

# GO/PDMS-PU 海绵负载 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 活化过硫酸盐去除地下水石油烃的研究

周美春<sup>1\*</sup>, 沈 犇<sup>2</sup>, 刘 翠<sup>1</sup>, 彭 倩<sup>1</sup>, 赵 燕<sup>1</sup>, 赵 远<sup>2</sup>

(1. 江苏中吴环保产业发展有限公司, 江苏 常州 213164; 2. 常州大学环境科学与工程学院, 江苏 常州 213164)

**摘要:**针对石油烃(TPH)在土壤中长期不易分解造成地下水长久污染问题,研究了新型复合石墨烯海绵(GO/PDMS-PU)负载  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  活化过硫酸盐体系在不同催化剂质量比、初始 pH、过硫酸盐(PS)浓度、TPH 浓度以及共存阴离子等条件下降解 TPH 的规律。结果表明,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  与 GO/PDMS-PU 的质量比为 1:2 的复合材料降解效率最佳,为 88%。当 PS 浓度为 2 mmol/L、催化剂质量浓度为 0.3 g/L 时,在酸性和中性条件下更有利于 TPH 的去除,去除效率为 85%。GO/PDMS-PU/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ +PS 体系的自由基猝灭实验和 EPR 测试表明,自由基以  $\cdot\text{SO}_4^-$ 、 $\cdot\text{OH}$  为主,存在一定量  $^1\text{O}_2$ 。

**关键词:**石油烃;聚氨酯海绵;氧化石墨烯;过硫酸盐

中图分类号:X703

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)07-0193-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.07.034

## Removal of petroleum hydrocarbons from groundwater by GO/PDMS-PU sponge loaded $\text{Fe}_3\text{O}_4$ activated persulfate

ZHOU Mei-chun<sup>1\*</sup>, SHEN Ben<sup>2</sup>, LIU Cui<sup>1</sup>, PENG Qian<sup>1</sup>, ZHAO Yan<sup>1</sup>, ZHAO Yuan<sup>2</sup>

(1. Jiangsu Zhongwu Environmental Protection Industry Development Co., Ltd., Changzhou 213164, China;

2. School of Environmental Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

**Abstract:** Petroleum hydrocarbons, as a widely used raw material worldwide, are not easily decomposed in soil for a long time and can easily cause long-term pollution of surface water and groundwater. The degradation behavior of petroleum hydrocarbons by a novel composite graphene sponge loaded  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (GO/PDMS-PU/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) activated persulfate system activated persulfate system is explored under different catalyst mass ratio, initial pH, persulfate concentration, petroleum hydrocarbons concentration, and coexisting anions. It is found that the composite material with a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  to GO/PDMS-PU mass ratio of 1:2 delivers the optimal degradation efficiency of 88%. The acidic and neutral conditions are more favorable for removal of petroleum hydrocarbons, achieving a removal efficiency of 85% when persulfate dosage is 1 mM and catalyst dosage is 0.3 g·L<sup>-1</sup>. It is shown by the free radical quenching experiment and EPR test of GO/PDMS-PU/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ +PS system that  $\cdot\text{SO}_4^-$  and  $\cdot\text{OH}$  are the main free radicals, and there exists a certain amount of  $^1\text{O}_2$ .

**Key words:** petroleum hydrocarbons; polyurethane sponge; graphene oxide; persulfate

20世纪90年代以来,我国每年地下水用水量以25亿m<sup>3</sup>/a的速度持续递增。特别是西北地区饮用水都出现了短暂的困难<sup>[1]</sup>。

石油进入河流、湖泊或地下水后,使原有的生态系统受到影响,石油烃长时间难以降解,从而使污染的范围不断扩大<sup>[2-3]</sup>。当石油进入水生态系统,危害了人类赖以生存的水源<sup>[4-5]</sup>。

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  是铁元素的3种氧化物之一,拥有一定的磁性,属于立方晶系晶体类,主要构造为反式尖晶石,晶体中没有  $\text{FeO}_2^{2-}$  存在,相比之下  $\text{FeO}$  颗粒的构造为立方晶体<sup>[6]</sup>,与其他一些材料相比,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的比表面积较高、稳定性较弱,像其他氧化物一样容易出现团聚和氧化等现象,但相对于纳米零价铁又稳定一些,故很多学者开始对  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  等铁基材料进行改性,分别用不同的方法进行探索试验,对于活化过硫

酸盐有着不错的效果<sup>[7]</sup>。笔者通过铁基材料掺杂制备 GO/PDMS-PU 海绵负载  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,并考察了降解地下水中石油烃。

