



文章栏目：“废水中抗生素的去除技术研究”专题

DOI 10.12030/j.cjee.201912023 中图分类号 X703 文献标识码 A

刘一清, 苏冰琴, 陶艳, 等. 磁性纳米 Fe_3O_4 活化过硫酸盐降解水中磺胺甲恶唑[J]. 环境工程学报, 2020, 14(9): 2515-2526.
LIU Yiqing, SU Bingqin, TAO Yan, et al. Degradation of sulfamethoxazole in water by magnetic nano- Fe_3O_4 activated persulfate[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(9): 2515-2526.

磁性纳米 Fe_3O_4 活化过硫酸盐降解水中磺胺甲恶唑

刘一清^{1,2}, 苏冰琴^{1,2,*}, 陶艳^{1,2}, 宋秀兰^{1,2}, 林昱廷³, 芮创学⁴

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

第一作者: 刘一清 (1995—), 男, 硕士研究生。研究方向: 水污染控制。E-mail: 1578844231@qq.com

*通信作者: 苏冰琴 (1972—), 女, 博士, 副教授。研究方向: 水污染控制等。E-mail: 1251345607@qq.com

摘要 采用共沉淀法制备了具有较高催化活性的磁性纳米 Fe_3O_4 , 并对其催化活化过硫酸盐 (PS) 降解磺胺甲恶唑 (SMX) 的性能进行了探究, 考察了 PS 浓度、 Fe_3O_4 投加量、初始 pH、共存阴离子 (Cl^- 、 CO_3^{2-} 、 NO_3^-) 以及腐殖酸 (HA) 对 SMX 降解效果的影响。SEM、EDS、FT-IR、XRD 和 BET 表征结果表明, 实验制备了较高纯度的 Fe_3O_4 纳米颗粒; 重复性实验结果表明, Fe_3O_4 具有良好的稳定性; 催化降解 SMX 的实验结果表明, 提高 PS 的浓度、增加 Fe_3O_4 的投加量均可提高 SMX 的降解率, 且 SMX 的降解反应符合拟一级动力学。当 PS 浓度为 $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 Fe_3O_4 投加量为 $1.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、初始 pH=7.0 时, Fe_3O_4 活化 PS 降解 SMX 的效果最佳, 在反应 180 min 后, SMX 降解率达到 93.3%。XPS 光谱分析结果表明, 反应过程中 Fe^{2+} 主要参与了活化 PS 降解 SMX 的过程。乙醇 (EtOH) 和叔丁醇 (TBA) 自由基淬灭实验结果证明, 在 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PS}$ 体系中同时存在 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 对 SMX 的降解发挥了主导作用。以上结果为含磺胺甲恶唑废水的处理提供了催化剂选择, 也可为过硫酸盐高级氧化体系中阴离子和腐殖酸对反应的影响效果提供参考。

关键词 磁性纳米 Fe_3O_4 ; 过硫酸盐; 磺胺甲恶唑; 硫酸根自由基; 降解率

磺胺甲恶唑 (sulfamethoxazole, SMX) 作为磺胺类典型代表, 因其具有抗菌谱广、使用方便、价格低廉等特点, 被广泛用于水产养殖、畜牧业以及由各种微生物引起的人类疾病预防和治疗中^[1-2]。经现有常规污水处理工艺处理后, 尽管 COD 等指标都能达到排放标准, 但仍有许多 SMX 及其中间代谢产物残留在出水中, 经过长期的积累会对地表水以及地下水造成不可修复的损坏^[3], 继而影响整个生态系统的良性循环, 最终危害人类健康^[4-7]。因此, 寻求高效经济的去除方法, 控制 SMX 在水环境的含量对生态环境与生命安全均具有重要的现实意义^[8]。

目前, SMX 的降解方法主要有芬顿法、改良芬顿法、吸附法等。苏荣军等^[9]利用 Fenton 氧化体系对 SMX 制药废水进行了研究, 在最佳实验条件下, 60 min 内, SMX 的降解率达到了 88.9%; 赵天亮等^[10]利用光降解方法有效地去除了 SMX, 但少有研究较为系统地考察水中共存阴离子和腐殖酸对 SMX 降解的影响。近年来, 基于硫酸根自由基 ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) 高级氧化技术被广泛应用于土壤和地

收稿日期: 2019-12-04; 录用日期: 2020-02-28

基金项目: 山西省自然科学基金资助项目 (201801D121274, 201601D102056)

下水原位修复和有毒有害难生化降解的有机废水实践中^[11-13]。由于 SO_4^- ($E_0=2.5\sim 3.1\text{ V}$) 有着比羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) ($E_0=1.8\sim 2.7\text{ V}$) 更高的氧化还原电位, 可以氧化水中绝大部分有机物, Fe^{2+} 作为被广泛使用的激活剂, 其具有消耗速度快和形成 Fe^{3+} 沉积并阻碍反应的明显缺点^[14]。 Fe_3O_4 具有较高的催化活性, 能够缓慢向溶液中释放 Fe^{2+} , 且因其磁性也更易实现固液分离, 在常温常压下反应就可以进行(式(1)), 不产生二次污染的同时还可以重复利用多次, 是真正的绿色催化剂。本研究采用共沉淀法制备了具有较高催化活性的磁性纳米 Fe_3O_4 , 并对其物化性质进行了表征, 分别考察了 PS 浓度、 Fe_3O_4 投加量、初始 pH、共存阴离子 (Cl^- 、 CO_3^{2-} 、 NO_3^-) 以及腐殖酸 (HA) 对 SMX 降解效果的影响, 同时考察了 Fe_3O_4 的性能和重复利用效果, 进一步对降解 SMX 反应(式(1))的作用机理进行探讨。



1 材料与方法

1.1 试剂和仪器

试剂: 磺胺甲恶唑 (>98%)、过硫酸钾 (>99.5%)、六水合三氯化铁、硫酸亚铁、盐酸、硫酸、氨水、氢氧化钠、氯化钠、无水碳酸钠、碳酸氢钠、碘化钾、硝酸钠、腐殖酸、分析用甲醇、甲酸、乙醇、叔丁醇。实验用水均采用 Milli-Q 纯化系统 (18.2 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$) 制备的超纯水。

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, 安捷伦 1260 高效液相色谱, Tescan Mira 3 高分辨率场发射扫描电子显微镜 (SEM), Oxford X-MaxN 能谱分析仪 (EDS), 紫外可见分光光度计 (UV5500), 布鲁克 TENSOR-II 傅里叶红外光谱仪, DX-2700 型 X 射线衍射仪 (XRD), TOC 分析仪 (岛津 TOC-VCPH), ASAP 2460 全自动比表面及孔隙度分析仪 (BET)。

