

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2020.23.003

二价铁活化过二硫酸盐对 As(Ⅲ) 的去除效能与机理

王盼新¹, 郇歆飞², 王昀鹏¹, 马 军¹, 江 进³, 金海娟⁴, 杨秋明⁴

(1. 哈尔滨工业大学 环境学院, 黑龙江 哈尔滨 150090; 2. 南昌市城市规划设计研究总院, 江西 南昌 330038; 3. 广东工业大学 环境生态工程研究院, 广东 广州 510006; 4. 黑龙江省绥化生态环境监测中心, 黑龙江 绥化 152000)

摘 要: 过二硫酸盐(PDS)对 As(Ⅲ)几乎没有氧化作用,利用 Fe(Ⅱ)活化 PDS,并用于氧化去除 As(Ⅲ),探讨了 Fe(Ⅱ)和 PDS 的投加量、pH 值对 Fe(Ⅱ)/PDS 体系氧化 As(Ⅲ)效能以及原位生成铁氢氧化物吸附 As(V)效能的影响。实验结果表明,在 pH 值=5 的条件下,氧化去除 10 μmol/L 的 As(Ⅲ)最适宜的 Fe(Ⅱ)和 PDS 投加量均为 30 μmol/L,此时 As(V)的生成率为 87.2%,总砷去除率为 98.9%。pH 值显著影响 Fe(Ⅱ)/PDS 体系的除砷效果,酸性条件更有利于 As(Ⅲ)的氧化,但不利于对 As(V)的吸附,综合考虑,去除 As(Ⅲ)的最佳 pH 值为 5。自由基淬灭实验证明 SO₄⁻ 是 Fe(Ⅱ)/PDS 体系中主要的活性氧化物质;XPS 表征显示体系原位生成的铁是羟基氧化铁,铁的价态为 +3 价。砷基本以 As(V)形式被吸附去除。

关键词: 二价铁; 过二硫酸盐; 三价砷; 氧化; 吸附

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2020)23-0014-07

Removal Efficiency and Mechanism of As(Ⅲ) by Ferrous Activated Peroxydisulfate

WANG Pan-xin¹, LI Xin-fei², WANG Yun-peng¹, MA Jun¹, JIANG Jin³,
JIN Hai-juan⁴, YANG Qiu-ming⁴

(1. School of Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 2. Nanchang Urban Planning & Design Institute, Nanchang 330038, China; 3. Institute of Environmental and Ecological Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China; 4. Suihua Ecological Environment Monitoring Center of Heilongjiang Province, Suihua 152000, China)

Abstract: Peroxydisulfate (PDS) alone has almost no oxidation on As(Ⅲ). Herein, PDS activated by ferrous, namely Fe(Ⅱ)/PDS system, was applied to remove As(Ⅲ), and the effects of Fe(Ⅱ) and PDS dosages and pH value on oxidizing efficiency of As(Ⅲ) and the adsorption of arsenic by iron hydroxide generated in the system were investigated. When pH value was 5, the optimal dosages of Fe(Ⅱ) and PDS for 10 μmol/L As(Ⅲ) removal were both 30 μmol/L, and the generation rate of As(V) was 87.2% and the total removal efficiency of arsenic was 98.9%. It was revealed that the pH value of the solution played a critical role on the removal efficiency of arsenic in the Fe(Ⅱ)/PDS system. Acidic condition was profitable for the oxidation of As(Ⅲ), but it was not beneficial for the

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFA0207203)
通信作者: 马军 E-mail: majun@hit.edu.cn

adsorption of As(V). Thus, the optimal pH value for As(Ⅲ) removal was 5. Free radical quenching experiment proved that $\text{SO}_4^{\cdot-}$ was the main oxygen species in the system. XPS characterization confirmed that the iron generated in situ in the system was iron oxyhydroxide, and the valence of iron was +3. Arsenic was basically adsorbed and removed in the form of As(V).

Key words: ferrous; peroxydisulfate (PDS); As(Ⅲ); oxidation; adsorption

砷(As)元素广泛存在于自然界,自然和人为等因素会导致砷元素进入水体,造成水体污染。人类接触含砷水体,轻度会出现头晕、恶心等症状,重度易造成生命危险^[1],为此我国在《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)中规定饮用水中总砷浓度不得超过10 $\mu\text{g/L}$ 。砷通常以As(Ⅲ)和As(V)两种价态存在,As(Ⅲ)的流动性和毒性都比As(V)要高,所以As(Ⅲ)在水环境中被认为危害更大。通常对As(Ⅲ)的去除工艺都采用预氧化方式,即将As(Ⅲ)先氧化成As(V)后再进一步通过混凝、吸附、离子交换、膜分离等技术去除^[2]。其中,基于硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)的过硫酸盐高级氧化技术由于具有对环境友好、矿化度高、适用范围广、稳定性好等特点,成为当下的研究热点,被认为是具有应用前景的高级氧化技术^[3]。

