

热活化过硫酸盐体系中碘离子的转化分析

董紫君¹, 张茜², 代威力², 姜成春¹, 杨兢欣³, 陈海杰¹

(1. 深圳职业技术学院 城市水良性循环利用工程研发中心, 广东 深圳 518055; 2. 南昌航空大学 江西省持久性污染物控制与资源循环利用重点实验室, 江西 南昌 330063; 3. 广州大学 大湾区环境研究院, 广东 广州 510006)

摘要: 为控制原水中的碘离子在消毒/氧化过程中生成高致毒性的碘代消毒副产物, 通过序批试验分析了热活化过硫酸盐体系中碘离子的转化路径、自由基的产生过程及反应条件。结果表明, 热活化过硫酸盐高级氧化体系可以有效促成碘离子转化为对人体无毒无害的碘酸盐。反应过程中, 碘离子首先转化为中间产物(次碘酸), 进而被氧化为碘酸盐。碘离子在酸性条件下的转化率比在中性和碱性条件下要高, 且随过硫酸盐浓度和温度的升高而增大。通过自由基淬灭试验验证了热活化过硫酸盐反应体系中, 碘离子向碘酸盐的转化是硫酸根自由基和羟基自由基共同作用的结果, 且硫酸根自由基起主要作用。

关键词: 碘离子; 过硫酸盐; 热活化; 自由基

中图分类号: TU991 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2018)15-0055-05

Analysis on Transformation of Iodide in Thermoactivated Persulfate System

DONG Zi-jun¹, ZHANG Xi², DAI Wei-li², JIANG Cheng-chun¹, YANG Jing-xin³,
CHEN Hai-jie¹

(1. Engineering Technology Development Center of Urban Water Recycling, Shenzhen Polytechnic, Shenzhen 518055, China; 2. Key Laboratory of Jiangxi Province for Persistent Pollutants Control and Resources Recycle, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China; 3. Institute of Environmental Research at Greater Bay, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China)

Abstract: In order to control the production of highly toxic iodide disinfection by-products during disinfection/oxidation process of iodide in raw water, transformation of iodide, generation of free radicals and reaction conditions were analyzed in thermoactivated persulfate system through batch experiment. The results showed that the thermoactivated persulfate oxidation system could effectively promote the conversion of iodide into iodate which was nontoxic and harmless to human body. It was a two-step reaction that iodide was firstly converted to intermediate (HIO), and then it was further oxidized to iodate. The conversion rate of iodide under acidic conditions was higher than that under neutral and alkaline conditions, and the conversion rate increased with the increase of persulfate concentration and temperature. Free radicals quenching experiment verified that the conversion of iodide to iodate was attributed to the interaction results of sulfate radicals and hydroxyl radicals in the thermoactivated persulfate oxidation system, where

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51608330); 深圳市科技研发资金资助项目(JCYJ20170306145005061);
深圳市水务科技创新项目(深水务[2014]466); 2017年广东大学生科技创新培育项目(pdjh2017b0718)
通信作者: 张茜 E-mail: zhangxi911203@163.com

sulfuric acid radical played a major role.

Key words: iodide; persulfate; thermoactivation; free radical

碘代消毒副产物(I-DBPs)是饮用水消毒过程中发现的一类暂未受控的新兴高致毒性产物,水体中碘离子的浓度和转化路径可影响碘代副产物的产生^[1]。一般情况下,天然水体中碘离子(I^-)的浓度不高且稳定($<100\ \mu\text{g/L}$),高浓度的碘离子往往来自工业污染和海水侵袭^[2,3]。目前,枯水期珠江下游受咸潮影响很大,多个水库及水厂原水中出现碘离子超标的问题,存在碘代副产物风险。在饮用水消毒过程中, I^- 首先可与消毒剂或氧化剂反应生成次碘酸(HIO),而HIO的后续反应是控制碘代副产物的关键。一方面其会与天然有机物(NOM)生成碘代副产物,另一方面其也可以被进一步氧化成对人体无毒无害的碘酸盐(IO_3^-)^[4]。因此,选择合适的氧化工艺,尽可能实现碘离子向碘酸盐的高效转化,对避免碘代消毒副产物的生成至关重要。近年来,基于硫酸根自由基($SO_4^{\cdot-}$)的过硫酸盐(PDS)高级氧化法引起了研究者的关注。 $SO_4^{\cdot-}$ 的氧化还原电位高达2.6~3.1 V,与无机离子反应可生成高价态的化合物,且过硫酸盐价格便宜、还原产物为硫酸盐、环境友好,在水处理过程中具有良好的应用前景^[5~7]。

