

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2021.15.015

## 磁性纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 活化过一硫酸盐降解三氯生性能

苏冰琴<sup>1,2</sup>, 林昱廷<sup>3</sup>, 宋秀兰<sup>1,2</sup>, 刘一清<sup>1,2</sup>, 吕志超<sup>1,2</sup>, 芮创学<sup>4</sup>

(1. 太原理工大学 环境科学与工程学院, 山西 晋中 030600; 2. 山西省市政工程研究生教育创新中心, 山西 晋中 030600; 3. 太原科技大学 环境与安全学院, 山西 太原 030024; 4. 山西嘉宝源科技有限公司, 山西 太原 030006)

**摘要:** 采用高级氧化技术磁性纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  活化过一硫酸盐 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PMS}$ ) 降解水中三氯生 (TCS), 探讨了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  投加量、PMS 浓度、初始 pH 值、共存阴离子 ( $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ ) 和腐殖酸 (HA) 对 TCS 降解效果的影响, 并对催化剂  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的稳定性和重复利用进行了考察。结果表明:  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PMS}$  会产生硫酸根自由基 ( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ) 降解水中 TCS; 适量增加  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  投加量、提供适宜的 PMS 浓度可提高 TCS 降解率; 酸性条件有利于 TCS 的降解;  $\text{Cl}^-$  和  $\text{CO}_3^{2-}$  对 TCS 降解具有较小的抑制作用,  $\text{NO}_3^-$  对 TCS 降解具有较小的促进作用; HA 的存在对 TCS 降解有明显的抑制作用。实际水体中 TCS 降解效果受到碱度和有机质的抑制。XPS 光谱分析结果表明,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PMS}$  体系中  $\text{Fe}(\text{II})$  主要参与了激活 PMS 降解 TCS 过程。自由基鉴别结果显示, 体系中  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  和羟基自由基 ( $\cdot\text{OH}$ ) 同时存在, 其中  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  为参与反应的主要自由基。

**关键词:** 纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; 过一硫酸盐; 三氯生; 硫酸根自由基; 降解效果

**中图分类号:** TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2021)15-0089-07

## Degradation of Triclosan in Water by Magnetic Nanoscale $\text{Fe}_3\text{O}_4$ Activated Peroxymonosulfate

SU Bing-qin<sup>1,2</sup>, LIN Yu-ting<sup>3</sup>, SONG Xiu-lan<sup>1,2</sup>, LIU Yi-qing<sup>1,2</sup>, LÜ Zhi-chao<sup>1,2</sup>,  
RUI Chuang-xue<sup>4</sup>

(1. School of Environmental Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Jinzhong 030600, China; 2. Shanxi Provincial Municipal Engineering Graduate Education Innovation Center, Jinzhong 030600, China; 3. School of Environment and Security, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, China; 4. Shanxi Jiabaoyuan Technology Co. Ltd., Taiyuan 030006, China)

**Abstract:** The advanced oxidation process (AOPs) of magnetic nanoscale  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  activated peroxymonosulfate ( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PMS}$ ) was employed to degrade triclosan (TCS) in water. Effects of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  dosage, PMS concentration, initial pH value, coexisting anions ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ) and humic acid (HA) on TCS degradation were investigated, and stability and recyclability of catalyst  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  were also explored. The results showed that,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PMS}$  could generate  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  to decompose TCS in water. Higher  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  dosage and appropriate PMS concentration could increase the TCS degradation rate. Acidic condition was conducive to TCS degradation. Anions of  $\text{Cl}^-$  and  $\text{CO}_3^{2-}$  had little inhibitory effect on TCS degradation, while  $\text{NO}_3^-$  had slight promoting effect on TCS degradation. The degradation of TCS was obviously inhibited by the HA. The degradation performance of TCS in actual water was inhibited by

alkalinity and organic matter. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis showed that  $\text{Fe}^{2+}$  was mainly involved in the activation of PMS to degrade TCS in  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PMS}$  system. Identification test of free radicals revealed that  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  and  $\cdot\text{OH}$  coexisted in the system, and  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  was the dominant radical in the reaction.