## 1 材料与方法

### 1.1 试剂与药品

硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )、硝酸( $\text{HNO}_3$ )、无水硫酸钠( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )、过硫酸钠( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ )、氯化钠( $\text{NaCl}$ )、乙醇( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ )、氢氟酸(HF)、氢氧化钠(NaOH)、四氢呋喃( $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ )、三氟化硼乙醚[( $\text{C}_2\text{H}_5$ )<sub>2</sub>O·BF<sub>3</sub>]、环氧氯丙烷( $\text{C}_3\text{H}_5\text{ClO}$ )、聚丙二醇[( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ )<sub>n</sub>]、三乙醇胺[(HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N]、有机硅油( $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{OSi}_2$ )、三乙烯二胺( $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{N}_2$ )、辛酸亚锡( $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{Sn}$ )、甲苯二异氰酸酯(TDI)、氧化石墨烯(GO),均为分析纯;柴油,中国石油公司(常州)生产;采用超纯水机

收稿日期:2023-10-31;修回日期:2024-05-08

作者简介:周美春(1985-),女,硕士,正高级工程师,研究方向为土壤地下水污染防治,通讯联系人,zhoumc@czeri.com。

ZYP-II-10/20T 制备实验用超纯水。

## 1.2 材料的制备

### 1.2.1 PU 海绵

首先在烧杯中加入 100 mL 的四氢呋喃,用离心机于 0~5℃ 的冰水浴中离心搅拌 15 min,然后加入 7.2 mL 三氟化硼乙醚、4.8 mL 环氧氯丙烷和 15 mL 甘油/水,将其放置在实验台上并通过橡皮胶管连接氮气瓶通入氮气,机械搅拌 6~7 h 后,加入适量去离子水并继续机械搅拌 2 h,之后真空干燥 5 h,制备出无色透明黏稠状新型聚四氢呋喃三醇<sup>[3]</sup>。

将 20 mL 的新型聚四氢呋喃三醇、40 mL 的聚丙二醇、2.4 mL 三乙醇胺、1.5 mL 有机硅油、5.0 mL 超纯水、0.8 mL 三乙烯二胺、0.24 mL 辛酸亚锡等加入烧杯,与 40 mL 甲苯二异氰酸酯(TDI)在搅拌机上高速机械搅拌 10 s,放置在温度为 25℃ 的器皿中自由发泡合成并制备 PU<sup>[8]</sup>。

### 1.2.2 新型聚四氢呋喃(PTHF)

通过水、水和甘油、甘油 3 种引发剂制备得到 PTHF,由于甘油中本身含有水分且甘油的加入可使 PTHF 由两端直链型向三端支链结构转变,所以用该引发剂可以获得性能不一的吸油材料。

### 1.2.3 PDMS 海绵

将糖块用作制备 PDMS 海绵的模板。随后,用质量比为 10:1 的 PDMS 原料和稳定固化剂将立方糖块完全浸入,然后取出放入烧杯中,放置在真空烘箱中 2 h。紧接着固化 3 h 后,切除糖模板表面上的 PDMS。将糖块溶解,并在搅拌下洗涤 3 次。最后,在 60℃、大气条件下干燥 10 h 后获得 PDMS 海绵。

### 1.2.4 GO/PDMS-PU 海绵

为了改善聚氨酯海绵的吸附和重复使用性能,复配改性剂,将聚二甲基硅氧烷溶解在一定量的正己烷中,随后加入氧化石墨烯(0.05 g/g)并搅拌均匀,再加入戊二醛(GA)搅拌均匀使其交联成功<sup>[11]</sup>。最后,将样品移入模具中完全浸泡在改性溶液中 5~10 min,取出放入烘箱中,在温度为 80℃ 固化 2 h,制成新型材料 GO/PDMS-PU。

## 2 结果和讨论

### 2.1 材料表征

#### 2.1.1 形貌分析

聚氨酯海绵、PDMS 海绵及 GO/PDMS-PU 海绵的扫描电镜图如图 1 所示。从图 1(a)、图 1(b)中可以看出,海绵的表面有很多椭圆形孔隙,这些椭圆形孔隙的大小形状各不相同乱序排列,甲苯二异氰

