



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202005099

中图分类号 X703

文献标识码 A

叶倩, 王城晨, 王明新, 等. 球磨硫铁矿-过硫酸盐联合降解水中硝基苯和苯胺[J]. 环境工程学报, 2021, 15(1): 30-42.

YE Qian, WANG Chengchen, WANG Mingxin, et al. Degradation of nitrobenzene and aniline in water with ball milled pyrite and persulfate [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(1): 30-42.

球磨硫铁矿-过硫酸盐联合降解水中硝基苯和苯胺

叶倩¹, 王城晨¹, 王明新^{1,*}, 李海建², 王书倩²

1. 常州大学环境与安全工程学院, 常州 213164

2. 江苏长三角环境科学技术研究院有限公司, 常州 213159

第一作者: 叶倩(1995—), 女, 硕士研究生。研究方向: 地下水污染与修复。E-mail: 15850650292@163.com

*通信作者: 王明新(1979—), 男, 博士, 教授。研究方向: 污染场地修复。E-mail: wmxcau@163.com

摘要 采用湿式球磨法制备微纳级硫铁矿粉末, 研究了球磨硫铁矿 (BMP) 和过硫酸盐 (PS) 联合处理对水环境中硝基苯 (NB) 及其还原产物苯胺 (AN) 的降解效果, 分别考察了 BMP 投加量、溶液初始 pH 和 PS 投加量对 NB 和 AN 降解的影响, 采用 TEM、XRD、FT-IR 和 XPS 对反应前后的 BMP 进行了表征, 分析了反应溶液中 TOC 和主要离子的变化, 采用响应面法设计多因素实验, 对反应条件进行了拟合和优化。结果表明, NB 浓度与 BMP 投加量呈负相关关系, AN 浓度与 PS 投加量呈负相关关系, pH 在酸性和中性条件下 NB 和 AN 降解效果好。当 BMP 投加量为 5 g·L⁻¹ 时, NB 去除率达 99%; 当 PS 投加量为 2.5 g·L⁻¹ 时, AN 浓度低于 1 mg·L⁻¹。BMP/PS 联合处理可以高效降解 NB 并消减还原产物 AN。采用二次多项式和逐步回归法拟合 NB 去除率、AN 浓度和反应条件之间的关系, 模拟值与验证实验结果相近, 模型精度较好。表征结果表明, BMP 单独处理时 Fe(II) 和 S²⁻ 作为活性物质与 NB 反应, 生成 SO₃²⁻ 和 Fe(III) 以及中间产物 AN; 联合处理中 BMP 中的 Fe(II) 活化 PS 生成具有强氧化性的 SO₄²⁻ 和 HO·, 其可与 AN 反应生成 SO₄²⁻ 和单质 S, Fe(II) 和 Fe(III) 与水中的 OH⁻ 或 O₂ 反应, 生成铁氧化物。BMP/PS 联合处理可以快速高效彻底降解 NB, 在含 NB 废水处理或 NB 污染地下水修复中具有应用潜力。

关键词 硫铁矿; 过硫酸盐; 硝基苯; 苯胺; 响应面优化法

硝基苯 (NB) 是一种无色或微黄色的具有苦杏仁味的油状液体, 主要应用于制造染料、塑料、农药、炸药和药品, 是典型的硝基芳香化合物, 具有毒性大、难降解的特点^[1-2]。环境中的 NB 主要来源于化工厂、染料厂、制药厂的废水废气或泄露事故, 尤其是苯胺 (AN) 染料厂排放的废水中含大量 NB^[3]。NB 包括苯环和硝基, 硝基吸电子能力强, 容易被还原而难于被氧化^[4], 因此, 化学还原成为处理水环境中 NB 的重要技术方法^[5]。纳米零价铁被广泛用于降解硝基苯, 但存在易团聚、易氧化、成本高等问题^[6-7], 因此需要寻求高效廉价的还原剂。

天然硫铁矿主要存在于水体、湖泊、沉积物以及地下水中, 是储备最丰富的天然矿物之一^[8]。相比其他的还原物质, 硫铁矿主要成分为 FeS 和 FeS₂, 理论上具有较强的还原性能^[9-10], 且稳定性较好, 容易贮存。然而, 天然矿物粒径大、比表面积小, 实际应用中与污染物接触效率较低, 影响其对污染物的降解效果和反应速率^[11]。有研究^[12]表明, 利用球磨法将天然矿物制成微纳级粉

收稿日期: 2020-05-16; 录用日期: 2020-07-16

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (41772240); 江苏省研究生科研与实践创新计划项目 (SJCX19_0653)

末, 使矿物表面的悬空未配位键和点缺陷等增多, 扩大比面积、增加活性位点和提高反应活性。

还原法降解 NB 的主要产物通常为 AN, 仍为有毒有害物质, 因此, 对其需要进一步处理。高级氧化法可以实现对 AN 的高效彻底降解^[13]。过硫酸盐 (PS) 具有较强的氧化能力, 在环境中的稳定性较好, 且通过热、碱、紫外或过渡金属离子等方式活化, 可以产生氧化能力更强的硫酸根自由基 ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) 和羟基自由基 (OH^{\cdot}), 对有机污染物具有较强的降解和矿化效果^[14-16]。

基于上述分析, 本文采用湿式球磨法制备微纳级硫铁矿粉末 (BMP), 并考察 BMP 单独处理及与 PS 联合处理对水中 NB 和 AN 的去除特性; 采用 TEM、XRD、FT-IR、XPS 等对 BMP 及其反应后的残渣进行表征, 分析反应溶液中的主要离子, 阐明 BMP/PS 对 NB 的联合降解机制。最后, 采用响应面法设计多因素实验寻求最优反应条件, 旨在为含 NB 废水处理或地下水 NB 污染修复提供新方法。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料与仪器

实验材料: 天然硫铁矿, 购于安阳鑫泽冶金耐材有限公司; 过硫酸盐、醋酸钠、冰醋酸、邻啡罗琳试剂、盐酸羟胺、硫酸亚铁铵、甲醇、乙醇、盐酸和氢氧化钠均为分析纯, 购于国药化学试剂有限公司; 实验室用水为超纯水。

实验仪器: 高效液相色谱仪 (HPLC, 1260II, 美国 Agilent); X 射线衍射仪 (XRD, DMAX2500, 日本 JEOL); 高分辨率透射电子显微镜 (TEM, JEM-2100F, 日本 JEOL); X 射线光电子能谱 (XPS, Axis Ultra DLD, 美国 Thermo); 总有机碳/总氮分析仪 (TOC, multi n/c 2100, 德国 Analytik Jena); 立式行星球磨机 (XQM-4, 泰安科比钢球); 傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR, Nicolet iS50, 美国赛默飞世尔); 高效离子色谱仪 (ICS-600, 美国赛默飞); 紫外-可见光分光光度计 (T6 新世纪, 北京普析仪器)。

1.2 BMP 制备与表征

采用立式行星式球磨机制备微纳级 BMP 粉末。球磨筒有效体积为 1 L, 磨筒和磨球均为不锈钢材质。挑选晶形较好的天然硫铁矿, 人工粉碎至 3 mm 左右, 在厌氧手套箱内平衡 2 h, 按如下条件装料: 15、8、3 mm 的大球、中球、小球, 个数比为 1:4:4。磨球与硫铁矿质量比为 10:1, 加入一定量乙醇, 球磨机转速 $400 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, 活化 24 h, 在超声清洗仪中静置 30 min, 防止团聚, 然后放入真空干燥箱中烘干, 存于真空厌氧箱。