**Key words:** nanoscale  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; peroxymonosulfate; triclosan; sulfate radical; degradation effect

近年来,药品和个人护理品(PPCPs)作为一类新兴环境污染物质,逐渐引起环保工作者的广泛关注<sup>[1-2]</sup>。三氯生(4,4-三氯-2-羟基二苯醚,TCS),由于其高效广谱抗菌性和消毒作用被广泛添加于PPCPs中。TCS在不同环境介质(包括生活污水、地表水、地下水和底泥)中频繁被检出,其中96%以上的TCS被排入污水收集系统,并最终进入水环境<sup>[3-4]</sup>。

水环境中的TCS浓度从 $\text{ng/L}$ 到 $\mu\text{g/L}$ 不等,具有亲脂性、生物累积性和遗传毒性,且在一定条件下会转化为二噁英、氯仿等毒性更大的副产物,给生态环境和人类健康带来了潜在危害<sup>[5-6]</sup>。水体中TCS去除技术已成为国内外水处理领域的热点研究内容之一。

基于硫酸根自由基( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ )的高级氧化技术近年来被广泛应用于难生物降解有机物和新兴痕量污染物的去除<sup>[7-8]</sup>。 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 具有氧化电位高、pH适用范围广及半衰期长等优点,能够氧化去除水中绝大部分有机物<sup>[9]</sup>。过一硫酸盐(PMS)是常用的产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的氧化剂,而过渡金属离子可以活化PMS产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ <sup>[10]</sup>。由于 $\text{Fe}^{2+}$ 具有环境友好性、高效性与低成本性等优点,是过渡金属中广泛使用的过一硫酸盐活化剂。但 $\text{Fe}^{2+}$ 的快速氧化及易于生成氢氧化物沉淀的性质严重影响了其活性。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 是一种稳定的混合价态的氧化物,可在常温常压下进行反应,具有方便回收、避免二次污染的优点<sup>[11]</sup>。

本研究采用纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PMS}$ 高级氧化技术降解TCS,考察不同因素,即 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 投加量、PMS浓度、初始pH值、无机阴离子和腐殖酸(HA)对TCS降解效果的影响,鉴别其反应自由基,探析模拟水样和实际水体中TCS的降解效果。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

实验试剂:三氯生(TCS,  $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{Cl}_3\text{O}_2$ )、过一硫酸氢钾( $\text{KHSO}_5$ )、三氯化铁( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、硫酸亚

铁( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )、氨水( $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )、盐酸(HCl)、硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )、氯化钠(NaCl)、硝酸钠( $\text{NaNO}_3$ )、碳酸钠( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )、氢氧化钠(NaOH)、甲醇( $\text{CH}_3\text{OH}$ )、乙醇( $\text{EtOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ )、叔丁醇[TBA,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$ ],均为分析纯。实验用水采用Milli-Q纯化系统制备的超纯水( $18.2\text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ )。

实验仪器:THZ-C型恒温振荡器,AUY120型分析天平,梅特勒-托利多pH计,超声波清洗机,DZF-6020真空干燥箱,紫外可见分光光度计(UV5500),TescanMira3高分辨率场发射扫描电子显微镜,TENSOR-II傅里叶红外光谱仪(FTIR),DX-2700型X射线衍射仪。

### 1.2 纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的制备与表征

采用共沉淀法制备纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。将 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液和 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶液混合,然后快速加入到装有氨水并置于超声波清洗机中的三口烧瓶中,全程在通入氮气的条件下进行,持续搅拌,控制温度为 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 。反应30 min后,用磁铁收集黑色磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米材料,用去离子水反复冲洗至上清液呈中性后,置于真空干燥箱中烘干( $60\text{ }^\circ\text{C}$ ),研磨后储存于干燥皿中。

采用X射线衍射仪(XRD)测定 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 晶相结构、扫描电镜(SEM)分析其表面形貌、傅里叶红外光谱分析其表面基团。

