



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201901116

中图分类号 X703

文献标识码 A

黎想, 任彦瑛, 丁琳洁. 预磁化零价铁活化过硫酸盐体系降解双氯芬酸钠[J]. 环境工程学报, 2019, 13(12): 2808-2815.

LI Xiang, REN Yanying, DING Linjie. Degradation of diclofenac sodium by premagnetized zero-valent iron-catalyzed persulfate[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2019, 13(12): 2808-2815.

预磁化零价铁活化过硫酸盐体系降解双氯芬酸钠

黎想*, 任彦瑛, 丁琳洁

河南师范大学环境学院, 黄淮水环境与污染防治教育部重点实验室, 河南省环境污染控制重点实验室, 新乡 453000

第一作者: 黎想(1988—), 女, 博士, 讲师。研究方向: 高级氧化技术处理废水。E-mail: lixiangry88@163.com

*通信作者

摘要 双氯芬酸钠(diclofenac sodium, DCF)是一种常用的消炎止痛药,已在地下水、地表水和饮用水中被广泛检出,成为一种新型微量污染物,具有潜在危害,基于此,采用预磁化零价铁/过硫酸盐(Pre-Fe⁰/PS)和零价铁/过硫酸盐(Fe⁰/PS)2种体系对DCF进行降解。考察了过硫酸盐(PS)投加量、零价铁投加量、初始pH对2种体系降解DCF的影响,探究了2种体系中铁离子的产生情况和pH的变化,并利用ESR技术检测了体系中生成的自由基。结果表明,与Fe⁰/PS体系相比,在不同PS量(0.125~1.0 mmol·L⁻¹)、Fe⁰量(0.125~1.0 mmol·L⁻¹)和初始pH 3.0~10.0下,Pre-Fe⁰/PS体系对DCF的降解速率常数提高了2.1~6.2倍;Pre-Fe⁰/PS体系中会产生更多的铁离子,且在反应过程中pH下降更快;Pre-Fe⁰/PS体系比Fe⁰/PS体系产生更多的SO₄⁻和·OH,且能在较长的时间保持较高的浓度。Pre-Fe⁰/PS体系降解DCF可以适用更宽的pH范围,是DCF废水处理的有效途径。

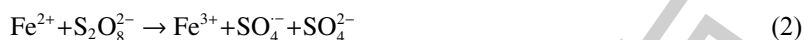
关键词 预磁化零价铁; 过硫酸盐; 双氯芬酸钠; 降解机理

近年来,药物和个人护理品(pharmaceutical and personal care products, PPCPs)在地下水、地表水和饮用水中被广泛检出,引起研究者们关注。双氯芬酸钠(diclofenac sodium, DCF)是一种典型的PPCPs,作为一种消炎止痛类药物已被广泛使用,因其具有难生物降解和生物积累性的特点,故给生态环境和人类健康带来极大的威胁。常规的处理技术无法有效地去除DCF,传统的生物处理技术对DCF的去除率只能达到30%左右^[1]。因此,亟需寻找一种新型有效的处理方法去除水中的DCF。

近年来,基于硫酸根自由基(SO₄⁻)的高级氧化技术受到研究者的广泛关注^[2-3]。与·OH相比,SO₄⁻具有氧化还原电位高、pH适用范围广及半衰期长等优点,有利于污染物的降解。过硫酸盐(persulfate, PS)可在紫外光、热、碱、过渡金属离子(Mn²⁺)和零价铁等活化下产生SO₄⁻。然而,不同的方法具有各自的优点和缺点,如:热活化不产生二次污染,但在使用过程中会消耗很多能量;过渡金属离子可以在室温下活化PS,但是易受溶液pH影响而产生沉淀。零价铁可以在室温下活化PS产生SO₄⁻,其主要反应如式(1)和式(2)所示。

收稿日期: 2019-01-16; 录用日期: 2019-05-16

基金项目: 河南师范大学博士科研启动基金资助项目(5101219170122); 河南师范大学青年基金资助项目(5101219170308); 河南师范大学博士后科研启动基金资助项目(5101219470212); 河南省博士后科研启动经费(19030062); 国家自然科学基金资助项目(41702269)



