

负载型二硒化铁催化单过硫酸盐 降解多氯联苯的研究

南亚林¹, 张 鹏¹, 范文燕¹, 杨 旭¹, 王文科², 李斯文^{2*}

(1. 信息产业部电子综合勘察研究院, 陕西省土体工程技术研究中心, 陕西 西安 710054;

2. 长安大学水利与环境学院, 陕西 西安 710061)

摘要:合成了 2 种多孔载体材料负载下的二硒化铁催化剂($\text{FeSe}_2@ \text{MOF}-199$ 和 $\text{FeSe}_2@ \text{MCM}-41$), 并将其用于催化单过硫酸盐(PMS)以降解多氯联苯(PCB 28)。结果表明, MOF-199 以其较大的比表面积及孔道尺寸, 可负载更多的 FeSe_2 活性组分, 使得 $\text{FeSe}_2@ \text{MOF}-199/\text{PMS}$ 体系对 PCB 28 的降解率高于 $\text{FeSe}_2@ \text{MCM}-41/\text{PMS}$ 。在 PMS 浓度为 1.0 mmol/L、pH=3、温度为 20℃ 的最佳反应条件下, $\text{FeSe}_2@ \text{MOF}-199/\text{PMS}$ 对 PCB 28 的降解率可达到 100%, 且重复使用 5 次后仍保持较高的降解能力。

关键词:负载型二硒化铁催化剂; 单过硫酸盐; 多氯联苯; 土壤修复; 催化

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)10-0190-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.10.037

Research on degradation of polychlorinated biphenyls with monopersulfate catalyzed by supported FeSe_2

NAN Ya-lin¹, ZHANG Peng¹, FAN Wen-yan¹, YANG Xu¹, WANG Wen-ke², LI Si-wen^{2*}

(1. Shaanxi Provincial Soil Engineering Technology Research Center, China Electronic Research Institute

of Engineering Investigations and Design, Xi'an 710054, China; 2. School of Water and Environment,

Chang'an University, Xi'an 710061, China)

Abstract: $\text{FeSe}_2@ \text{MOF}-199$ and $\text{FeSe}_2@ \text{MCM}-41$ are synthesized through loading ferric selenide catalysts by porous materials, and applied to the degradation of polychlorinated biphenyls (PCB 28) by monopersulfate (PMS). The results show that MOF-199 can load more active components of FeSe_2 due to its larger specific surface area and pore size, which makes the degradation rate of PCB 28 in $\text{FeSe}_2@ \text{MOF}-199/\text{PMS}$ system higher than that in $\text{FeSe}_2@ \text{MCM}-41/\text{PMS}$ system. The degradation rate of PCB 28 by $\text{FeSe}_2@ \text{MOF}-199/\text{PMS}$ can reach 100% as the concentration of PMS is 1.0 mmol·L⁻¹, pH=3, and the temperature is 20℃. $\text{FeSe}_2@ \text{MOF}-199/\text{PMS}$ can keep a higher degradation ability to PCB 28 after it has been reused for 5 times.

Key words: supported FeSe_2 catalyst; monopersulfate; polychlorinated biphenyls; soil restoration; catalysis

持久性有机污染物 (POPs) 是一类天然存在或者经过人工合成的有机污染物, 其高毒性、易残留性、“三致效应”等对环境和生物健康产生巨大的潜在危害, 其中的多氯联苯 (PCBs) 为首批被列入 POPs 公约的受控制物质之一, 其可通过水、空气、生物等环境介质进行长距离的迁移, 而且一旦进入自然界中, 很难降解的特性使其长时间停留于环境中, 不同程度地污染着赖以生存的环境^[1-2]。

相对于水体、大气中残余的 PCBs, 土壤及其沉积物中的 PCBs 更难降解, 且残留时间更长, 其可以在微生物或植物体内发生富集, 同时也可以渗透水作用下进入地下水或者发生地表径流迁移, 对人

类健康及生态建设产生较大的威胁^[3]。目前, 对于 PCBs 的修复技术包括物理修复^[4]、化学修复^[5]以及生物修复^[6]。

高级氧化技术通过产生的羟基自由基达到降解有机污染物的目的, 相比于一般的化学氧化法有着更高的反应速率和更广泛的适用范围, 且反应过程无需高温高压, 管理和操作较为简单, 其中基于过硫酸盐的高级氧化技术是近些年来新兴的新技术^[7]。该技术可通过硫酸根自由基 ($\cdot\text{SO}_4$) 和羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 发生一系列的自由基链式反应, 达到对 PCBs 污染物的彻底降解。相比传统的高级氧化技术, 过硫酸盐具有如下优势: 同双氧水 (H_2O_2)、臭氧 (O_3)