### 1.3 实验与分析方法

模拟水样实验:配制一定浓度的TCS溶液于锥形瓶内,投加一定量的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 和PMS,调节pH值,将锥形瓶置于恒温振荡器中,控制温度为 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 、转速为 $180\text{ r/min}$ 。每隔一定时间从锥形瓶中量取溶液,用 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤,采用紫外可见分光光度计测定TCS浓度(检测波长为 $452\text{ nm}$ )。以盐酸、硫酸和氢氧化钠调节溶液初始pH值,并采用pH计测定。均进行3次平行实验,取平均值进行分析。

实际水样实验:实际水样取自太原市汾河公园的汾河水体和迎泽公园的迎泽湖水,其余操作同上。

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  稳定性实验:每次  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PMS}$  降解 TCS 的反应结束后,用磁铁将  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  从溶液中收集取出,用甲醇和蒸馏水各冲洗 3 次,再重新投加到 TCS 溶液中用于激活 PMS,测定 TCS 降解率,以判定  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的稳定性和重复利用效果。

## 2 结果与讨论

### 2.1 纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 颗粒的表征

由纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的 XRD 图谱可知,在  $30.1^\circ$ 、 $35.4^\circ$ 、 $43.1^\circ$ 、 $53.4^\circ$ 、 $57.0^\circ$ 、 $62.5^\circ$ 、 $74.1^\circ$  处具有较强的衍射峰,与标准  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (JCPDS PDF#65-3107) 所具有的特征衍射峰相吻合,这说明制得的催化剂为纯度较高的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。分析 XRD 图谱,根据德拜-谢乐公式计算得出  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  平均粒径为 23.9 nm。

采用扫描电镜可清晰观察到  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  催化剂晶体为均匀的立方体颗粒,粒径约为 40 nm,与 XRD 计算结果存在差异。这可能是因为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒之间存在磁性吸引、发生团聚现象而导致其粒径增大了。

由  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的 FTIR 光谱图可知,在 576、1 401、3 138  $\text{cm}^{-1}$  处出现了 3 个较强的吸收峰。其中 576  $\text{cm}^{-1}$  处为 Fe—O 伸缩振动峰,1 401  $\text{cm}^{-1}$  和 3 338  $\text{cm}^{-1}$  处分别是 H—O—H 和 O—H 的伸缩振动峰<sup>[12]</sup>。

### 2.2 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 活化 PMS 降解 TCS 效果

#### 2.2.1 不同体系对 TCS 去除效果的比较

在初始 pH 值为 7.0、温度为 30  $^\circ\text{C}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  投加量为 2.0 g/L、PMS 浓度为 1.0 mmol/L 的条件下,分别将 PMS、纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PMS}$  与初始浓度为 3.0 mg/L 的 TCS 溶液反应 180 min, TCS 降解效果如图 1 所示。

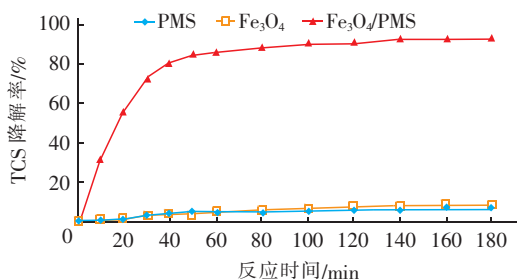


图 1 PMS、纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PMS}$  体系中 TCS 的降解效果

Fig. 1 TCS degradation by PMS,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PMS}$

由图 1 可以看出,单独投加 PMS、纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的体系对 TCS 的去除率均低于 10%,去除效果主要基于少量的 TCS 被吸附在 PMS 或纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  表面。

可见,在  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PMS}$  系统中 TCS 的去除主要是由  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  激活 PMS 生成  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$  与 TCS 发生氧化反应完成的。