采用 TEM 分析样品的形貌和尺寸大小; 采用 XPS 测试样品的元素变化; 采用 XRD 测试样品的成分和晶体结构变化 (铜靶, 扫描角度 $20^\circ\sim 90^\circ$, 扫描速度为 $2^\circ\cdot\text{min}^{-1}$); 采用 FT-IR 测试样品反应前后官能团、化学结构变化。

1.3 降解实验

在 BMP 单独处理实验中, 考察 BMP 投加量和 pH 对 NB 降解的影响。室温下, 将 100 mL 浓度为 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NB 水溶液倒入锥形瓶, 投加 $0.5\sim 10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 BMP, 密封后, 放入恒温振荡箱中, 以 $200 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速振荡反应 180 min, 间隔取样过 $0.45 \mu\text{m}$ 针式滤膜, 采用高效液相色谱仪检测 NB 和 AN 的浓度。固定 BMP 投加量, 调节溶液 pH 为 3~11, 在恒温振荡箱中振荡反应, 分别在 0、15、30、60 和 180 min 取样, 进一步检测 NB 和 AN 浓度。

在 BMP/PS 联合处理实验中, BMP 投加量为 $5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 考察 PS 投加量对去除 NB 和 AN 的影响。将 100 mL 浓度为 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NB 水溶液倒入锥形瓶, 投加 $5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 BMP, 密封, 放入恒温振荡箱中, 以 $200 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速振荡反应 60 min, 随即立刻投加 $1\sim 20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 PS, 密封, 放入恒温振荡箱中, 以 $200 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速继续振荡反应 60 min, 间隔时间取样, 过 $0.22 \mu\text{m}$ 针式滤膜, 采用高效液相色谱仪检测反应溶液中 NB 和 AN 的浓度, 通过总有机碳总氮测定仪测定 TOC 的含量, 通过紫外分光光度计检测 Fe(II) 和 Fe(III) 的含量, 通过离子色谱仪检测 SO_4^{2-} 的含量。

根据单因素实验结果,采用 Box-Behnken 模型设计中心组合实验,选取 BMP 投加量、还原时间和 PS 投加量、氧化时间 4 个因素,以 NB 去除率和 AN 浓度作为响应值,进行 4 因素 3 水平实验,具体参数设置如表 1 所示。

2 结果与讨论

2.1 BMP 表征

图 1 为 BMP 的 TEM 图,粒径为 89~714 nm,均值为 217 nm,说明制得的 BMP 符合微纳米级别的要求。样品内部颜色深,四周颜色浅,这可能是制备过程中表层形成了一层氧化物^[17]。样品离散效果好,结构分布均匀,表明晶体结构完整和稳定^[18]。

采用 XPS 对 BMP 成分进行深入分析,BMP 样品的 XPS 谱图见图 2。图 2(a) 为 BMP 的 XPS 总谱图,BMP 的元素组成包括 C、O、Fe 和 S。由图 2(b) 中的 Fe2p 区域分析结果可知,结合能为 711.29 eV 和 725.03 eV 处分别对应 Fe(II) 和 Fe(III) 的衍射峰,含量分别为 29.1% 和 22.41%。Fe⁰ 有少量存在^[19]; S2p 区域的窄谱扫描中,结合能为 161.98 eV 和 163.73 eV 对应 S²⁻和 S₂²⁻的衍射峰,含量分别为 14.73% 和 8.32%^[20],S⁰ 的含量为 4.96%。根据 XPS 表征结果可以推断,BMP 主要元素为 Fe 和 S,此外,BMP 表面还存在少量 Fe⁰、S⁰ 和铁硫氧化物。

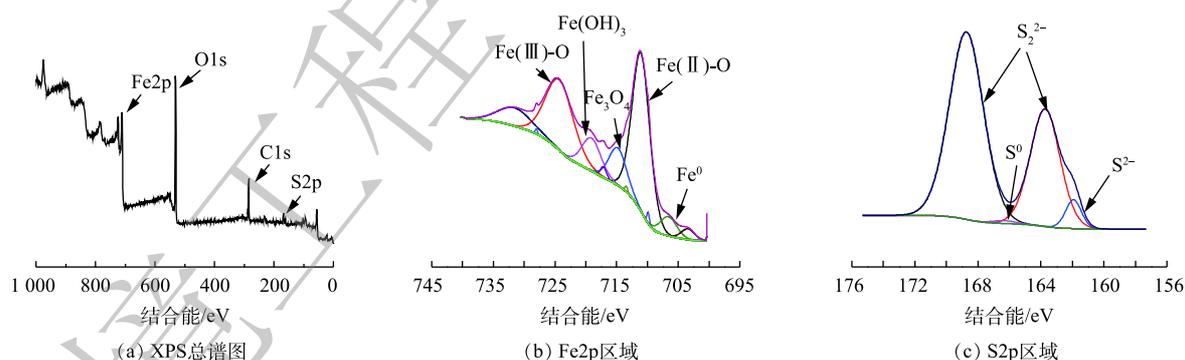


图 2 BMP 样品的 XPS 谱图

Fig. 2 XPS spectra of BMP

2.2 BMP/PS 对 NB 的降解性能

当水溶液体积为 100 mL、NB 浓度为 100 mg·L⁻¹、溶液初始 pH=7、BMP 投加量为 0.5~10 g·L⁻¹、振荡反应时间为 180 min 时,单独投加 BMP 对 NB 和 AN 浓度的影响结果如图 3 所示。由图 3(a) 可知,NB 浓度随着 BMP 投加量的增加而下降,NB 浓度在前 30 min 内迅速降低,随后缓慢下降;当 BMP 投加量大于 5 g·L⁻¹ 时,NB 浓度在 15 min 内迅速降至 0.1 mg·L⁻¹ 以下,NB 浓度的快速下降是由于 BMP 投加量增加,使得反应活性位点增加,从而迅速降解 NB。当 BMP 投加量为 5 g·L⁻¹ 时,NB 在 60 min 内全部去除,因此,继续增加 BMP 投加量可加速 NB 还原,但不会提高 NB 的去

表 1 响应面法实验设计

Table 1 Experiment design with response surface method

编码水平	因素			
	BMP投加量/ (g·L ⁻¹)	还原时间/ min	PS投加量/ (g·L ⁻¹)	氧化时间/ min
-1	2.5	15	2.5	5
0	5	30	5	17.5
1	7.5	45	7.5	30

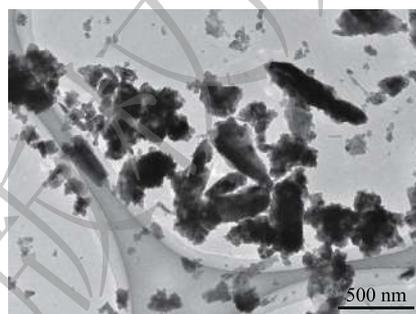
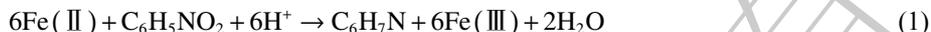


图 1 BMP 的透射电镜图

Fig. 1 TEM image of BMP

除率。在 NB 降解的同时, 还伴随着 AN 浓度的迅速增加, 由图 3(b) 可见, 当 BMP 投加量大于 $5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, AN 浓度稳定在 $55 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右, 这表明 BMP 对 NB 具有高效还原降解效果, 主要产物为 AN^[21-22]。