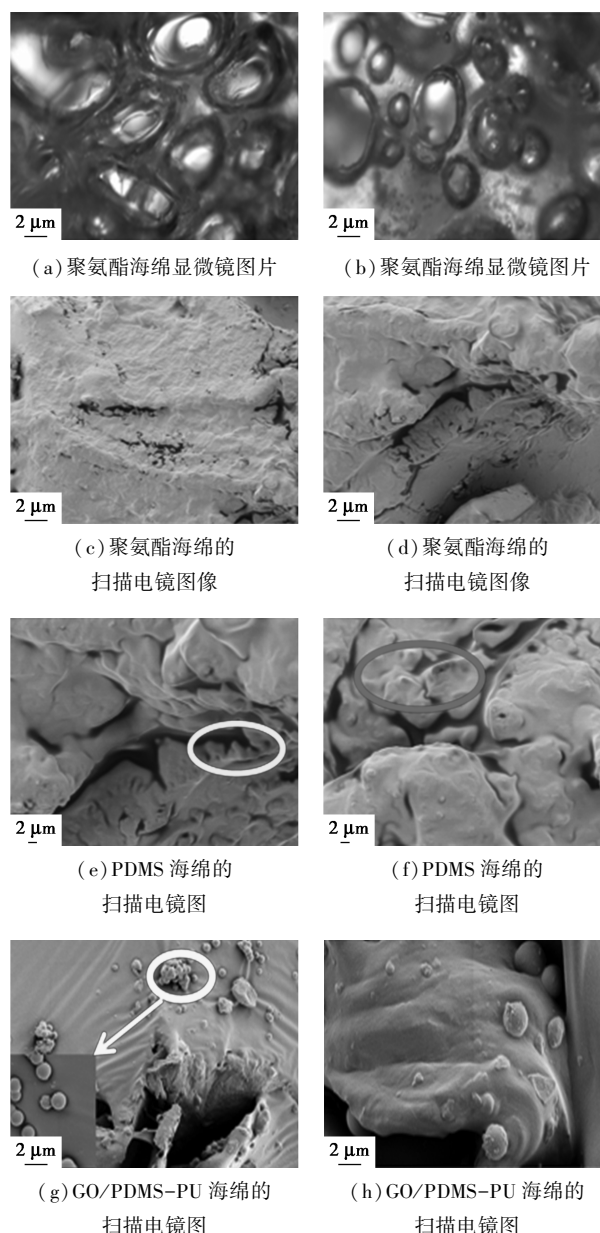


图 1 聚氨酯海绵、PDMS 海绵及 GO/PDMS-PU 海绵的扫描电镜图

酸酯和聚丙二醇在自由发泡过程中发生聚合反应产生大量气体,气体在短时间内需要快速向外排出,故在海绵内部会产生气泡,在接触到外界空气时与外界空气融合破裂形成凹凸不平的印迹,由于自由发泡的时间持续若干分钟,所以产生的椭圆形孔隙基本上充满材料表面使其吸附容量与一般海绵相比增加若干倍,最终形成的圆孔也呈现致密的不规则结构,满足海绵的一切特性,保存了海绵的原始形状和结构特征,证明自发的聚氨酯海绵制备成功。

从图 1(c)、图 1(d)中可以看出,孔内壁有很多褶皱,得到的 PU 海绵孔多且粗糙度高,与市售普通聚氨酯海绵相比更具多孔形态。聚氨酯海绵都具有

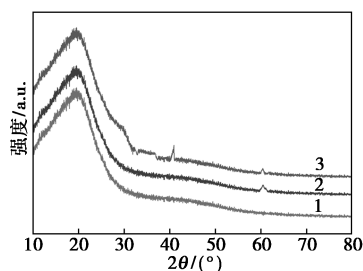
均匀且规则的网络结构。PTHF 的支撑作用使溶剂更好地进入到海绵,最后通过自发反应制成多孔结构新型聚氨酯海绵<sup>[9]</sup>。

从图 1(e)可知,孔隙经 PDMS 浸涂之后表面变得光滑,原因是一定浓度的 PDMS 会形成一层疏水膜,增加海绵材料的疏水性,添加 PDMS 后海绵的油水分离能力略微有所提升。从图 1(f)中可以看出,随着 PDMS 的添加,海绵表面的粗糙结构的凹槽被 PDMS 填充,表面形成疏水层,PDMS 海绵已经成功研制。