#### 2.2.2 降解模拟水样中 TCS 的单因素实验结果

##### ① $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 投加量的影响

在 TCS 初始浓度为 3.0 mg/L、PMS 浓度为 1.0 mmol/L、控制温度为 30  $^\circ\text{C}$ 、调节 pH 值为 7.0 的条件下,考察不同  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  投加量 (0.5 ~ 3.0 g/L) 对  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PMS}$  体系降解 TCS 的影响,结果如图 2 所示。可以看出,随着  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  投加量的不断增加, TCS 降解率不断提高。当  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  投加量从 0.5 g/L 提高到 2.0 g/L 时, TCS 在 180 min 时的降解率从 58.5% 提高到 90.2%,说明  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  在该氧化体系中起到了激活 PMS 降解 TCS 的作用,并且随着  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的增加而加强。继续提高  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的投加量至 3.0 g/L, TCS 降解率提高不显著,这有可能是由于  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PMS}$  体系中 PMS 浓度相对不足所致。

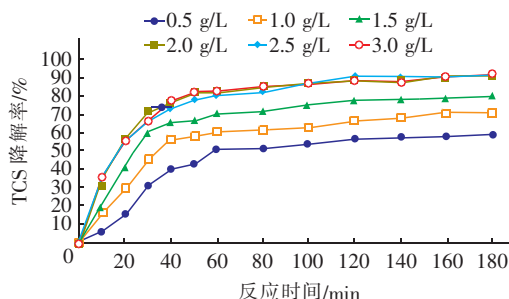


图 2  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  投加量对 TCS 降解率的影响

Fig. 2 Effect of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  dosage on TCS degradation

##### ② PMS 浓度的影响

在 TCS 初始浓度为 3.0 mg/L、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  投加量为 2.0 g/L、控制温度为 30  $^\circ\text{C}$ 、调节 pH 值为 7.0 的条件下,考察不同 PMS 浓度 (0.2 ~ 1.2 mmol/L) 对  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PMS}$  体系降解 TCS 的影响,结果如图 3 所示。当 PMS 浓度由 0.2 mmol/L 提高至 0.8 mmol/L 时, TCS 降解速率随着 PMS 浓度的增加而迅速提高,反应 180 min 时, TCS 降解率达到 93.3%。这是因为随着 PMS 投加量的增加,系统中产生了更多的硫酸根自由基 ( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ),有利于 TCS 的降解。当继续提高 PMS 的浓度至 1.2 mmol/L 时, TCS 降解率由 93.3% 逐渐下降至 88.6%。其原因可能是:过量的  $\text{HSO}_5^-$  与  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  发生反应导致  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  降低,且过量的  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  也有可能发生自身淬灭反应,因此 TCS 降解率下降。

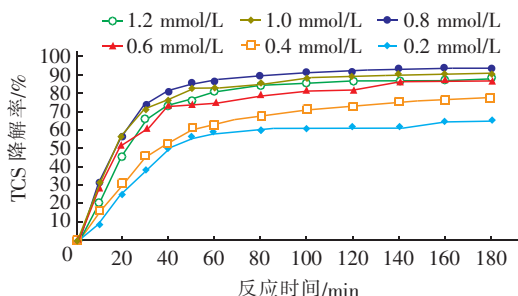


图3 PMS 浓度对 TCS 降解率的影响

Fig. 3 Effect of PMS concentration on TCS degradation

### ③ 初始 pH 值的影响

在 TCS 初始浓度为 3.0 mg/L、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  投加量为 2.0 g/L、PMS 浓度为 0.8 mmol/L、控制温度为 30 ℃ 条件下,用盐酸和氢氧化钠调节 pH 值,考察不同溶液初始 pH 值对  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /PMS 体系降解 TCS 的影响。结果表明,pH 值为 3.0 时 TCS 降解率最高,达到 95.6%;随着 pH 值增大,TCS 降解率逐渐降低。当 pH 值 < 7.0 时, $\text{HSO}_3^-$  不仅可以被  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  激活产生  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ,还可以与  $\text{H}^+$  反应生成  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ,从而促进 TCS 降解反应进行。当 pH 值 > 7.0 时, $\text{SO}_4^{\cdot-}$  和  $\text{OH}^-$  更易反应生成  $\cdot\text{OH}$ ,而  $\cdot\text{OH}$  的氧化电位低于  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ,故 TCS 降解率降低。

