2	4-Chlorophenol	0.2	2/3	100	6.0
3	2,4,6-Trichlorophenol	0.2	2	100	4.9
4	Tetracycline	0.2	1/3	100	14
5	Bisphenol A	0.2	3	100	1.6
6	Nitrobenzene	0.2	10	100	0.68

2.3 S-ZVI/H₂O₂ 体系降解有机污染物的广谱性

为了评价 S-ZVI/H₂O₂ 这种新型类 Fenton 体系的降解能力, 我们进一步选取了对氯苯酚、2,4,6-三氯苯酚、双酚 A、硝基苯及四环素作为代表性污染物进行测试, 结果如表 1 所示. 对氯苯酚和 2,4,6-三氯苯酚为常见的工业废水污染物, 硝基苯为典型的有机氮化合物, 四环素为典型的医药品污染物, 双酚 A 为典型的类分泌干扰物. 可以看到, S-ZVI/H₂O₂ 体系能够快速、彻底地降解所选的所有污染物. 其中, 四环素的降解速率最快, 20 s 即可完全降解; 对氯苯酚及 2,4,6-三氯苯酚的完全降解需要 1 min; 双酚 A 及硝基苯的完全降解则分别需要 3 及 7 min. S-ZVI/H₂O₂ 体系对四环素、对氯苯酚、2,4,6-三氯苯酚、双酚 A 及硝基苯的降解符合拟一级动力学, 反应速率常数分别为 14、6.0、4.9、1.6 及 0.68 min⁻¹.

S-ZVI/H₂O₂ 体系能够快速生成 $\cdot\text{OH}$, 由于 $\cdot\text{OH}$ 的强氧化性, 该类Fenton体系对有机污染物的降解快速且具广谱性, 这与前期文献报道一致^[1].

2.4 催化反应机理

2.4.1 体系中的氧化活性物质

为了证明 S-ZVI/H₂O₂ 体系主要通过产生 $\cdot\text{OH}$ 来降解污染物, 乙醇被选为淬灭剂加入反应体系中, 结果如图 3a 所示. 根据 $\cdot\text{OH}$ 与乙醇和苯酚反应的二级反应速率常数($k_{\cdot\text{OH}, \text{EtOH}} = 1.2 \times 10^9 \sim 2.8 \times 10^9 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, $k_{\cdot\text{OH}, \text{phenol}} = 1.0 \times 10^{10} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)^[9], 当乙醇与苯酚的摩尔比大于一定值, 乙醇会优先消耗 $\cdot\text{OH}$, 从而淬灭苯酚与 $\cdot\text{OH}$ 的反应. 在 S-ZVI/H₂O₂ 体系中加入 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 乙醇 [$n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{EtOH}) = 1 : 5$], 苯酚的降解即受到极大抑制, 反应结束时苯酚的去除率仅为 25%, 反应速率常数降至 0.022 min^{-1} ; 当乙醇的加入量增加到 $100 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ [$n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{EtOH}) = 1 : 50$], 苯酚的降解反应即被彻底抑制. 这从侧面证明 $\cdot\text{OH}$ 可能是 S-ZVI/H₂O₂ 体系降解苯酚的氧化活性物质.

EPR 实验进一步证实了 $\cdot\text{OH}$ 的生成, 如图 3b 所示. 由于 $\cdot\text{OH}$ 的寿命非常短 (半衰期为 $10^{-3} \mu\text{s}$), DMPO 被用作 $\cdot\text{OH}$ 的捕获剂, 与 $\cdot\text{OH}$ 形成稳定的 DMPO- $\cdot\text{OH}$. 由于 $\cdot\text{OH}$ 的电子自旋和 DMPO 中 N 原子的轨道自旋之间的

图 3 (a) 不同乙醇添加量对苯酚降解的淬灭; (b) S-ZVI/H₂O₂ 体系 EPR 图谱

Figure 3 (a) Scavenging of phenol degradation at different $\text{H}_2\text{O}_2:\text{EtOH}$ molar ratio; (b) EPR spectra of S-ZVI/H₂O₂

超精细作用, DMPO- $\cdot\text{OH}$ 的 EPR 信号分裂为四个单峰, 磁场间距约为 14.9 G (即 $a_N = a_H = 14.9 \text{ G}$), 强度比例为 $1 : 2 : 2 : 1$ ^[10]. 图 3b 中的 EPR 谱图出现了非常明显的 DMPO- $\cdot\text{OH}$ 峰, 证明 S-ZVI/H₂O₂ 体系降解有机污染物的活性氧化物质确为 $\cdot\text{OH}$.