收稿日期: 2021-10-25; 修回日期: 2022-08-13

基金项目: 信息化电子勘探研究院内项目 (2020-DKY-W01); 长安大学中央高校基本科研业务 (300102290301)

作者简介: 南亚林 (1970-), 男, 硕士, 正高级工程师, 主要从事岩土工程与地质工程的生产及科研工作, nan.yalin@dky53.com; 李斯文 (1990-), 女, 博士, 讲师, 主要从事新型复合材料的合成及其性能探究, 通讯联系人, swli@chd.edu.cn。

相比更加稳定,过硫酸盐在环境中可稳定存在数周;过硫酸盐不易挥发、利用率高;硫酸根自由基受 pH 影响较小,且 4 s 的半衰期远高于羟基自由基 1 μ s,因此,该类基于过硫酸盐的高级氧化技术被广泛应用于土壤 PCBs 污染物的降解^[8]。高效催化/活化剂的选择在该类高级氧化技术的应用中尤为重要^[9]。

目前,PMS 的催化手段主要包括均相和非均相催化、超声、热活化方法等。其中金属氧化物、硫化物活化 PMS 的研究已经很多^[10],且效果可观,但是位于同族的硒化物材料却很少被报道^[11]。基于此,笔者以硒化物为活性组分,结合具有磁性的铁离子^[12],制备出纳米二硒化铁材料(FeSe_2),选择传统的 MCM-41 材料以及新型金属有机框架材料 MOF-199 为对比载体^[13-14],对活性组分- FeSe_2 进行非均相催化剂的制备,将制得的催化剂材料用于活化 PMS 方面,降解土壤中多氯联苯(PCBs)污染物。

1 材料与方法

1.1 实验材料与表征

硒粉(Se)、四水合氯化亚铁($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、氢氧化钠(NaOH)、均苯三酸,Aladdin 公司生产;乙醇胺、正硅酸乙酯、乙醇、DMF,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;所有试剂的溶解和配制均用超纯水。过硫酸盐 PMS (Oxone , $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$),纯度 99%,美国 Alfa Aesar 公司生产;PCB 28 (2,4,4'-CB),纯度高于 98.8%,美国 Accu Standard 公司生产;硅烷化试剂(双(三甲基硅烷基)三氟乙酰胺)、三甲基氯硅烷)、5,5-二甲基-吡咯啉-N-氧化物(DMPO),美国 Sigma Aldrich 公司生产;甲醇、正己烷,色谱纯,Merck 公司生产;无水乙醇、叔丁醇(TBA)、丙酮,国药集团化学试剂有限公司生产。

EQUINOX-55 FT-IR 光谱仪,德国布鲁克公司生产;D8-Advance X 射线衍射仪,德国布鲁克公司生产;IRIS Advantage 电感耦合高频等离子光谱仪,美国热电公司生产;TM-3000 扫描电镜,日本日立公司生产;LDJ9500 磁性测试仪;HP6890 气相色谱仪,美国安捷伦公司生产。

1.2 实验方法

纳米二硒化铁的制备(FeSe_2):称取等摩尔比的 Se 粉和 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 各 2.5 mmol 于聚四氟乙烯内胆中,加入 30 mL 乙醇胺,装入高压反应釜中,在烘

箱中以 5 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 160 $^\circ\text{C}$ 后恒温保存 12 h 进行溶剂热反应。反应结束后,自然冷却至室温,依次用纯水、无水乙醇离心清洗若干次。清洗干净后冷冻干燥得到纳米 FeSe_2 材料。