### 2.2.3 无机阴离子对 TCS 去除效果的影响

天然水体中普遍存在无机阴离子,为了实现  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /PMS 技术在实际水体中的应用,有必要研究无机阴离子对 TCS 降解的影响。在 TCS 初始浓度为 3.0 mg/L、调节 pH 值为 7.0、控制温度为 30 ℃、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  投加量为 2.0 g/L、PMS 浓度为 0.8 mmol/L 的条件下,考察了  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$  对降解 TCS 的影响。结果表明,低浓度  $\text{Cl}^-$  对于 TCS 降解效果几乎没有影响,随着  $\text{Cl}^-$  浓度增加 (> 10 mmol/L),其对降解 TCS 的抑制作用逐渐加强。有研究表明<sup>[13]</sup>, $\text{Cl}^-$  是一种有效的自由基捕获剂,可与  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  反应生成氯自由基( $\text{Cl}\cdot$ ),随着  $\text{Cl}^-$  浓度的升高, $\text{Cl}\cdot$  又可迅速与  $\text{Cl}^-$  反应生成活性较低的二氯自由基( $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ ),从而减弱了  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  的氧化作用。

低浓度  $\text{NO}_3^-$  对 TCS 降解具有轻微的促进作用。原因可能是,水中的  $\text{NO}_3^-$  在自然光或者紫外光的照射下发生一系列化学反应<sup>[14]</sup>,生成氧自由基( $\text{O}^{\cdot-}$ )、亚硝基自由基( $\text{NO}_2^{\cdot-}$ )、硝基自由基( $\text{NO}_3^{\cdot-}$ )等活性自由基,其进一步与水反应产生

$\cdot\text{OH}$ ,与  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  的协同作用可以达到强化降解三氯生的目的。

体系中  $\text{CO}_3^{2-}$  发生水解,生成  $\text{HCO}_3^-$ , $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$  共存离子能够与  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  反应产生  $\text{CO}_3^{\cdot-}$ ,因此在体系中加入较高浓度的  $\text{CO}_3^{2-}$  时,TCS 降解率会有所降低。

### 2.2.4 腐殖酸对 TCS 去除效果的影响

水体中存在的腐殖酸是影响高级氧化技术氧化效率的关键因素。在 TCS 初始浓度为 3.0 mg/L、调节 pH 值为 7.0、控制温度为 30 ℃、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  投加量为 2.0 g/L、PMS 浓度为 0.8 mmol/L 的条件下,考察了不同浓度腐殖酸对 TCS 降解效果的影响。结果显示,腐殖酸的存在会抑制 TCS 的降解,且腐殖酸浓度越高,抑制作用越明显。这可能是因为,腐殖酸与 TCS 共同竞争  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ,并有可能率先与  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  发生反应,故而对 TCS 降解造成不利影响。

### 2.2.5 实际水体中 TCS 去除效果

为研究  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /PMS 技术对实际水体中 TCS 的去除效果,收集了太原市汾河公园的汾河水 and 迎泽公园的迎泽湖水。其中,汾河水样的 pH 值为 7.3 ~ 8.5、总碱度为 72 mg/L (以  $\text{CaCO}_3$  计,下同)、 $\text{UV}_{254}$  为  $0.069 \text{ cm}^{-1}$ 、总有机碳为 7.93 mg/L;迎泽湖水样的 pH 值为 6.5 ~ 8.0、总碱度为 88 mg/L、 $\text{UV}_{254}$  为  $0.153 \text{ cm}^{-1}$ 、总有机碳为 7.16 mg/L。

为了与模拟水样中 TCS 的去除效果进行比较,分别向上述两种实际水样中加入 3.0 mg/L 的 TCS,在调节初始 pH 值为 7.0、控制温度为 30 ℃、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  投加量为 2.0 g/L、PMS 浓度为 0.8 mmol/L 的条件下,实际水体中 TCS 的降解效果如图 4 所示。可以看出,与模拟水样相比,TCS 在实际水体中的降解都受到了一定程度的抑制,这可能是由于实际水体中  $\text{HCO}_3^-$  (总碱度) 和 HA (有机质) 对 TCS 降解有抑制作用,如上述讨论。