单独投加 BMP 时, 初始 pH 对 NB 降解的影响如图 4 所示。当初始 pH 为酸性至中性时, 对 BMP 除率 NB 废水的影响很小, NB 去除的反应速率相似, NB 去除率在 95% 以上, 中性时 NB 的去除率达到 100%, 实验产生的 AN 浓度在 $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右。在强碱环境中, NB 的去除率为 60%, AN 浓度为 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。原因是在强碱环境下, BMP 的活性降低, 即 NB 的降解反应活性下降, 相应生成的 AN 浓度也下降。图 4(c) 为溶液在反应过程中 pH 的变化情况。随着反应的进行, 在不同初始 pH 的溶液中, 在反应时 pH 在 15 min 内迅速变化, 然后保持相对稳定的趋势, pH 接近 6, 表明 BMP 反应体系具有较强的酸碱缓冲性。这是由于在水溶液中 FeS_2 和 FeS 会与水 and 溶解氧反应, 产生 H^+ 和 OH^- , 使反应体系保持一个相对稳定的酸性值, 反应^[23] 如式 (2) 和式 (3) 所示。



当水溶液体积为 100 mL、NB 浓度为 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、溶液初始 pH=7、BMP 投加量固定为 $5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、还原时间为 60 min, 反应 60 min 后分别投加 1~20 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 PS, 氧化时间为 60 min, 在 0、15、30、60、65、75、90 和 120 min 取样测定。不同 PS 投加量对 AN 浓度的影响结果如图 5 所示。由图 5(a)

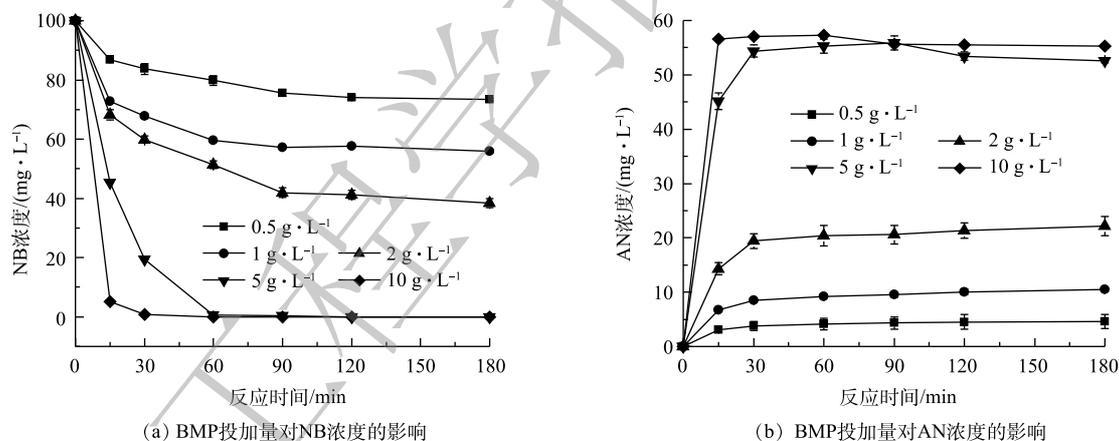


图 3 BMP 投加量对 NB 降解的影响

Fig. 3 Effects of BMP dosages on NB degradation

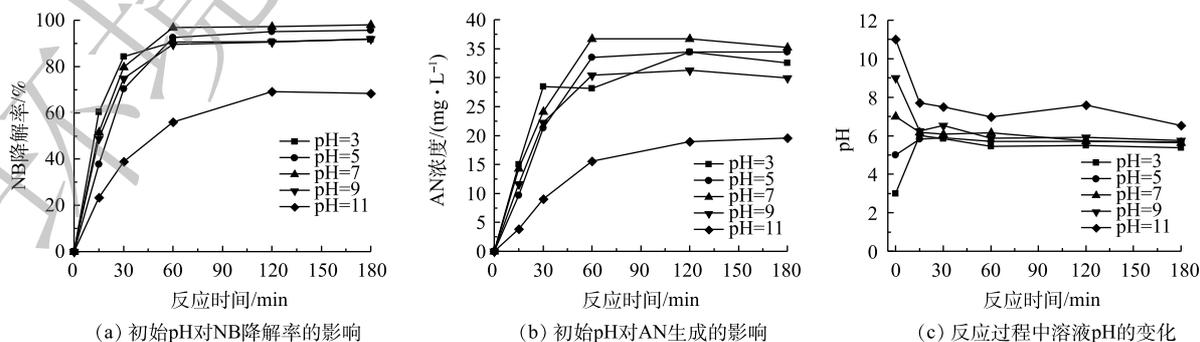


图 4 初始 pH 对 NB 降解的影响

Fig. 4 Effects of initial pH on NB degradation

可知, NB 的去除率在投加 PS 前已达到 100%, 投加 PS 后, NB 去除率保持不变, 说明 NB 完全降解, PS 的投加量不再影响 NB 去除率的变化, 这说明在联合处理中, NB 主要依赖 BMP 的还原作用。图 5(b) 为 AN 浓度随反应时间的变化。在 PS 投加前, AN 浓度不断上升, 这是由于 BMP 与 NB 反应产生了 AN, AN 浓度达到 $55 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 投加 PS 后, AN 浓度迅速下降, 且随着 PS 投加量的增加, 下降幅度越大。PS 投加量大于 $2.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, AN 被完全降解。

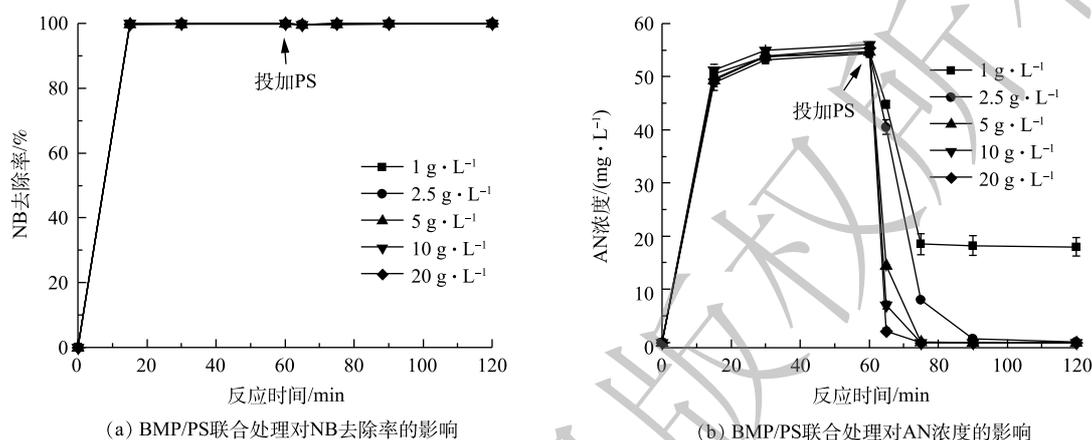
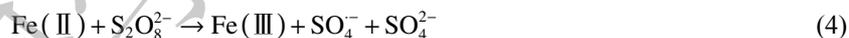