MCM-41 负载型二硒化铁的制备($\text{FeSe}_2 @ \text{MCM-41}$):称取 0.5 g FeSe_2 溶于 10 mL 混合溶液中 [$V(\text{水}):V(\text{乙醇})=2:1$],充分溶解后备用。称取 1.216 g CTAB 和 0.222 g NaOH 溶于 50 mL 去离子水中,35 $^\circ\text{C}$ 水浴下搅拌 30 min 并超声处理 2 h,在该温度搅拌下逐滴加入含有 6.2 mL 正硅酸乙酯和 3 mL 乙醇的混合溶液,形成凝胶后降低至室温继续搅拌 2 h,将 FeSe_2 溶液逐滴加入到凝胶中后继续搅拌 1 h,将凝胶倒入内衬聚四氟乙烯的反应釜中,140 $^\circ\text{C}$ 晶化 60 h。晶化后的溶液经过滤、洗涤至中性,80 $^\circ\text{C}$ 恒温干燥 6 h。干燥后的固体粉末于马弗炉中 550 $^\circ\text{C}$ 下恒温焙烧 5 h,即可制得 $\text{FeSe}_2 @ \text{MCM-41}$ 。作为对比,利用上述方法改变 FeSe_2 加入的质量(0.1、0.3、0.5、0.7 g),得到系列 $w\text{-FeSe}_2 @ \text{MCM-41}$,记为 1- $\text{FeSe}_2 @ \text{MCM-41}$ 、3- $\text{FeSe}_2 @ \text{MCM-41}$ 、5- $\text{FeSe}_2 @ \text{MCM-41}$ 和 7- $\text{FeSe}_2 @ \text{MCM-41}$ 。

MOF 负载型二硒化铁的制备($\text{FeSe}_2 @ \text{MOF-199}$):称取 0.5 g FeSe_2 溶于含有 10 mL 乙醇和 10 mL DMF 的混合溶液中,30 $^\circ\text{C}$ 下搅拌 1 h,记为溶液 A;称取 20 mmol 均苯三甲酸溶于 50 mL DMF 溶液中,30 $^\circ\text{C}$ 下搅拌 1 h,记为溶液 B;在持续搅拌条件下将溶液 A 缓慢滴入溶液 B 中,搅拌 1 h 后将其转移至内衬聚四氟乙烯的反应釜中,110 $^\circ\text{C}$ 水热晶化 24 h,晶化后的产物过滤后用乙醇洗涤 3 次,60 $^\circ\text{C}$ 烘干后记为 $\text{FeSe}_2 @ \text{MOF-199}$ 。作为对比,利用上述方法改变 FeSe_2 加入的质量(0.1、0.3、0.5、0.7 g),得到系列 $w\text{-FeSe}_2 @ \text{MOF-199}$,记为 1- $\text{FeSe}_2 @ \text{MOF-199}$ 、3- $\text{FeSe}_2 @ \text{MOF-199}$ 、5- $\text{FeSe}_2 @ \text{MOF-199}$ 和 7- $\text{FeSe}_2 @ \text{MOF-199}$ 。

催化 PMS 降解 PCB 28 的实验:在 20 mL 样品瓶中加入一定质量的负载型纳米二硒化铁活性材料,然后加入 0.1 mL 的 100 $\mu\text{L}/\text{L}$ 的 PCB 28 模拟液和 8.9 mL 的超纯水,最后加入 1 mL 的一定浓度的 PMS 溶液。将样品瓶放入小方盒中,水平放置在 200 r/min 转速的震荡箱中震荡 4 h,每 20 min 取样 1 次,进行毁灭性处理(加入 5 mL 的正己烷溶液),继续震荡 1 h 后取 1 mL 正己烷层进行气相色谱检测分析,测定 PCB 28 的浓度变化,计算得实际 PCB 28 去除率:

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

式中: C_0 为初始 PCB 28 质量浓度; C_t 为反应时间在 t 时刻的 PCB 28 质量浓度; X 为 PCB 28 去除率。

循环实验如下: 反应结束后, 过滤回收负载型纳米二硒化铁催化剂, 加入乙醇淬灭, 然后过 $0.45 \mu\text{m}$ 膜抽滤, 固体用纯水、无水乙醇冲洗若干遍, 冷冻干燥后得到可重复使用的负载型纳米二硒化铁材料。然后用这些材料重复催化 PMS 以降解 PCB 28 的动力学实验, 得到降解曲线。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

2.1.1 ICP 元素分析

负载型纳米 FeSe_2 材料的元素分析结果如表 1 所示, 其中选取 Fe 为 FeSe_2 的代表元素, Si 为介孔 MCM-41 的代表元素, Cu 为 MOF-199 的代表元素。

表 1 纳米负载型二硒化铁的 ICP 分析结果

样品	$w(\text{Fe})/\%$	$w(\text{Si})/\% \text{①}$
1- FeSe_2 @MCM-41	5.3	42.6
3- FeSe_2 @MCM-41	10.2	41.5
5- FeSe_2 @MCM-41	15.8	42.3
7- FeSe_2 @MCM-41	20.6	41.9
样品	$w(\text{Fe})/\%$	$w(\text{Cu})/\% \text{②}$
1- FeSe_2 @MOF-199	5.1	35.9
3- FeSe_2 @MOF-199	11.2	40.6
5- FeSe_2 @MOF-199	15.9	39.8
7- FeSe_2 @MOF-199	20.8	41.6