从图 1(g)中可以看出,部分氧化石墨烯团聚在一起,但绝大部分还是均匀地分布在海绵材料上,原因是石墨烯与海绵和 PDMS 交联时,PDMS 也有一定的粘连性,加上戊二醛的交联作用,所以石墨烯可以稳定地附着于海绵上,不会形成团聚体。同时可以增加海绵表面和内部的粗糙度,使海绵孔径发生变化,增加内部的多孔结构,从而达到增加吸附容量的目的<sup>[12]</sup>。从图 1(h)中可以看出,氧化石墨烯的形状结构完整且没有团聚在一起,形状规则没有发生变化且均匀分布在海绵结构表面,故氧化石墨烯已成功附着于海绵材料上<sup>[13]</sup>。

### 2.1.2 XRD 分析

PU 海绵、PDMS 海绵、GO/PDMS-PU 海绵的 XRD 图谱如图 2 所示。从图 2 中可以看出,纯聚氨酯海绵结晶峰在  $18^\circ$  左右,表现为无定型结构,3 种海绵表现并无较大差异。随着 PDMS 的加入,PDMS-PU 在  $60.2^\circ$  出现结晶峰,其他处未出现明显的峰值,说明  $60.2^\circ$  是 PDMS 的特征峰,峰值较宽且峰高较小;随着 PDMS 和 GO 的加入,GO/PDMS-PU 在  $41.1^\circ$ 、 $60.2^\circ$  处出现新的结晶峰, $41.1^\circ$  是 GO 的特征峰,峰值较窄且峰高较小; $60.2^\circ$  是 PDMS 的特征峰,峰值较宽且峰高较小,因此,GO/PDMS-PU 以无定型结构为主,且 PDMS 和 GO 都成功地附着在海绵材料上。

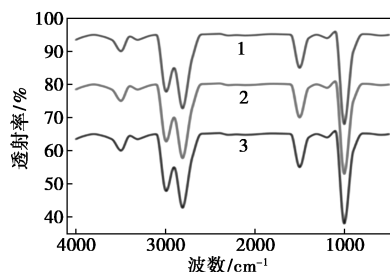


1—PU 海绵;2—PDMS 海绵;3—GO/PDMS-PU 海绵

图 2 PU 海绵、PDMS 海绵、GO/PDMS-PU 海绵的 XRD 图谱

### 2.1.3 FT-IR 分析

不同引发剂引发聚合的 PTHF 的 FT-IR 谱图如图 3 所示。由图 3 可知,FT-IR 吸收峰几乎完全相同,在  $3430\text{ cm}^{-1}$  处的峰为  $\text{—OH}$  的吸收峰,3 种不同引发剂引发聚合的 PTHF 的振动幅度相似; $2940$ 、 $2858\text{ cm}^{-1}$  处为  $\text{C—H}$  的吸收峰,且不同引发剂的振动幅度相似;在  $1450$ 、 $1367\text{ cm}^{-1}$  处的峰为  $\text{—CH—}$  的吸收峰,且振动幅度相似; $1245\text{ cm}^{-1}$  处的峰为  $\text{O—H}$  的面内弯曲振动吸收峰, $1110\text{ cm}^{-1}$  处为醚键伸缩振动吸收峰。3 种引发剂的振动幅度并没有较大的差异,3 种产物均为 PTHF,且 3 种引发剂均不影响前期合成材料的制备<sup>[10]</sup>。

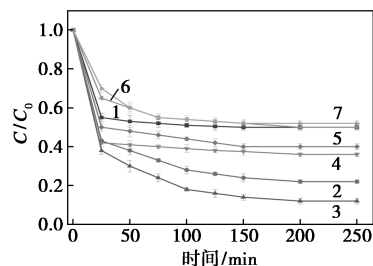


1—水;2—甘油和水;3—甘油

图 3 不同引发剂引发聚合的 PTHF 的 FT-IR 谱图

### 2.2 催化剂不同质量比的影响

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  与 GO/PDMS-PU 不同质量比的复合材料对活化 PS 降解 TPH 的影响如图 4 所示。从图 4 中可以看出,随着  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  质量分数的提高,GO/PDMS-PU 对 TPH 的降解效果提高。当  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  与 GO/PDMS-PU 的质量比为 1:2 时,TPH 的去除率可达 88.0%,反应速率常数提高到  $0.88\text{ min}^{-1}$ ;当  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  与 GO/PDMS-PU 的质量比增加到 4 时,TPH 的去除率降低到 48.0%。综上所述,增加  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  质量分数可以显著提高 GO/PDMS-PU 对 PS 的催化性能,显著降解 TPH。然而,过高质量分数的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$



