



文章栏目: 土壤污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202012080

中图分类号 X52

文献标识码 A

常文杰, 李晓东, 沈佳伦, 等. 钒氧化物对过硫酸盐降解 2,4-二硝基甲苯的影响[J]. 环境工程学报, 2021, 15(6): 2000-2007.  
CHANG Wenjie, LI Xiaodong, SHEN Jialun, et al. Impacts of vanadium oxide on the degradation of 2,4-dinitrotoluene by persulfate[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(6): 2000-2007.

## 钒氧化物对过硫酸盐降解 2,4-二硝基甲苯的影响

常文杰<sup>1</sup>, 李晓东<sup>1</sup>, 沈佳伦<sup>1</sup>, 孙宗全<sup>1,\*</sup>, 马福俊<sup>1,2</sup>, 谷庆宝<sup>1</sup>

1. 中国环境科学研究院, 环境基准与风险评估国家重点实验室, 北京 100012

2. 污染场地安全修复技术国家工程实验室, 北京 100015

第一作者: 常文杰(1995—), 男, 硕士研究生。研究方向: 污染场地修复。E-mail: [changwenjie700@163.com](mailto:changwenjie700@163.com)

\*通信作者: 孙宗全(1992—), 男, 硕士, 助理工程师。研究方向: 污染场地修复。E-mail: [sun\\_zongquan@163.com](mailto:sun_zongquan@163.com)

**摘要** 钒是土壤中普遍存在的微量元素, 钒氧化物对过硫酸盐(PS)降解有机污染物的影响及作用机制目前还不明确。以三氧化二钒( $V_2O_3$ )、二氧化钒( $VO_2$ )和五氧化二钒( $V_2O_5$ )为研究对象, 探究了不同 PS/钒氧化物体系对 2,4-二硝基甲苯(2,4-DNT)的降解性能和机理。结果表明: 不同 PS/钒氧化物体系对 2,4-DNT 的降解性能具有显著差别, 其中 PS/ $V_2O_3$  体系表现出较强的氧化能力; 在反应 10 h 后, PS/ $V_2O_3$  体系中 2,4-DNT 的降解率为 77.2%, 且准一级动力学模型可以很好地描述 PS/ $V_2O_3$  体系对 2,4-DNT 的降解过程。电子自旋共振分析和自由基淬灭实验结果表明, 羟基自由基是降解 2,4-DNT 的主要自由基。 $V_2O_3$  浓度、PS 浓度和初始 pH 是影响 PS/ $V_2O_3$  体系降解 2,4-DNT 的重要因素。2,4-DNT 的降解率随  $V_2O_3$  含量升高而先升高后降低, 在  $V_2O_3$  为  $5.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 2,4-DNT 的降解率最高(91.70%); 随着 PS 浓度的升高, 在 PS/ $V_2O_3$  体系中 2,4-DNT 的降解率亦显著提升; 当初始 pH 分别为 3.0、5.0、7.0 和 9.0 时, 反应 10 h 后,  $V_2O_3$  活化 PS 对 2,4-DNT 的降解率分别为 85.91%、80.07%、80.72% 和 85.72%。以上研究结果可为进一步明确土壤和地下水基质对过硫酸盐原位化学氧化的影响提供参考。

**关键词** 土壤修复; 钒氧化物; 过硫酸盐; 2,4-DNT; 羟基自由基

原位化学氧化是通过原位注射或添加氧化剂与污染物反应达到修复污染土壤和地下水的目的<sup>[1]</sup>。众多氧化剂中, 过硫酸盐(PS)因产生的自由基氧化能力强、对环境友好等优点被广泛应用于有机污染土壤和地下水的修复<sup>[2-3]</sup>。通常情况下, PS 可通过加热<sup>[4]</sup>、紫外照射<sup>[5]</sup>或过渡金属离子<sup>[6]</sup>等方式活化而产生硫酸根自由基( $SO_4^{\cdot-}$ )和羟基自由基( $\cdot OH$ )<sup>[7]</sup>, 以实现有机污染物的高效去除。但针对有机污染土壤和地下水原位化学氧化修复, 以上活化方式均存在一定缺陷。例如, 加热费用比较昂贵、能耗高; 紫外照射活化不适合土壤修复等<sup>[8]</sup>。

相比传统 PS 活化方式, 土壤和地下水基质活化 PS 降解有机污染物更符合当前绿色修复理念<sup>[9-10]</sup>。过硫酸盐在 25 °C 时的半衰期约为 600 d, 因而可以传输到其他氧化物质不易到达的污染源区和迁移距离较远的污染羽, 但传统活化方式对 PS 的影响范围有限, 因此, 土壤和地下水基质对 PS 的活化对土壤和地下水修复更具优势<sup>[11]</sup>。土壤中含有大量的 Fe/Mn 矿物、天然有机质和钒矿物。有研究发现 Fe/Mn 矿物和天然有机质均可有效活化 PS 降解有机污染物<sup>[12-14]</sup>, 例如, Fe/Mn 矿物存在时 PS 产生  $SO_4^{\cdot-}$  和  $\cdot OH$  的速率相比无 Fe/Mn 矿物存在时提高了 2~20 倍。钒(V)是土壤中普遍存在的