图 5 BMP/PS 联合处理对 NB 降解的影响

Fig. 5 Effects of BMP/PS joint treatment on NB degradation

当 BMP 投加量为 $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 经过 60 min 后, NB 完全降解, AN 浓度不断上升, 最高达到 $55 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 加入不同投加量的 PS 后发现, AN 浓度急剧下降, 降幅随 PS 投加量的增加而增加; 当 PS 投加量大于 $2.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, AN 被完全降解。这是由于 BMP 中的 Fe(II) 活化 PS 生成具有强氧化性的 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 和 $\text{HO} \cdot$, 实现对 AN 的高效降解^[24-25]。



反应溶液中 TOC 去除率的变化如图 6 所示。在 BMP/PS 联合处理中, 反应 120 min 后取样检测 TOC 含量, 由图 6 可知, TOC 去除率随着 PS 投加量的增加而逐渐提高, 当 PS 投加量为 1、2.5、5、10 和 $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, TOC 的去除率分别为 29.5%、61.6%、71.6%、80.6% 和 86.1%。这表明联合处理对 NB 的矿化效果较好, NB 降解较为彻底, 理论上产物主要为 CO_2 、 H_2O 以及无机酸^[26-27]。

反应溶液中 Fe(II)、Fe(III) 以及 SO_4^{2-} 含量的变化见图 7。由图 7(a) 可知, 当 PS 投加量低于 $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 水溶液中存在 Fe(II), 且随着 PS 投加量的增加而增加, 氧化剂能加速 BMP 中 Fe(II) 的释放; 当 PS 投加量大于 $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 后, 水中 Fe(II) 的含量逐渐降低, 同时 Fe(III) 的含量增加。由图 7(b) 可知, 随着 PS 投加量的增加, SO_4^{2-} 含量持续增加。因此, 少量 PS 能促进 BMP 产生 Fe(II), 但 PS 含量低不利于 AN 的降解, 随着 PS 含量增加, 当 PS 含量大于 $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, BMP 中 Fe(II) 溶出催化 PS 产生 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 、 SO_4^{2-} 和 Fe(III)。因此, 增加 PS 的投加量, 溶液

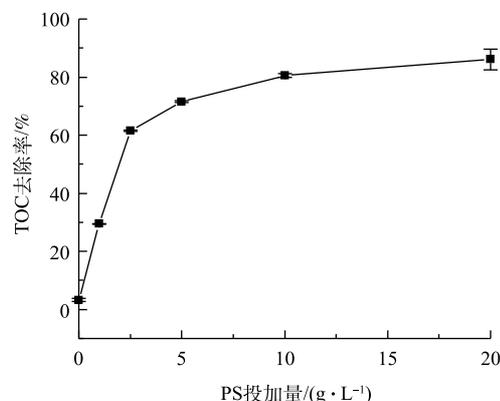


图 6 PS 投加量对 TOC 去除的影响

Fig. 6 Effects of PS dosage on TOC removal

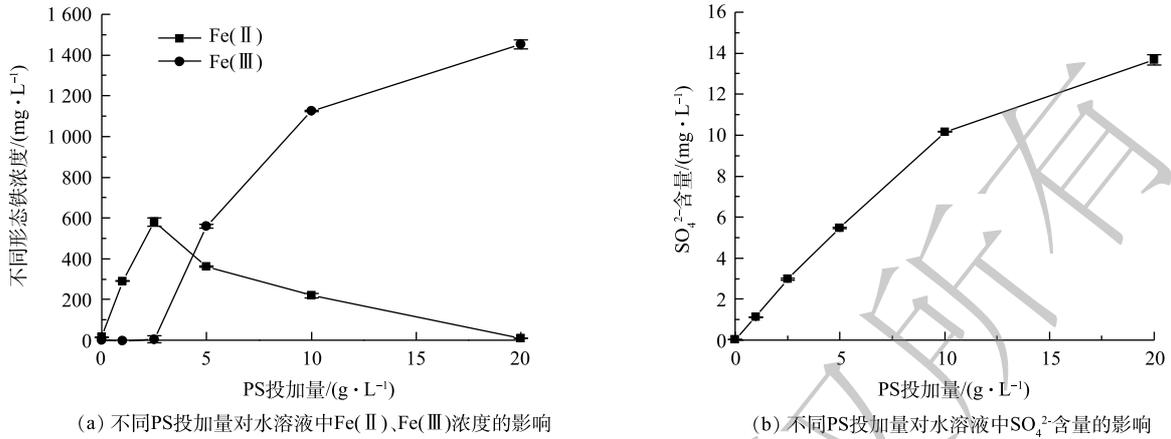


图 7 不同 PS 投加量对水溶液中 Fe(II)、Fe(III) 和 SO₄²⁻ 含量的影响

Fig. 7 Effects of different dosage of PS on Fe(II), Fe(III) and SO₄²⁻ contents in aqueous solution

的中 Fe(II) 浓度下降, Fe(III) 和 SO₄²⁻ 浓度逐渐增加。

2.3 BMP/PS 对 NB 的降解机理

图 8 为不同处理条件下 BMP 的 XRD 图谱表征结果。由图 8 可知, 未处理的 BMP 样品主要成分为 FeS 和 FeS₂, 与处理前相比, BMP 单独处理后的 XRD 图谱变化较小, FeS 的峰值略有下降。BMP/PS 联合处理后的 XRD 图谱变化较大, 主要成分变成单质 S, 同时产生了部分 Fe₃O₄、Fe₂O₃ 和 Fe(OH)₃, 这是由于 BMP 中 FeS 被 PS 氧化生成单质 S 和 Fe(III), Fe(II) 和 Fe(III) 与水中的 OH⁻ 或 O₂ 反应, 生成铁氧化物^[28-29]。

图 9 为不同处理下 BMP 的 FT-IR 图谱。由图 9 可知, 3 436 cm⁻¹ 处为羟基(—OH)的强拉伸振动吸收峰, 2 920 cm⁻¹ 和 2 854 cm⁻¹ 处为 C—H 键的振动吸收峰, 1 630 cm⁻¹ 处吸收峰代表羧基(—COOH)的非对称拉伸带; 而在指纹区的 590 cm⁻¹ 处的吸收峰为 Fe(II)—S²⁻ 的伸缩振动带^[30-31]。与反应前比较发现, BMP 单独处理后 FT-IR 图谱变化较小, BMP/PS 联合处理后 3 436 cm⁻¹ 吸收峰振动显著增强, 这是由于产生了 Fe(OH)₃, 发生团聚和沉淀^[32]; 1 055 cm⁻¹ 处出现新的吸收峰, 可能是由于 SO₄²⁻ 的产生所致^[33]。

图 10 为不同处理下 BMP 的 XPS 谱图。BMP 单独处理后的样品(图 10(a) 和图 10(b)), Fe2p 区域内 Fe(II)-S 的衍射峰消失; S2p 区域则是微弱的 S⁰ 衍射峰消失, 同时, 在光电子结合能为 166.48 eV 处产生了 SO₃²⁻ 的衍射峰。这是由于反应前 BMP 样品中含有大量 FeS 和 FeS₂, 反应后 BMP 经过还原