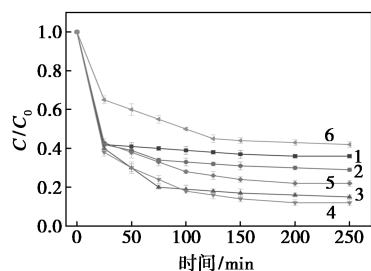
1—1:4;2—1:3;3—1:2;4—1:1;5—2:1;6—3:1;7—4:1

图 4 不同  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  与 GO/PDMS-PU 质量比催化剂对 TPH 降解的影响

降解 TPH 的促进作用减弱。因此,后续实验采用  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  与 GO/PDMS-PU 质量比为 1:2 的 GO/PDMS-PU 复合材料。

### 2.3 初始 pH 的影响

不同梯度的 pH 对 GO/PDMS-PU-PS/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  体系中 TPH 降解效率的影响如图 5 所示。



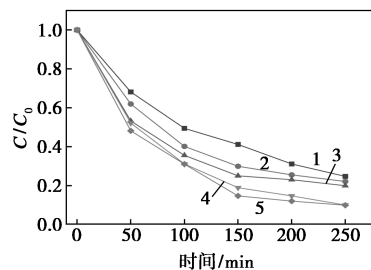
1—pH=1;2—pH=3;3—pH=5;4—pH=7;5—pH=9;6—pH=11

图 5 初始 pH 对 TPH 降解的影响

从图 5 中可以看出,当初始 pH 为 1、5、7、9、11 时,TPH 去除效率分别为 60%、85%、88%、78.5% 和 57%。当 pH 为 7 时的去除效率最佳,说明溶液在中性偏碱性时,内部电荷作用更明显,这是由于铁在催化剂上加速腐蚀释放出的  $\text{Fe}^{2+}$  与 PS 反应生成更多的  $\cdot\text{SO}_4^-$  和  $\cdot\text{OH}$ 。结果表明酸性条件对降解有增强效果,然而,pH 为 11 时去除效率大大降低,由此可知,该体系不适合 pH 过高。当 pH 低时,GO/PDMS-PU 的表面带正电;当 pH 较高时,TPH 和 GO/PDMS-PU 的表面都带负电,相同的电荷会产生相互排斥,使得 GO/PDMS-PU 无法有效降解 TPH。

### 2.4 初始 PS 浓度的影响

PS 浓度对 TPH 降解的影响如图 6 所示。从图 6 中可以看出,随着 PS 浓度从 0.5 mmol/L 增加到 2.0 mmol/L,TPH 的去除率从 64% 提高到 88%,这意味着增加 PS 浓度会促进氧化产物的产生,使得 TPH 的去除率提高。当 PS 浓度达到 2.5 mmol/L 时,TPH 去除率几乎没有变化,这主要是由于过量的 PS 消耗了  $\cdot\text{SO}_4^-$ 。

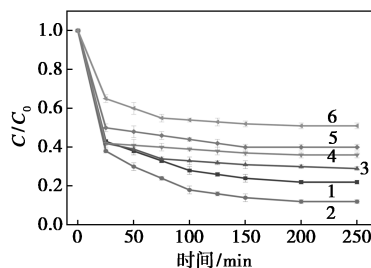


1—0.5 mmol/L;2—1.0 mmol/L;3—1.5 mmol/L;  
4—2.0 mmol/L;5—2.5 mmol/L

图 6 PS 浓度对 TPH 降解的影响

### 2.5 初始 TPH 质量浓度对于海绵性能的影响

TPH 初始质量浓度对 TPH 去除的影响如图 7 所示。从图 7 中可以看出,当初始 TPH 质量浓度从 1 g/L 增加到 3 g/L 时,降解率可达 88%。TPH 初始质量浓度继续增加到 11 g/L,降解速率下降到 49%,且当 pH=11 时,降解效率较其他质量浓度显著下降。较低质量浓度 TPH 的快速降解归因于 GO/PDMS-PU 的 PS 体系中较高浓度的  $\cdot\text{SO}_4^-$ 。



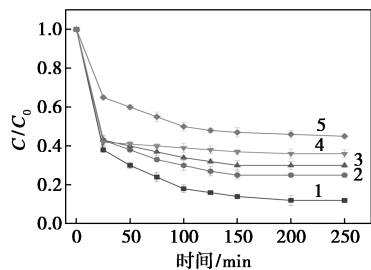
1—1 g/L;2—3 g/L;3—5 g/L;4—7 g/L;5—9 g/L;6—10 g/L