过硫酸盐分为过一硫酸盐(PMS)和过二硫酸盐(PDS),通常需要活化以促进其中的过氧键均裂产生自由基来氧化去除污染物。常见的活化方式有加热、超声、紫外光、过渡金属等^[4]。其中在过渡金属活化方式中,铁离子由于具有活化效率高、存在范围广且同时可以作为絮凝剂等特点,可以高效活化过硫酸盐有效去除污染物^[5],而利用Fe(Ⅱ)活化过硫酸盐体系去除As(Ⅲ)的报道还很少。因此,笔者采用Fe(Ⅱ)活化过二硫酸盐,考察了其对As(Ⅲ)的氧化去除机理,并分析了pH值、Fe(Ⅱ)及PDS投加量对体系去除As(Ⅲ)效能的影响,以期工程实践提供理论依据和设计参数。

1 实验材料与方法

1.1 实验试剂

过二硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$)、氢氧化钠(NaOH)、十水合四硼酸钠($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)、七水合硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)均为分析纯;冰乙酸、甲醇、叔丁醇均为色谱纯;高纯硝酸、硫酸均为MOS级;As(Ⅲ)储备液采用亚砷酸钠(NaAsO_2)配制。

1.2 测定项目及方法

总砷浓度采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP -

MS)测定,As(Ⅲ)和As(V)浓度经液相分离后采用ICP - MS测定;化合物价态利用X射线光电子能谱(XPS)表征;pH值采用pH计测定。

1.3 实验方法

1.3.1 As(Ⅲ)溶液的配制

称取0.129 9 g亚砷酸钠固体溶解于100 mL超纯水中,用硫酸将溶液pH值调至3,母液配制在棕色试剂瓶中,并置于4 $^{\circ}\text{C}$ 下保存。配制完成后取适量母液稀释5 000倍,用ICP - MS对母液浓度进行标定。实验中取一定体积砷母液配至所需浓度。

1.3.2 硫酸亚铁溶液的配制

称取0.417 0 g七水合硫酸亚铁溶解于50 mL超纯水中,用硫酸将溶液pH值调至3,由于亚铁离子在空气中不能稳定存在,尤其是在近中性和碱性条件下,因此硫酸亚铁溶液均为现用现配,且使用前采用邻菲罗啉显色法对母液浓度进行标定。

1.3.3 过二硫酸盐(PDS)溶液的配制

称取0.714 3 g过二硫酸钠固体溶解于100 mL超纯水中,并置于棕色试剂瓶中于4 $^{\circ}\text{C}$ 下保存。配制完成后利用 I_3^- 显色法^[6]对母液浓度进行标定。

1.3.4 缓冲溶液的配制

pH值为4.0、5.0、6.0的乙酸缓冲溶液(5 mmol/L)配制:称取0.3 g冰乙酸,加入超纯水溶解定容至1 000 mL,用NaOH固体调节pH值至4.0、5.0、6.0。

pH值为7.0、8.0、9.0的四硼酸钠缓冲溶液(5 mmol/L)配制:称取1.906 9 g十水合四硼酸钠固体,加入超纯水溶解定容至1 000 mL,用浓 H_2SO_4 调节pH值至7.0、8.0、9.0。

pH值为3.0的缓冲溶液配制:取1 000 mL超纯水,直接滴加 H_2SO_4 调节pH值至3.0。

1.3.5 Fe(Ⅱ)活化PDS氧化As(Ⅲ)的实验

实验过程中,采用恒温槽将实验温度控制在25 $^{\circ}\text{C}$,固定搅拌器转速为600 r/min。实验容器均为100 mL锥形瓶,反应体系总体积设定为100 mL,除了pH值为3条件下是用硫酸调节pH值外,其他

pH 值下的实验均采用缓冲溶液(乙酸缓冲溶液和四硼酸钠缓冲溶液)调节 pH 值,反应前后的 pH 值变化均在 0.1 以下。反应物的投加顺序如下:先向一定体积的缓冲体系中加入目标物 As(Ⅲ)、氧化剂 PDS,以加入硫酸亚铁溶液为反应计时起点。在不同时间点分别取 4 mL 反应溶液,加入到含有 100 μL 甲醇终止剂的 10 mL 离心管中,加入浓 HNO_3 酸化(pH 值 < 2),然后采用 LC-ICP-MS 测定体系中的 As(Ⅲ)、As(V) 浓度。

1.3.6 体系中铁氢氧化物吸附砷的实验

对于吸附实验,在不同时间点取 5 mL 反应液,用头部连接有 0.22 μm 水系滤头的 10 mL 注射器,将反应溶液过滤到含有 100 μL 甲醇终止剂的 10 mL 离心管中,取其中 4 mL 膜后滤液采用 2% 的 HNO_3 稀释一定倍数后,用 LC-ICP-MS 和 ICP-MS 分别测定滤液中的 As(V) 和总 As 浓度。膜上截留的物质经过冷冻干燥后,采用 XPS 仪器来表征其特性。