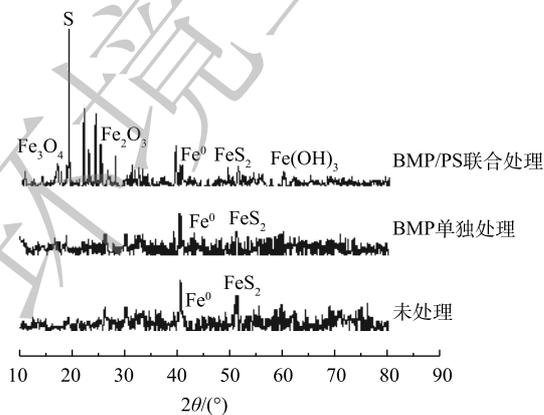


图 8 不同处理下 BMP 的 XRD 图谱

Fig. 8 XRD spectra of BMP under different treatments

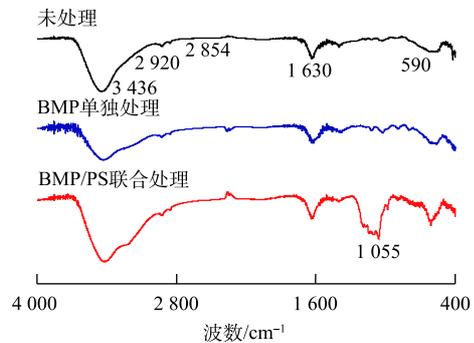


图 9 不同处理下 BMP 的 FT-IR 图谱

Fig. 9 FT-IR spectra of BMP under different treatments

作用消耗了 Fe(II) 和 S_2^{2-} , 生成的 Fe(III) 含量由 22.41% 增加至 34.38%, 相关反应^[34] 如式 (6)~式 (8) 所示。



BMP/PS 联合处理后的样品 (图 10(c) 和图 10(d)), Fe2p 区域内 Fe^0 衍射峰消失, Fe(OH)_3 和 Fe_3O_4 的衍射峰峰值变大, 这表明 Fe^0 与 PS 接触被氧化成 Fe(II), Fe(II) 继续与 PS 反应生成 Fe(III)。Fe(II) 及 Fe(III) 的含量分别由原来的 29.1% 和 22.41% 变为 25.56% 和 28.2%, 此外, 铁硫氧化物的含量也有所增加^[35]。与单独 BMP 处理比较发现, 联合处理后 Fe(OH)_3 和 Fe_3O_4 的含量分别由 7.86% 和 5.17% 降至 6.61% 和 4.48%, 这表明联合处理有效利用了固相铁氧化物, 并将其转化为可利用的 Fe(III)。S2p 区域内位于 166.58 eV 的 S^0 衍射峰重新出现, 同时在光电子结合能为 170.13 eV 处产生了 SO_4^{2-} 的衍射峰, 这是由于 BMP 活化 PS 产生的 SO_4^- 和 $\text{HO}\cdot$, 其与 AN 反应后生成 SO_4^{2-} 和单质 S^{2-} ^[26], 两者占比分别为 1.56% 和 2.08%。

综合以上 BMP 样品变化过程的表征结果, 反应前样品含有 FeS 、 FeS_2 、 Fe^0 和单质硫等。 FeS_2 上的硫的状态是 S_2^{2-} , S_2^{2-} 容易断键从 Fe(II) 获得电子形成稳定的 S^{2-} 和 Fe(III); FeS 在水溶液中遇 H^+ 生成 Fe(II), S^{2-} 经过还原反应后产生了 SO_3^{2-} , 消耗了 Fe(II)-S, 进一步加入 PS 反应后产生了 SO_4^{2-} 、 SO_4^- , 同时消耗了样品中的少量 Fe^0 , Fe(III) 含量进一步增多^[36]。BMP 降解 NB 过程中, BMP

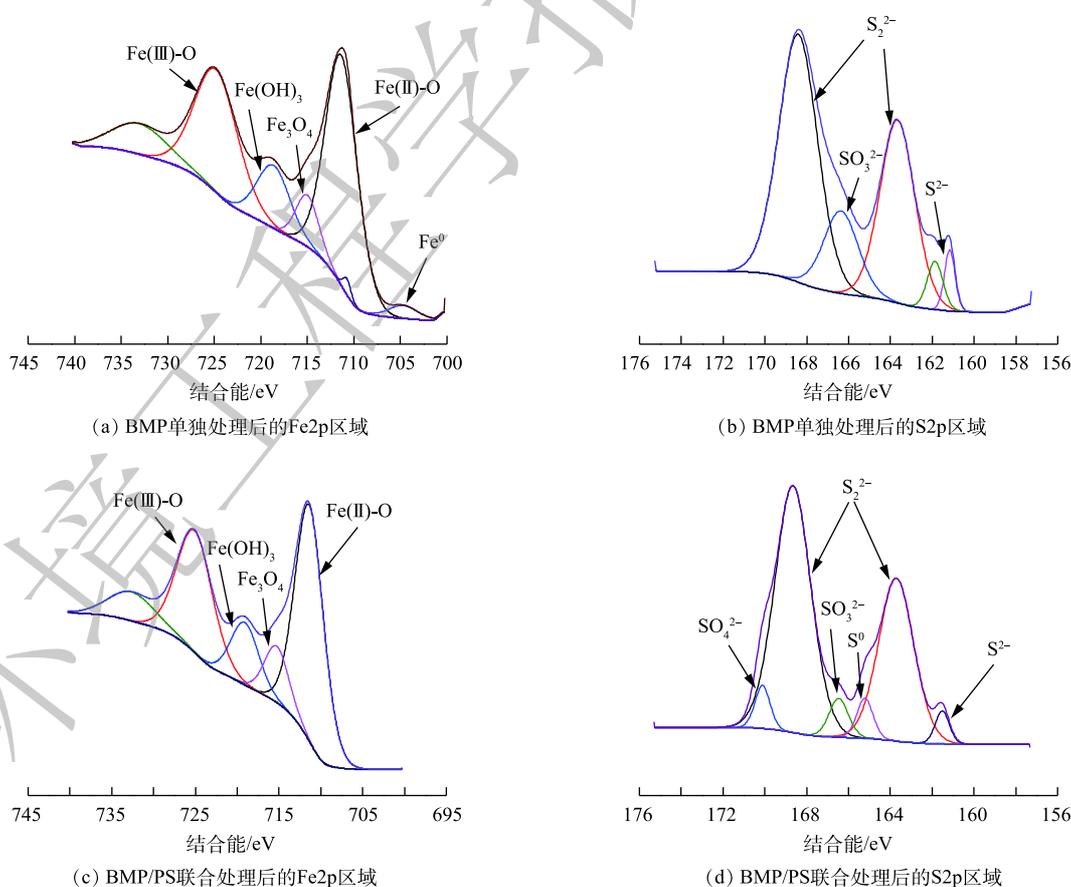


图 10 不同处理下 BMP 样品的 XPS 图谱

Fig. 10 XPS spectra of BMP under different treatments

充当电子供体, NB 接受电子被还原。有研究^[37]表明, NB 还原生成的中间产物主要有亚硝基苯和苯羟胺, 最终产物则主要为 AN。在本研究中, NB 被 BMP 还原生成大量 AN, 加入 PS 后, BMP 或 Fe(II) 活化 PS 产生 SO_4^- 和 $\text{HO}\cdot$ 攻击 AN。活化过硫酸盐氧化降解 AN 的中间产物主要有苯酚、对苯醌、4-氨基苯酚、马来酸等, 最终矿化为 CO_2 和 H_2O ^[38]。

2.4 响应面分析

设置水溶液体积为 100 mL、NB 浓度为 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、BMP 的投加量为 $2.5\sim 7.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、还原时间为 $15\sim 45 \text{ min}$ 、PS 投加量为 $2.5\sim 7.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、氧化时间为 $5\sim 30 \text{ min}$ 。使用 Design Expert 8.05 中的 Box-Behnken Design 设计实验方案, 具体实验的设计及实验数据见表 2。