收稿日期: 2020-12-15; 录用日期: 2021-03-26

基金项目: 污染场地安全修复技术国家工程实验室开放基金项目(NEL-SRT201706)

微量元素, 平均含量约为  $90 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ <sup>[15-16]</sup>; 同时 V 也是一种变价金属, 主要以 +3、+4、+5 价的形式存在于土壤环境中<sup>[17]</sup>。最近, FANG 等<sup>[18]</sup>考察了不同钒矿物存在时  $\text{H}_2\text{O}_2$  对污染物的降解, 发现在水溶液和泥浆中钒矿物均能有效催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  的分解, 达到高效降解邻苯二甲酸二乙酯的目的。综合以上结果可推断, 采用 PS 原位化学氧化修复土壤或地下水时, 钒矿物可能会加速 PS 的分解, 有效促进污染物的降解, 缩短修复时间。但迄今为止, 有关钒矿物对 PS 降解有机污染物的影响研究较少, 其机理也不清楚。

2,4-二硝基甲苯 (2,4-DNT) 作为重要的化工原料, 广泛用于医药、染料、农药等行业, 在生产、储运和使用过程中如发生渗漏、溢出等事故, 则会严重污染土壤和地下水, 从而对环境对人体健康造成较大危害。鉴于上述原因, 该物质已被列为美国 EPA、欧盟以及我国所制定的优先控制有毒有机污染物<sup>[19]</sup>。基于此, 本研究以 2,4-DNT 为目标污染物, 考察 3 种钒氧化物对 PS 降解 2,4-DNT 的影响, 并借助自由基淬灭实验和电子自旋共振技术 (ESR) 阐述 2,4-DNT 降解过程中的反应机制; 随后研究了钒氧化物浓度、PS 浓度和初始 pH 对 PS 降解 2,4-DNT 的影响, 以期为土壤和地下水基质在 PS 原位化学氧化中的应用提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

三氧化二钒 ( $\text{V}_2\text{O}_3$ )、二氧化钒 ( $\text{VO}_2$ ) 和五氧化二钒 ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) 购置于北京百灵威科技有限公司; 2,4-DNT(98%) 购置于日本东京化学工业公司; 氢氧化钠 ( $\text{NaOH}$ )、硫酸 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )、甲醇 ( $\text{MeOH}$ )、乙醇 ( $\text{EtOH}$ )、叔丁醇 (TBA) 和 PS 购置于国药集团化学试剂有限公司; 5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物 (DMPO) 购自安普试剂有限公司 (上海中国)。实验室 pH 计购自梅特勒-托利多仪器有限公司 (中国上海); 低温恒温振荡器 (SHA-2) 购自常州菲普实验仪器厂; 高效液相色谱仪 (LC-20AT) 购自日本岛津公司; 电子自旋共振波谱仪 (ESR, EMXplus-10/12) 购自布鲁克股份有限公司 (美国)。

### 1.2 实验方法

移取 100 mL 浓度为  $14.0 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的 2,4-DNT 溶液至 150 mL 锥形瓶后, 采用  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和  $\text{NaOH}$  溶液调节 pH; 随后投加 0.060 g PS 和 0.015 g 钒氧化物于锥形瓶中, 在  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  下水平振荡。在不同反应时间点 (0、1、2、4、7、10 h) 分别取 2 mL 样品, 其中 1 mL 样品甲醇淬灭后测定 2,4-DNT 浓度, 1 mL 样品进行 ESR-DMPO 分析。在自由基淬灭实验中, 反应开始前分别加入乙醇或叔丁醇, 以保证每种试剂浓度为  $1.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $5.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 其他实验条件不变。

在以上反应体系中, 分别考察  $\text{V}_2\text{O}_3$  浓度 (0.5、1.0、2.0、5.0 和  $10.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ )、PS 浓度 (0.5、1.0、2.0、5.0 和  $10.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ )、2,4-DNT 浓度 (5.6、14.0、28.0、56.0 和  $112.0 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 以及初始 pH (3.0、5.0、7.0、9.0 和 11.0) 对 2,4-DNT 降解效果的影响。每组实验均重复进行 3 次。

### 1.3 分析方法

2,4-DNT 浓度分析: 采用日本岛津 LC-20A 高效液相色谱仪测定 2,4-DNT 浓度, 配有 SPD-10Avp 紫外检测器。色谱柱为 Synchronis (240 mm  $\times$  4.6 mm,  $5 \mu\text{m}$ ) C18 反相色谱柱, 流动相为甲醇:水 = 75%:25%, 检测波长 254 nm, 流动相流速为  $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , 柱温  $35 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

$\text{SO}_4^-$  和  $\cdot\text{OH}$  鉴定: 采用 DMPO 作为  $\text{SO}_4^-$  和  $\cdot\text{OH}$  的捕获剂; 反应 1 h 后, 取  $45 \mu\text{L}$  反应溶液, 在 5 s 内将  $5 \mu\text{L}$   $200 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  浓度的 DMPO 加入到反应溶液中并振荡 2 min; 随后将注入样品的毛细管置于 ESR 检测器中进行自由基分析。仪器操作参数: 微波频率 9.86 GHz、微波功率 20 mW、调制频率 100 kHz、扫描时间  $59.39 \text{ s}$ <sup>[20]</sup>。