零价铁的化学性质活泼, 在制备和存储的过程中与氧气接触, 会形成氧化膜覆盖在零价铁表面, 从而影响其在反应过程中的活性。为了解决零价铁钝化问题, 研究者们提出了一些改进方法, 如利用纳米零价铁^[4]、酸洗^[5]、制备零价铁双金属^[6]和氢气还原等^[7]。这些方法可以在一定程度上改善零价铁去除污染物的活性, 但是在实际应用方便仍然会存在的问题, 如增加使用的成本、操作复杂等。有关磁场效应影响零价铁去除污染物的研究是近几年来新兴的研究方向, 受到了研究者的广泛关注。KIM 等^[8]研究发现, 在零价铁降解 4-氯酚的过程中加入磁场时, 可以提高 4-氯酚的去除效率。研究者认为磁场可以加速零价铁的腐蚀作用, 并促进氧气扩散到零价铁的表面, 使其相互作用生成·OH 降解污染物。一些研究对磁场强化零价铁降解污染物进行了一系列的探讨, 证明了在不同的反应体系中, 磁场均可以促进零价铁的腐蚀和 Fe²⁺ 的溶出, 可以不同程度地提高污染物的降解速率^[9-13]。综上所述, 磁场可以明显改善零价铁的反应活性, 且操作简单、成本低、无二次污染。因此, 将磁场与其他污染物处理技术相结合具有非常广泛的应用前景。由于零价铁是铁磁性物质, 在磁场中磁化后离开磁场仍能保持剩磁, 具有“磁记忆性”。因此, 本研究利用零价铁的磁记忆效应来提高其反应活性, 以 DCF 为模型污染物, 采用预磁化零价铁活化 PS 体系对 DCF 进行降解, 考察了零价铁投加量、PS 投加量、pH 等因素对 DCF 降解的影响, 并探讨了 DCF 的降解机理, 为 DCF 实际废水的降解提供了科学依据。

1 材料与方法

1.1 实验试剂和仪器

过硫酸盐 (K₂S₂O₈, PS)、氢氧化钠 (NaOH)、硫酸 (H₂SO₄) 购于天津科密欧试剂有限公司; 盐酸羟胺 (NH₂OH·HCl)、邻菲罗啉 (C₁₂H₈N₂·H₂O) 购于天津博迪化工有限公司; 双氯芬酸钠 (C₁₄H₁₀Cl₂NNaO₂) 购于北京百灵威科技有限公司; 甲醇 (CH₃OH)、5,5-二甲基-1-吡咯啉-氮-氧化物 (DMPO) 均为色谱纯并购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司, 实验用水为超纯水。

BS124S 电子天平 (赛多利斯科学仪器有限公司); PHS-3C 型 pH 计 (上海仪电科学仪器股份有限公司); VI-1501 可见分光光度计 (天津港东科技发展有限公司); D2004W 搅拌器 (上海司乐仪器有限公司); DH101-3BS 型电热鼓风干燥箱 (天津中环实验电炉有限公司); EMX-6/1 电子自旋共振波谱仪 (德国 Bruker 公司); FL2200 液相色谱仪 (浙江福立分析仪器有限公司)。

1.2 实验方法

实验采用 1 000 mL 的烧杯为反应器, 以 2 片圆形钕-铁-硼永久磁铁提供磁场, 用特斯拉计测定并调整所需磁场强度。将零价铁置于磁场中磁化 2 min, 磁化过程中以机械搅拌器搅拌使零价铁均匀悬浮于烧杯中。磁化后, 将调节好 pH 的 DCF 溶液加入反应器中, 然后加入一定量的 PS 开始计时, 每隔一定的时间取样, 最后加入叔丁醇终止反应, 过 0.22 μm 滤膜后待测。同时, 在其他条件相同的情况下, 以非磁化零价铁作对照组。实验在常温常压下进行。

1.3 分析测试方法

DCF 采用液相色谱法测定, 流动相为甲醇:水=75:25(体积比), 流速为 1 mL·min⁻¹, 检测波长为 278 nm, 柱温为 40 °C, 进样量为 10 μL; 铁离子浓度采用邻菲罗啉分光光度法测定; pH 采用玻璃电极法测定; 利用电子自旋共振波谱法 (electron spin resonance, ESR) 测定体系中自由基产生情况。

1.4 数据分析方法

DCF 的去除率计算方法如式 (3) 所示。

$$R = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100\% \quad (3)$$

DCF 氧化分解的反应符合动力学一级反应的特征, 拟一级动力学方程如式 (4) 所示。

$$\ln(C_t/C_0) = -kt \quad (4)$$

式中: R 为 DCF 的去除率; C_0 为 DCF 的初始浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; C_t 为 t 时间的 DCF 浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; k 为 DCF 降解的一级动力学速率常数, min^{-1} 。

2 结果与讨论

2.1 不同体系对 DCF 降解效果的对比

实验对比了 DCF 在 PS、零价铁、预磁化零价铁、 Fe^0/PS 和 $\text{Pre-Fe}^0/\text{PS}$ 几种体系中的去除效果, 结果如图 1 所示。在零价铁体系中, 反应 60 min 仅有 6.8% 的 DCF 被去除; Pre-Fe^0 体系在 60 min 内可以去除 9.8% 的 DCF; 在 PS 体系中, 反应 60 min, DCF 的去除率为 29.3%。这 3 种体系对 DCF 去除率较低的原因是零价铁和预磁化零价铁在溶液中无法参与反应, 对 DCF 有较低的去除可能是由于吸附作用, 预磁化零价铁比表面积有所增加^[14], 对 DCF 的吸附作用比零价铁稍强。而 PS 体系中尽管其氧化还原电位较高^[15], 但仍无法有效降解 DCF。当向零价铁体系中加入 PS 时, DCF 的降解率可在 60 min 达到 99%, 说明零价铁可以有效活化 PS 氧化降解 DCF。值得注意的是, $\text{Pre-Fe}^0/\text{PS}$ 体系中, 反应 5 min 时, DCF 的降解率可达 99.7%。前期研究^[14]表明, 预磁化可以加速体系中 Fe^{2+} 溶出, 因此, 预磁化零价铁可以更快的催化 PS 产生更多的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, 使污染物更快降解。