表 2 多因素实验设计及实验结果

Table 2 Multi-factor experiment design and experiment results

序号	BMP投加量/($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	还原时间/min	PS投加量/($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	氧化时间/min	NB去除率/%	AN浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
1	5	30	5	17.5	98.39	0.11
2	5	45	5	30	99.26	0.11
3	5	30	2.5	30	97.38	17.33
4	2.5	30	2.5	17.5	47.04	0.15
5	5	30	5	17.5	97.05	0.13
6	7.5	30	5	5	99.04	13.9
7	5	45	7.5	17.5	94.29	0.19
8	7.5	30	5	30	99.16	17.73
9	5	45	2.5	17.5	98.99	15.07
10	5	30	7.5	30	97.62	0.16
11	5	30	5	17.5	98.68	0.03
12	5	30	5	17.5	98.1	0.12
13	7.5	15	5	17.5	88.86	8.84
14	7.5	30	7.5	17.5	99.11	0.28
15	2.5	30	7.5	17.5	68.23	0.06
16	2.5	45	5	17.5	73.53	0.74
17	5	15	5	5	68.71	0.58
18	5	45	5	5	96.3	12.37
19	5	30	7.5	5	94.74	5.29
20	2.5	15	5	17.5	40.72	0.11
21	2.5	30	5	5	51.79	2.88
22	7.5	45	5	17.5	99.62	6.02
23	5	30	2.5	5	97.86	19.67
24	7.5	30	2.5	17.5	96.62	38.98
25	2.5	30	5	30	77.2	0.14
26	5	15	7.5	17.5	95.03	1.4
27	5	15	2.5	17.5	83.3	19.73
28	5	15	5	30	85.07	0.04
29	5	30	5	17.5	96.54	0.19

采用二次多项式和逐步回归法对实验结果进行拟合,得到如式(9)和式(10)所示的模型方程。

$$Y_1 = 97.75 + 18.66A + 8.36B + 2.32C + 3.94D - 5.51AB - 4.68AC - 6.32AD - 4.11BC - 3.35BD + 0.84CD - 16.66A^2 - 6.31B^2 - 0.49C^2 - 1.25D^2 \quad (9)$$

$$Y_2 = 0.12 + 6.81A + 0.32B - 8.63C - 1.60D - 0.86AB - 9.65AC + 1.64AD + 0.86BC - 2.93BD - 0.70CD + 3.60A^2 + 0.52B^2 + 7.16C^2 + 3.64D^2 \quad (10)$$

式中: Y_1 、 Y_2 为响应值, 分别代表 NB 的去除率和 AN 浓度; A、B、C、D 分别代表 BMP 投加量、还原时间、PS 投加量和氧化时间。正项系数表示增加此因素值会提高响应值; 反之, 负项系数表示增加此因素值会降低响应值。NB 去除率的模型中自变量一次项 A、B、D, 二次项 AD、 A^2 和 B^2 显著 ($P < 0.05$), 表明该模型具有统计学意义, 模型 $P < 0.0001$, 回归模型极为显著^[39-40]。模型的 R^2 为 0.9493, 表明独立变量之间的相关性较好, 该模型可用于实际预测。AN 是在实验中 NB 还原产生, 继而氧化消耗, AN 浓度的模型中一次项 A 和 C 显著, 说明 BMP 投加量和 PS 投加量对 AN 浓度的影响较大, 模型 $P < 0.0001$, 极为显著。模型的 R^2 为 0.9289, 表明独立变量之间的相关性较好, 说明该模型可用于实际预测。

各反应条件对 NB 去除率的影响程度见图 11。BMP 投加量对 NB 去除率的影响程度最大, 其次是还原时间, 他们均与 NB 去除率呈二次多项式关系; 氧化时间和 PS 投加量对 NB 去除率的影响很小。

各反应条件间的交互作用对 NB 去除率和 AN 浓度的影响结果见图 12。其中, 图 12(a) 和图 12(b) 分别为当还原时间为 30 min、氧化时间为 17.5 min 时, BMP 投加量和 PS 投加量之间的交互作用对 NB 去除率和 AN 浓度的影响。由图 12(a) 可知, BMP 投加量对 NB 去除率起主要作用, 且当 PS 投加量一定时, 随着 BMP 投加量的增加, NB 去除率迅速提高; PS 投加量对 NB 去除率的影响很小。由图 12(b) 可知, BMP 和 PS 投加量分别对 AN 浓度的影响呈线性关系。当 BMP 投加量一定时, PS 投加量越多, AN 浓度越低; 当 PS 投加量一定时, BMP 投加量越多, AN 浓度越高。PS 投加量对 AN 浓度的影响幅度显著大于 BMP 投加量。

图 12(c) 为当 PS 投加量为 $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、氧化时间为 17.5 min 时, BMP 和还原时间的交互作用对 NB 去除率的影响。当 BMP 投加量较少时, 还原时间的变化对 NB 去除率的影响幅度较大。当还原时间较短时, BMP 投加量对 NB 去除率的影响幅度也比较大。但还原时间的影响幅度显著小于 BMP 投加量的影响, 表明 NB 去除率对于 BMP 投加量更为敏感。图 12(d) 为当 BMP 投加量为 $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、还原时间为 30 min 时, PS 投加量和氧化时间的交互作用对 AN 浓度的影响。为当氧化时间一定时, 增加 PS 投加量显著降低出水中的 AN 浓度; 当 PS 投加量一定时, 随着氧化时间的增加, 出水 AN 浓度先降低后升高, PS 投加量对出水 AN 浓度的影响显著大于氧化时间。

设定优化目标为 NB 去除率最高和 AN 浓度最低, 通过最优化求解得到最优反应条件为: BMP 投加量为 $7.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、还原时间为 45 min、PS 投加量为 $7.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、氧化时间为 30 min 时, 模型预测 NB 的去除率为 99.6%, 加入 PS 后 AN 浓度为 $0.028 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 和验证实验得出的 NB 去除率 100%、AN 浓度降为 $0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 接近, 表明拟合方程具有较高的精确度。该条件下 NB 去除率可达 100%, NB 还原产生的 AN 被完全降解。