图 7 TPH 质量浓度对 TPH 降解的影响

随着 TPH 质量浓度的逐渐提高,过多的物质吸附在 GO/PDMS-PU 表面,限制了 PS 与 GO/PDMS-PU 的反应,减少了自由基的数量。此外,过量的 TPH 可能由于内部过滤作用而阻碍羟基自由基的生成。因此,在后续实验中初始 TPH 质量浓度确定为 3 g/L。

### 2.6 共存阴离子对海绵性能的影响

实验过程的水环境中存在大量无机离子,分为阳离子和阴离子 2 种,阳离子主要有  $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ ,阴离子主要有  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  等,其中主要影响的是阴离子。因此,探究了实际水体中阴离子对降解效率的影响,结果如图 8 所示,阴离子的浓度均为 20 mmol/L。从图 8 可知, $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  对 TPH 降解均表现出不同程度的抑制作用, $\text{HCO}_3^-$  的抑制作用最为明显,为 55%,大大降低了整个体系对 TPH 降解的效率。在反应过程中,离子被吸附并沉积于复合材料的表面,从而减少了活性反应位点、



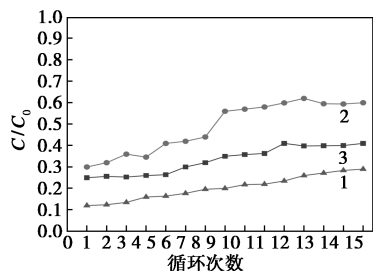
1—空白;2— $\text{NO}_3^-$ ;3— $\text{SO}_4^{2-}$ ;4— $\text{Cl}^-$ ;5— $\text{HCO}_3^-$

图 8 不同的共存阴离子对于海绵性能的影响

电子传导效率和反应活性。同时,阴离子反应后生成部分的沉淀影响进一步的活化效果。 $\text{HCO}_3^-$ 与生成的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 反应形成羟基碳酸盐,从而消耗 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , $\text{HCO}_3^-$ 与 $\text{Fe}^{3+}$ 或 $\text{Fe}^{2+}$ 发生反应的速度很快,所以较快形成沉淀影响后续的活化反应<sup>[14]</sup>。

## 2.7 重复性实验

循环使用次数对于海绵性能的影响如图9所示。从图9中可以看出,经过15次循环后,GO/PDMS-PU、PU、PDMS-PU的TPH去除效率分别为71%、40%、59%。其中PU海绵的降解效率波动较大,从70%下降到40%,在循环10次之后降解率趋于稳定;PDMS-PU海绵从一开始的75%下降到59%,在循环11次之后的降解效率趋于稳定;GO/PDMS-PU经过15次循环后,海绵的降解效率波动最小,从原来的88%下降到71%,在循环10次之后的降解效率趋于稳定,对比3种自制的海绵可以看出,GO/PDMS-PU的循环使用性能最强,对于海绵处理的环境要求并不是很高,有利于GO/PDMS-PU海绵在实际情况中的应用。



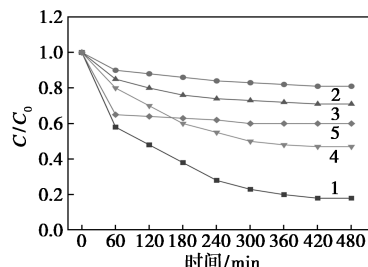
1—GO/PDMS-PU;2—PU;3—PDMS-PU

图9 循环使用次数对于海绵性能的影响

## 2.8 自由基分析

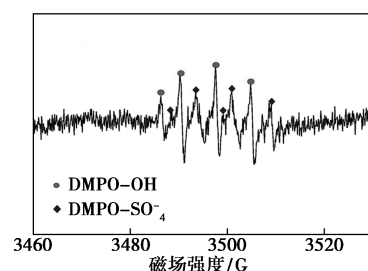
为了确定GO/PDMS-PU中的自由基种类,进行了自由基猝灭实验,结果如图10所示。其中,甲醇(MeOH)结构中含有 $\alpha\text{-H}$ , $\cdot\text{OH}$ 或 $\cdot\text{SO}_4^-$ 可以快速与 $\alpha\text{-H}$ 发生反应,因此用MeOH来鉴别 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{SO}_4^-$ ;而叔丁醇(TBA)因其结构中没有 $\alpha\text{-H}$ ,并且与 $\cdot\text{OH}$ 的反应速率与 $\cdot\text{SO}_4^-$ 反应速率的相差倍数很高,比 $\cdot\text{SO}_4^-$ 高出1000倍以上,因此一般被用作 $\cdot\text{OH}$ 的猝灭剂。从图10(a)中可以看出,在向GO/PDMS-PU反应体系中加入10 mmol/L TBA和MeOH 80 min后,TPH的去除率分别从78%下降到20%和15%。表明 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 自由基在TPH降解过程中起到了一定作用。BQ和FFA是 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $^1\text{O}_2$ 的猝灭剂。MeOH对TPH降解效率的抑制作用比TBA更显著。加10 mmol/L TBA和MeOH后,TPH的降解