### 1.4 相关模型及计算方法

2,4-DNT 降解率的计算如式 (1) 所示, 准一级动力学方程<sup>[21]</sup> 如式 (2) 所示。

$$X = (C_0 - C_t)/C_0 \times 100\% \quad (1)$$

$$C_t = C_0 e^{-k_{\text{obs}} t} \quad (2)$$

式中： $X$ 为降解率； $C_0$ 和 $C_t$ 分别为反应时间为0和 $t$ 时刻溶液中2,4-DNT的浓度， $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ； $k_{\text{obs}}$ 为准一级动力学常数， $\text{h}^{-1}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同钒氧化物对PS降解2,4-DNT的影响

不同钒氧化物对PS降解2,4-DNT的影响情况如图1所示。由图1(a)可见，不同氧化体系中2,4-DNT的降解率差异较为明显，其中PS/ $\text{V}_2\text{O}_3$ 体系表现出较强的氧化能力，而PS/ $\text{V}_2\text{O}_5$ 体系对2,4-DNT的降解效果最差。当PS浓度、钒氧化物浓度、2,4-DNT浓度和初始pH分别为 $5.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $10.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $14.0\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和5.0时，反应10 h后，PS/ $\text{V}_2\text{O}_3$ 、PS/ $\text{VO}_2$ 和PS/ $\text{V}_2\text{O}_5$ 体系中2,4-DNT的降解率分别为77.2%、38.5%和12.48%。此外，为明确PS/ $\text{V}_2\text{O}_3$ 、PS/ $\text{VO}_2$ 和PS/ $\text{V}_2\text{O}_5$ 体系对2,4-DNT的降解过程，采用准一级动力学方程对2,4-DNT的降解数据进行了拟合(图1(b))。结果表明，准一级动力学方程可很好地描述不同体系中2,4-DNT的降解过程( $R^2 > 0.94$ )，计算得到的准一级动力学常数 $k_{\text{obs}}$ 分别为0.149 3、0.045 4和0.011 9  $\text{h}^{-1}$ ，动力学拟合结果进一步表明PS/ $\text{V}_2\text{O}_3$ 体系对2,4-DNT的降解效果最佳。PS/ $\text{V}_2\text{O}_3$ 体系更好的降解性能主要是因为，相比 $\text{VO}_2$ 和 $\text{V}_2\text{O}_5$ ， $\text{V}_2\text{O}_3$ 具有更强的还原能力，会持续活化PS产生较多的 $\text{SO}_4^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 。

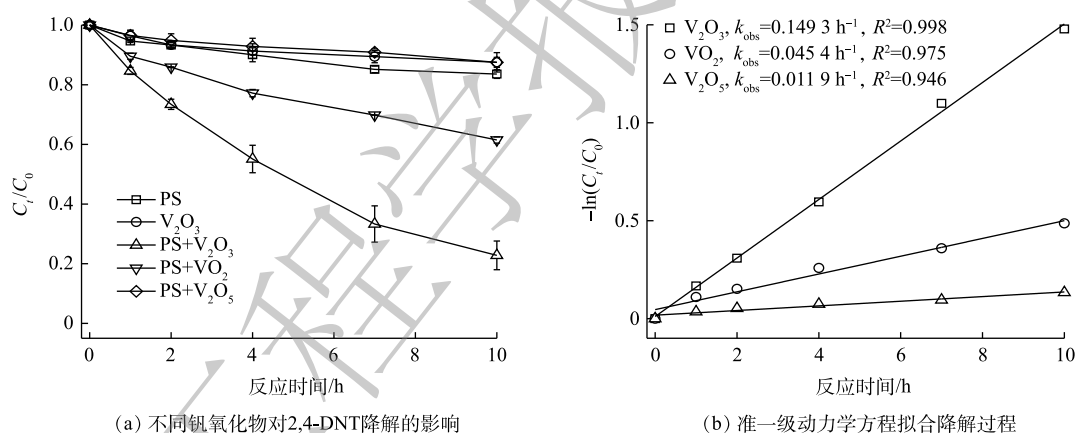


图1 钒氧化物活化PS降解2,4-DNT

Fig. 1 2,4-DNT degradation by PS activated with vanadium oxide

为了阐明钒氧化物活化PS的机理，借助X射线衍射仪(XRD)对体系中钒氧化物反应前后的晶体结构进行了表征。如图2所示，反应前 $\text{V}_2\text{O}_3$ 和 $\text{VO}_2$ 中仅含有V(III)和V(IV)，随着PS的加入，反应体系中分别检测出 $\text{V}_3\text{O}_5$ 和 $\text{V}_6\text{O}_{13}$ 晶体结构，其中 $\text{V}_3\text{O}_5$ 代表V(III)和V(IV)混合物， $\text{V}_6\text{O}_{13}$ 代表V(IV)和V(V)混合物，表明钒氧化物主要是通过V(III)、V(IV)和V(V)之间的电子转移进行PS的活化。如式(3)~式(9)所示， $\text{V}_2\text{O}_3$ 表面的V(III)失电子氧化为V(IV)，V(IV)进一步失电子氧化为V(V)，通过以上连续的电子转移为 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 提供电子使其生成 $\text{SO}_4^-$ ， $\text{SO}_4^-$ 进而与 $\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{OH}^-$ 反应生成 $\cdot\text{OH}$ ，以实现2,4-DNT的有效降解。