2.4.2 S-ZVI 活化 H₂O₂ 的机理

为了探究 S-ZVI 活化 H₂O₂ 产生 $\cdot\text{OH}$ 的机制, 对反应前后的 S-ZVI 进行了 SEM 和 XRD 表征. 图 4a, 4b 为反应前 S-ZVI 的 SEM-EDS 图, 显示 S-ZVI 由大小不一的微粒颗粒组成, 图中任选点[1]的 S/Fe 原子数比测量值为 0.18, 与 S/Fe 的理论值 0.20 接近, 说明硫相对均匀地分散在球磨颗粒内. EDS 元素分布图(图 4c, 4d)进一步显示 Fe 和 S 元素在 S-ZVI 中的分布高度吻合, 再次说明了硫在 S-ZVI 中的均匀分布.

图 4 反应前 S-ZVI 的(a)SEM 图; (b)点[1]的 EDS 图; (c)铁元素分布图; (d)硫元素分布图

Figure 4 (a) SEM image of S-ZVI particles before reaction; (b) EDS spectra of point [1] in (a); (c) mapping of iron element; (d) mapping of sulfur element

反应后的 S-ZVI 颗粒表面出现了大量纳米颗粒组成的絮状物质(图 5a, 点[1]), EDS 测定的这些纳米颗粒覆盖的表面 S/Fe 原子数比仅为 0.1(图 5b), 远低于颗粒初始的 S/Fe, 而氧的原子分数达到了 77%, 说明这些新生成的纳米颗粒为铁的(水合)氧化物, 比如 FeOOH . 值得注意的是, 在无明显絮状纳米颗粒的表面, S/Fe 原子数比增大到 0.42(图 5c, 点[2]). 这些结果表明, S-ZVI 与 H_2O_2 的反应首先是 Fe^0 给出电子形成 Fe^{2+} 溶出, 然后通过 Fenton 反应催化 H_2O_2 分解形成 $\cdot\text{OH}$ 和产生 Fe^{3+} , 如式(1)~(2)所示, 铁离子(主要是 Fe^{3+})通过形成水合氧化物纳米颗粒沉积在颗粒表面. 这个过程中 FeS 相对稳定, 主要起了一个电子导体的作用, 将电子从 Fe^0 传递给 H_2O_2 .

反应前后 S-ZVI 的 XRD 图谱如图 6a 所示. 其中 Fe^0 (JCPDS 65-4899)的特征峰位置分别为 $2\theta = 44.7^\circ, 65^\circ$ 及

图5 反应后 S-ZVI 的(a)SEM 图; (b)点[1]的 EDS 图; (c)点[2]的 EDS 图

Figure 5 (a) SEM image of S-ZVI particles after reaction; (b) EDS spectra of point [1]; (c) EDS spectra of point [2]

图6 (a)反应前后 S-ZVI 的 XRD 图谱对比; (b)S-ZVI 和 ZVI 的 Tafel 图对比(pH=3)

Figure 6 (a) XRD patterns of S-ZVI before and after reaction; (b) Comparison of Tafel plots of S-ZVI and ZVI at pH 3.0

82.3°, FeS(JCPDS 65-3356)的特征峰位置分别为 $2\theta = 29.8^\circ, 33.7^\circ, 43.4^\circ$ 及 53.8° 。由图可知, 反应后 Fe^0 及 FeS 的特征峰强度均有所下降, 但 Fe^0 的下降程度远高于 FeS。这进一步说明 S-ZVI/ H_2O_2 反应体系中, 主要是由 Fe^0 提供电子活化 H_2O_2 。反应前后球磨零价铁的 XRD 图谱如图 S3 所示, 反应后其 Fe^0 特征峰的下降程度远低于球磨硫化零价铁, 再次说明硫化促进了电子从 Fe^0 给出。