1.3.7 影响因素实验

Fe(Ⅱ)投加量的影响:在 PDS 投加量为 30 $\mu\text{mol/L}$ 、初始 As(Ⅲ)浓度为 10 $\mu\text{mol/L}$ 、pH 值为 5 的条件下,考察不同投加量的 Fe(Ⅱ)(10 ~ 60 $\mu\text{mol/L}$)对 As 去除效果的影响。

PDS 投加量的影响:在 Fe(Ⅱ)投加量为 30 $\mu\text{mol/L}$ 、初始 As(Ⅲ)浓度为 10 $\mu\text{mol/L}$ 、pH 值为 5 的条件下,考察不同投加量的 PDS(10 ~ 60 $\mu\text{mol/L}$)对 As 去除效果的影响。

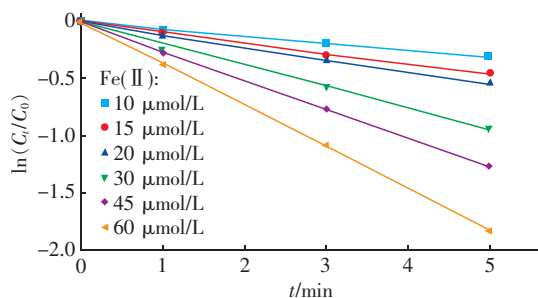
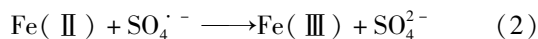
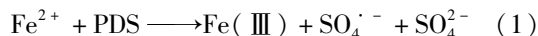
pH 值的影响:在 Fe(Ⅱ)投加量为 30 $\mu\text{mol/L}$ 、PDS 投加量为 30 $\mu\text{mol/L}$ 、初始 As(Ⅲ)浓度为 10 $\mu\text{mol/L}$ 的条件下,考察不同初始 pH 值(3 ~ 9)对 As 去除效果的影响。

2 结果与讨论

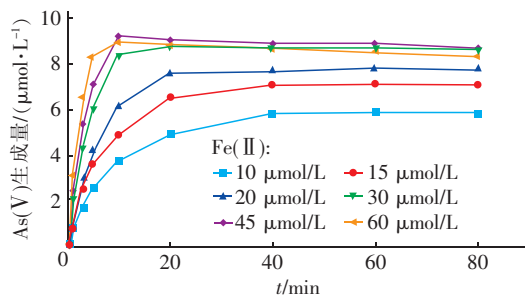
2.1 Fe(Ⅱ)活化PDS 氧化As(Ⅲ)的单因素效能

2.1.1 Fe(Ⅱ)投加量的影响

在利用 Fe(Ⅱ)活化过硫酸盐的体系中, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 是主要的活性成分[见式(1)]。Fe(Ⅱ)投加量是影响 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 产生速率和产生量的重要因素,过低的 Fe(Ⅱ)投加量不利于 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的产生,而过高浓度的 Fe(Ⅱ)则可能会与目标物竞争自由基[见式(2)]^[7]。因此首先固定 As(Ⅲ)和 PDS 的初始投加浓度,考察 Fe(Ⅱ)投加量对体系氧化 As(Ⅲ)的影响,结果如图 1 所示。



a. As(Ⅲ)氧化动力学



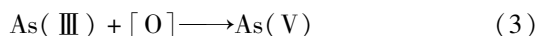
b. As(V)生成量

图 1 Fe(Ⅱ)投加量对体系氧化 As(Ⅲ)的影响

Fig. 1 Effect of Fe(Ⅱ) dosage on oxidation of As(Ⅲ)

由图 1 可知,在 pH 值 = 5 的条件下,Fe(Ⅱ)投加量会影响 As(Ⅲ)的氧化速率和 As(V)的生成率。为了尽可能准确地描述反应的动力学级数,选择 As(Ⅲ)被氧化比例占 70% 以上并且保证拟合的线性相关系数(R^2)在 0.99 以上的时间段的数据进行拟合。经比较,对反应前 5 min 的数据进行假一级动力学拟合,能很好地满足上述条件,可以较确切地判断出 Fe(Ⅱ)/PDS 体系与 As(Ⅲ)的反应属于假一级反应。定义 0 和 t 时刻 As(Ⅲ)的浓度分别为 C_0 和 C_t ,则 As(Ⅲ)被氧化[见式(3)]的假一级速率常数 $k_{\text{obs}} = -\ln(C_t/C_0)/t$ 越大,表明 As(Ⅲ)的氧化速率越快。图 1(a)显示,随着 Fe(Ⅱ)投加量的升高,As(Ⅲ)的氧化速率逐渐提高,当 Fe(Ⅱ)投加量为 60 $\mu\text{mol/L}$ 时氧化速率达到最大($k_{\text{obs}} = 0.36 \text{ s}^{-1}$)。图 1(b)表明 As(V)的生成量也随 Fe(Ⅱ)投加量的提高而提高。当 Fe(Ⅱ)投加量从 10 $\mu\text{mol/L}$ 增至 45 $\mu\text{mol/L}$ 时,As(V)生成量从 5.81 $\mu\text{mol/L}$ 升至 8.74 $\mu\text{mol/L}$;但随着 Fe(Ⅱ)投加量继续升高到 60 $\mu\text{mol/L}$ 时,As(V)的生成量降至 8.39 $\mu\text{mol/L}$ 。由式(2)可知,Fe(Ⅱ)会与目标物竞争自由基,因此过高的 Fe(Ⅱ)投加量会竞争消耗自由基致使 As(V)产率降低。当 Fe(Ⅱ)投加量 > 30