1.2 催化剂制备和表征

将一定浓度的 $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液和 $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶液混合, 再将混合液快速加入到装有氨水、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, 控制温度为 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 。反应 30 min 后, 用磁铁将黑色的磁性 Fe_3O_4 纳米材料收集, 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 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干, 研磨后, 储存于干燥皿中。样品用扫描电镜-能谱 (SEM-EDS)、红外 (FT-IR)、X 射线衍射 (XRD)、比表面 (BET) 进行表征。

1.3 实验方法

量取 50 mL $20\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 SMX 溶液于锥形瓶, 将其置于摇床中, 控制温度为 $30\text{ }^\circ\text{C}$, 转速为 $180\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, 实验先投加一定量的 Fe_3O_4 反应 30 min, 待 Fe_3O_4 吸附平衡后, 加入过硫酸盐溶液, 每隔一定时间取水样, 立即加入甲醇淬灭反应。反应液经 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤, 利用高效液相色谱 (HPLC) 进行定量分析。通过单因素实验明确了 PS 浓度、 Fe_3O_4 投加量、初始 pH 对 SMX 降解效果的影响, 确定 PS 浓度、 Fe_3O_4 投加量、初始 pH 最佳条件后, 在此基础上又考察了共存离子和腐殖酸对 SMX 降解的影响。通过添加乙醇 (EtOH)^[15-16] 及叔丁醇 (TBA)^[16] 来鉴定体系中 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的存在。实验中, SMX 的降解可用拟一级动力学描述, 如式(2)所示。

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = -kt \quad (2)$$

式中: C_t 为 t 时刻的 SMX 浓度, $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; C_0 为 SMX 初始浓度, $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; t 为反应时间, min; k 为拟一级反应速率常数, min^{-1} 。

1.4 分析方法

采用分光光度法^[17]测定 PS 浓度。在 NaHCO_3 存在的条件下, PS 与 KI 反应生成黄色络合物, 通过紫外可见分光光度计 (UV5500, 上海元析仪器有限公司) 于 400 nm 处进行测定。SMX 浓度采

用美国安捷伦 1260 高效液相色谱仪及 C-18 的色谱柱进行定量分析。检测条件为：流动相(甲醇/0.1% 甲酸)=35:65，检测波长为 270 nm，进样量为 10 μL ，流量为 0.8 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ，柱温为 30 $^\circ\text{C}$ 。

2 结果与讨论

2.1 纳米 Fe_3O_4 表征

对纳米 Fe_3O_4 进行扫描电镜 (SEM)、能谱 (EDS)、红外光谱 (FT-IR)、X 射线衍射 (XRD) 和比表面测试 (BET) 等分析，具体结果如图 1~图 4 所示。如图 1(a) 所示，在放大 100 000 倍的情况下，可清晰地观察到催化剂晶体为立方体颗粒，颗粒均匀，粒径约为 40 nm，部分颗粒之间发生了团聚，这说明颗粒之间存在磁性吸引；由图 1(b) 可知，颗粒中存在 C、O、Fe、S、Cl 元素，Fe 和 O 含量最高，质量分数分别为 39.16% 和 54.23%。

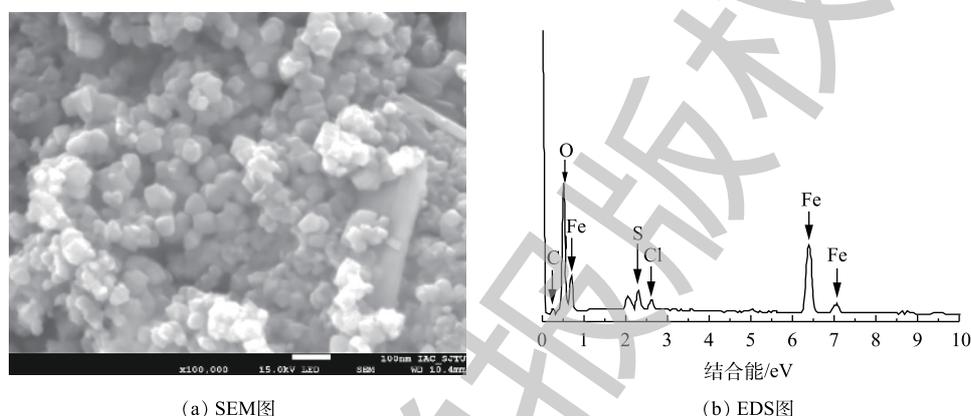


图 1 SEM 和 EDS 表征

Fig. 1 Characterization by SEM and EDS

图 2 为 Fe_3O_4 的 FT-IR 光谱图。由图 2 可知，在 576、1 401、3 138 cm^{-1} 处出现 3 个较强的吸收峰。波数 576 cm^{-1} 处为 Fe—O 伸缩振动峰，1 401 cm^{-1} 和 3 338 cm^{-1} 处分别是 H—O—H 和 O—H 的伸缩振动峰，这可能是由于少量水分子吸附在 Fe_3O_4 表面所导致的。

图 3 为 Fe_3O_4 的 XRD 图谱，将其与 Fe_3O_4 标准图谱 (JCPDS PDF#65-3107) 进行对比，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 Fe_3O_4 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 Fe_3O_4 。

图 4 为依据 Brunauer-Emmett-Teller 方程计算得到的 Fe_3O_4 吸附氮气的吸附解吸等温曲线。由图 4 可知，该等温线呈现出明显的 IV 型，根据 IUPAC 的分类，说明 Fe_3O_4 为典型的中孔吸附材料。其

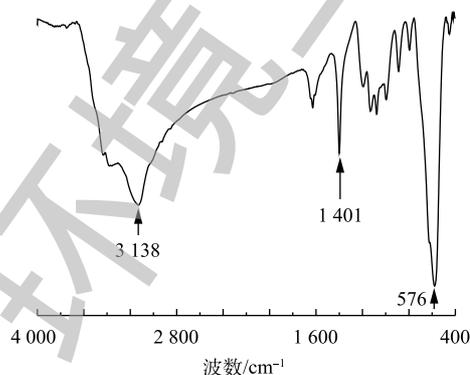


图 2 Fe_3O_4 的 FT-IR 图谱

Fig. 2 FT-IR spectra of Fe_3O_4

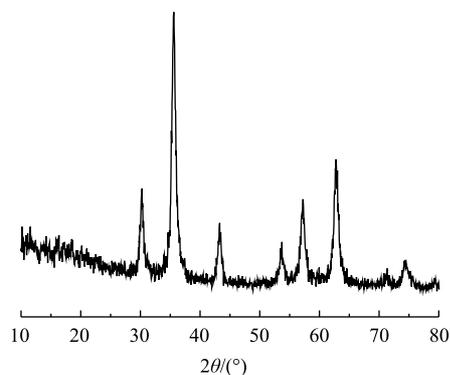


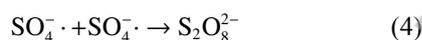
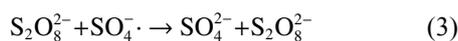
图 3 Fe_3O_4 的 XRD 图