2.2 PS 初始投加量对 DCF 降解效果的影响

体系中 PS 的浓度决定了产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的量, 进而影响 DCF 的降解率。为了研究不同 PS 投加量对 DCF 的降解, 实验考察了 PS 浓度分别为 0.125、0.25、0.5、1.0 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, $\text{Pre-Fe}^0/\text{PS}$ 和 Fe^0/PS 体系对 DCF 的降解情况, 结果如图 2 所示。由图 2 可知, 随着 PS 浓度的增加, 2 种体系对 DCF 的去除率都呈升高趋势, $\text{Pre-Fe}^0/\text{PS}$ 体系对 DCF 的去除率和去除速率均大于 Fe^0/PS 体系。当 PS 投加量为 0.125、0.25、0.5 和 1.0 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 在反应 30 min 后, Fe^0/PS 体系对 DCF 的去除率分别为 58.5%、70.2%、75.8% 和 96.8%; 在 $\text{Pre-Fe}^0/\text{PS}$ 体系中, PS 投加量为 0.125 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 0.25 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 反应 30 min 后, DCF 的去除率为 81.9% 和 98.1%; 当 PS 的投加量为 0.5 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 反应进

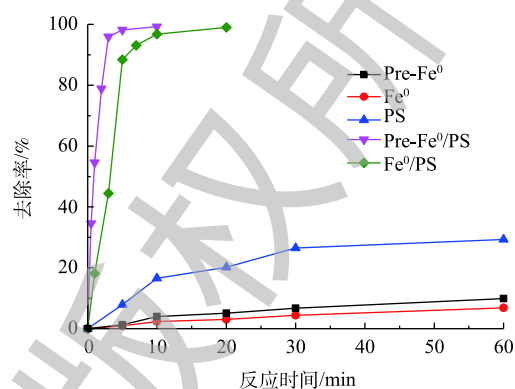


图 1 不同体系对 DCF 去除率的影响

Fig. 1 Removal efficiency of diclofenac sodium by different system

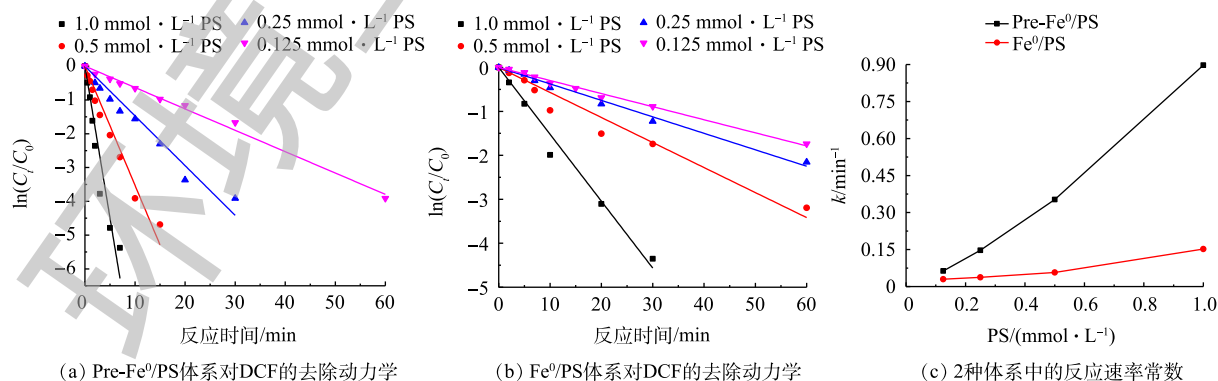


图 2 过硫酸盐投加量对 DCF 降解过程的影响

Fig. 2 Influence of dosage of PS on DCF degradation

行 10 min 时, DCF 的去除率可达 98.2%, 继续增加 PS 的量为 $1.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, Pre- Fe^0/PS 体系对 DCF 的去除率在 5 min 达 99.3%。这是因为随着 PS 的量增加, 会有更多的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 产生, 故 2 种体系中 DCF 的去除速率均会升高。在 Pre- Fe^0/PS 体系中, 由于零价铁的腐蚀速率加快, 会促进 PS 的分解加速产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, 进而使 DCF 的降解速率更快。利用拟一级动力学反应方程对 2 种体系在不同 PS 投加量时的实验结果进行拟合。当 PS 投加量由 $0.125 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $1.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, Fe^0/PS 体系降解 DCF 的反应速率常数由 0.029 min^{-1} 增加到 0.152 min^{-1} , 在实验条件范围内, 任一浓度过硫酸钾条件下, Pre- Fe^0/PS 体系降解 DCF 的反应速率常数均高于 Fe^0/PS 体系, 可从 0.063 min^{-1} 提高到 0.898 min^{-1} 。