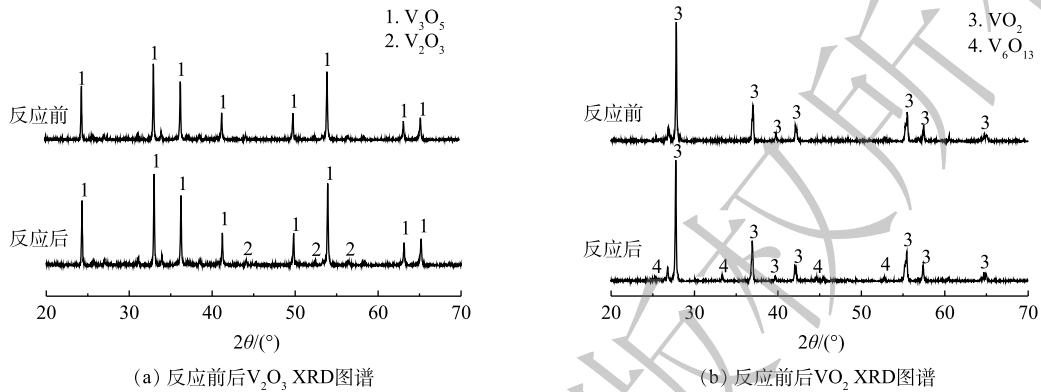
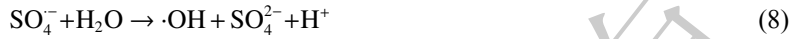


图 2 V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 VO<sub>2</sub> 与 PS 反应前后 XRD 分析图谱  
Fig. 2 XRD patterns of V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and VO<sub>2</sub> before and after activating persulfate

### 2.2 PS/钒氧化物体系中自由基鉴定

类似于 Fenton 反应，PS 也会通过 V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的活化产生 SO<sub>4</sub><sup>·-</sup>，SO<sub>4</sub><sup>·-</sup>进而与 H<sub>2</sub>O 或 OH<sup>-</sup>反应生成·OH。本研究以 DMPO 为捕获剂，采用 ESR 技术对 PS、PS/VO<sub>2</sub>、PS/V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 PS/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 体系中的自由基进行鉴定。由于 DMPO-SO<sub>4</sub><sup>·-</sup>信号在高背景下不容易被检测到，故采用 DMPO-·OH 来鉴定自由基的产生<sup>[22]</sup>。由图 3 可以看出，单独 PS 体系中并未检测到明显的 DMPO-·OH 特征峰，这表明在 25 °C 时 PS 基本不分解。但当加入 VO<sub>2</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 时，反应体系中均出现不同强度的 DMPO-·OH 特征峰信号，且在 PS/V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 体系中检测到的 DMPO-·OH 信号强度最高。这表明 VO<sub>2</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 对 PS 均有一定的活化能力，但与 VO<sub>2</sub> 和 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 相比较，V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的活化能力最强，这也是在 PS/V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 体系中 2,4-DNT 降解效果最佳的原因。

为进一步明确 SO<sub>4</sub><sup>·-</sup>和·OH 对 2,4-DNT 降解的贡献，以 PS/V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 降解 2,4-DNT 为例，采用 EtOH 和 TBA 进行自由基淬灭实验。通常情况下，EtOH 与 SO<sub>4</sub><sup>·-</sup>和·OH 的反应速率常数分别为 (1.6~7.7)×10<sup>7</sup> L·(mol·s)<sup>-1</sup> 和 (1.2~2.8)×10<sup>9</sup> L·(mol·s)<sup>-1</sup>；TBA 与 SO<sub>4</sub><sup>·-</sup>和·OH 的反应速率常数分别为 (4.0~9.4)×10<sup>5</sup> L·(mol·s)<sup>-1</sup>和 (3.8~7.6)×10<sup>8</sup> L·(mol·s)<sup>-1</sup><sup>[23]</sup>。可见，EtOH 可淬灭 SO<sub>4</sub><sup>·-</sup>和·OH，而 TBA 只能淬灭·OH<sup>[24-25]</sup>。如图 4 所示，当 EtOH 和 TBA 浓度为 1.0 mmol·L<sup>-1</sup> 时，2,4-DNT 的降解受到显著抑制，在反应 10 h 时，在加入 2 种淬灭剂的体系中，2,4-DNT 的降解率由 80.46% 分别降低至 15.99% 和 19.14%；当 EtOH 和 TBA 浓度为 5.0 mmol·L<sup>-1</sup> 时，2,4-DNT 降解几乎完全抑制，这表明在 PS/V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化 2,4-DNT 过程中，·OH 是降解 2,4-DNT 的主要活性物质。