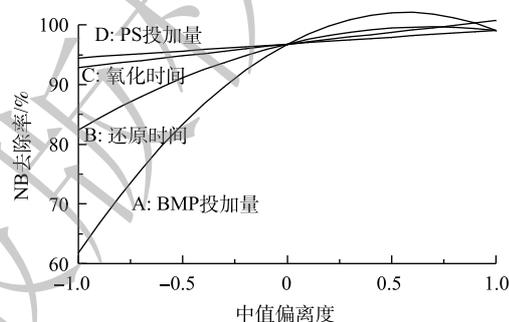


图 11 各反应条件对 NB 去除率的敏感性

Fig. 11 Sensitivity of NB removal rate to reaction conditions

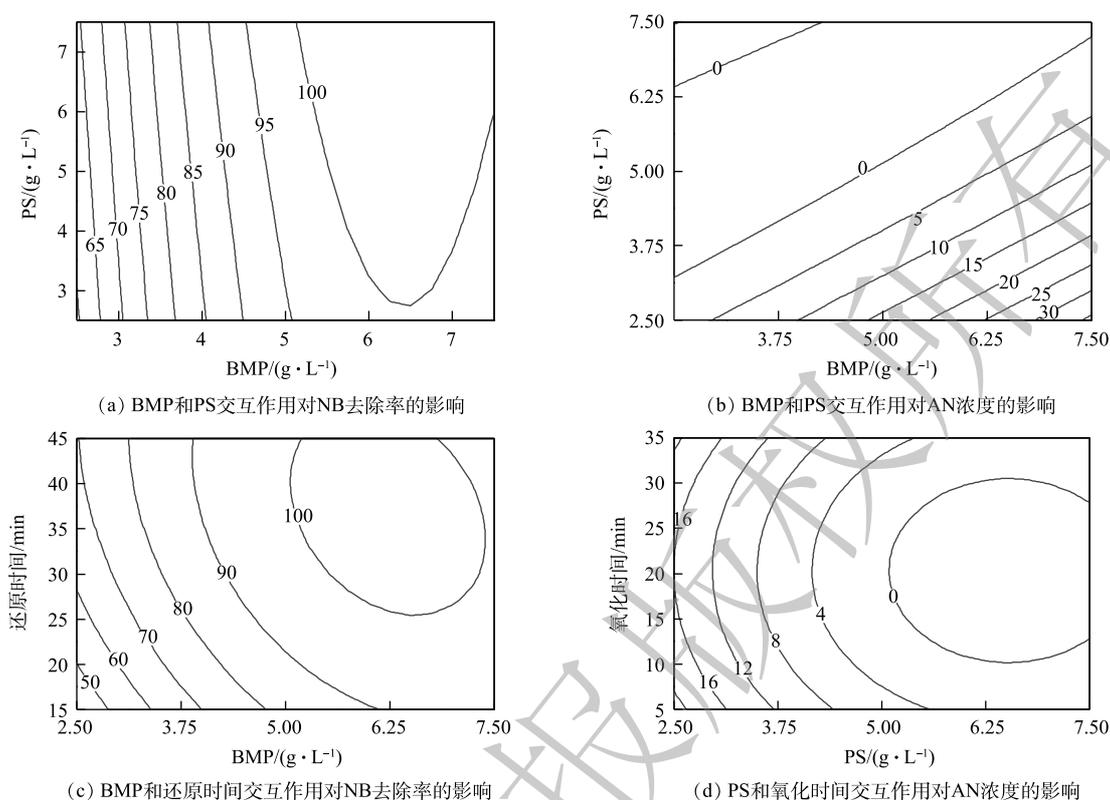


图 12 因素交互作用对 NB 去除率和 AN 浓度的影响

Fig. 12 Effects of factor interaction on NB removal rate and AN concentration

3 结论

1) 采用球磨法制备的 BMP 粒径为 89~714 nm, 均值为 217 nm, 离散效果好, 分布较均匀。XRD 和 XPS 表征结果表明, BMP 主要成分为 FeS 和 FeS₂, 此外, 还含有少量 Fe⁰、单质 S 和铁硫氧化物。

2) 溶液初始 pH 在酸性和碱性时, 对 NB 和 AN 的降解效果好。采用 BMP 单独处理时, NB 去除率与 BMP 投加量呈正相关关系, 主要还原产物为 AN; 采用 BMP/PS 联合处理时, 随着 PS 投加量的增加, AN 浓度迅速降低, TOC 去除率可达 80% 以上, 这表明两者联合处理对 NB 的降解和矿化效果均较好。

3) XRD、FT-IR、XPS 表征结果表明, BMP 单独处理时 Fe(II) 和 S²⁻作为活性物质与 NB 反应, 生成 SO₃²⁻和 Fe(III) 以及降解产物 AN; 联合处理中 BMP 中的 Fe(II) 活化 PS 生成具有强氧化性的 SO₄²⁻和 HO·, 其可与 AN 反应生成 SO₄²⁻和单质 S, Fe(II) 和 Fe(III) 与水中的 OH⁻或 O₂ 反应, 生成铁氧化物。

4) 采用二次多项式和逐步回归法较好地拟合了 NB 去除率和 AN 浓度与反应条件之间的关系。BMP 投加量对 NB 去除率的影响最大, 其次是还原时间, 氧化时间和 PS 投加量的影响最小。当 BMP 的投加量为 7.5 g·L⁻¹、还原时间为 45 min、PS 投加量为 7.5 g·L⁻¹、氧化时间为 30 min 时, NB 的去除率为 99.6%, AN 浓度为 0.028 mg·L⁻¹, 与验证实验结果相近, 这表明该模型有较好的精度和预测能力。

参考文献

- [1] YIN W, WU J, PING L, et al. Experimental study of zero-valent iron induced nitrobenzene reduction in groundwater: The

- effects of pH, iron dosage, oxygen and common dissolved anions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 184(3): 198-204.
- [2] WEI T, HONG M, LIU L. Study on the removal effect and influencing factors of nitrobenzene reduction by iron carbonate precipitates[J]. *Environmental Science & Pollution Research*, 2018, 25(20): 1-10.
- [3] DAI Y, MIHARA Y, TANAKA S, et al. Nitrobenzene-adsorption capacity of carbon materials released during the combustion of woody biomass[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 174(3): 776-781.
- [4] XU M, ZHANG A, HAN S, et al. Studies of 3D-quantitative structure-activity relationships on a set of nitroaromatic compounds: CoMFA, advanced CoMFA and CoMSIA[J]. *Chemosphere*, 2002, 48(7): 707-715.
- [5] 朱颖一, 王城晨, 王明新, 等. 硫化纳米铁反应带修复硝基苯污染地下水[J]. *中国环境科学*, 2020, 40(2): 670-680.
- [6] 韩建江, 李常锁, 温春宇, 等. 乳化纳米铁浆液在含水层中的迁移特征研究[J]. *中国环境科学*, 2018, 38(6): 2175-2181.
- [7] PHENRAT T, CIHAN A, KIM H J, et al. Transport and deposition of polymer-modified Fe⁰ nanoparticles in 2-D heterogeneous porous media: Effects of particle concentration, Fe⁰ content and coatings[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(23): 9086-9093.
- [8] KANTAR C, ORAL O, URKEN O, et al. Role of complexing agents on oxidative degradation of chlorophenolic compounds by pyrite-fenton process: Batch and column experiments[J]. *Journal of Hazardous Material*, 2019, 373: 160-167.
- [9] YUAN Y, HONG T, FAN J, et al. Degradation of p-chloroaniline by persulfate activated with ferrous sulfide ore particles[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 268: 38-46.
- [10] ZHANG Y, ZHANG K, DAI C, et al. Performance and mechanism of pyrite for nitrobenzene removal in aqueous solution[J]. *Chemical Engineering Science*, 2014, 111: 135-141.
- [11] CHEN Y, LIANG W, LI Y, et al. Modification, application and reaction mechanisms of nano-sized iron sulfide particles for pollutant removal from soil and water: A review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 362: 144-159.
- [12] POURGHAMRANI P, AKHGAR B N. Characterization of structural changes of mechanically activated natural pyrite using XRD line profile analysis[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2015, 134: 23-28.
- [13] YANG S, WANG P, YANG X, et al. Degradation efficiencies of azo dye acid orange 7 by the interaction of heat, UV and anions with common oxidants: Persulfate, peroxymonosulfate and hydrogen peroxide[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 179(1): 552-558.
- [14] ZHOU Y Y, XIANG Y J, HE Y Z. Applications and factors influencing of the persulfate-based advanced oxidation processes for the remediation of groundwater and soil contaminated with organic compounds[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 359: 396-407.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] LI W D, CHEN Z, WANG D Z. Reliable and valid pyrite electrocatalysts supported on nitrogen-doped porous carbon sheets for advanced lithium sulfur batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 435(9): 226778.
- [18] VENKATESHALU S, GOBAN K P, KOLLU P, et al. Solvothermal synthesis and electrochemical properties of phase pure pyrite FeS₂ for supercapacitor applications[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 290(12): 378-389.
- [19] LI D, MAO Z, ZHONG Y, et al. Reductive transformation of tetrabromobisphenol A by sulfidated nano zerovalent iron[J].