$\mu\text{mol/L}$ 时,As(V)生成量增长不明显,从经济角度考虑,确定适宜的Fe(Ⅱ)投加量为 $30\ \mu\text{mol/L}$ 。



2.1.2 PDS投加量的影响

固定As(Ⅲ)和Fe(Ⅱ)的投加浓度,探究PDS投加量对体系氧化As(Ⅲ)的影响,结果见图2。

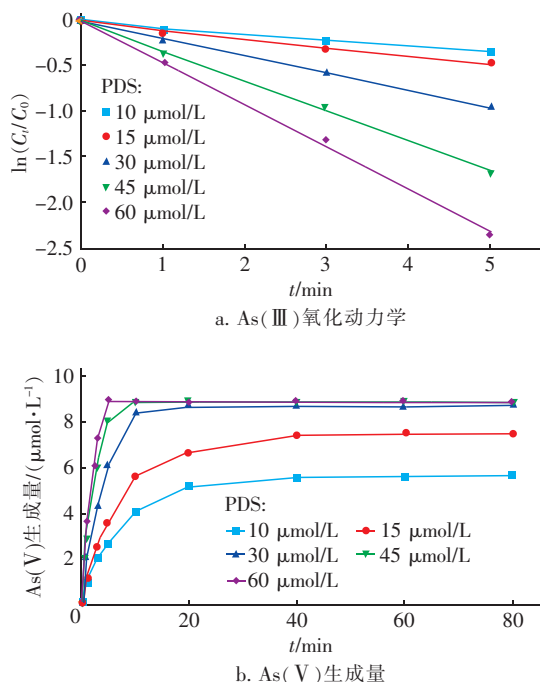


图2 PDS投加量对体系氧化As(Ⅲ)的影响

Fig. 2 Effect of PDS dosage on oxidation of As(Ⅲ)

由图2可以看出,提高PDS投加量能加快目标物的氧化速率,对As(V)的生成量也有促进作用。当PDS投加量 $\geq 30\ \mu\text{mol/L}$ 时,在前5 min内即有超过70%的As(Ⅲ)被氧化成As(V)。对前5 min内的实验数据进行假一级反应动力学拟合,线性相关系数(R^2)在0.97以上,由此可以进一步确定,Fe(Ⅱ)/PDS体系与As(Ⅲ)的反应属于假一级反应。在pH值=5条件下,随着PDS投加量从 $10\ \mu\text{mol/L}$ 增加到 $60\ \mu\text{mol/L}$,反应的假一级动力学常数从 $0.07\ \text{s}^{-1}$ 增至 $0.46\ \text{s}^{-1}$,氧化速率加快[见图2(a)],这是因为提高PDS投加量能在单位时间内产生更多的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 。而As(Ⅲ)的最终氧化产物是As(V),所以As(V)的生成量也随着PDS投加量的增加而增加。图2(b)显示,当PDS投加量从 $10\ \mu\text{mol/L}$ 增长到 $30\ \mu\text{mol/L}$,As(V)的生成量从 $5.70\ \mu\text{mol/L}$ 快速增长到 $8.72\ \mu\text{mol/L}$,随着PDS投加量继续增长到 $60\ \mu\text{mol/L}$,As(V)生成量增长到 8.91

$\mu\text{mol/L}$,增长不太明显,所以从经济角度考虑,确定适宜的PDS投加量为 $30\ \mu\text{mol/L}$ 。

2.1.3 pH值的影响

对于以 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 为主的Fe(Ⅱ)/PDS体系,由于 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 在酸性条件下有更高的氧化还原电位,因此在酸性条件下更有利于目标物的降解^[8],为此考虑了pH值在3~9范围内变化时对体系氧化As(Ⅲ)的影响,结果如图3所示。可以看出,Fe(Ⅲ)没有单独氧化As(Ⅲ)的能力,过量的PDS也无法单独氧化As(Ⅲ)。然而在Fe(Ⅱ)存在时,As(Ⅲ)能够被PDS迅速氧化,说明Fe(Ⅱ)对PDS存在着明显的催化效果。酸性条件有利于As(V)的生成,在pH值=3条件下,As(V)的生成率最高,能达到93%左右,随着pH值的升高,体系氧化As(Ⅲ)的能力逐渐下降。当pH值从5升高到9时,As(V)的生成率从87.2%降低到8.2%。