2.3 零价铁初始投加量对 DCF 降解效果的影响

零价铁在反应过程中释放的铁离子对 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的产生起着非常重要的作用^[16], 因此, 零价铁的浓度对污染物的降解有较大影响。为了研究不同零价铁投加量对 DCF 去除过程的影响, 实验选取了 0.125、0.25、0.5、 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 零价铁投加量, 在 DCF 初始浓度为 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 初始 pH 为 7, PS 投加量为 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 同浓度的零价铁体系中 DCF 的反应速率如图 3 所示。可以看出, 随着零价铁投加量的增加, 2 种体系对 DCF 的去除率有很大提升, 且在相同零价铁投加量时, Pre- Fe^0/PS 体系的去除速率远大于化 Fe^0/PS 体系。当零价铁投加量为 $0.125 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 反应 60 min 后, Fe^0/PS 体系对 DCF 的去除率分别为 80%; 当零价铁投加量为 $1.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, DCF 在 30 min 的去除率可以达到 99%。其原因是因为随着零价铁投加量的增加, 体系中能产生更多的铁离子, 进而活化 PS 产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, 最终加速 DCF 的去除。而 Pre- Fe^0/PS 体系中零价铁投加量为 $0.125 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 反应 20 min 时, 对 DCF 的去除率为 83.3%; 随着零价铁投加量的增加, Pre- Fe^0/PS 体系对 DCF 的去除速率迅速增加, 当零价铁投加量为 $0.25 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 反应 20 min 后 DCF 的降解率接近 100%。原因可能是在 Pre- Fe^0/PS 体系中零价铁腐蚀速率较快, 当零价铁为 $0.25 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 溶出的铁离子能够在短时间内将体系中 DCF 完全去除, 当零价铁的投加量继续增大时, 对 Pre- Fe^0/PS 体系的影响较小。2 种体系的反应速率常数如图 3(c) 所示。2 种体系对 DCF 降解的表观速率常数随零价铁投加量的增加而升高, 在 Pre- Fe^0/PS 体系中, 反应速率常数由 0.132 min^{-1} 增大到 0.719 min^{-1} ; Fe^0/PS 体系由 0.034 min^{-1} 增加到 0.209 min^{-1} 。

为了更好地表明零价铁投加量在 Pre- Fe^0/PS 体系中对 DCF 去除率的影响, 本研究增加了 DCF 浓度 ($40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), 结果如图 4 所示。由图 4 可知, 当零价铁浓度由 $0.125 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, DCF 的去除率随着零价铁投加量的增加而升高; 当零价铁浓度继续增加, DCF 去除率基本不变, 这是因为当零价铁投加量过大时, 体系中产生过多的铁离子会与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 发生反应^[17]。