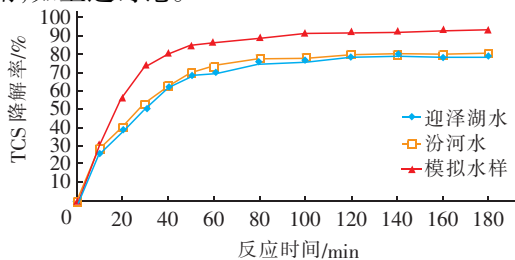


图4 实际水体中 TCS 的降解效果

Fig. 4 Degradation of TCS in actual waters by  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /PMS



## 2.3 反应自由基的鉴别

据报道,含有  $\alpha$  氢原子的醇与  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$  均具有较高的反应速率<sup>[15]</sup>,因此可以用含有  $\alpha$  氢原子的乙醇( $\text{EtOH}$ )作为消耗  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  和  $\cdot\text{OH}$  的淬灭剂;而叔丁醇(TBA)仅与  $\cdot\text{OH}$  发生反应,可以作为区分  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$  的淬灭剂。实验通过投加  $\text{EtOH}$  和 TBA 对  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PMS}$  体系中参与反应的主要自由基( $\text{SO}_4^{\cdot-}$  或  $\cdot\text{OH}$ )进行了鉴别。在 TCS 初始浓度为 3.0 mg/L、初始 pH 值为 7.0、温度为 30  $^\circ\text{C}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  投加量为 2.0 g/L、PMS 浓度为 0.8 mmol/L 的条件下,考察了  $\text{EtOH}$  和 TBA 对 TCS 降解率的影响,结果如图 5 所示。

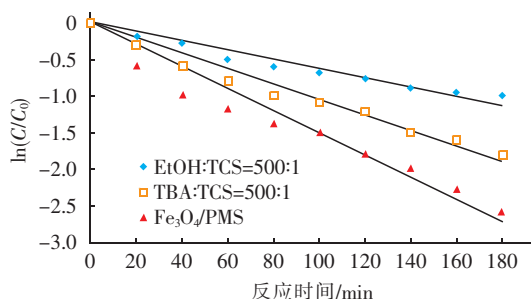


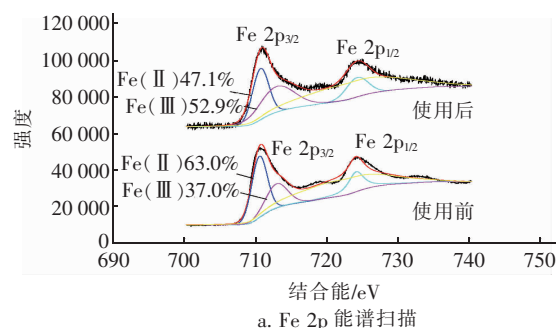
图 5  $\text{EtOH}$  和 TBA 对 TCS 降解效果的影响

Fig. 5 Effect of  $\text{EtOH}$  and TBA on TCS degradation

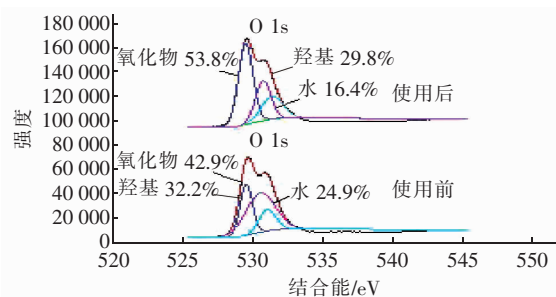
结果显示, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PMS}$  体系中  $\text{EtOH}$  和 TBA 的存在均不同程度地抑制了 TCS 的降解,这是因为  $\text{EtOH}$  和 TBA 与参加反应的自由基( $\text{SO}_4^{\cdot-}$  或  $\cdot\text{OH}$ )发生了淬灭反应。投加  $\text{EtOH}$  后,对 TCS 的降解出现明显的抑制作用,TCS 降解率下降了 18.5%,说明体系中共同存在  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  和  $\cdot\text{OH}$ ;投加 TBA 后,对 TCS 降解的抑制作用不显著,TCS 降解率仅下降了 9.3%,说明体系中  $\cdot\text{OH}$  对降解 TCS 无主要贡献。据此判断  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PMS}$  体系中对 TCS 起主要氧化作用的是  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 。