率分别从82.49%下降到23.76%和39.0%。单线态氧( $^1\text{O}_2$ )的猝灭剂如叠氮化钠通常会消耗自由基,很难确定 $^1\text{O}_2$ 在TPH吸附中的作用。



1—空白;2—MeOH;3—TBA;4—BQ;5—FFA

(a) 自由基猝灭实验



(b) EPR 电子共振图谱

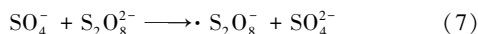
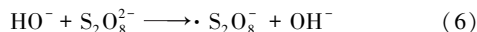
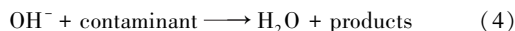
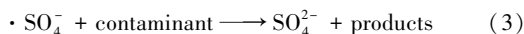
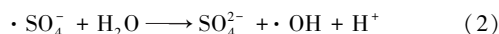
图10 自由基猝灭实验及EPR电子共振图谱

通过EPR和猝灭实验确定了GO/PDMS-PU/PS体系中的活性物种及其对TPH降解的贡献。用EPR确定了GO/PDMS-PU/PS体系中自由基的种类。在EPR实验中采用传统的自由基捕捉剂DMPO,GO/PDMS-PU-PS/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 体系的EPR谱图中观察到典型的 $\text{DMPO}\cdot\text{SO}_4^-$ 加合物和 $\text{DMPO}\cdot\text{OH}$ 加合物的四线峰;从图10(b)中可以看出,GO/PDMS-PU/PS体系中同时存在 $\cdot\text{SO}_4^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 。但 $\text{DMPO}\cdot\text{SO}_4^-$ 加合物的峰强度远低于 $\text{DMPO}\cdot\text{OH}$ ,这是由于 $\cdot\text{SO}_4^-$ 的一部分转移到了 $\cdot\text{OH}$ 上。在DMPO捕获自由基的过程中, $\text{DMPO}\cdot\text{SO}_4^-$ 加合物被 $\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{OH}^-$ 取代,容易形成 $\text{DMPO}\cdot\text{OH}$ 加合物。

## 2.9 降解机理

PS产生的 $\cdot\text{SO}_4^-$ 主要来源是GO/PDMS-PU海绵表面暴露的 $\text{Fe}^{2+}$ 活化位点。 $\text{Fe}^{2+}$ 的释放速率取决于 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 表面的腐蚀速率,酸性溶液增加了 $\text{Fe}^{2+}$ 的释放。PS催化活化过程中存在一条以 $^1\text{O}_2$ 为主的非自由基途径。进一步提高了TPH的降解速率。EPR实验和有异丙醇存在的降解试验表明污染物的降解反应与产生的自由基有关。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 激活过硫酸钠降解污染物的途径是过硫酸钠在 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 表面被激活形成硫酸根自由基和羟基自由基,然后这些自由基( $\text{SO}_4^-$ 、 $\cdot\text{OH}$ 和 $^1\text{O}_2$ )在固体颗粒表面附近攻击

TPH 污染物分子使其降解。其反应式如下:



通过自由基与 TPH 发生反应并将 TPH 分解成其他大分子结构的降解通常很高。硫酸根自由基在  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  表面与其或者其他物质发生反应速度较慢可能受到固体表面的活性位点数量影响,因为 GO/PDMS-PU 表面存在大量的石墨烯,活性点数量较多。结果表明 GO/PDMS-PU-PS/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  体系中  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  少量的增加有助于增强反应速率。TPH 不是自由基攻击的唯一目标,表面的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和在表面附近的过硫酸根离子是另外受体。自由基与  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  表面之间的反应比自由基和 TPH 之间的反应慢,这是因为污染物的降解反应优先于  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  与硫酸根自由基生成溶解性铁的反应。GO/PDMS-PU/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ +PS 体系降解 TPH 的机理如图 11 所示。