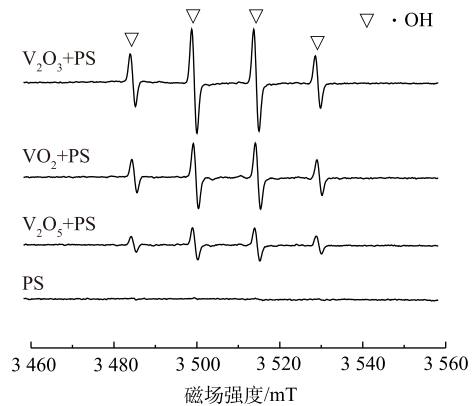


图 3 DMPO 作捕获剂下不同钒氧化物/PS 体系的 ESR 图谱分析

Fig. 3 ESR spectroscopy analysis of different vanadium oxide/PS systems using DMPO as a spin-trapping agent

### 2.3 PS/V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 体系降解 2,4-DNT 的影响因素

1) V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 浓度的影响。V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 浓度对 2,4-DNT 降解的影响如图 5 所示。当 PS 浓度、2,4-DNT 浓度和初始 pH 分别为 5.0 mmol·L<sup>-1</sup>、14.0 μmol·L<sup>-1</sup> 和 5.0 时, 反应 10 h 后, 在 V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 浓度为 0.5、1.0、2.0、5.0 和 10.0 mmol·L<sup>-1</sup> 体系中 2,4-DNT 的降解率分别为 54.94%、65.63%、80.38%、91.70% 和 66.27%。由图 5 可以看出, 当 V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 浓度为 0.5~5.0 mmol·L<sup>-1</sup> 时, 2,4-DNT 的降解率随 V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 浓度的升高而增加; 但当 V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 浓度为 10 mmol·L<sup>-1</sup> 时, 2,4-DNT 降解率明显降低, 呈现出抑制作用。这是因为, 高浓度的 V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 会使其表面活性点位数量的增加, 可以促进 SO<sub>4</sub><sup>-</sup> 和 ·OH 的生成; 但过量的 V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 会消耗体系中的 SO<sub>4</sub><sup>-</sup> 和 ·OH, 进而抑制 2,4-DNT 的降解<sup>[26]</sup>。这与 Fe<sup>2+</sup> 活化 PS 降解污染物的规律一致, 即: 适当增加 Fe<sup>2+</sup> 的浓度可提高 PS 的活化效率, 以增强污染物的降解; 但超过一定阈值后, 过量的 Fe<sup>2+</sup> 会对 2,4-DNT 的降解产生抑制<sup>[27]</sup>。

2) 初始 PS 和 2,4-DNT 浓度的影响。当 V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 浓度和 2,4-DNT 浓度分别为 2.0 mmol·L<sup>-1</sup> 和 14.0 μmol·L<sup>-1</sup>, 初始 pH 为 5.0 时, 不同浓度 PS 对 2,4-DNT 的降解效果如图 6(a) 所示。随着 PS 浓度的升高, PS/V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 体系中 2,4-DNT 的降解率显著提升。当反应 10 h 时, 2,4-DNT 的降解率由 PS 浓度为 0.5 mmol·L<sup>-1</sup> 时的 15.13% 提升至 PS 浓度为 10.0 mmol·L<sup>-1</sup> 时的 98.74%。采用准一级动力学方程对不同 PS 浓度时 2,4-DNT 的降解数据进行拟合, 计算得到 PS 浓度为 0.5、1.0、2.0、5.0 和 10.0 mmol·L<sup>-1</sup> 时 2,4-DNT 降解的  $k_{obs}$  分别为

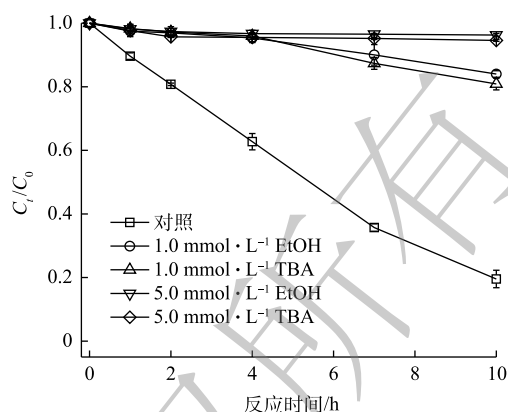


图 4 淬灭剂对 PS/V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 体系降解 2,4-DNT 的影响

Fig. 4 Effects of scavenger on the degradation of 2,4-DNT by the PS/V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system