Fig. 3 XRD patterns of Fe_3O_4

平均孔径为 12.936 2 nm, 比表面积为 30.816 3 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 总孔容为 0.112 449 $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$, 表明 Fe_3O_4 可以提供大量的活性反应位点。

2.2 降解 SMX 的影响因素及动力学分析

在 PS 浓度为 0~1.0 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下, 考察了其对 SMX 降解效果的影响, 结果如图 5 所示。当 PS 浓度由 0 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 提高至 0.5 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, SMX 降解速率逐渐提高, 反应 180 min 后, SMX 降解速率达到 93.3%。分析原因为, 随着体系中 PS 浓度的增加, 过硫酸盐可被 Fe_3O_4 催化活化, 从而产生更多的 $\text{SO}_4\cdot^-$ 参与反应(式(1)), 故有利于 SMX 的降解^[12]。当继续提高 PS 浓度至 1.0 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, SMX 的降解率由 93.3% 降至 88.8%。有研究^[18]表明, 过量的 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 能够与 $\text{SO}_4\cdot^-$ 发生反应(式(3)), 过量的 $\text{SO}_4\cdot^-$ 也会发生自身的淬灭反应(式(4))。



由式(1)可知, 催化剂 Fe_3O_4 的投加直接影响 $\text{SO}_4\cdot^-$ 的活化, 从而对 SMX 的降解效果产生影响。在 Fe_3O_4 投加量为 0~1.4 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下, 考察了 SMX 的降解效果。由图 6 可知, 在未投加 Fe_3O_4 的条件下, SMX 基本没有被降解, 当 Fe_3O_4 投加量增加到 1.2 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 反应 180 min, SMX 的降解率可达到 93.3%。由式(1)可知, 增加 Fe_3O_4 的投加量可提供更多的 Fe^{2+} , PS 被 Fe_3O_4 表面的 Fe^{2+} 激活, 从而产生更多的 $\text{SO}_4\cdot^-$ 参与反应。此外, 磁性 Fe_3O_4 表面的 Fe^{2+} 能够引发一系列类芬顿反应, 因此, 增加体系中 Fe_3O_4 投加量, 能提高 SMX 的降解率。当继续增大 Fe_3O_4 至 1.4 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, SMX 降解效果的变化并不明显, 这可能是因为在 Fe_3O_4 催化活化 PS 反应中, 体系中 PS 浓度相对不足造成的。

图 7 为不同 pH (3、5、7、9、11) 对 SMX 的降解效果的影响。由图 7 可见, 随 pH 的增大, SMX 的降解率逐渐降低。这一现象与 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 在不同 pH 下的不同氧化性有关^[19]。在酸性条件下, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 不仅可以被 Fe_3O_4 激活产生 $\text{SO}_4\cdot^-$, 还可以与 H^+ 反应生成 $\text{SO}_4\cdot^-$ (式(5)和式(6)), 有研究^[20]表明, 水溶液中 $\text{SO}_4\cdot^-$ 也会反应生成 $\cdot\text{OH}$ (式(7)), 从而促进活化 PS 反应的进行。

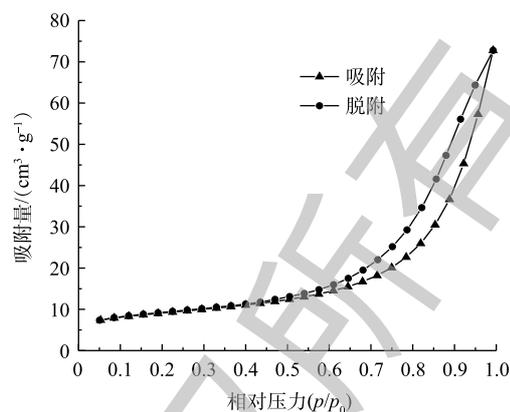


图 4 Fe_3O_4 的吸附-脱附等温曲线

Fig. 4 Adsorption-desorption isotherm curve of Fe_3O_4

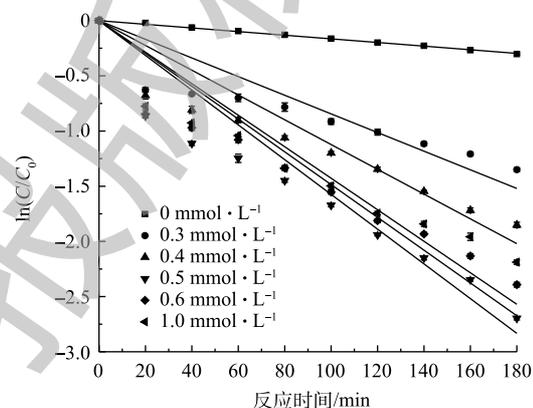


图 5 PS 浓度对 SMX 降解率的影响

Fig. 5 Effects of PS concentration on SMX degradation

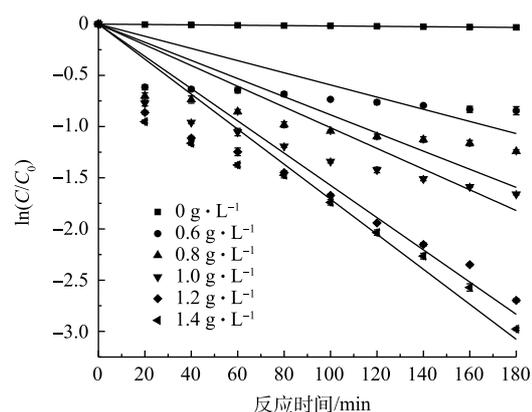
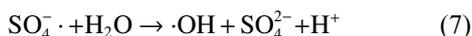
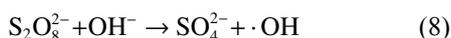