笔者研究了碘离子在热活化过硫酸盐氧化体系中的转化效果,分析了初始pH值、氧化剂浓度、温度等对反应体系的影响,并通过自由基淬灭试验考察了自由基的生成情况。

1 材料与方法

1.1 试验试剂和仪器设备

试剂:过硫酸钠(PDS)、无水碳酸钠(纯度 $\geq 99.9\%$)、碘酸钾、碘化钾、无水亚硫酸钠、2,6-二氯苯酚、磷酸二氢钠、四硼酸钠、浓硝酸、氢氧化钠、阿特拉津(纯度 $\geq 98\%$)、硝基苯(NB);甲醇、乙腈均为高效液相色谱纯;试验用水均使用Mill-Q超纯水。

仪器设备:ICS-1500型离子色谱仪、Waters7980高效液相色谱、SHZ-D(Ⅲ)循环水式真空泵、水浴恒温振荡器、电子天平和pH计。

1.2 试验方法

配制4 mmol/L的磷酸二氢钠(或硼酸)缓冲溶液,取100 mL放于碘量瓶中,加入KI溶液,用100

mmol/L的NaOH或硫酸调节pH值,依次加入一定浓度的PDS和1 $\mu\text{mol/L}$ 的莠去津和硝基苯作为示踪剂,放入水浴恒温振荡器中,定时取样,样品溶液用0.22 μm 水性微孔滤膜过滤,滤液中加入2,6-二氯苯酚作为次氯酸捕获剂,再加入无水亚硫酸钠作为终止剂。

1.3 检测方法

碘酸盐与碘离子的测定均采用离子色谱法。采用等度淋洗,淋洗液为9 mmol/L的 Na_2CO_3 ,流速为1 mL/min。选择电导抑制,由电解水产生 H^+ ,抑制器为ASRS-Ultra 2 mm型外加水阴离子抑制器,柱温为35 $^{\circ}\text{C}$ 。检测器为电导检测器,检测温度为35 $^{\circ}\text{C}$ 。色谱柱为IonpacAS9型保护柱(4 mm \times 4 mm)和IonPacAS9-HC型分离柱(250 mm \times 4 mm)。进样量为1 000 $\mu\text{g/L}$,检测限为0.3 $\mu\text{g/L}$ 。

次碘酸的检测采用次碘酸与2,6-二氯苯酚反应生成4-碘-2,6-二氯苯酚的方法,通过测定4-碘-2,6-二氯苯酚的生成量来计算次碘酸的产量,4-碘-2,6-二氯苯酚采用高效液相色谱测定,测定条件:C18色谱柱(4.6 mm \times 250 mm,5 μm),流动相为 $V_{\text{乙腈}}:V_{\text{水}}=7:3$,紫外检测波长为212 nm,流速为1 mL/min,进样量为100 μL 。

根据硝基苯和莠去津的降解率计算羟基自由基和硫酸根自由基的暴露值^[8]。硝基苯和莠去津浓度采用高效液相色谱测定,测定条件:C18色谱柱(4.6 mm \times 250 mm,5 μm),流动相为 $V_{\text{甲醇}}:V_{\text{水}}=6:4$,紫外检测波长为268 nm,流速为1 mL/min,进样量为100 μL 。