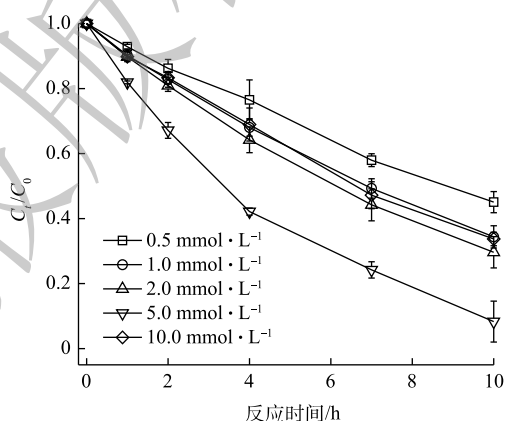
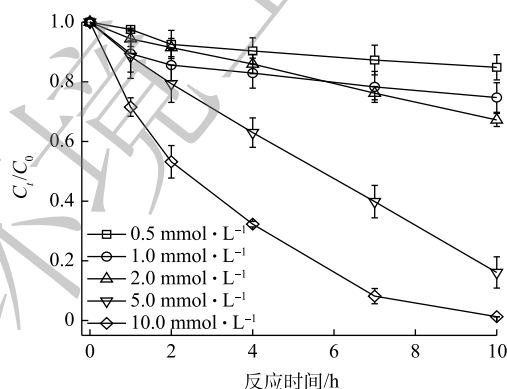
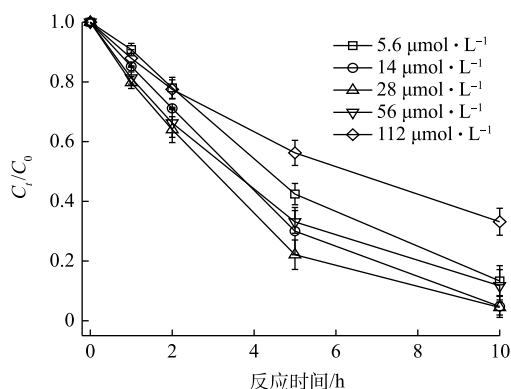


图 5 V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 浓度对 2,4-DNT 降解的影响

Fig. 5 Effects of V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> concentrations on 2,4-DNT degradation



(a) 初始 PS 浓度对 2,4-DNT 降解的影响



(b) 初始 2,4-DNT 浓度对其降解的影响

图 6 初始 PS 和 2,4-DNT 浓度对 PS/V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 体系降解 2,4-DNT 的影响

Fig. 6 Effects of initial PS and 2,4-DNT concentrations on the degradation of 2,4-DNT by the PS/V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system

0.015 7、0.024 8、0.038 5、0.174 3 和 0.425 4  $\text{h}^{-1}$ , 相关系数  $R^2$  大部分在 0.95 以上。反应体系中 PS 浓度增加会导致溶液中  $\text{SO}_4^-$  或  $\cdot\text{OH}$  含量升高, 从而有效提升 2,4-DNT 的降解效率。之前的研究也报道了类似的现象, 即 PS 浓度越高, 产生的活性自由基含量也相应增加<sup>[28-29]</sup>。

在  $\text{V}_2\text{O}_3$  和 PS 的浓度分别为 2.0  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  和 5.0  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、初始 pH 为 5.0 的条件下, 不同 2,4-DNT 浓度对其降解的影响如图 6(b) 所示。研究结果表明, 当 2,4-DNT 浓度分别为 5.6、14.0、28.0 和 56.0  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 2,4-DNT 表现出较高的降解率, 分别为 86.62%、95.33%、95.54% 和 88.29%。但当 2,4-DNT 浓度增加至 112.0  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 2,4-DNT 的降解率略有下降, 反应 10 h 时的降解率仅为 66.85%。这主要是因为, 一定量的 PS 和  $\text{V}_2\text{O}_3$  产生的自由基含量有限, 难以实现高浓度 2,4-DNT 的完全降解。

3) 初始 pH 的影响。反应体系的 pH 在 PS 原位化学氧化过程中扮演着重要角色。图 7 为不同 pH 条件下 PS/ $\text{V}_2\text{O}_3$  体系对 2,4-DNT 的降解曲线。当 PS、 $\text{V}_2\text{O}_3$  和 2,4-DNT 浓度分别为 5.0  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、2.0  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  和 14.0  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 在初始 pH 为 3.0~9.0 时, 2,4-DNT 降解率的变化并不明显, 反应 10 h 时 2,4-DNT 的降解率分别为 85.91%、80.07%、80.72% 和 85.72%; 但当初始 pH 为 11.0 时, PS/ $\text{V}_2\text{O}_3$  体系的降解效果受到明显抑制, 反应 10 h 时 2,4-DNT 的降解率仅为 24.73%。这表明酸性和弱碱性环境有利于  $\text{V}_2\text{O}_3$  活化 PS 降解 2,4-DNT。其主要原因可能是: 在酸性或弱碱性条件下  $\text{SO}_4^-$  和  $\cdot\text{OH}$  反应活性较高, 而在强碱性条件下, pH 的升高会导致  $\text{V}_2\text{O}_3$  活化 PS 的能力降低, 同时  $\text{SO}_4^-$  转化  $\cdot\text{OH}$  效率较低, 因此, 导致强碱性条件下 2,4-DNT 的降解效果明显受到抑制<sup>[30-31]</sup>。

### 3 结论

1) 不同钒氧化物体系对 2,4-DNT 的降解效果呈显著区别。其中, PS/ $\text{V}_2\text{O}_3$  体系表现出较强的氧化能力, 当反应 10 h 时, 2,4-DNT 的降解率为 77.2%。采用准一级动力学模型可很好的描述 PS/ $\text{V}_2\text{O}_3$  体系对 2,4-DNT 的降解过程。