图 6 Fe_3O_4 投加量对 SMX 降解率的影响

Fig. 6 Effect of Fe_3O_4 dosage on SMX degradation



在碱性条件下, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 OH^- 更易反应生成 $\cdot\text{OH}$ (式(8)), 而 $\cdot\text{OH}$ 的氧化电位低于 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ [21]; 当pH升高时, 体系中 Fe^{2+} 从 Fe_3O_4 表面脱除, 反应产生的 Fe^{3+} 也会生成氢氧化物胶体, 从而增加磁性 Fe_3O_4 颗粒的团聚, 致使其催化活性进一步的降低, 因此, 碱性条件对降解SMX的抑制作用更加明显。考虑自然状态下实际水体pH多为中性, 故选择最适pH为7。



反应过程中pH随时间的变化曲线如图8所示, 由图8可知, 在SMX降解过程中, 当初始pH ≥ 9 时, 反应过程中的pH逐渐下降, 而在中性和酸性(3.0~5.0)条件下, 反应过程中的pH略有增加, 但变化并不显著。初始pH很高时, pH出现明显下降, 很可能是由于SMX在降解过程中生成了 CO_2 和较低分子质量的有机酸。鉴于 H_2CO_3 是一种弱酸, pK_{a1} 和 pK_{a2} 分别为6.3和10.3, 当初始pH处于中性至酸性范围时, 释放到溶液中的 H^+ 不足以改变溶液的pH, 因此, 溶液中pH相对稳定, 这与GONG等[22]和WANG等[23]的研究结果相似。

天然水体中存在着大量阴离子, 其在维持酸碱平衡等方面发挥着重要的作用。实验考察了 Cl^- 、 CO_3^{2-} 、 NO_3^- 这3种阴离子在降解SMX实验中的影响。图9为加入2.5、5.0、7.5、10.0和12.5 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Cl^- 时对SMX降解效果的影响。由图9可知, 与不投加 Cl^- 相比, 在反应180 min后, 对应不同的 Cl^- 投加浓度, SMX的降解率分别下降了1.08%、2.65%、4.65%、7.40%、8.61%。结果表明, 低浓度的 Cl^- 对于SMX的降解基本无影响, 随着 Cl^- 浓度的增加, 对SMX降解抑制作用逐渐加强。有研究[24-25]表明, 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($\text{Cl}\cdot$) (式(9)), 随着 Cl^- 浓度的升高, $\text{Cl}\cdot$ 又可迅速与 Cl^- 反应, 生成活性较低的二氯自由基($\text{Cl}_2\cdot$) [26] ($E_0=1.36\text{ V}$) (式(10)~式(12)), 减弱了 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的作用; 其次, Cl^- 也可能会优先吸附到磁性 Fe_3O_4 表面的活性部位, 使得磁性 Fe_3O_4 催化能力降低, 导致 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 产生量减少。另外, 还有研究[27-28]表明, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 等自由基的活性随溶液中离子强度的增大而降低。

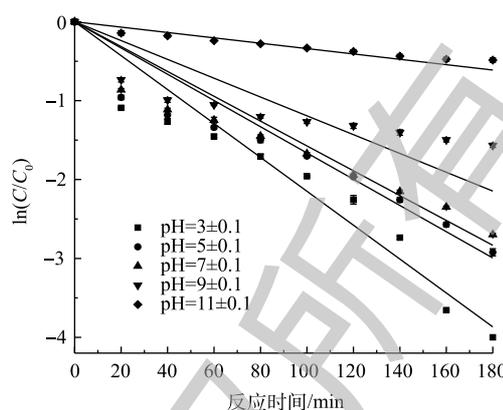


图7 初始pH对SMX降解率的影响

Fig. 7 Effect of initial pH value on SMX degradation

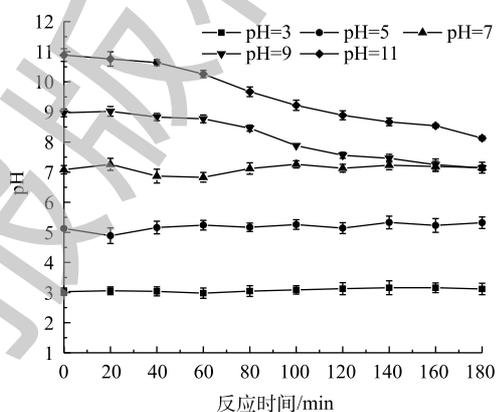


图8 反应过程中pH随时间的变化

Fig. 8 Changes of pH with time during the reaction

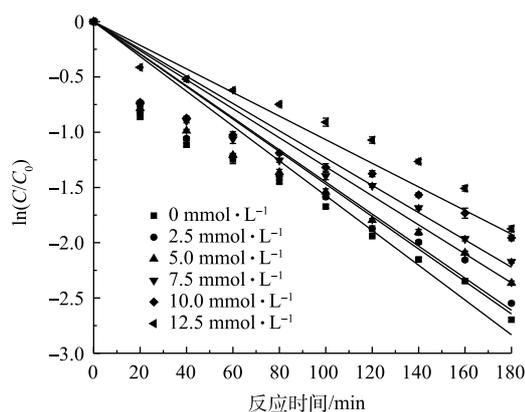


图9 Cl⁻对SMX降解率的影响

Fig. 9 Effect of Cl^- on SMX degradation



不同 CO_3^{2-} 浓度对SMX降解效果的影响如图10所示。结果表明,分别加入0.01、0.05、0.10 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ CO_3^{2-} ,反应180 min后,低浓度 CO_3^{2-} 对SMX的降解效果有轻微抑制作用,SMX的降解率由93.3%降至84%;当 CO_3^{2-} 浓度提高至1.00 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,对SMX降解效果的抑制作用明显增强,SMX的降解率下降至31%。其原因可能是:体系中 CO_3^{2-} 会发生水解,生成 HCO_3^- ,而2种离子在溶液中的占比是由溶液的pH决定的(式(13)和式(14))。当溶液pH为 7.0 ± 0.1 时,可以认为溶液中主要以 $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ 共同离子存在,能够与 $\text{SO}_4\cdot^-$ 反应,产生 $\text{CO}_3\cdot^-$ (式(15)和式(16))。



$$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]}, \text{p}K_a = 10.25 \quad (14)$$



CO_3^{2-} 也能与有机物反应,但 $\text{SO}_4\cdot^-$ 反应速率常数高于 $\text{CO}_3\cdot^-$,因此,在体系中加入较高浓度的 CO_3^{2-} 时,SMX降解速率会有所降低。同时,高浓度 CO_3^{2-} 对 $\text{SO}_4\cdot^-$ 也有淬灭作用。GAO等^[29]采用热活化过硫酸盐氧化降解三氯生,研究表明,碱性物质(如 CO_3^{2-} 、 HCO_3^-)的存在对三氯生降解具有抑制效果。