## 2.4 XPS 分析

实验通过比较 TCS 降解反应前后  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的 X 射线光电子能谱(XPS),分析了 PMS 活化机理,结果如图 6 所示。由图 6(a)可知,反应前  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  中 710.6 eV 和 713.0 eV 的铁带为 Fe 2p,观察到的位置与磁铁矿铁赋值的研究一致<sup>[16]</sup>。反应后  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  中的结合能略有增加,这表明  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  中  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  组分发生变化, $\text{Fe}^{3+}$  的占比增加了 15.9%,可见在反应过程中部分  $\text{Fe}^{2+}$  发生了电子捕获,参与了氧化反应。



a. Fe 2p 能谱扫描



b. O 1s 能谱扫描

图 6  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的 XPS 光谱

Fig. 6 XPS spectra of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

如图 6(b)所示,反应前 529.4、530.7、531.4 eV 处的 3 个峰证实晶格氧( $\text{O}^{2-}$ )、氢氧化物( $\text{OH}^-$ )和  $\text{H}_2\text{O}$  共同存在于  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  中。活化反应后, $\text{Fe}_3\text{O}_4$  中的  $\text{O}^{2-}$ 、 $\text{OH}^-$  和  $\text{H}_2\text{O}$  的比例发生变化, $\text{O}^{2-}$  的占比有所升高, $\text{OH}^-$  和  $\text{H}_2\text{O}$  的占比均降低,这表明催化剂上的  $\text{OH}^-$  和  $\text{H}_2\text{O}$  参与反应,并生成了  $\text{H}^+$  和 Fe(氧)氢氧化物<sup>[17]</sup>。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  表面的  $\text{Fe}^{2+}$  活化 PMS 能够生成  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ,通过  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  与  $\text{H}_2\text{O}$  的反应生成了  $\cdot\text{OH}$ ,从而参加了 TCS 的降解过程。 $\text{Fe}^{2+}$  能够被氧化为  $\text{Fe}^{3+}$ ,并在  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  表面上沉淀下来,从而形成 Fe(氧)氢氧化物。

## 2.5 纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的稳定性分析

为进一步了解所制备的纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的稳定性,在初始 pH 值为 7.0、温度为 30  $^\circ\text{C}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  投加量为 2.0 g/L、PMS 浓度为 0.8 mmol/L 的条件下,考察了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  反复使用后对 TCS 的催化降解效果。结果表明, $\text{Fe}_3\text{O}_4$  反复使用 4 次后,TCS 最终降解率分别为 93.3%、85.6%、76.3% 和 70.8%。可见,实验制备的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  具有较强的稳定性和催化活性。

## 3 结论

①  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PMS}$  高级氧化技术可降解水中 TCS。在初始 TCS 浓度为 3.0 mg/L、溶液 pH 值为 7.0、温度为 30  $^\circ\text{C}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  投加量为 2.0 g/L、PMS 浓

度为0.8 mmol/L的条件下,反应180 min时,TCS降解率达到93.3%。

② 适量增加 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 投加量、提供适宜的PMS浓度可以提高TCS降解率,酸性条件有利于TCS的降解。

③ 水中无机阴离子 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 对TCS降解具有较小的抑制作用, $\text{NO}_3^-$ 对TCS降解具有较小的促进作用;水中存在HA会抑制TCS降解,并且抑制作用随着HA浓度的提高而增强。受碱度和有机质的抑制,实际水体中TCS的降解效果比模拟水样中的要差。