2) 在加入  $\text{VO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_3$  和  $\text{V}_2\text{O}_5$  后, PS/钒氧化物体系中均出现不同强度的 DMPO- $\cdot\text{OH}$  特征信号峰, 且在 PS/ $\text{V}_2\text{O}_3$  体系中的 DMPO- $\cdot\text{OH}$  信号强度最高。这说明  $\cdot\text{OH}$  是降解 2,4-DNT 的主要活性物质。

3) 2,4-DNT 的降解率随  $\text{V}_2\text{O}_3$  浓度的升高先升高后降低, 当  $\text{V}_2\text{O}_3$  浓度为 5.0  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  时降解效果最佳 (91.70%); 随着 PS 浓度的升高, PS/ $\text{V}_2\text{O}_3$  体系中 2,4-DNT 的降解率相应显著提升; 当初始 pH 分别为 3.0、5.0、7.0 和 9.0 时, 反应 10 h 后  $\text{V}_2\text{O}_3$  活化 PS 对 2,4-DNT 的降解率分别为 85.91%、80.07%、80.72% 和 85.72%。

### 参考文献

- [1] WATTS R J, TEEL A L. Treatment of contaminated soils and groundwater using ISCO[J]. *Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management*, 2006, 10(1): 2-9.
- [2] YEN C H, CHEN K F, KAO C M, et al. Application of persulfate to remediate petroleum hydrocarbon-contaminated soil: Feasibility and comparison with common oxidants[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 186(2/3): 2097-2102.

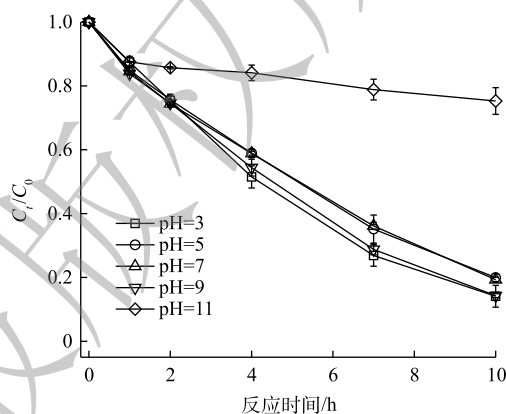


图 7 初始 pH 对 2,4-DNT 降解的影响

Fig. 7 Effects of initial pH on 2,4-DNT degradation

- [3] TUGBA O H, IDIL A A. Comparison of sulfate and hydroxyl radical based advanced oxidation of phenol[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 224: 10-16.
- [4] 李婷婷. 热活化过硫酸盐体系降解甲硝唑的研究[D]. 长春: 吉林大学, 2019.
- [5] FANG J Y, SHANG C. Bromate formation from bromide oxidation by the UV/persulfate process[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(16): 8976-8983.
- [6] 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.
- [7] HOUSE D A. Kinetics and mechanism of oxidations by peroxydisulfate[J]. *Chemical Reviews*, 1961, 62(3): 185-203.
- [8] 付冬彬, 陈盈盈, 王广生, 等. 超声联合热活化过硫酸盐处理垃圾渗滤液[J]. *水处理技术*, 2019, 45(12): 125-128.
- [9] KANWARTEJ S S, NEIL R T, JIM B F. Persistence of persulfate in uncontaminated aquifer materials[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(8): 3098-3104.
- [10] AHMAD M, TEEL A L, WATTS R J. Mechanism of persulfate activation by phenols[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(11): 5864-5871.
- [11] LIU H Z, BRUTON T A, DOYLE F M, et al. In situ chemical oxidation of contaminated groundwater by persulfate: Decomposition by Fe(III)- and Mn(IV)-containing oxides and aquifer materials[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(17): 10330-10336.
- [12] TEEL A L, ELLOY F C, WATTS R J. Persulfate activation during exertion of total oxidant demand[J]. *Chemosphere*, 2016, 158: 184-192.
- [13] LIU H Z, BRUTON T A, LI W, et al. Oxidation of benzene by persulfate in the presence of Fe(III)- and Mn(IV)-containing oxides: Stoichiometric efficiency and transformation products[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(2): 890-898.
- [14] LI W, OROZCO R, CAMARGOS N, et al. Mechanisms on the impacts of alkalinity, pH, and chloride on persulfate-based groundwater remediation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(7): 3948-3959.
- [15] TENG Y G, YANG J, SUN Z J, et al. Environmental vanadium distribution, mobility and bioaccumulation in different land-use Districts in Panzhuhua Region, SW China[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2011, 176(1/2/3/4): 605-620.
- [16] BITTON G, GARLAND E, KONG I C, et al. A direct solid-phase assay specific for heavy metal toxicity. I. methodology[J]. *Journal of Soil Contamination*, 2008, 5(4): 385-394.
- [17] PANICHEV N, MANDIWANA K, MOEMA D, et al. Distribution of vanadium(V) species between soil and plants in the vicinity of vanadium mine[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 137(2): 649-653.
- [18] FANG G D, DENG Y M, HUANG M, et al. A mechanistic understanding of hydrogen peroxide decomposition by vanadium minerals for diethyl phthalate degradation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(4): 2178-2185.
- [19] SPANGGORD R J, SPAIN S F, NISHINA S F, et al. Biodegradation of 2,4-dinitrotoluene by a *Pseudomonas* sp[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1991, 77: 2444-2448.
- [20] LI Q Q, HUANG X C, SU G J, et al. The regular/persistent free radicals and associated reaction mechanism for the degradation of 1,2,4-trichlorobenzene over different MnO<sub>2</sub> polymorphs[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(22): 13351-13360.
- [21] HO Y S, MCKAY G. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 1998, 76(4): 332-340.
- [22] FANG G D, CHEN X R, WU W H, et al. Mechanisms of interaction between persulfate and soil constituents: Activation, free radical formation, conversion, and identification[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(24): 14352-14361.
- [23] HUSSAIN I, LI M Y, ZHANG Y Q, et al. Efficient oxidation of arsenic in aqueous solution using zero valent iron-activated persulfate process[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2017, 5(4): 3883-3890.
- [24] DHAKA S, KUMAR R, KHAN M A, et al. Aqueous phase degradation of methyl paraben using UV-activated persulfate method[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 321: 11-19.