不同 NO_3^- 浓度对SMX降解效果的影响如图11所示。由图11可知,与不投加 NO_3^- 相比,当反应中分别加入0.01、0.10、0.50、1.00 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NO_3^- ,反应180 min后,SMX的降解率分别增加了0.2%、1.1%、2.2%、2.9%。结果表明,低浓度 NO_3^- 对SMX降解具有轻微的促进作用。有研究^[28,30]表明,水中的 NO_3^- 在自然光或者紫外光的照射下发生一系列化学反应(式(17)~式(21)),生成亚硝酸自由基($\text{NO}_2\cdot^-$)、硝基自由基($\text{NO}_3\cdot^-$)、氧自由基($\text{O}\cdot^-$)等活性自由基,其进一步与水反应产生 $\text{OH}\cdot$,与 $\text{SO}_4\cdot^-$ 协同作用达到强化降解SMX的作用。

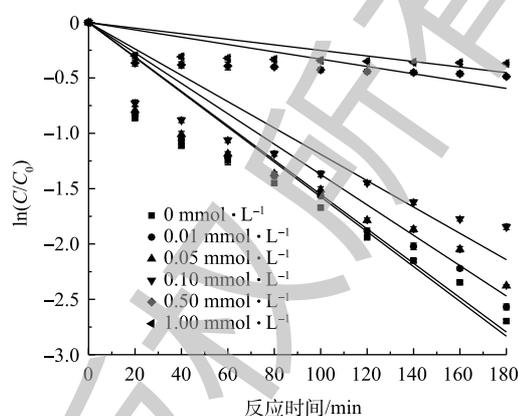


图10 CO_3^{2-} 对SMX降解率的影响

Fig. 10 Effect of CO_3^{2-} on SMX degradation

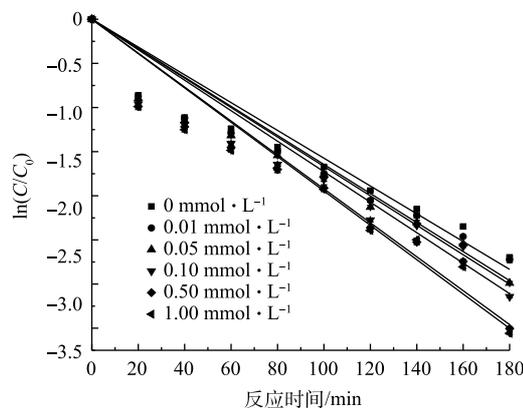


图11 NO_3^- 对SMX降解的影响

Fig. 11 Effect of NO_3^- on SMX degradation



实验考察了腐殖酸对 SMX 降解效果的影响。腐殖酸是腐殖质的重要组成部分, 是经植物残体腐解后, 由碳、氢、氧、氮等元素组成的一类高分子有机弱酸物质。其总量庞大, 广泛分布江河湖海, 土壤煤矿等各地, 对生态平衡中碳循环、矿物迁移积累、土壤肥力等多方面都有影响。实验研究了不同浓度 HA 对 SMX 降解效果的影响, 如图 12 所示。由图 12 可见, 随着 HA 浓度的增加, 对 SMX 降解的抑制作用加强。其原因可能是因为: HA 结构复杂且含有大量的苯环、羰基和羧基等多种官能团, 和 SMX 共同竞争 $\text{SO}_4^{\cdot -}$, 并可能率先和 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 发生反应, 因而对 SMX 降解效果造成不利影响。

实验考察了反应过程中 TOC 的变化情况。实验将单独 PS 氧化效果、单独 Fe₃O₄ 吸附效果与 Fe₃O₄/PS 体系降解效果进行了对比, 结果如图 13 所示。由图 13 可见, 单独 PS 氧化和单独 Fe₃O₄ 吸附的矿化率很低, 难以实现矿化, 而 Fe₃O₄ 活化 PS 可以实现 SMX 的有效矿化。

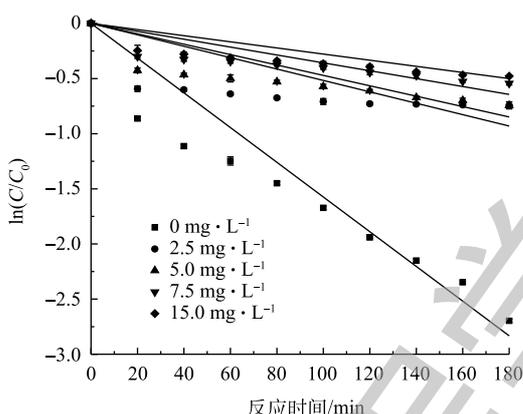


图 12 HA 浓度对 SMX 降解率的影响

Fig. 12 Effect of concentration of HA on SMX degradation

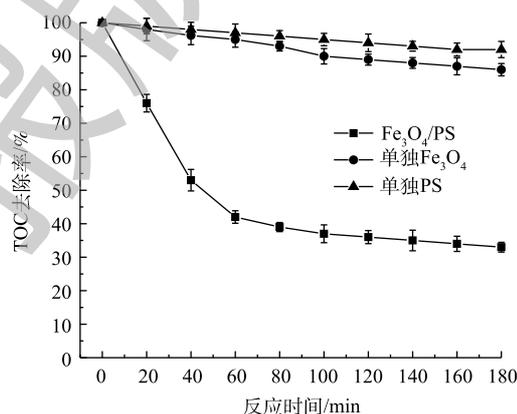


图 13 不同体系下 TOC 的降解率

Fig. 13 TOC removal rate of different systems

2.3 自由基鉴别

据报道, 含有 α 氢原子的醇与 $\cdot\text{OH}$ 或 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 具有较高的反应速率, 含有 α 氢的 EtOH 可以作为辨别过硫酸根与 $\cdot\text{OH}$ 或 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 贡献的淬灭剂, 而 TBA 对 SMX 降解效果的影响可以用来区分 $\cdot\text{OH}$ 与 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 贡献大小^[12]。通过投加 EtOH 及 TBA, 对体系中主要自由基进行了鉴定, 结果如图 14 所示。Fe₃O₄/PS 体系中 EtOH 和 TBA 的存在均不同程度地抑制了 SMX 的降解, 在添加 EtOH 后, SMX 的降解率下降了 19.2%, 其速率常数为 $7.8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$; 在添加 TBA 后, SMX 的降解率下降了 10.3%, 其速率常数为 $1.14 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ 。由此可见, EtOH 对 SMX 降解的抑制能力明显强于 TBA, 体系中 SMX 降解率的差异表明体系中 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 是共同存在的。同时, 从 SMX 降解的速率常数可以看出, 在添加 TBA 和