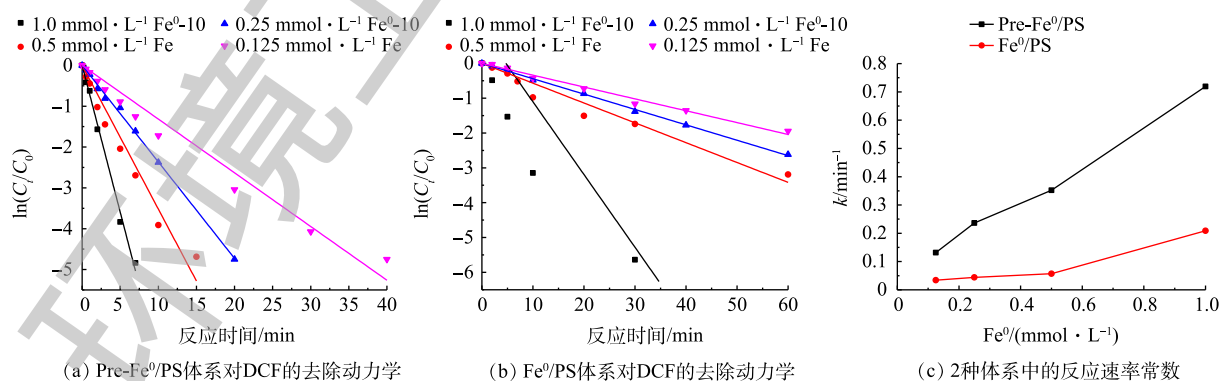


图 3 零价铁投加量对 DCF 降解过程的影响

Fig. 3 Influence of dosage of Fe^0 on DCF degradation

2.4 初始 pH 对 DCF 降解效果的影响

实验考察了当 DCF 初始浓度为 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 零价铁投加量为 $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, PS 投加量为 $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 初始 pH 分别为 3, 5, 7, 9 和 10 时 DCF 的降解效果, 结果如图 5 所示。由图 5 可知, 在 Fe^0/PS 体系中, 在初始 pH 为 3~10 时, DCF 的去除率随初始 pH 值的升高而下降, 特别是初始 pH 为 10 时下降尤为明显。当初始 pH 为 3, 反应 20 min 时, DCF 的去除率为 99%; 初始 pH 为 10 时, DCF 在 60 min 的去除率为 50% 左右。在 $\text{Pre-Fe}^0/\text{PS}$ 体系中, 当初始 pH 为 3、反应 15 min 时, 对 DCF 的去除率可达 100%; 初始 pH 为 10 时, DCF 在 60 min 时的降解率可达 90.4%。

与 Fe^0/PS 体系相比, 在相同的 pH 下, $\text{Pre-Fe}^0/\text{PS}$ 体系中 DCF 的去除率均有较大的提升, 特别是在 pH 较低时, 2 种体系中 DCF 的降解较快。分析其原因可能是: 零价铁在储存和运输过程中被氧化形成一层钝化膜覆盖其表面, 当反应体系 pH 较低时, 零价铁表面的氧化膜更容易被溶解^[18]。因此, 零价铁在体系 pH 较低时的腐蚀速率和反应活性较高, 在反应过程中会产生更多的氢参与加成反应^[19]。由图 5(b) 可知, 随着体系初始 pH 的升高, Fe^0/PS 体系对 DCF 的去除率急剧下降; 而 $\text{Pre-Fe}^0/\text{PS}$ 体系对 DCF 的去除率仍能保持在较高的水平, 当 pH 为 10 时, 对 DCF 的降解率在 60 min 时仍可达到 90.4%, 是 Fe^0/PS 体系的 2 倍左右。

由图 5(c) 可知, 2 种体系的反应速率常数随初始 pH 的升高而迅速减小, $\text{Pre-Fe}^0/\text{PS}$ 体系的反应速率常数是 Fe^0/PS 体系的 2.1~6.2 倍, $\text{Pre-Fe}^0/\text{PS}$ 体系对反应速率常数提升的倍数并没有因初始 pH 的升高而下降, 其原因为当体系的初始 pH 较高时, 零价铁在参与反应时会形成铁氧化物或铁氢氧化物钝化膜覆盖其表面阻止反应的进行。然而, 目前有研究显示, 预磁化可以加速零价铁的腐蚀, 阻止钝化膜的形成^[20], 从而提高 DCF 的降解。因此, Pre-Fe^0 可以在一定程度上使该体系 pH 适用范围增大, 减少其在应用过程中 pH 调节剂的使用, 降低污染物的降解成本。

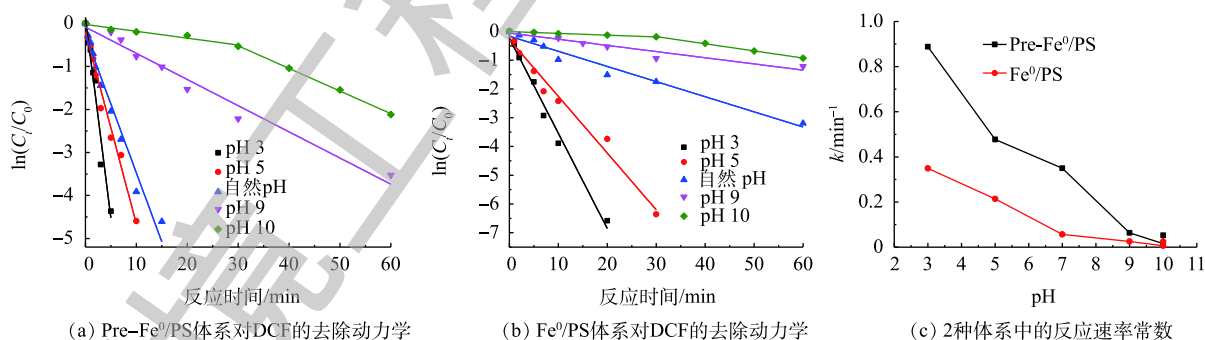


图 5 初始 pH 对 DCF 降解过程的影响

Fig. 5 Influence of initial pH on DCF degradation

2.5 降解机理

1) 铁离子的产生。在 Fe^0/PS 体系中, 零价铁可以与体系中的氧气、水和 H^+ 反应生成 Fe^{2+} , 活化 PS 生成 SO_4^- , 而本身被氧化为 Fe^{3+} , 为了研究体系中零价铁、 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的作用, 实验测定了在近中性条件下, 体系中亚铁离子和铁离子的变化。2 种体系的反应过程中都没有测出 Fe^{2+} (测定方法的最低检测限为 $0.03 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), 这一现象与 XIONG 等^[21] 的研究结果吻合, 即 Fe^{2+} 的溶出是反应活化