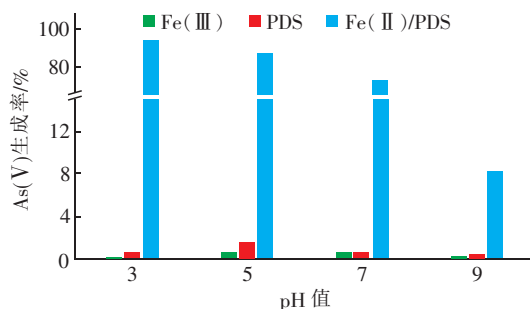


图3 不同pH值条件下Fe(Ⅲ)、PDS、Fe(Ⅱ)/PDS体系氧化As(Ⅲ)时As(V)的生成率

Fig. 3 Formation rates of As(V) when Fe(Ⅲ), PDS, Fe(Ⅱ)/PDS systems oxidize As(Ⅲ) under different pH conditions

2.2 原位铁氢氧化物吸附砷的单因素效能

2.2.1 Fe(Ⅱ)投加量对体系吸附As的影响

Fe(Ⅱ)/PDS体系中的Fe(Ⅱ)投加量可通过影响As(Ⅲ)的氧化速率、As(V)产率及Fe(Ⅲ)浓度,从而影响原位生成的铁氢氧化物对As的吸附效果,实验结果见图4。可知,Fe(Ⅱ)投加量对总砷以及As(V)的去除率都有明显影响,其中As(V)的去除率定义为吸附去除的As(V)量占As(V)生成总量的比例。当Fe(Ⅱ)投加量从 $10\ \mu\text{mol/L}$ 增长到 $30\ \mu\text{mol/L}$,总砷及As(V)的去除率均不断升高,最高可分别达到98.9%和99.0%。As(V)相比总砷去除率稍高,这是因为As(V)比As(Ⅲ)更容易被吸附^[9],而总砷中包含部分没有被氧化的

As(Ⅲ),所以去除率低于同等条件下的As(V)。此外,As(Ⅲ)的毒性比As(V)高,将As(Ⅲ)氧化成As(V)再吸附去除有助于提高As(Ⅲ)去除率同时降低砷毒性,这与之前的报道吻合^[10]。当Fe(Ⅱ)投加量从30 μmol/L继续增至60 μmol/L时,总砷和As(V)的去除率都略有下降。这主要是因为,随着Fe(Ⅱ)浓度增加,生成的Fe(Ⅲ)浓度亦增加,对As起主要吸附作用的 FeOH^{2+} 和 $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ 的比例逐渐降低,而不带电荷的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的比例逐渐升高。因此,无论是从氧化角度还是吸附除砷的角度考虑,在pH值=5条件下,最适宜的Fe(Ⅱ)投加量均为30 μmol/L。

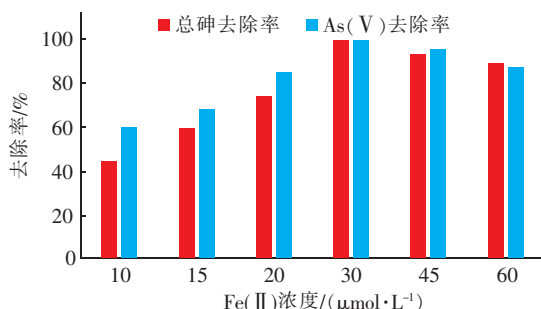


图4 Fe(Ⅱ)投加量对总砷和As(V)去除率的影响

Fig.4 Effect of Fe(Ⅱ) dosage on removal efficiency of total As and As(V)

2.2.2 PDS投加量对体系吸附As的影响

在pH值为5、Fe(Ⅱ)投加量为30 μmol/L的条件下,分别投加15、30、45、60 μmol/L的PDS,考察PDS投加量对Fe(Ⅱ)/PDS体系吸附As的影响。结果表明,提高PDS投加量能提高总As和As(V)的去除率,当PDS投加量为15 μmol/L时,总砷和As(V)的去除率分别为79.4%和87.5%,而当PDS投加量≥30 μmol/L时,总砷和As(V)的去除率分别稳定在98.0%和99.0%左右,这是因为此时氧化都已基本达到完全,As(V)的浓度基本维持稳定,所以吸附效果相当。因此在pH值为5的条件下,30 μmol/L的PDS已经足够维持较高的砷去除率。