2 结果与讨论

2.1 碘离子的转化路径

在碘离子初始浓度为10 $\mu\text{mol/L}$ 、PDS初始浓度为80 $\mu\text{mol/L}$ 、pH值为3、温度为80 $^{\circ}\text{C}$ 条件下,碘离子在热活化过硫酸盐体系中的转化及其他碘系物质的生成情况如图1所示。可以看出,在热活化过硫酸盐体系中,检测出的碘物质主要包括碘离子、次碘酸和碘酸盐,碘元素的回收率高达95%~102%。碘离子不断减少,生成了中间产物次碘酸,并最终转化为碘酸盐。反应过程中,次碘酸的产量很少,说明过硫酸盐可以迅速将生成的次碘酸进一步氧化为碘

酸盐。

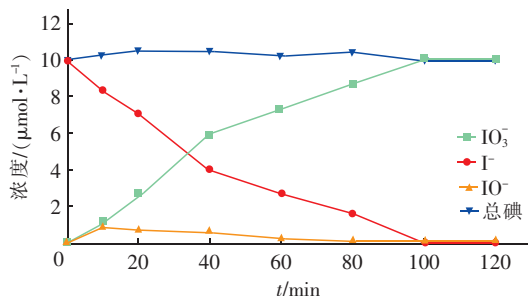


图 1 碘离子的转化及碘元素的平衡

Fig. 1 Transformation of I^- and balance of iodine

通过自由基淬灭试验分析羟基自由基和硫酸根自由基的产生情况^[9],向体系中加入甲醇时,会掩蔽产生的硫酸根自由基和羟基自由基。结果表明,反应体系中加入甲醇后,碘离子的转化率基本为零,说明被掩蔽的自由基是促成碘离子转化的关键物质。

加入叔丁醇时,只能掩蔽产生的羟基自由基。当体系中加入叔丁醇时,碘离子的转化率降低,有 60% 的碘离子转化为碘酸盐(见图 2),说明该部分转化主要是硫酸根自由基的作用。可见,热活化过硫酸盐反应体系中,碘离子向碘酸盐的转化是硫酸根自由基和羟基自由基共同作用的结果,且在该试验条件下,硫酸根自由基的贡献更大。

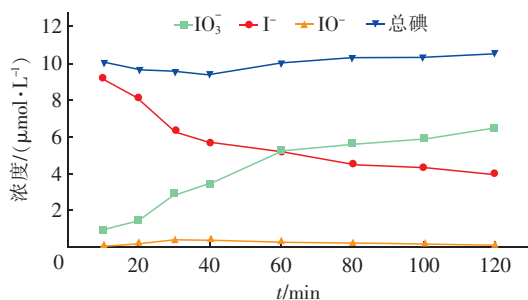


图 2 叔丁醇对碘离子转化的影响

Fig. 2 Effect of tert-butanol on transformation of I^-

2.2 pH 值的影响

在碘离子浓度为 $10 \mu\text{mol/L}$ 、PDS 浓度为 $80 \mu\text{mol/L}$ 、温度为 80°C 、反应时间为 2 h 条件下, pH 值对碘离子转化的影响如图 3 所示。可见,溶液初始 pH 值越低,碘离子的转化率越高,即转化为碘酸盐的浓度越高。当 pH 值为 3 和 4 时,碘离子全部转化为碘酸盐。当 pH 值 >4 时,随着 pH 值的增大,碘离子的转化率逐渐降低。当 pH 值达到 10 时,约有 50% 的碘离子发生了转化。