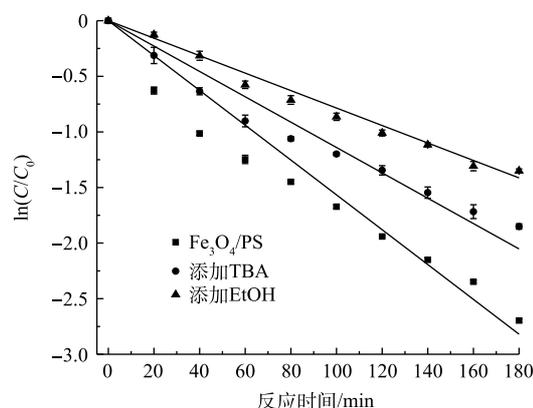


图 14 TBA 和 EtOH 对 SMX 降解的影响

Fig. 14 Effect of TBA and EtOH on degradation of SMX

EtOH后, SMX降解的速率常数逐级降低。由速率常数递减的差值可以推测, SO_4^- 在降解SMX的过程中发挥了主导作用, 其贡献率为58.9%, 而 $\cdot\text{OH}$ 的贡献率为41.1%。

2.4 降解机理的分析

本研究对反应后的降解产物进行了分析, 提出了可能的降解路径(如图15所示)。 $\cdot\text{OH}$ 表现出与烯烃双键和苯胺的高反应活性, 主要反应途径之一是与位于恶唑环上的双键进行加成反应, 这与BUXTON等^[15]的研究结果相似。 SO_4^- 比 $\cdot\text{OH}$ 更具选择性和亲电性, 其主要是通过烯烃双键的恶唑环上引发亲电攻击, 生成醇类化合物(TP 287), 恶唑环中的氮原子会增强烯烃双键的电子密度, 且比异恶唑环中的烯烃双键表现出更强的供电子能力, 这与YANG等^[31]的研究结果相似。

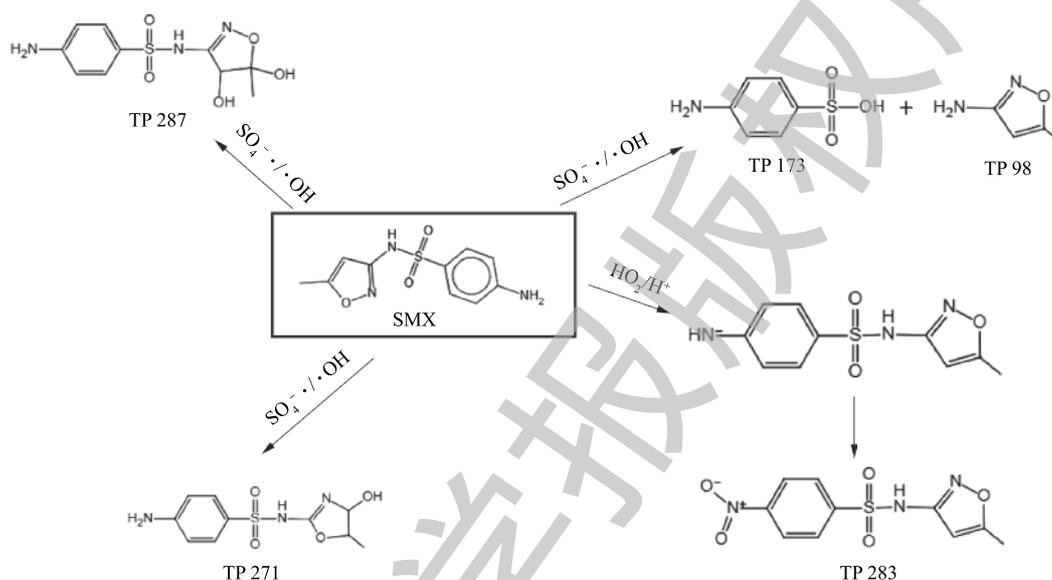


图15 可能发生的SMX降解路径

Fig. 15 Possible pathways for SMX degradation

2.5 Fe_3O_4 反应特性

通过比较SMX降解反应前后 Fe_3O_4 的X射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS), 分析了PS活化机理, 结果如图16所示。由图16(a)可知: 反应前, Fe_3O_4 中的710.6 eV和713.0 eV的铁带为 Fe^{2+} , 观察到的位置与磁铁矿铁赋值的的研究^[32]一致; 反应后, Fe_3O_4 中的结合能略有增加, 这表明 Fe_3O_4 中 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 组分的变化。 Fe^{3+} 的比例增加了15.9%, 这表明在反应过程中

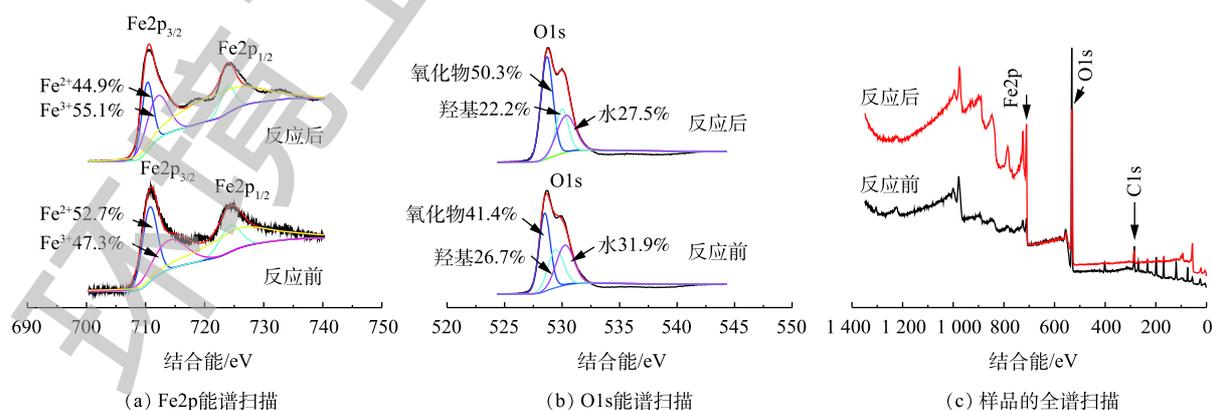


图16 反应前后 Fe_3O_4 的XPS光谱

Fig. 16 XPS spectra of the fresh and reacted Fe_3O_4

部分Fe²⁺发生了电子捕获。另外, O1s的XPS光谱如图16(b)所示。反应前, 529.4、530.7、531.4 eV处的3个峰证实晶格氧(O²⁻)、氢氧化物(OH⁻)和H₂O共同存在Fe₃O₄中, 这与先前的研究结果^[32-33]一致。活化反应后, Fe₃O₄中的O²⁻、OH⁻和H₂O的比例发生变化, O²⁻的占比有所升高, OH⁻和H₂O的占比降低, 这表明催化剂上的OH⁻和H₂O参与反应, 并生成了H⁺和Fe(氧)氢氧化物^[34]。Fe₃O₄表面的Fe²⁺活化PS可生成SO₄⁻·(式(1)), 通过SO₄⁻·与H₂O的反应生成了·OH(式(7)), 从而参加SMX降解过程。Fe²⁺可被氧化为Fe³⁺, 并在Fe₃O₄表面上沉淀下来, 从而形成Fe(氧)氢氧化物(式(22)和式(23))。