2.2.3 pH值对体系吸附As的影响

As(V)在水体中主要以带负电荷的离子形态存在,因此容易被带正电荷的吸附剂吸附去除。Fe(Ⅱ)/PDS体系除砷的优势在于不仅能够将As(Ⅲ)氧化成更容易被吸附的As(V),同时体系中原位生成的三价铁氢氧化物对As(V)有较好的吸附作用,尤其是带正电荷的 FeOH^{2+} 、 $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ 。

pH值会影响Fe(Ⅱ)/PDS体系对As(Ⅲ)的氧化效果,酸性条件下的氧化效果较中性和碱性条件好,能生成更多容易被吸附的As(V);但是pH值同样也会通过影响Fe(Ⅲ)的存在形态进而影响对As的吸附能力,因而pH值是影响体系吸附As效果的关键因素。pH值对Fe(Ⅱ)/PDS吸附As(V)的影响如图5所示。当pH值=5时,体系对As的吸附效果最好,总As及As(V)的去除率分别达到98.9%和99.0%;pH值=6时次之,总As及As(V)的去除率均为85.1%;其他pH值条件下,As的去除效果较差,均在17.0%以下。其中,去除的As大部分是As(V),在pH值为5和6时,去除的总As中As(V)的比例分别占87.5%与85.0%。酸性条件有利于As(Ⅲ)氧化生成更容易被吸附的As(V),但难以生成Fe(Ⅲ)胶体;中性及碱性条件下能生成铁的氢氧化物胶体,但粒子间的静电吸引作用弱,且As(Ⅲ)氧化产率相对较低,所以对砷的去除率也不高;在pH值为5~6时,As(V)的氧化产率较高,带正电荷的Fe(Ⅲ)[FeOH^{2+} 及 $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$]所占比例较高,对As的吸附性较强,因而能达到良好的除砷效果。

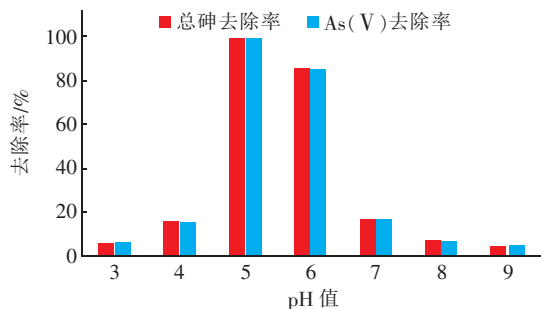


图5 pH值对总砷和As(V)去除率的影响

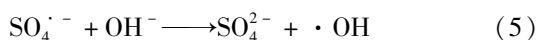
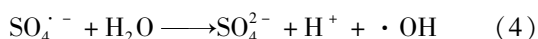
Fig.5 Effect of pH on removal of total As and As(V)

2.3 Fe(Ⅱ)/PDS体系去除As的路径与机理

2.3.1 自由基淬灭实验

在Fe(Ⅱ)/PDS体系中, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 是主要的活性氧化物质, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 能转换为 $\cdot\text{OH}$ [见式(4)和式(5)]。甲醇(MT)、叔丁醇(TBA)与 $\cdot\text{OH}$ 的反应速率分别为 9.7×10^8 、 $(3.8 \sim 7.6) \times 10^8 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$,在同一个数量级,差别不大,同等浓度下对 $\cdot\text{OH}$ 氧化体系的抑制效果相当;而甲醇、叔丁醇与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的反应速率分别为 1.1×10^7 、 $(4.0 \sim 9.1) \times 10^5 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$,相差两个数量级,差别较大,同等浓度下对 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 氧化体系的抑制效果明显^[11]。故常利用甲醇与叔丁

醇对体系的抑制效果差来鉴定体系中的活性物种。对于可能同时含有 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的 $\text{Fe(Ⅱ)}/\text{PDS}$ 体系,分别加入同等浓度的甲醇与叔丁醇,如果对体系抑制效果差别不大,则可以判断体系中的主要活性物种为 $\cdot\text{OH}$;如果抑制效果差别明显,则可判定体系中的主要活性物种为 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 。



据此,在不同pH值条件下向 $\text{Fe(Ⅱ)}/\text{PDS}$ 体系中分别加入同等浓度(0.6 mol/L)的甲醇和叔丁醇作为自由基淬灭剂,观察其对体系的影响,结果如图6所示。

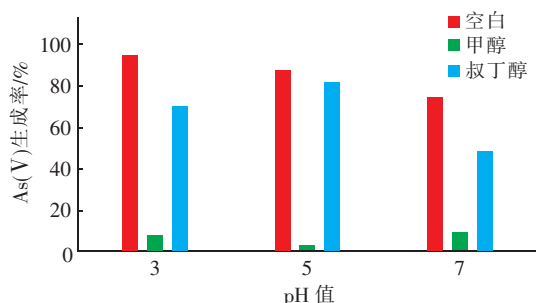


图6 不同pH值条件下甲醇、叔丁醇对As(V)生成率的影响

Fig. 6 Effect of methanol and tert-butanol on formation rate of As(V) under different pH conditions