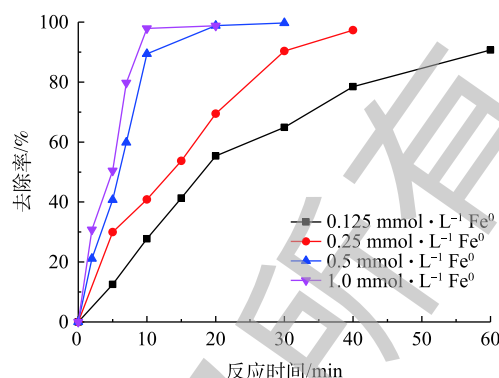


图 4 零价铁投加量对 $\text{Pre-Fe}^0/\text{PS}$ 体系降解 DCF 的影响

Fig. 4 Influence of dosage of Fe^0 on DCF degradation by $\text{Pre-Fe}^0/\text{PS}$ process

PS 的限速步骤。实验研究了当 DCF 初始浓度为 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 零价铁投加量为 $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, PS 投加量为 $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 自然初始 pH 下, 体系中铁离子浓度和 pH 变化情况。

图 6 为 2 种反应体系中总铁离子浓度的变化。由图 6 可见, Pre-Fe⁰/PS 体系在反应过程中铁离子浓度高于 Fe⁰/PS 体系, 说明在 Pre-Fe⁰/PS 体系中铁离子的快速溶出导致了 DCF 的降解效率的升高。此外, 我们还测定了反应过程中体系 pH 的变化, 随着反应的进行, 2 种体系的 pH 都呈降低的趋势。其原因可能是在反应过程中生成的 Fe³⁺会发生水解作用产生 H⁺(式

(5)), 另外, 在部分 SO₄⁻ 转化为 ·OH(式 (6))的过程中也会产生 H⁺, 从而使体系 pH 下降。由于 Pre-Fe⁰/PS 体系中能产生更多的 Fe³⁺和 SO₄⁻, 因此, Pre-Fe⁰/PS 体系中的 pH 下降较 Fe⁰/PS 体系更为明显。



2) 自由基的产生。自由基是降解污染物重要的活性物质, 其在体系中的产生量决定了污染物的降解率。电子自旋共振波谱法 (ESR) 是测定短寿命自由基非常有效的手段, 其信号可以半定量地反映自由基的产生量。由于自由基的寿命非常短暂, 在水溶液中存在的时间小于 10^{-4} s ^[22], 实验过程中以 5,5-二甲基-1-吡咯啉-氮-氧化物 (DMPO) 为捕获剂, 生成寿命较长的自旋加合物进行测定。由图 7 可知, 2 种体系中均出现了 DMPO-SO₄⁻ 和 DMPO-OH 加合物的典型特征峰^[23]。对比图 7(a) 和图 7(b) 可以看出, 当反应条件相同时, Pre-Fe⁰/PS 体系在任一取样时间点的加合物对应的峰高均大于 Fe⁰/PS 体系, 即产生的 SO₄⁻ 和 ·OH 量比 Fe⁰/PS 体系中多。由图 7 还可以看出, Pre-Fe⁰/PS 体系在 2 min 时产生的 SO₄⁻ 和 ·OH 比 Fe⁰/PS 体系在 5 min 时产生的量还要多, 而且能在相当长的时间内保持较高的浓度水平, 当取样时间为 5 min 时, DMPO-SO₄⁻ 和 DMPO-OH 加合物的信号峰仍然很强。然而, Fe⁰/PS 体系中 SO₄⁻ 和 ·OH 产生速度相对较慢, DMPO-SO₄⁻ 和 DMPO-OH 加合物的信号峰衰减较快。这一结果解释了 Pre-Fe⁰/PS 体系对 DCF 的去除率大于 Fe⁰/PS 体系的原因。