- [25] JI Y F, FERRONATO C, SALVADOR A, et al. Degradation of ciprofloxacin and sulfamethoxazole by ferrous-activated persulfate: Implications for remediation of groundwater contaminated by antibiotics[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 472: 800-808.
- [26] FANG G D, WU W H, LIU C, et al. Activation of persulfate with vanadium species for PCBs degradation: A mechanistic study[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 202: 1-11.
- [27] WANG S Z, WANG J L. Comparative study on sulfamethoxazole degradation by Fenton and Fe(II)-activated persulfate process[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(77): 48670-48677.
- [28] DING J F, SHEN L L, YAN R P, et al. Heterogeneously activation of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and persulfate with goethite for bisphenol A degradation: A mechanistic study[J]. *Chemosphere*, 2020, 261: 127715.
- [29] XU X M, ZONG S Y, CHEN W M, et al. Comparative study of Bisphenol A degradation via heterogeneously catalyzed H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and persulfate: Reactivity, products, stability and mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 369: 470-479.
- [30] PENNINGTON D E, HAIM A. Stoichiometry and mechanism of the chromium(II)-peroxydisulfate reaction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1968, 90(14): 3700-3704.
- [31] BUXTON G V, BARLOW S, MCGOWAN S, et al. The reaction of the SO<sub>3</sub><sup>-</sup> radical with Fe<sup>II</sup> in acidic aqueous solution: A pulse radiolysis study[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 1999, 1(1): 3111-3115.

(责任编辑: 曲娜)

## Impacts of vanadium oxide on the degradation of 2,4-dinitrotoluene by persulfate

CHANG Wenjie<sup>1</sup>, LI Xiaodong<sup>1</sup>, SHEN Jialun<sup>1</sup>, SUN Zongquan<sup>1\*</sup>, MA Fujun<sup>1,2</sup>, GU Qingbao<sup>1</sup>

1. State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China

2. National Engineering Laboratory for Site Remediation Technologies, Beijing 100015, China

\*Corresponding author, E-mail: sun\_zongquan@163.com

**Abstract** Vanadium is a common trace element in soil; the effects and mechanisms of vanadium oxides on organic degradation by activated persulfate (PS) are still unclear. In this study, the vanadium trioxide (V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), vanadium dioxide (VO<sub>2</sub>), and vanadium pentoxide (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) were selected to investigate the performance and related mechanism of 2,4-dinitrotoluene (2, 4-DNT) degradation by the PS/V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PS/VO<sub>2</sub>, and PS/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> systems. The results showed that these three systems had significant different performance of degradation, and the PS/V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system presented stronger oxidation capacity than other two systems. When the reaction time was 10 h, the degradation efficiency of 2,4-DNT was 77.2%, and its degradation kinetics could be well fitted by the pseudo-first model. The electron spin resonance analysis and quenching experiments indicated that hydroxyl radicals were the dominant reactive species for 2,4-DNT degradation by PS/V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxidation. V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> concentration, PS concentration, and initial pH were the important factors affecting the degradation of 2,4-DNT by PS/V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxidation. The degradation efficiency of 2, 4-DNT first increased and then decreased with the increase of V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> concentration, and the degradation efficiency of 2, 4-DNT reached the highest value of 91.70% at 5.0 mmol·L<sup>-1</sup> V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; The degradation of 2, 4-DNT in the PS/V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system increased significantly with the increase of PS concentration. At the initial pH of 3.0, 5.0, 7.0 and 9.0, the degradation efficiencies of 2, 4-DNT by 10h oxidation reaction with V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> activated PS were 85.91%, 80.07%, 80.72% and 85.72%, respectively. The results provide a theoretical basis for further clarifying the effects of soil and groundwater substrates on in situ chemical oxidation of persulfate.

**Keywords** soil remediation; vanadium oxides; persulfate; 2,4-DNT; hydroxyl radical