- Water Research, 2016, 103(10): 1-9.
- [20] XU C, ZHANG B, WANG Y, et al. Effects of sulfidation, magnetization, and oxygenation on azo dye reduction by zerovalent iron[J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(21): 11879-11887.
- [21] MORRISSEY C, HE H. Silicene catalyzed reduction of nitrobenzene to aniline: A mechanistic study[J]. Chemical Physics Letters, 2018, 695(3): 228-234.
- [22] YANG Z, MA X, SHAN C, et al. Enhanced nitrobenzene reduction by zero valent iron pretreated with H₂O₂/HCl[J]. Chemosphere, 2018, 197(4): 494-501.
- [23] WEERASOORIYA R, TOBSCHALL H J. Pyrite-water interactions: Effects of pH and pFe on surface charge[J]. Colloids & Surfaces A, 2005, 264(3): 68-74.
- [24] 杨世迎, 马楠, 王静, 等. 零价铁-过二硫酸盐连续运行体系去除水中硝基苯[J]. 环境科学学报, 2014, 34(4): 920-924.
- [25] LIAN W, YI X, HUANG K, et al. Degradation of tris(2-chloroethyl) phosphate (TCEP) in aqueous solution by using pyrite activating persulfate to produce radicals[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2019, 174(6): 667-674.
- [26] XIE X F, ZHANG Y Q, HUANG W L. Degradation kinetics and mechanism of aniline by heat-assisted persulfate oxidation[J]. Journal of Environmental Sciences, 2012, 24(5): 821-826.
- [27] CHEN W S, HUANG C P. Mineralization of aniline in aqueous solution by electrochemical activation of persulfate[J]. Chemosphere, 2015, 125(4): 175-181.
- [28] TANG J, TANG L, FENG H, et al. pH-dependent degradation of p-nitrophenol by sulfidated nanoscale zerovalent iron under aerobic or anoxic conditions[J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 320(12): 581-590.
- [29] MATZEK L W, CARTER K E. Activated persulfate for organic chemical degradation: A review[J]. Chemosphere, 2016, 151(5): 178-188.
- [30] 黄涛, 张胜男, 黄菲, 等. 红透山黄铁矿的红外光谱研究[J]. 地学前缘, 2013, 20(3): 104-109.
- [31] SUN Y, LV D, ZHOU J S, et al. Adsorption of mercury (II) from aqueous solutions using FeS and pyrite: A comparative study[J]. Chemosphere, 2017, 185(10): 452-461.
- [32] HE F, ZHAO D, LIU J, et al. Stabilization of Fe-Pd nanoparticles with sodium carboxymethyl cellulose for enhanced transport and dechlorination of trichloroethylene in soil and groundwater[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2007, 46(1): 29-34.
- [33] 解立斌, 俞丹, 魏萌, 等. 单质硫 ν_{s-s} 伸缩振动的漫反射红外光谱研究[J]. 理化检验(化学分册), 2017(4): 47-51.
- [34] LIN Z, GONG J, DAN J, et al. Novel visible light enhanced pyrite-fenton system toward ultrarapid oxidation of p-nitrophenol: Catalytic activity, characterization and mechanism[J]. Chemosphere, 2019, 228(8): 232-240.
- [35] DENG J, DONG H, LI H, et al. Ca(OH)₂ coated nanoscale zero-valent iron as a persulfate activator for the degradation of sulfamethazine in aqueous solution[J]. Separation and Purification Technology, 2019, 227(11): 115731.
- [36] ZHANG Y Q, PHUONG T H, DU X, et al. Efficient pyrite activating persulfate process for degradation of p-chloroaniline in aqueous systems: A mechanistic study[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 308(1): 1112-1119.
- [37] ZHANG Y, ZHANG K, DAI C, et al. Performance and mechanism of pyrite for nitrobenzene removal in aqueous solution[J]. Chemical Engineering Science, 2014, 111(5): 135-141.

- [38] HUSSAIN I, ZHANG Y, LI M, et al. Heterogeneously degradation of aniline in aqueous solution using persulfate catalyzed by magnetic BiFeO₃ nanoparticles[J]. *Catalysis Today*, 2018, 310(7): 130-140.
- [39] 朱峥嵘, 王明新, 张金永, 等. Fe(VI)/CaO₂双氧化体系降解水环境中的DMP[J]. *中国环境科学*, 2019, 39(7): 2838-2846.
- [40] DOMENICA M A, DANIELA P. Pentachlorophenol biodegradation in two-phase bioreactors operated with absorptive polymers: Box-Behnken experimental design and optimization by response surface methodology[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2019, 131(11): 105-115.

(本文编辑: 曲娜, 郑晓梅)

Degradation of nitrobenzene and aniline in water with ball milled pyrite and persulfate

YE Qian¹, WANG Chengchen¹, WANG Mingxin^{1,*}, LI Haijian², WANG Shuqian²

1. School of Environmental & Safety Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China

2. Jiangsu Yangtze River Delta Environmental Science and Technology Research Institute Co. Ltd., Changzhou 213159, China

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

Abstract In this study, the micro-nano level pyrite powder (BMP) was prepared by wet spheroidal grinding. Then BMP was used to degrade nitrobenzene (NB) and its reduction product of aniline (AN) in water with combination of persulfate (PS). The effects of BMP dosage, initial pH of solution, and PS dosage on NB and AN degradation were investigated. The TEM, XRD, FT-IR and XPS were used to characterize the properties of BMP before and after reaction, and the changes of TOC and main anions in the reaction solution were analyzed. The response surface method was used to design multi-factor experiment, and the reaction conditions were fitted and optimized. The results showed that the NB concentration was negatively correlated with the BMP dosage, and the AN concentration was negatively correlated with the PS dosage. At the initial acidic and neutral pHs, the best degradation effects of NB and AN occurred. When the BMP dosage was 5 g·L⁻¹, the removal rate of NB reached 99%. When the PS dosage was 2.5 g·L⁻¹, the concentration of AN was less than 1 g·L⁻¹. The joint treatment with ball-milled BMP and PS could efficiently degrade NB and eliminate its main reduction product AN. The relationship between NB removal rate and reaction conditions, AN concentration and reaction conditions were fitted using the quadratic polynomial and the stepwise regression methods. The simulated values were close to the verification experiment results, so the model accuracy was good. Characterization results showed that Fe(II) and S²⁻ as active substances reacted with NB to produce SO₃²⁻, Fe(III) and intermediate product AN when BMP was used alone; in the joint treatment, Fe(II) in BMP activated PS to form strong oxidizing SO₄⁻ and HO·, which reacted with AN to form SO₄²⁻ and elemental S. In addition, Fe(II) and Fe(III) reacted with OH⁻ or O₂ in water to form iron oxide. The joint treatment of BMP/PS can degrade NB quickly, efficiently and completely. It has application potential for treating wastewater containing NB or remediating NB-contaminated groundwater.

Keywords pyrite; persulfate; nitrobenzene; aniline; response surface optimization