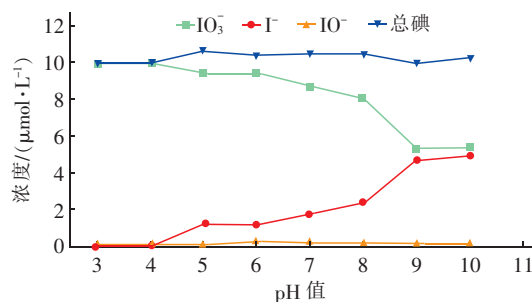


图 3 pH 值对碘离子转化的影响

Fig. 3 Effect of pH on transformation of I^-

不同 pH 值条件下硫酸根自由基和羟基自由基的暴露值见图 4。当 pH 值为 3 和 4 时,硫酸根自由基的暴露值较高,氧化能力较强。结合图 3 可知,在酸性条件下,热活化过硫酸盐产生的大量硫酸根自由基是反应过程中主要的活性物质。当 pH 值 >4 时,硫酸根自由基浓度不断降低,碘离子转化为碘酸盐的量也相应减少。同时反应过程中产生了少量羟基自由基,且其暴露值随 pH 值的增大而升高。这是由于在碱性环境下,体系中更容易产生 $\cdot\text{OH}$ 。

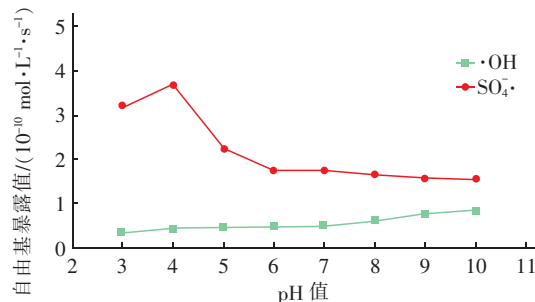


图 4 不同 pH 值下自由基的暴露值

Fig. 4 Free radical exposure under different pH values

2.3 PDS 浓度的影响

在碘离子初始浓度为 $10 \mu\text{mol/L}$ 、pH 值为 3、温度为 80°C 、反应时间为 2 h 条件下, PDS 浓度对碘离子转化的影响如图 5 所示。

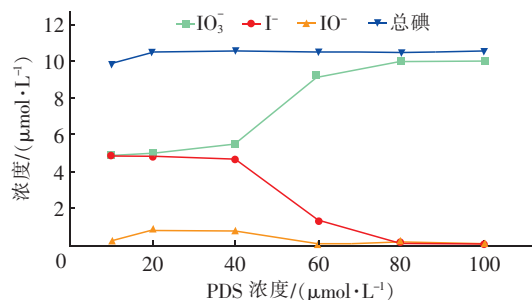


图 5 PDS 浓度对碘离子转化的影响

Fig. 5 Effect of PDS concentration on transformation of I^-

由图5可知,随着PDS初始浓度的增加,碘离子的转化率逐渐增大。当PDS浓度达到80 $\mu\text{mol/L}$ 时,碘离子几乎全部转化为碘酸盐,这是因为增大PDS浓度可以增强反应体系的氧化能力,在该PDS浓度下,热活化产生的自由基足以将碘离子完全氧化,因此PDS的最佳投加量为80 $\mu\text{mol/L}$ 。

图6为不同PDS浓度下硫酸根自由基和羟基自由基的暴露值。可以看出,随着PDS浓度升高,硫酸根自由基和羟基自由基的暴露值逐渐增大。并且氧化剂浓度越高,可以被活化的过硫酸盐浓度越大,产生的硫酸根自由基越多。

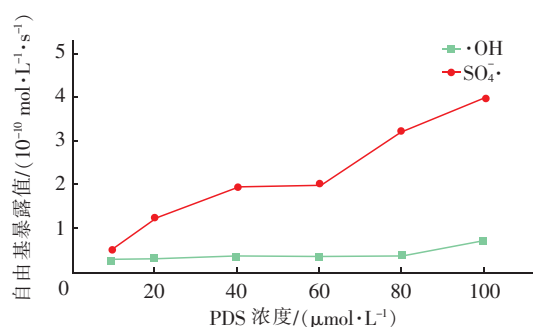


图6 不同PDS浓度下自由基的暴露值

Fig. 6 Free radical exposure at different PDS concentrations

2.4 温度的影响

在碘离子初始浓度为10 $\mu\text{mol/L}$ 、PDS初始浓度为80 $\mu\text{mol/L}$ 、pH值为3、反应时间为2 h条件下,温度对碘离子转化的影响如图7所示。