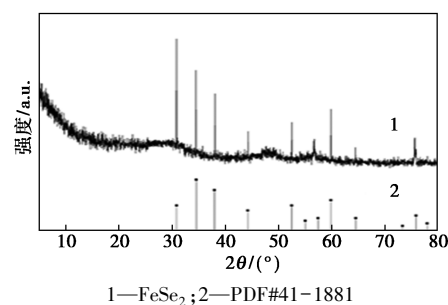
注: ①来自于 MCM-41 中骨架元素; ②来自于 MOF-199 中骨架中心金属。

由表 1 中可知, 在不同材料中, Si 及 Cu 的量基本保持不变, 而随着 FeSe_2 负载量的增加, 对应 Fe 元素发生了相应的改变, 且相比于理论负载量的加入, 实际 Fe 的质量分数出现不同程度的变化, 但均在理论负载量上下波动, 说明随着活性组分 FeSe_2 加入量的改变, 其均按期望量同多孔材料 MCM-41 和 MOF-199 进行负载化, 不同代表元素的出现证明合成了所需的催化材料。

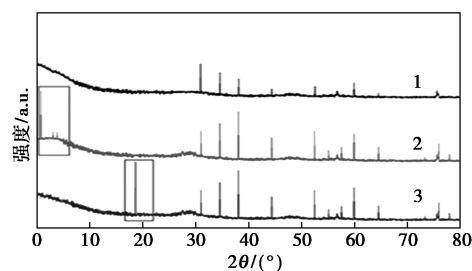
2.1.2 XRD 分析

不同催化材料的 X-射线衍射谱图如图 1 所示。由图 1(a) 可知, FeSe_2 衍射峰较多, 最高峰强度相对较大, 所制备出的 FeSe_2 与标准 PDF 卡片 #41-1881 的特征衍射峰具有较好的一致性, 说明合成材料结

晶度高、杂质较少。由图 1(b) 中可以看出, 除了归属于 FeSe_2 的特征峰外, FeSe_2 @MCM-41 出现了归属于 MCM-41 的特征峰, 即 2θ 为 2.3 、 4.1 、 5.2 、 8.9° 附近分别对应于 MCM-41 的 100、110、200、211 晶面, 而 FeSe_2 @MOF-199 则出现了 $2\theta = 18.2^\circ$ 附近较强的衍射峰, 其归属于 MOF-199 的特征峰。与单纯 FeSe_2 材料相比, 额外出现的 MCM-41 和 MOF-199 特征峰可以推断合成了设计多孔材料负载的纳米 FeSe_2 催化剂, 证明该材料具有良好的稳定性, 可在实际应用中发挥重要价值。



(a) FeSe_2 同标准卡片 PDF#41-1881 的对照图



1- FeSe_2 ; 2- FeSe_2 @MCM-41; 3- FeSe_2 @MOF-199

(b) FeSe_2 和不同负载化材料的对照图

图 1 不同催化材料的 X-射线衍射谱图

2.1.3 BET 分析

负载型纳米 FeSe_2 的 BET 分析结果如表 2 所示。

表 2 纳米负载型二硒化铁的 BET 分析结果

样品	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_p/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	D/nm
MCM-41	732	0.66	3.54
1- FeSe_2 @MCM-41	236	0.21	3.53
3- FeSe_2 @MCM-41	220	0.13	3.55
5- FeSe_2 @MCM-41	209	0.10	3.57
7- FeSe_2 @MCM-41	201	0.09	3.62
MOF-199	1358	0.72	2.10
1- FeSe_2 @MOF-199	326	0.20	2.11
3- FeSe_2 @MOF-199	310	0.18	2.13
5- FeSe_2 @MOF-199	312	0.17	2.12
7- FeSe_2 @MOF-199	310	0.15	2.11