我们进一步用 S-ZVI 和 ZVI 颗粒改性的玻碳电极进行了电化学表征(Tafel 分析), 结果如图 6b 所示。在 pH 为 3 时, S-ZVI 的腐蚀电流为 4.0×10^{-6} A, 而 ZVI 的腐蚀电流为 2.1×10^{-6} A, 说明 S-ZVI 有比 ZVI 更高的电子

传导速率, 这与先前报道的硫化纳米零价铁相对纳米零价铁有更好的电子传递性一致^[5a,5d,5f]。因而, S-ZVI 相对于 ZVI 更高的催化活性主要在于 FeS 的高电子传递性能。

3 实验部分

3.1 S-ZVI 复合体的制备

使用行星式球磨机(南京博蕴通仪器, 型号: QM-3SP2)制备 S-ZVI 复合体。首先在球磨罐内(100 mL)装入氧化锆球磨珠(6 mm), 然后在厌氧操作箱里按摩尔比 0.01~0.2 加入单质硫粉和微米级铁粉。球磨速度设为 400 r/min, 球磨时间为 20 h, 研磨后在 N_2 气氛下分离研磨介质与所得 S-ZVI 复合体。

3.2 降解实验及分析方法

在 100 mL 的棕色血清瓶中加入 S-ZVI 复合体及污染物水溶液, 调节 pH 后加入 H_2O_2 溶液开始反应。反应在恒温振荡器中进行, 反应温度为 25°C , 振荡速率为 180 r/min。在特定的时间点取样, 用针筒过滤器过滤后, 加入乙醇淬灭。

溶液中剩余污染物的浓度用液相色谱仪(Agilent 1260)测定, 溶出的 Fe^{2+} 浓度用邻菲罗啉分光光度法测定, 剩余的 H_2O_2 浓度用过钛酸盐分光光度法测定。

3.3 颗粒表征

采用物理吸附仪(Micromeritics ASAP2020), 基于 BET 模型测定颗粒的比表面积。使用扫描电子显微镜(SEM, Zeiss S-3400N)-能谱仪(EDS)观察 S-ZVI 复合体在反应前后形貌及元素分布的变化。利用 X 射线衍射仪(XRD X'Pert PRO)分析反应前后 S-ZVI 复合体晶体结构的变化。采用电子顺磁共振波谱仪(EPR, Bruker A300)测定反应过程中产生的自由基。

3.4 电化学分析

使用配备了三电极反应池的电化学工作站(CHI760E, 上海辰华)进行电化学分析(Tafel 模式)。反应溶液的 pH 为 3.0。为制备 S-ZVI 和 ZVI 改性的玻碳电极, 铁颗粒(1 mg)先分散在稀的 Nafion 溶液中(0.5 wt%, 50 μL), 然后取 2 μL 滴在干净电极上, 空气晾干。