在pH值为3~7的条件下,同等浓度的甲醇与叔丁醇对As(Ⅲ)氧化的抑制效果差别明显,说明体系中的主要活性物种是 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 。在pH值为5的条

件下,叔丁醇作为淬灭剂的体系中As(V)生成率为81.7%,是甲醇作为淬灭剂的体系中As(V)生成率(2.2%)的37倍左右,而在pH值为3和7的条件下分别为10倍和5.5倍,抑制效果的差别相对减小,表明在pH值为3和7条件下,体系中的 $\cdot\text{OH}$ 含量比pH值为5时相对增多。这主要是因为中性和碱性条件有利于 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 向 $\cdot\text{OH}$ 转化,而在pH值为3的条件下,空气中的氧气可能会使体系内产生少量的 H_2O_2 ,形成Fenton体系,从而使得 $\cdot\text{OH}$ 含量提高。

2.3.2 铁氢氧化物的XPS表征分析

在 $\text{Fe(Ⅱ)}/\text{PDS}$ 体系去除As(Ⅲ)的过程中,将反应80 min后的溶液进行过滤,将截留物冷冻干燥后进行XPS分析。图7(a)为Fe 2p的XPS能谱图,在结合能为711.3 eV和724.9 eV处出现的峰分别为 $\text{Fe } 2p_{3/2}$ 和 $\text{Fe } 2p_{1/2}$ 峰,表明截留物中的铁是+3价^[12]。此外,在719.4 eV和732.9 eV处出现了两个伴峰,进一步证明了Fe(Ⅲ)的存在^[13]。图7(b)为O 1s的XPS能谱图,分别在530.0 eV和531.5 eV处出现了两个峰,可分别归因于Fe—O键和Fe—OH键^[14]。由此可知, $\text{Fe(Ⅱ)}/\text{PDS}$ 体系产生的新生态铁为羟基氧化铁。As 3d的XPS能谱显示,在结合能为45.4 eV处出现了明显的能谱峰[见图7(c)],这与As(V)出峰的结合能相吻合^[15]。As(Ⅲ)可能由于含量过少未检测到明显的能谱峰,这进一步证明体系中的砷主要是以As(V)的形式被吸附去除。

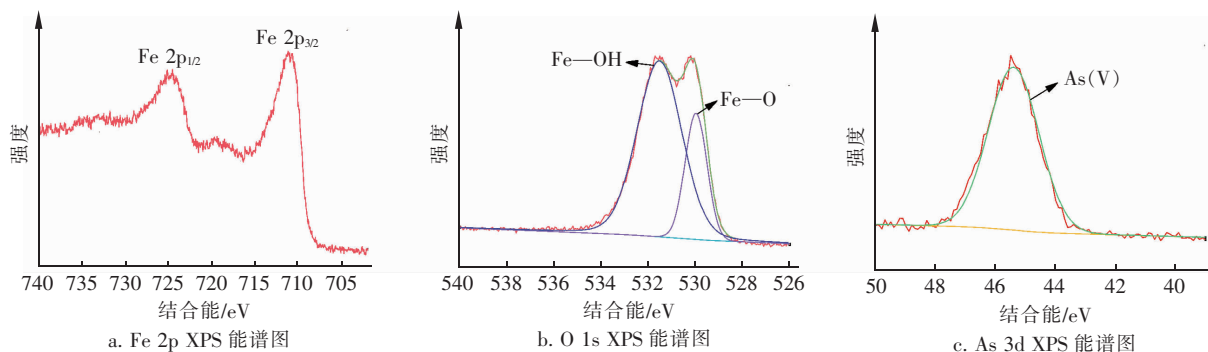


图7 滤膜截留物的XPS能谱图

Fig. 7 Survey XPS spectra of retentate on filter

3 结论

① 采用 $\text{Fe(Ⅱ)}/\text{PDS}$ 体系氧化去除10 $\mu\text{mol/L}$ 的As(Ⅲ),最佳反应条件如下:pH值为5、PDS和 Fe(Ⅱ) 的投加量均为30 $\mu\text{mol/L}$,在此条件下,