在pH=7.0、SMX浓度为20 μmol·L⁻¹、Fe₃O₄投加量为1.2 g·L⁻¹、PS浓度为0.5 mmol·L⁻¹、温度为(30±0.5) °C的最佳实验条件下, 对Fe₃O₄进行重复性实验, 结果如图17所示。每次反应进行180 min后, 将Fe₃O₄取出, 先用甲醇冲洗3次^[35-36], 利用相似相溶原理, 将沉积包裹在Fe₃O₄表面的反应代谢产物溶解, 再用蒸馏水反复冲洗3次后, 加入到下次重复实验中。结果表明, 经过4次循环实验后, SMX的降解率分别为93%、88%、82%和73%, Fe₃O₄表现出了较好的稳定性和催化活性, 这说明Fe₃O₄能够稳定地应用到活化过硫酸盐和处理抗生素废水的高级氧化应用中。

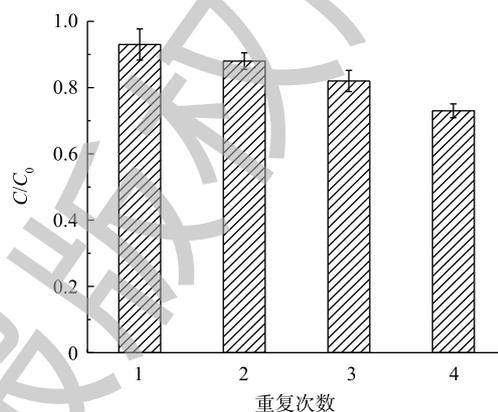


图17 Fe₃O₄的稳定性和重复利用性

Fig. 17 Stability and reusability of Fe₃O₄

3 结论

1) 通过共沉淀法制备了纳米Fe₃O₄, 其具有良好的活化PS和降解磺胺甲恶唑的能力。在PS浓度为0.5 mmol·L⁻¹, Fe₃O₄投加量为1.2 g·L⁻¹, 初始pH为中性的条件下, 经180 min反应后, SMX的降解率达到了93.3%, 且降解过程符合拟一级动力学方程。

2) 纳米Fe₃O₄在酸性或中性条件下对PS均有较好的催化活性, 且Fe₃O₄具有良好的稳定性。XPS光谱分析结果表明, 反应过程中Fe²⁺发生了电子捕获, 主要参与了催化活化PS降解SMX的过程。

3) 水中低浓度的阴离子Cl⁻和CO₃²⁻对SMX降解反应具有较小的抑制作用, 而NO₃⁻对SMX降解反应有轻微的促进作用。腐殖酸的存在对SMX降解反应产生较强的抑制作用。

4) 采用EtOH及TBA作为淬灭剂进行自由基识别, 结果表明, 在Fe₃O₄/PS体系中, SO₄⁻·和·OH同时存在, SO₄⁻·在SMX降解过程中发挥了主导作用。

参考文献

- [1] 司晓薇. 环境中磺胺类药物的残留、形态转化及生态毒性研究[D]. 新乡: 河南师范大学, 2016.
- [2] 李珂, 刘振鸿, 钱雅洁, 等. 基于硫酸根自由基的高级氧化对头孢氨苄的降解特性[J]. 环境工程学报, 2019, 13(1): 40-48.
- [3] 周明毅, 魏琛, 盛贵尚, 等. 紫外活化过硫酸钠降解水中三唑酮的效能[J]. 环境工程学报, 2019, 13(4): 810-817.
- [4] 闻长虹, 毛顺, 郑丽英, 等. 抗生素磺胺甲恶唑在模拟太阳光下的光解[J]. 湖南文理学院学报(自然科学版), 2015, 27(2):

47-50.

- [5] 钟振兴, 张远, 徐建, 等. 磺胺甲恶唑在沉积物中的降解行为研究[J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(4): 819-825.
- [6] PADHYE L P, YAO H, KUNG'U F T, et al. Year-long evaluation on the occurrence and fate of pharmaceuticals personal care products, and endocrine disrupting chemicals in an urban drinking water treatment plant[J]. *Water Research*, 2014, 51(6): 266-276.
- [7] YU H, GE P, CHEN J W, et al. The degradation mechanism of sulfamethoxazole under ozonation: A DFT study[J]. *Environmental Science-Processes & Impacts*, 2017, 19(3): 379-387.
- [8] 银仁莉. 超声联合臭氧技术降解磺胺甲恶唑的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2014.
- [9] 苏荣军, 韩思宇. Fenton试剂处理磺胺甲恶唑制药废水的研究[J]. 哈尔滨商业大学学报(自然科学版), 2015, 31(2): 183-186.
- [10] 赵天亮, 吴文卫, 游俏, 等. 磺胺甲恶唑光降解影响因素研究[J]. *环境科学导刊*, 2016, 35(6): 78-83.
- [11] 安继斌, 夏春秋, 陈红宇, 等. UVA/Fe₃O₄活化过硫酸盐降解阿特拉津[J]. *环境科学研究*, 2018, 31(1): 130-135.
- [12] 杨焱明, 冷艳秋, 林欣, 等. Fe₃O₄/石墨烯活化过硫酸盐降解罗丹明B废水的研究[J]. *环境科学与管理*, 2014, 39(4): 80-84.
- [13] 许志至, 徐岗, 蒋素英, 等. 过硫酸钠与双氧水催化降解印染废水的实验研究[J]. *工业水处理*, 2016, 36(5): 32-35.
- [14] 李峰, 刘桂芳, 梁涛, 等. Fe²⁺/NH₂OH联合活化过硫酸盐降解水中磺胺甲恶唑[J]. *高校化学工程学报*, 2017, 31(5): 1210-1216.
- [15] BUXTON G V, GREENSTOCK C L, HELMAN W P, et al. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}$) in aqueous solution[J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1988, 17(2): 513-886.
- [16] ANIPSITAKIS G P, DIONYSIOU D D. Radical generation by the interaction of transition metals with common oxidants[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(13): 3705-3712.
- [17] LIANG C, HUANG C F, MOHANTY N, et al. A rapid spectrophotometric determination of persulfate anion in ISCO[J]. *Chemosphere*, 2008, 73(9): 1540-1543.
- [18] MOUSSAVI G, MOMENNEJAD H, SHEKOOHIYAN S, et al. Oxidation of acetaminophen in the contaminated water using UVC/S₂O₈²⁻ process in a cylindrical photoreactor: Efficiency and kinetics of degradation and mineralization[J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 181: 132-138.