④  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /PMS体系中 $\text{Fe}^{2+}$ 主要参与激活PMS降解TCS的反应过程。体系中硫酸根自由基( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ )和羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )同时存在,其中 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 为参与反应的主要自由基。

#### 参考文献:

- [1] 王永强,张玲丽,杨传玺,等. PPCPs在环境介质中的归趋及高级氧化降解研究进展[J]. 工业水处理, 2019,39(2):11-16.  
WANG Yongqiang, ZHANG Lingli, YANG Chuanxi, *et al.* Research progress in the fate of the pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in environmental media and their advanced oxidative degradation[J]. Industrial Water Treatment, 2019, 39 (2):11-16(in Chinese).
- [2] ARCHER E, PETRIE B, KASPRZYK-HORDERN B, *et al.* The fate of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs), endocrine disrupting contaminants (EDCs), metabolites and illicit drugs in a WWTW and environmental waters[J]. Chemosphere, 2017, 174:437-446.
- [3] 周雪飞,陈家斌,周世兵,等. 三氯生检测方法的建立与优化[J]. 中国给水排水, 2010, 26(12):126-129.  
ZHOU Xuefei, CHEN Jiabin, ZHOU Shibing, *et al.* Determination of triclosan in wastewater and sludge treatment by USE/SPE-HPLC[J]. China Water & Wastewater, 2010, 26(12):126-129(in Chinese).
- [4] TATARAZAKO N, ISHIBASHI H, TESHIMA K, *et al.* Effects of triclosan on various aquatic organisms[J]. Environmental Sciences, 2004, 11(2):133-140.
- [5] DURAN-ALVAREZ J C, PRADO B, GONZALEZ D. Environmental fate of naproxen, carbamazepine and triclosan in wastewater, surface water and wastewater irrigated soil—results of laboratory scale experiments[J]. Science of the Total Environment, 2015, 538:350-362.
- [6] 姚宁波. 基于过硫酸盐高级氧化技术去除水中三氯生的研究[D]. 苏州: 苏州科技大学, 2016.  
YAO Ningbo. Study on Degradation of Triclosan in Aqueous Solution with Advanced Oxidation Technology Based on Persulfate[D]. Suzhou: Suzhou University of Science and Technology, 2016(in Chinese).
- [7] 孙洪伟,蒋福春. 氮自掺杂污泥炭催化过一硫酸盐氧化去除水中苯酚[J]. 中国给水排水, 2018, 34(5): 61-65.  
SUN Hongwei, JIANG Fuchun. Degradation of phenol in water using peroxymonosulfate catalyzed by nitrogen self-doping sludge carbon[J]. China Water & Wastewater, 2018, 34 (5):61-65(in Chinese).
- [8] DENG Y, EZYSKE C M. Sulfate radical-advanced oxidation process (SR-AOP) for simultaneous removal of refractory organic contaminants and ammonia in landfill leachate[J]. Water Research, 2011, 45(18): 6189-6194.
- [9] SONG X L, REN C W, ZHAO Q Y. Simultaneous removal of Cr(VI) and triclosan from aqueous solutions through  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetic nanoscale-activated persulfate oxidation[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 381: 122586.
- [10] LU X, SHAO Y S, GAO N Y, *et al.* Degradation of diclofenac by UV-activated persulfate process: kinetic studies, degradation pathways and toxicity assessments[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2017, 141:139-147.
- [11] GONG H, CHU W. Photodegradation of sulfamethoxazole with a recyclable catalyst[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015, 54: 12763-12769.
- [12] 张赛,周艺峰,宋林勇,等. 环境友好型水基四氧化三铁磁流体的制备与表征[J]. 精细化工, 2012, 29(6):545-548,553.  
ZHANG Sai, ZHOU Yifeng, SONG Linyong, *et al.* Preparation and characterization of environmental-friendly water-based  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetic fluid[J]. Fine Chemicals, 2012, 29(6):545-548,553(in Chinese).
- [13] WANG S Z, WANG J L. Radiation-induced degradation of sulfamethoxazole in the presence of various inorganic

(下转第101页)