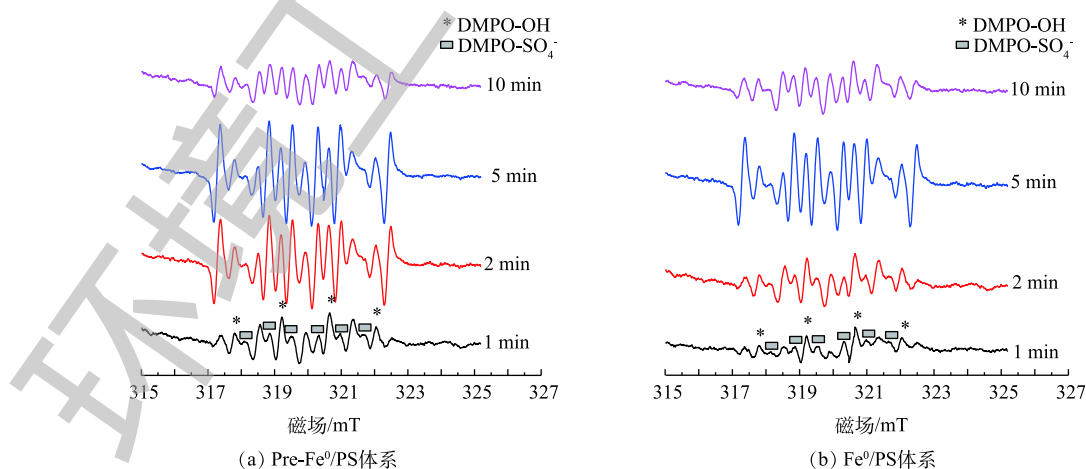


图 7 2 体系反应过程中 SO₄⁻ 和 ·OH 的变化

Fig. 7 Changes of SO₄⁻ and ·OH in two systems

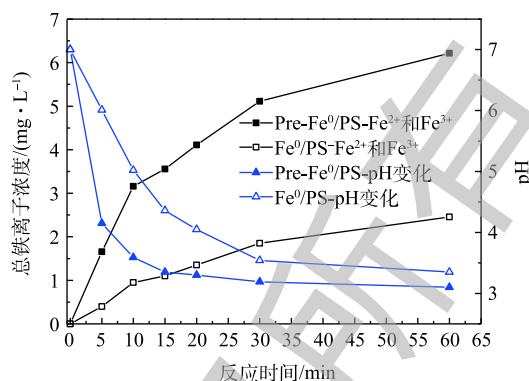


图 6 反应过程中 2 种体系中铁离子浓度和 pH 变化

Fig. 6 Changes of total iron concentration and pH in Fe⁰/PS and pre-Fe⁰/PS process.

3 结论

1) 预磁化后的零价铁能够显著提升其对 PS 活化作用, 进而提高其降解 DCF 的能力。

2) PS 浓度、零价铁投加量及初始 pH 对 Pre-Fe⁰/PS 和 Fe⁰/PS 体系降解 DCF 均有较大影响。其中, 在零价铁投加量为 0.125~1.0 mmol·L⁻¹、PS 浓度为 0.125~1.0 mmol·L⁻¹ 条件中, 反应速率常数均呈升高趋势, 而 DCF 可在 Fe⁰ 为 0.5 mmol·L⁻¹, PS 为 0.5 mmol·L⁻¹ 条件下几乎被完全去除; 2 种体系的反应速率常数随初始 pH 的升高而迅速减小, Pre-Fe⁰/PS 体系的反应速率常数是 Fe⁰/PS 体系的 2.1~6.2 倍, 在 pH 为 6~8 的条件下有利于反应进行。

3) Pre-Fe⁰/PS 体系中铁离子溶出和 pH 下降趋势均比 Fe⁰/PS 体系快。

4) ESR 结果表明, 2 种体系中都会产生 SO₄⁻·和·OH, 且其对污染物的降解起主要作用, 预磁化可以加速 SO₄⁻·和·OH 的产生, 并能使其在较长的时间保持较高的浓度水平。

参考文献

- [1] ZHANG Y J, GEISSEN S U, GAL C. Carbamazepine and diclofenac: Removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies[J]. *Chemosphere*, 2008, 73(8): 1151-1161.
- [2] AHMAD M, TEEL A L, WATTS R J. Mechanism of persulfate activation by phenols[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(11): 5864-5871.
- [3] WANG J L, WANG S Z. Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 334: 1502-1517.
- [4] DONG H, DENG J, XIE Y, et al. Stabilization of nanoscale zero-valent iron (nZVI) with modified biochar for Cr(VI) removal from aqueous solution[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 332: 79-86.
- [5] LAI K C K, LO I M C. Removal of chromium (VI) by acid-washed zero-valent iron under various groundwater geochemistry conditions[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(4): 1238-1244.
- [6] SONG X Z, SHI Q, WANG H, et al. Preparation of Pd-Fe/graphene catalysts by photocatalytic reduction with enhanced electrochemical oxidation-reduction properties for chlorophenols[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 203: 442-451.
- [7] LIN C J, LO S L. Effects of iron surface pretreatment on sorption and reduction kinetics of trichloroethylene in a closed batch system[J]. *Water Research*, 2005, 39(6): 1037-1046.
- [8] KIM D H, KIM J, CHOI W. Effect of magnetic field on the zero valent iron induced oxidation reaction[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 192(2): 928-931.
- [9] XU H Y, SUN Y K, LI J X, et al. Aging of zerovalent iron in synthetic groundwater: X-ray photoelectron spectroscopy depth profiling characterization and depassivation with uniform magnetic field[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(15): 8214-8222.
- [10] FENG P, GUAN X H, SUN Y K, et al. Weak magnetic field accelerates chromate removal by zero-valent iron[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2015, 31: 175-183.
- [11] GUAN X H, JIANG X, QIAO J L, et al. Decomplexation and subsequent reductive removal of EDTA-chelated Cu(II) by zero-valent iron coupled with a weak magnetic field: Performances and mechanisms[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 300: 688-694.
- [12] JIANG X, QIAO J L, LO I M C, et al. Enhanced paramagnetic Cu²⁺ ions removal by coupling a weak magnetic field with zero valent iron[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 283: 880-887.
- [13] LI J L, BAO H L, XIONG X M, et al. Effective Sb(V) immobilization from water by zero-valent iron with weak magnetic field[J]. *Separation and Purification Technology*, 2015, 151: 276-283.
- [14] LI X, ZHOU M, PAN Y, et al. Pre-magnetized Fe⁰/persulfate for notably enhanced degradation and dechlorination of 2,4-