由表 2 中可以看出,单纯 MCM-41 和 MOF-199 表现出较高的比表面积和孔体积,分别为 $732 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $1\ 358 \text{ m}^2/\text{g}$,但是引入 FeSe_2 后均出现明显的下降趋势,其中 $\text{FeSe}_2@ \text{MCM-41}$ 材料的比表面积最低降至 $201 \text{ m}^2/\text{g}$,孔体积降至 $0.09 \text{ cm}^3/\text{g}$,而 $\text{FeSe}_2@ \text{MOF-199}$ 材料的比表面积最低降至 $310 \text{ m}^2/\text{g}$,孔体积降至 $0.15 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。相比于单纯的多孔材料,负载后的纳米 FeSe_2 的孔直径出现略微变大的趋势,但是幅度很小,其主要原因为 FeSe_2 填充入孔道内部,使得孔道被撑大,进而孔道直径会略微变大。虽然逐渐增加 FeSe_2 的引入量可以大大降低材料比表面积和孔体积,进而增大活性组分与底物的接触面积,实现催化作用,但是无限制的增加活性组分的量也会使得其自身团聚,进一步遏制其反应性,起到了相反的效果,而该结果会由后期实际催化反应实验进一步验证。

2.2 活化 PMS 降解 PCB 28 的实验探究

在筛选最优催化剂之前,进行了不同活化剂对 PCB 28 降解率影响的实验,结果如表 3 所示。

表 3 不同活化剂对 PCB 28 降解率的影响

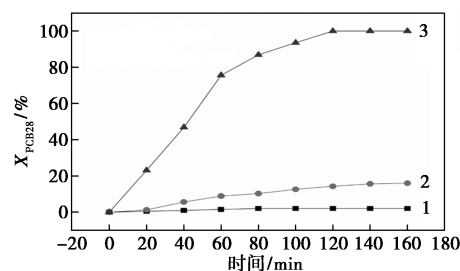
样品	$X_{\text{PCB 28}}/\%$	样品	$X_{\text{PCB 28}}/\%$
1- $\text{FeSe}_2@ \text{MCM-41}$	62.3	1- $\text{FeSe}_2@ \text{MOF-199}$	73.6
3- $\text{FeSe}_2@ \text{MCM-41}$	72.6	3- $\text{FeSe}_2@ \text{MOF-199}$	100
5- $\text{FeSe}_2@ \text{MCM-41}$	100	5- $\text{FeSe}_2@ \text{MOF-199}$	91.2
7- $\text{FeSe}_2@ \text{MCM-41}$	92.1	7- $\text{FeSe}_2@ \text{MOF-199}$	79.5

由表 3 中可以看出,在 PMS 浓度为 1.0 mmol/L 、溶液 $\text{pH}=3$ 、反应时间为 120 min 条件下,对比不同类型催化剂对 PCB 28 降解率的影响,结果表明,MOF-199 作为载体时,随着活性组分 FeSe_2 质量分数的增加,催化剂对 PCB 28 的降解率呈现了较好的效果,其中 3- $\text{FeSe}_2@ \text{MOF-199}$ 在 120 min 后降解率达 100% 。相比于以 MCM-41 为载体条件下的催化剂样品,5- $\text{FeSe}_2@ \text{MCM-41}$ 表现出完全降解率,即在相同条件下需要引入更多的 FeSe_2 活性组分才可达到相同的 PCB 28 降解率,这主要归因于 2 种载体 MOF-199 和 MCM-41 的物理性能大小,其中 MOF-199 具有较大的比表面积和孔道体积,即在相同条件下可以使更多的活性组分进入至孔道内部,进而发挥其最优反应性能,3- $\text{FeSe}_2@ \text{MOF-199}$ 材料相比于单纯 MOF-199 的比表面积从 $1\ 358 \text{ m}^2/\text{g}$ 降至 $310 \text{ m}^2/\text{g}$,达到了 77% 的填充率,而同样 FeSe_2

活性组分量引入率的 3- $\text{FeSe}_2@ \text{MCM-41}$ 仅为 69% 的填充率(比表面积从 $730 \text{ m}^2/\text{g}$ 降至 $220 \text{ m}^2/\text{g}$),这使得两类催化剂对 PCB 28 的降解率产生较大差异。此外,较多活性组分的引入并不能使得降解呈现最优的效果,这主要是归因于过量活性组分的团聚现象,即无限增加的活性组分及固定数量的多孔材料使得活性组分发生了自团聚现象,使得原本活性组分的催化效果不能充分发挥,反而因为团聚的加剧起到了副作用。因此,后期采用 3- $\text{FeSe}_2@ \text{MOF-199}$ 进行系列最优反应条件的探究。