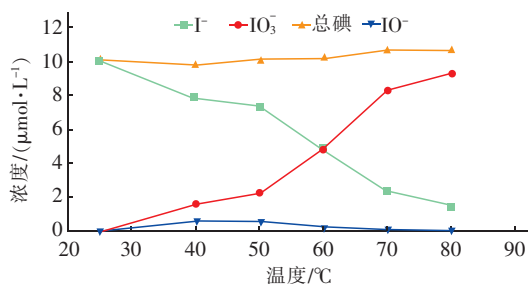


图7 温度对碘离子转化的影响

Fig. 7 Effect of temperature on transformation of I^-

由图7可知,随着温度的升高,碘离子的转化率逐渐增大。当温度达到80 $^{\circ}\text{C}$ 时,碘离子的转化率在90%左右,并且在50~70 $^{\circ}\text{C}$ 时碘离子的转化率突增,说明在该温度范围内PDS被快速活化。

核算羟基自由基和硫酸根自由基的暴露值,结果如图8所示。可知,随着温度的升高,产生的硫酸

根自由基迅速增多,在温度为80 $^{\circ}\text{C}$ 时产生的硫酸根自由基是羟基自由基的8倍。而羟基自由基随温度的变化并不明显,进一步说明了在反应体系中硫酸根自由基对碘离子向碘酸盐的转化起主要作用。

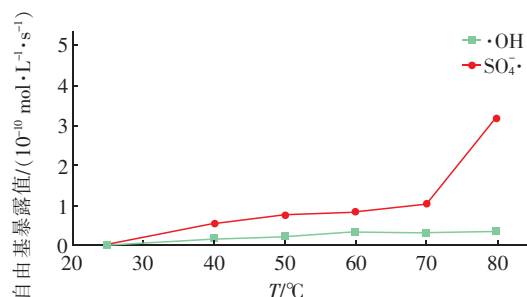


图8 不同温度下自由基暴露值

Fig. 8 Free radical exposure under different temperatures

3 结论

① 热活化过硫酸盐体系可以将碘离子氧化为对人体无毒无害的碘酸盐,氧化过程中碘离子首先被氧化为次碘酸,然后再被进一步氧化为碘酸盐。

② 反应体系中产生了 $\text{SO}_4\cdot^-$ 和 $\cdot\text{OH}$,且硫酸根自由基对碘离子向碘酸盐的转化贡献更大。

③ 溶液初始pH值越低,碘离子的转化率越高。提高氧化剂浓度和温度,可以显著增强碘离子向碘酸盐的转化,这是由于体系产生的硫酸根自由基和羟基自由基增多。

参考文献:

- [1] Harkness J S, Dwyer G S, Warner N R, et al. Iodide, bromide, and ammonium in hydraulic fracturing and oil and gas wastewaters: environmental implications [J]. Environ Sci Technol, 2015, 49(3): 1955 - 1963.
- [2] Richardson S D, Fasano F, Ellington J J, et al. Occurrence and mammalian cell toxicity of iodinated disinfection byproducts in drinking water [J]. Environ Sci Technol, 2008, 42(22): 8330 - 8338.
- [3] Parker K M, Zeng T, Harkness J, et al. Enhanced formation of disinfection byproducts in shale gas wastewater-impacted drinking water supplies [J]. Environ Sci Technol, 2014, 48(19): 11161 - 11169.
- [4] Jones D B, Song H, Karanfil T. The effects of selected preoxidation strategies on I-THM formation and speciation [J]. Water Res, 2012, 46(17): 5491 - 5498.
- [5] 高焕芳. 过硫酸钠高级氧化降解水体中2,4-二甲基

(下转第63页)