- dichlorophenol[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 307: 1092-1104.
- [15] SHU H Y, CHANG M C, HUANG S W. UV irradiation catalyzed persulfate advanced oxidation process for decolorization of acid blue 113 wastewater[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2014, 54(4/5): 1013-1021.
- [16] SINGH P, RAIZADA P, KUMARI S, et al. Solar-Fenton removal of malachite green with novel Fe⁰-activated carbon nanocomposite[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2014, 476: 9-18.
- [17] 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.
- [18] NURMI J T, TRATNYEK P G, SARATHY V, et al. Characterization and properties of metallic iron nanoparticles: Spectroscopy, electrochemistry, and kinetics[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(5): 1221-1230.
- [19] LIU Y Q, LOWRYG V. Effect of particle age (Fe⁰ content) and solution pH on NZVI reactivity: H₂ evolution and TCE dechlorination[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(19): 6085-6090.
- [20] SUEPITZ R, KOZA J, UHLEMANN M, et al. Magnetic field effect on the anodic behaviour of a ferromagnetic electrode in acidic solutions[J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54(8): 2229-2233.
- [21] XIONG X M, SUN B, ZHANG J, et al. Activating persulfate by Fe⁰ coupling with weak magnetic field: Performance and mechanism[J]. *Water Research*, 2014, 62: 53-62.
- [22] 韩鹤友, 何志柯, 曾云鸷. 钕(II)-邻菲咯啉偶合化学发光法测定Fenton反应产生的羟自由基[J]. *分析化学*, 1999, 27(8): 890-893.
- [23] MA J H, MA W H, SONG W J, et al. Fenton degradation of organic pollutants in the presence of low-molecular-weight organic acids: Cooperative effect of quinone and visible light[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(2): 618-624.

(本文编辑: 曲娜, 郑晓梅, 张利田)

Degradation of diclofenac sodium by pre-magnetized zero-valent iron-catalyzed persulfate

LI Xiang*, REN Yanying, DING Linjie

Henan Key Laboratory for Environmental Pollution Control, Key Laboratory of Yellow River and Huai River Water Environment and Pollution Control, Ministry of Education, School of Environment, Henan Normal University, Xixiang 453000, China

*Corresponding author, E-mail: lixiangryy88@163.com

Abstract Diclofenac sodium (DCF), a commonly used anti-inflammatory painkiller, has been widely detected in groundwater, surface water and drinking water. As an emerging pollutant, it can cause potential hazards. Based on this, the pre-magnetized Fe⁰ (pre-Fe⁰/PS) and Fe⁰/PS systems were used to degrade DCF. The effects of influencing operational parameters, including initial PS dosage, Fe⁰ dosage and pH, on the DCF degradation were investigated. The iron ions yield and pH changes in the both of systems were determined, and the generation of free radicals was also studied by using ESR. The results showed that pre-Fe⁰/PS process had 2.1~6.2 folds higher rate constant than Fe⁰/PS process for DCF degradation at different PS dosages (0.125~1.0 mmol·L⁻¹), Fe⁰ dosages (0.125~1.0 mmol·L⁻¹) and initial pH (3.0~10.0). More iron ions were generated and faster drop in pH occurred in pre-Fe⁰/PS process. EPR confirmed that stronger signals of DMPO-OH and DMPO-SO₄ adduct illustrated more and faster SO₄⁻ and ·OH radicals produced in pre-Fe⁰/PS system than those of Pre-Fe⁰/PS system, and could keep relative high content for a long duration. The pre-Fe⁰/PS process presents wide pH range to degrade DCF, and it is a promising approach to remove DCF.

Keywords pre-magnetization Fe⁰; persulfate; diclofenac sodium; degradation mechanism