2.2.1 单独负载型纳米二硒化铁和单过硫酸盐降解 PCB 28

首先考察了单独负载型 FeSe_2 材料、单过硫酸盐以及两者在一起条件下降解 PCB 28 的性能大小,结果如图 2 所示。从图 2 中可以看出,单独负载型 FeSe_2 材料(3- $\text{FeSe}_2@ \text{MOF-199}$)在整个反应中没有表现出对 PCB 28 的降解,而单独 PMS 则表现出略微的降解,即在 160 min 反应时间内降解率为 16% ,但是仍然不能达到现阶段对 PCB 28 的降解需求。当体系中同时存在 3- $\text{FeSe}_2@ \text{MOF-199}$ 和 PMS 的情况下,对于 PCB 28 的降解在最初 60 min 前呈直线上升的趋势,随后逐渐变得较为平稳,直至 120 min 降解率达到了 100% ,实现了完全降解的效果。由此可以看出,单独 3- $\text{FeSe}_2@ \text{MOF-199}$ 和单独 PMS 的引入并不能达到 PCB 28 的有效降解,而当两者同时存在下,可实现较好的降解率,达到对 PCB 28 的完全去除效果。



1—3- $\text{FeSe}_2@ \text{MOF-199}$; 2—PMS; 3—3- $\text{FeSe}_2@ \text{MOF-199}$ -PMS

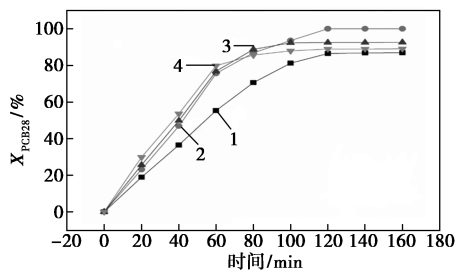
图 2 单独负载型纳米 FeSe_2 、单过硫酸盐以及两者共同存在条件下对 PCB 28 的降解

注:单过硫酸盐浓度为 1 mmol/L , 3- $\text{FeSe}_2@ \text{MOF-199}$ 质量浓度为 0.5 g/L , 温度为 20°C , 溶液 $\text{pH}=3$ 。

2.2.2 不同浓度单过硫酸盐降解 PCB 28 的影响

不同 PMS 浓度对降解 PCB 28 的影响如图 3 所示。由图 3 中可以看出,在前 60 min 的反应时间内,4 种 PMS 浓度下的降解反应均呈现直线上升的

趋势,但是随着时间继续的增加,降解率出现了几乎平稳的状态,在 120 min 时 1.0 mmol/L PMS 的降解效率达到 100%,而更大浓度的 PMS(1.5 mmol/L 和 2.0 mmol/L)均出现了低于完全降解的现象,其主要是由于高浓度 PMS 可产生过多的自由基,造成自由基之间的相互猝灭,最终导致实际降解率变低的趋势。因此,选择的 PMS 浓度 1.0 mmol/L 为最佳浓度进行实验探究。



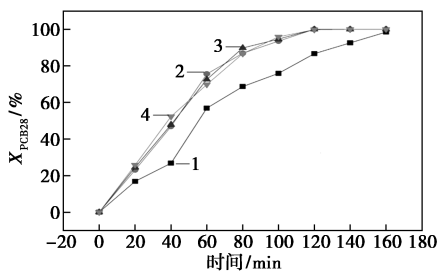
1—0.5 mol/L; 2—1.0 mol/L; 3—1.5 mol/L; 4—2.0 mol/L

图 3 不同 PMS 浓度对 PCB 28 的降解

注:3-FeSe₂@ MOF-199 质量浓度为 0.5 g/L,温度为 20℃,溶液 pH=3。

2.2.3 不同催化剂质量浓度对降解 PCB 28 的影响

3-FeSe₂@ MOF-199 质量浓度对降解 PCB 28 的影响如图 4 所示。由图 4 中可以看出,3-FeSe₂@ MOF-199 质量浓度为 0.3 g/L 时,体系对 PCB 28 降解率略显不足,但是随着 3-FeSe₂@ MOF-199 质量浓度(0.5~0.9 g/L)的增加,均表现出较好的降解作用,但是考虑到成本问题,选择最优活化剂质量浓度 0.5 g/L 进行后期实验探究。