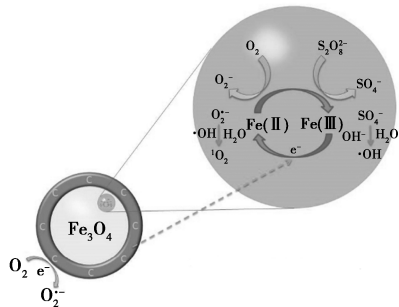


图 11 GO/PDMS-PU+PS 体系降解 TPH 的机理

### 3 结论

以 GO/PDMS-PU/PS 体系为研究对象,考察了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  与 GO/PDMS-PU 质量比、PS 浓度、初始 pH、初始 TPH 质量浓度以及共存离子对 TPH 降解的影响,主要结论如下:

(1) 在不同的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  与 GO/PDMS-PU 质量比条件下制备的 GO/PDMS-PU 复合材料中, $\text{Fe}_3\text{O}_4$  与 GO/PDMS-PU 的质量比为 1:2 的 GO/PDMS-PU 复合材料降解效率最佳,为 88%。

(2) 当 PS 浓度为 2 mmol/L、催化剂质量浓度为 0.3 g/L 时,在酸性和中性条件下更有利于 TPH 的去除,其中 pH 为 7 时的最佳去除率为 85%。此外,还发现高浓度的  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  对 TPH 的降

解有明显的抑制作用,其中  $\text{HCO}_3^-$  对于降解率抑制最为明显。

(3) GO/PDMS-PU/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ +PS 体系通过自由基猝灭实验和 EPR 测试表明,自由基以  $\cdot \text{SO}_4^-$ 、 $\cdot \text{OH}$  为主,存在一定量  ${}^1\text{O}_2$ 。

### 参考文献

- [1] 谢一琳,崔杏云.土壤及地下水有机污染的化学与生物修复[J].北方环境,2019,31(10):45-47.
- [2] 吴鹏宇,纪丹凤,苏婧.渗透性反应墙技术修复地下水硝酸盐污染的研究进展[J].环境工程技术学报,2016,6(3):7-13.
- [3] 余春浩.石油泄漏对土壤的污染[J].当代化工,2019,285(10):218-200.
- [4] Bravo-Linares C, Ovando-Fuentealba L, Mudge S M, *et al.* Application of response surface methodology to oil spill remediation[J].Fuel,2013,103:876-883.
- [5] 罗兴申,郑凯旋,许芳铭.数值模拟减压集流式可渗透反应墙技术修复地下水[J].中国环境科学,2021,041(12):5728-5732.
- [6] Seethapathy S, Górecki T. Applications of polydimethylsiloxane in analytical chemistry: A review[J].Analytica Chimica Acta,2012,750:48-62.
- [7] Sharma V, Yang X, Ciamas L, *et al.* Impact of metal ions, metal oxides, and nanoparticles on the formation of disinfection byproducts during chlorination[J].Chemical Engineering Journal,2017,317:777-792.
- [8] Korhonen J T, Kettunen M, Ras R H A, *et al.* Hydrophobic nanocellulose aerogels as floating, sustainable, reusable, and recyclable oil absorbents[J].ACS Appl Mater Interfaces,2011,3(6):1813-1816.
- [9] Yu Jiangfang, Feng Haopeng, Tang Lin, *et al.* Metal-free carbon materials for persulfate-based advanced oxidation process: Microstructure, property and tailoring[J].Progress in Materials Science,2020,111:100654.
- [10] Wei M, Gao L, Li J, *et al.* Activation of peroxydisulfate by graphitic carbon nitride loaded on activated carbon for organic pollutants degradation[J].J Hazard Mater,2016,316:60-68.
- [11] Zhao Yunpu, Cao Zhou, Chen Yu, *et al.* Heterostructure coal-bearing strata kaolinite/ $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  composite for activation of peroxydisulfate to efficiently degrade chlortetracycline hydrochloride[J].Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,2022,643:643-650.
- [12] Yang S, Li L, Xiao T, *et al.* Reuse performance of granular-activated carbon and activated carbon fiber in catalyzed peroxydisulfate oxidation[J].Environmental Technology,2017,38:598-605.
- [13] Zhao N, Liu K, Yan B, *et al.* Chlortetracycline hydrochloride removal by different biochar/Fe composites: A comparative study[J].J Hazard Mater,2021,403:123889.
- [14] Xiang Y, Xu Z, Wei Y, *et al.* Carbon-based materials as adsorbent for antibiotics removal: Mechanisms and influencing factors[J].J Environ Manage,2019,237:128-138. ■