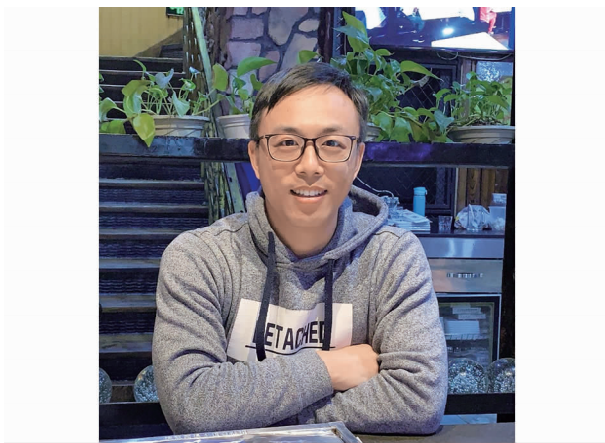
As(V)的生成率高达87.2%。

② $\text{Fe(Ⅱ)}/\text{PDS}$ 体系在氧化As(Ⅲ)的过程中会原位生成羟基氧化铁,其具有良好的吸附性能,在pH值为5、 Fe(Ⅱ) 和PDS投加量均为30 $\mu\text{mol/L}$

时,对总 As 的去除率最高可达 98.9%。

参考文献:

- [1] Rahman M M, Ng J C, Naidu R. Chronic exposure of arsenic via drinking water and its adverse health impacts on humans [J]. *Environ Geochem Health*, 2009, 31 (S1): 189 – 200.
- [2] 陈雪梅, 胡锋平. 含砷饮用水处理技术综述[J]. *江西化工*, 2009(4): 42 – 45.
Chen Xuemei, Hu Fengping. Review on the arsenic removal technologies in drinking water [J]. *Jiangxi Chemical Industry*, 2009(4): 42 – 45 (in Chinese).
- [3] Wang J, Wang S. Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants [J]. *Chem Eng J*, 2018, 334: 1502 – 1517.
- [4] Wang Z, Jiang J, Pang S, *et al.* Is Sulfate radical really generated from peroxydisulfate activated by iron(II) for environmental decontamination? [J]. *Environ Sci Technol*, 2018, 52(19): 11276 – 11284.
- [5] Rodriguez S, Vasquez L, Costa D, *et al.* Oxidation of Orange G by persulfate activated by Fe(II), Fe(III) and zero valent iron (ZVI) [J]. *Chemosphere*, 2014, 101: 86 – 92.
- [6] 郇歆飞. 亚铁活化过硫酸盐氧化吸附水中砷的效能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2017.
Li Xinfei. Iron(II) Activated Persulfate Oxidation of Arsenic(III) and the Following Adsorption in Aquatic System [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2017 (in Chinese).
- [7] Liang C, Bruell C J, Marley M C, *et al.* Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE. I. Activated by ferrous ion with and without a persulfate-thiosulfate redox couple [J]. *Chemosphere*, 2004, 55(9): 1213 – 1223.
- [8] Bu L, Shi Z, Zhou S. Modeling of Fe(II)-activated persulfate oxidation using atrazine as a target contaminant [J]. *Sep Purif Technol*, 2016, 169: 59 – 65.
- [9] Manning B A, Fendorf S E, Bostick B, *et al.* Arsenic(III) oxidation and arsenic(V) adsorption reactions on synthetic birnessite [J]. *Environ Sci Technol*, 2002, 36(5): 976 – 981.
- [10] Wang Z, Bush R T, Sullivan L A, *et al.* Selective oxidation of arsenite by peroxymonosulfate with high utilization efficiency of oxidant [J]. *Environ Sci Technol*, 2014, 48(7): 3978 – 3985.
- [11] Deniere E, Van Hulle S, Van Langenhove H, *et al.* Advanced oxidation of pharmaceuticals by the ozone-activated peroxymonosulfate process: the role of different oxidative species [J]. *J Hazard Mater*, 2018, 360: 204 – 213.
- [12] Martinez L, Leinen D, Martin F, *et al.* Electrochemical growth of diverse iron oxide (Fe_3O_4 , $\alpha\text{-FeOOH}$, and $\gamma\text{-FeOOH}$) thin films by electrodeposition potential tuning [J]. *J Electrochem Soc*, 2007, 154(3): D126 – D133.
- [13] Liao Q, Wang C. Amorphous FeOOH nanorods and Co_3O_4 nanoflakes as binder-free electrodes for high-performance all-solid-state asymmetric supercapacitors [J]. *Cryst Eng Comm*, 2019, 21(4): 662 – 672.
- [14] Wang P, He X, Zhang W, *et al.* Highly efficient removal of *p*-arsanilic acid with Fe(II)/peroxydisulfate under near-neutral conditions [J]. *Water Res*, 2020, 177: 115752.
- [15] Sun T, Zhao Z, Liang Z, *et al.* Efficient degradation of *p*-arsanilic acid with arsenic adsorption by magnetic $\text{CuO-Fe}_3\text{O}_4$ nanoparticles under visible light irradiation [J]. *Chem Eng J*, 2018, 334: 1527 – 1536.



作者简介: 王盼新(1990 –), 男, 河北灵寿人, 博士研究生, 研究方向为水体中重金属的去除技术。

E-mail: wangpanxin_hit@126.com

收稿日期: 2020 – 08 – 08