- [19] 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.
- [20] LIANG C, WANG Z S, BRUELL C J. Influence of pH on persulfate oxidation of TCE at ambient temperatures[J]. *Chemosphere*, 2007, 66(1): 106-113.
- [21] 范聪剑, 刘石军, 刘哲, 等. 过硫酸盐技术去除水中有机污染物的研究进展[J]. *环境科学与技术*, 2015, 38(6P): 136-141.
- [22] GONG H, CHU W. Photodegradation of sulfamethoxazole with a recyclable catalyst[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, 54: 12763-12769.
- [23] WANG S Z, WANG J L. Radiation-induced degradation of sulfamethoxazole in the presence of various inorganic anions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 351: 688-696.
- [24] SU R K, WEI Z S, LUO S, et al. Environmental matrix effects on degradation kinetics of ibuprofen in a UV/persulfate system[J]. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 2018, 21(1): 138-148.
- [25] MA X Y, CHENG Y Q, GE Y J, et al. Ultrasound-enhanced nanosized zero-valent copper activation of hydrogen peroxide for the degradation of norfloxacin[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2018, 40(Pt A): 763-772.
- [26] 王萍. 过硫酸盐高级氧化技术活化方法研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2010.
- [27] YAN J C, LEI M, ZHU L H, et al. Degradation of sulfamonomethoxine with Fe_3O_4 magnetic nanoparticles as heterogeneous activator of persulfate[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 186(2/3): 1398-1404.
- [28] QIN Q D, FU D F, GAO N Y, et al. Kinetic degradation of chloramphenicol in water by UV/persulfate system[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2017, 332: 406-412.
- [29] GAO H P, CHEN J B, ZHANG Y L, et al. Sulfate radicals induced degradation of Triclosan in thermally activated persulfate system[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 306: 522-530.
- [30] 马焯姝, 陈菊香, 高乃云, 等. 无机阴离子对UV/PS降解水中2,4-DCP的影响[J]. *给水排水*, 2017, 43(11): 19-24.
- [31] YANG Y, LU X L, JIANG J, et al. Degradation of sulfamethoxazole by UV, UV/ H_2O_2 , and UV/persulfate (PDS): Formation of oxidation products and effect of bicarbonate[J]. *Water Research*, 2017, 118: 196-207.
- [32] TAN C Q, GAO N Y, DENG Y, et al. Radical induced degradation of acetaminophen with Fe_3O_4 magnetic nanoparticles as heterogeneous activator of peroxymonosulfate[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 276: 452-460.
- [33] CHENG F Y, SU C H, YANG Y S, et al. Characterization of aqueous dispersions of Fe_3O_4 nanoparticles and their biomedical

- applications[J]. *Biomaterials*, 2005, 26(7): 729-738.
- [34] DONG H R, DENG J M, XIE Y K, 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.
- [35] 叶林静, 关卫省, 宋优男, 等. 磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ 核壳材料的制备及降解四环素类抗生素[J]. *应用化学*, 2013, 30(9): 1023-1029.
- [36] GAO X J, FAN X J, CHEN X P, et al. Immobilized β -lactamase on Fe_3O_4 magnetic nanoparticles for degradation of β -lactam antibiotics in wastewater[J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2018, 15: 2203-2212.
- (本文编辑: 曲娜, 郑晓梅, 张利田)

Degradation of sulfamethoxazole in water by magnetic nano- Fe_3O_4 activated persulfate

LIU Yiqing^{1,2}, SU Bingqin^{1,2,*}, TAO Yan^{1,2}, SONG Xiulan^{1,2}, LIN Yuting³, RUI Chuangxue⁴

1. School of Environmental Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Jinzhong 030600, China

2. Shanxi Municipal Engineering Graduate Education Innovation Center, Jinzhong 030600, China

3. College of Environment and Safety, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, China

4. Shanxi Jiabaoyuan Technology Co. Ltd., Taiyuan 030006, China

*Corresponding author, E-mail: 1251345607@qq.com

Abstract Fe_3O_4 magnetic nanoparticles with high catalytic activity were prepared with co-precipitation method, and its performance on catalytic activating persulfate (PS) and degrading sulfamethoxazole (SMX) was evaluated. The effects of PS concentration, Fe_3O_4 dosage, initial pH, coexisting anions (Cl^- , CO_3^{2-} and NO_3^-) and humic acid (HA) on sulfamethoxazole degradation were investigated. The characterization results of scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD) and Brunauer-Emmett-Teller (BET) demonstrated that Fe_3O_4 magnetic nanoparticles with high purity have been successfully prepared. The result of repeated experiments showed that Fe_3O_4 magnetic nanoparticles possessed excellent stability and reusability. The results of SMX degradation showed that the degradation rate of SMX increased with the increase of PS concentration and Fe_3O_4 dosage, and the SMX degradation process fitted the first-order kinetics. At $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ PS, Fe_3O_4 dosage of $1.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ and initial pH 7.0, nano- Fe_3O_4 activated persulfate could achieve the best degradation of SMX, and SMX degradation rate could reach 93.3% after 180 min. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis showed that Fe^{2+} was mainly involved in the process of activating PS and degrading SMX. The free radical quenching experiments with ethanol (EtOH) and tert-butanol (TBA) showed that $\text{SO}_4^{\cdot-}$ and $\cdot\text{OH}$ simultaneously occurred in $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PS}$ system and $\text{SO}_4^{\cdot-}$ played the dominant role on SMX degradation. The above results can provide a reference for the effects of anions and humic acids on the reaction in the persulfate advanced oxidation system.

Keywords magnetic nano Fe_3O_4 ; persulfate; sulfamethoxazole; sulfate radical; degradation rate