1—0.3 g/L; 2—0.5 g/L; 3—0.7 g/L; 4—0.9 g/L

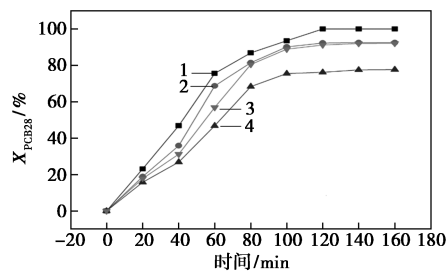
图 4 3-FeSe₂@ MOF-199 质量浓度对降解 PCB 28 的影响

注:PMS 的浓度为 1.0 mmol/L,温度为 20℃,溶液 pH=3。

2.2.4 不同 pH 降解 PCB 28 的影响

pH 不仅影响体系中活化 PMS 产生的自由基,也会影响金属离子的溶出,因此,考察了 pH(3、5、7、9)对降解 PCB 28 的影响,结果如图 5 所示。由图 5 中可以看出,最低的降解率出现在 pH=7,而最优的

降解率出现在 pH=3。主要是由于在 pH=7 时,采用硼酸缓冲液进行 pH 的调节,但是 pH 为 3、5、9 时分别用硫酸和氢氧化钠进行调节,由于 PMS 的酸性很强,反应后体系均降至 pH=3,因此,初始 pH 为 3、5、9 对整个体系的影响不大,但是当 pH 被调节至 7 时,单过硫酸盐在不断释放氢离子后使其分解,从而降低了降解效果,故选择最佳酸碱度 pH=3 进行整个实验的探究。



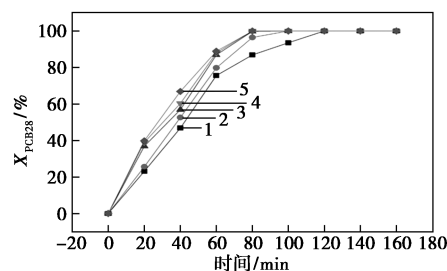
1—pH=3; 2—pH=5; 3—pH=7; 4—pH=9

图 5 pH 对降解 PCB 28 的影响

注:3-FeSe₂@ MOF-199 质量浓度为 0.5 g/L,PMS 浓度为 1.0 mmol/L,反应温度为 20℃。

2.3 催化剂的重复使用性能研究

催化剂的循环使用的情况如图 6 所示。从图 6 中可以看出,5 次使用后 3-FeSe₂@ MOF-199 对 PCB 28 的降解效果较好,且随着反应次数的增加,降解速率明显加快,这是由于二硒化铁表面出现的空位也能活化单过硫酸盐,导致反应速率的增加。该类活化剂在实际应用过程中保持较好的重复使用性的优势使其具有较高的使用价值。



1—第 1 次; 2—第 2 次; 3—第 3 次; 4—第 4 次; 5—第 5 次

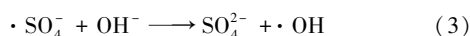
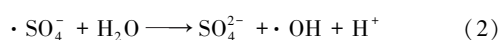
图 6 活化剂循环使用 5 次的性能

注:0.5 g/L 的 3-FeSe₂@ MOF-199,1.0 mmol/L 的 PMS, pH=3,温度 20℃。

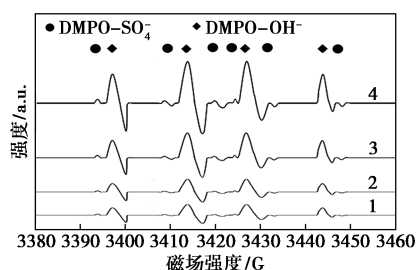
2.4 负载型二硒化铁催化 PMS 降解 PCB 28 的机理

通过电子顺磁共振波谱仪(EPR)对 3-FeSe₂@ MOF-199/PMS 体系中的自由基进行鉴定,初步得到该类负载型二硒化铁活化 PMS 降解 PCB 28 的机

理,其中选择自由基捕获剂 DMPO 与自由基进行加成,根据其加成物的超精细分裂常数(DMPO-OH 特定位置的超精细耦合常数 $aH = 0.49$ mT, $aN = 1.49$ mT; DMPO-SO₄²⁻ 特定位置的超精细耦合常数 $aN = 1.38$ mT, $aH = 1.02$ mT, $aH = 0.14$ mT, $aH = 0.08$ mT)进行自由基种类的判断,结果如图 7 所示。由图 7 可知,3-FeSe₂@ MOF-199/PMS 体系中主要存在羟基自由基(OH),且其特征峰高度比 DMPO-SO₄ 要高得多,这是由于 DMPO-SO₄ 在水溶液中容易水解生成 DMPO-OH 的原因,即主要发生以下过程:



对比不同浓度单过硫酸盐对体系自由基捕获剂 DMPO 加成物丰度的影响,结果如图 7 所示。



1—0.5 mol/L; 2—2.0 mol/L; 3—1.5 mol/L; 4—1.0 mol/L

图 7 不同浓度 PMS 下体系自由基的 EPR 图

注:3-FeSe₂@ MOF-199 质量浓度为 0.5 g/L, PMS 的浓度为 0.5~2.0 mmol/L, pH=3, 温度为 20℃。

从图 7 中可知,单过硫酸盐浓度从 0.5 mmol/L 升至 2.0 mmol/L 时,DMPO-OH 的丰度呈现出先增强后减弱的过程,且在 1.0 mmol/L 时达到最大丰度,这一现象与实际 PCB 28 降解效率一致,即单过硫酸盐浓度过大时,发生了自由基相互猝灭现象,使得原本产生有效羟基自由基减少,进而降低了对 PCB 28 的降解效率。因此,选择合适的单过硫酸盐浓度,以保证羟基自由基的最大化。

3 结论

(1) 成功合成了不同多孔载体负载的二硒化铁催化剂,在用于催化活化 PMS 以降解 PCB 28 过程中均表现出较优的性能,鉴于 MOF-199 较大的比表面积以及较大的孔道特性,可负载更多的活性组分 FeSe₂,使得 FeSe₂@ MOF-199/PMS 对于 PCB 28 的降解率高于 FeSe₂@ MCM-41/PMS。

(2) 在 3-FeSe₂@ MOF-199 质量浓度为 0.5 g/L、

PMS 浓度为 1.0 mmol/L、pH=3、温度为 20℃ 条件下,对于 PCB 28 的降解率可达到 100%,且重复使用 5 次后仍保持较高的降解能力。

(3) 在 FeSe₂@ MOF-199/PMS 体系中,产生的羟基自由基是实现 PCB 28 降解的直接因素,但随着 PMS 浓度的增加会抑制羟基自由基的量,过多的硫酸根自由基与羟基自由基的相互猝灭的作用使得羟基自由基的量减少,因此,合适的 PMS 浓度是实现最佳 PCB 28 降解的主要因素。

参考文献

- [1] Katja H, Ulrich Q, Jörg L, et al. Significant release of unintentionally produced non-Aroclor polychlorinated biphenyl (PCB) congeners PCB 47, PCB 51 and PCB 68 from a silicone rubber production site in North Rhine-Westphalia, Germany [J]. Chemosphere, 2021, 285: 131449.
- [2] 魏晋飞,赵霞,景凌云,等.环境中多氯联苯(PCBs)的污染现状、处理方法及研究展望[J].应用化工,2019,(48):1908-1913.
- [3] 郭志顺,李新宇,张晓岭,等.土壤样品中多溴联苯醚、多氯联苯和二噁英类同时测定方法研究[J].中国资源综合利用,2019,(37):31-34.
- [4] 张琳.活性炭原位治理多氯联苯(PCB)污染沉积物及其生物影响研究[D].北京:北京交通大学,2018.
- [5] 汤丁丁,乔伟,史德亮,等.熔盐电化学处理多氯联苯的技术研究[J].长江科学院院报,2018,(35):30-35.
- [6] 孙成成,李俊德,闵军,等.多氯联苯降解菌 Burkholderia xenovorans LB400 研究进展[J].微生物学通报,2020,(47):3393-3406.
- [7] 章腾.单过硫酸盐活化技术的研究进展[J].广东化工,2019,(46):122-123.
- [8] 邹利俊.碳钴复合多孔催化剂活化单过硫酸盐降解水中有机污染物的性能及机理[D].杭州:浙江大学,2020.
- [9] 王肖磊.过渡金属化合物活化单过硫酸盐降解有机污染物的机制研究[D].安庆:安庆师范大学,2020.
- [10] 楼铁玲,蔡雨宸,童彦宁,等.硫化纳米零价铁对 PCB153 的降解研究[J].环境科学学报,2019,(39):343-351.
- [11] 章腾.纳米二硒化铁活化单过硫酸盐降解多氯联苯的机制研究[D].淮南:安徽理工大学,2019.
- [12] 杨春苗.碳纳米管负载纳米零价铁对水中 PCBs 的去除规律研究[D].北京:北京建筑大学,2019.
- [13] 方向青,刘幸钰,刘润泽,等.Ti-MCM-41 分子筛对污水中铅离子的吸附效应研究[J].环境与健康杂志,2018,(35):452-454.
- [14] Sun X, Shi Y, Zhang W, et al. A new type Ni-MOF catalyst with high stability for selective catalytic reduction of NO_x with NH₃[J]. Catal Commun, 2018, (114): 104-108. ■