References

- [1] (a) Pignatello, J. J.; Oliveros, E.; MacKay, A. *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.* **2006**, *36*, 1. (b) Neyens, E.; Baeyens, J. *J. Hazard. Mater.* **2003**, *98*, 33. (c) Andreozzi, R.; Caprio, V.; Insola, A. *Catal. Today* **1999**, *53*, 51. (d) Gogate, P. R.; Pandit, A. B. *Adv. Environ. Res.* **2004**, *8*, 501. (e) Esplugas, S.; Giménez, J.; Contreras, S. *Water Res.* **2002**, *36*, 1034. (f) He, F.; Shen, X.-Y.; Lei, L.-C. *J. Environ. Sci. CHINA* **2003**, *15*, 351.
- [2] (a) Wang, Y.-B.; Zhao, H.-Y.; Zhao, G.-H. *Prog. Chem.* **2013**, *25*, 1246. (王彦斌, 赵红颖, 赵国华, 化学进展, **2013**, *25*, 1246.) (b) Xu, L.-J.; Wang, J.-L. *Environ. Sci. Technol.* **2012**, *46*, 10145. (c) Luo, W.; Zhu, L.-H.; Wang, N. *Environ. Sci. Technol.* **2010**, *44*, 1786.
- [3] (a) Bremner, D. H.; Burgess, A. E.; Houlemaro, D. *Appl. Catal., B* **2006**, *63*, 15. (b) Costa, R. C. C.; Moura, F. C. C.; Ardisson, J. D.; Fabris, J. D.; Lago, R. M. *Appl. Catal., B* **2008**, *83*, 131. (c) Fu, F. L.; Dionysiou, D. D.; Liu, H. *J. Hazard. Mater.* **2014**, *267*, 194. (d) Zhou, T.; Li, Y.-Z.; Ji, J.; Lu, X.-H. *Sep. Purif. Technol.* **2008**, *62*, 551. (e) Kallel, M.; Belaid, C.; Mechichi, T. *Chem. Eng. J.* **2009**, *150*, 391.
- [4] (a) Xu, L.-J.; Wang, J.-L. *J. Hazard. Mater.* **2011**, *186*, 256. (b) Zha, S.-X.; Cheng, Y.; Gao, Y.; Chen, Z.-L.; Mallavarapu, M.; Ravendra, N. *Chem. Eng. J.* **2014**, *255*, 141. (c) Cheng, R.; Cheng, C.; Liu, G.-H.; Zheng, X.; Li, G.-Q.; Li, J. *Chemosphere* **2015**, *141*, 138. (d) Devi, L. G.; Kumar, S. G.; Reddy, K. M. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *164*, 459. (e) Ai, Z.-H.; Lu, L.-R.; Li, J.-P.; Zhang, L.-Z.; Qiu, J.-R.; Wu, M.-H. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 4087.
- [5] (a) Kim, E. J.; Kim, J. H.; Azad, A. M.; Chang, Y. S. *ACS Appl. Mater. Interf.* **2011**, *3*, 1457. (b) Rajajayavel, S. R.; Ghoshal, S. *Water Res.* **2015**, *78*, 144. (c) Fan, D. M.; Johnson, G. O.; Tratnyek, P. G.; Johnson, R. L. *Environ. Sci. Technol.* **2016**, *50*, 9558. (d) Kim, E. J.; Murugesan, K.; Kim, J. H.; Tratnyek, P. G.; Chang, Y. S. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52*, 9343. (e) Han, Y.-L.; Yan, W.-L. *Environ. Sci. Technol.* **2016**, *50*, 12992. (f) Li, D.; Mao, Z.; Zhong, Y.; Huang, W.-L.; Wu, Y.-D.; Peng, P.-A. *Water Res.* **2016**, *103*, 1.
- [6] (a) Chen, H.; Zhang, Z.-L.; Yang, Z.-L. *Chem. Eng. J.* **2015**, *273*, 481. (b) Zhang, Y.-L.; Zhang, K.; Dai, C.-M. *Chem. Eng. J.* **2014**, *244*, 438. (c) Matta, R.; Hanna, K.; Chiron, S. *Sci. Total Environ.* **2007**, *385*, 242. (d) Bea, S.; Kim, D.; Lee, W. *Appl. Catal., B* **2013**, *134*, 93.
- [7] He, F.; Gu, Y.; Wan, S. PCT/CN2016/080692.
- [8] Guo, X.-J.; Yang, Z.; Dong, H.-Y.; Guan, X.-H.; Ren, Q.-D.; Lv, X.-F.; Jin, X. *Water Res.* **2016**, *88*, 671.
- [9] (a) Anipsitakis, G. P.; Dionysiou, D. D. *Environ. Sci. Technol.* **2003**, *37*, 4790. (b) De, A. K.; Chaudhuri, B.; Bhattacharjee, S.; Dutta, B. K. *J. Hazard. Mater.* **1999**, *64*, 91.
- [10] (a) Fang, G. D.; Dionysiou, D. D.; Al-Abed, S. R.; Zhou, D. M. *Appl. Catal., B* **2013**, *129*, 325. (b) He, F.; Zhao, W.-R.; Liang, L.; Gu, B.-H. *Environ. Sci. Technol. Lett.* **2014**, *1*, 499.

(Cheng, B.)