

## NZVI/ACF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 催化降解水中敌草隆的研究

黄 凯<sup>a</sup>, 李亚威<sup>a</sup>, 裴克梅<sup>a,b</sup>

(浙江理工大学, a. 化学系; b. “生态染整技术”教育部工程研究中心, 杭州 310018)

**摘 要:** 采用具有优异吸附能力的活性炭纤维作载体,通过初始湿浸法制得活性炭纤维负载纳米铁(NZVI/ACF),在此基础上研究 NZVI/ACF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系催化降解水溶液中除草剂敌草隆的性能,考察介质 pH 值、敌草隆初始浓度对敌草隆去除效率的影响,并对降解产物进行了 GC-MS 分析。研究表明:在相同实验条件下,敌草隆与 NZVI/ACF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 反应 20 min 后去除率高达 98%,而达到相同去除率相同含量 NZVI/ACF 催化降解需要时间为 30 min,ACF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 需要 70 min;基于 GC-MS 产物分析表明在 NZVI/ACF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系中敌草隆主要降解产物为更易生化降解的 N-乙酰丙酰胺。

**关键词:** 敌草隆; 纳米零价铁; 活性炭纤维; 双氧水; 催化降解

**中图分类号:** O69

**文献标志码:** A

### 0 引 言

农药敌草隆属于苯基脲类除草剂,广泛应用于杀除棉花、豆类、番茄、烟草等作物的田间杂草<sup>[1]</sup>。与常规污染物不同,敌草隆是一种氯代有机物,其由于氯代基团的存在而具有很强的毒性和抗生化降解能力,因此具环境持久性、生物累积性、长距离迁移能力,可对人类健康和生态环境造成严重的危害<sup>[2]</sup>。由于技术和经济原因,利用传统废水处理方法<sup>[3-4]</sup>,如吸附法、萃取法、生化法,对较高浓度、易生化降解的有机物效果突出,但对于低浓度、难生化降解的高毒氯代有机物的治理难度很大。因此,如何有效地对水环境中的敌草隆进行深度处理已经成为当前国内外环境污染治理领域的研究热点之一。

目前卤代有机物治理方法大致可归纳为:物理法、生物法和化学法(化学氧化法、化学还原法),其中零价金属特别是零价铁作为一种有效脱卤的还原剂逐渐受到人们的关注<sup>[5-6]</sup>。将纳米铁颗粒负载到固体载体上,一方面可增大纳米颗粒与污染物接触的总表面积,另一方面也可以防止纳米颗粒团聚、固化纳米颗粒。近年来,硅胶、碳、聚合树脂、石墨、膨

润土等多种材料被用来负载纳米铁<sup>[7-8]</sup>。李益民等<sup>[9]</sup>研究表明,柱撑膨润土负载纳米铁具有良好的反应活性,对污染物的去除效率显著高于纳米铁还原作用和柱撑膨润土吸附作用的简单加和。与微米级零价铁比较,纳米铁与大多数氯代有机物的还原反应速率要高 1~3 个数量级。活性炭纤维(ACF)是一种高效吸附剂,具有吸附容量大、吸附效率高、吸附和脱附速度快等特点,此外还具有便于工程应用、工艺简化等优点,因此 ACF 在水处理领域具有广阔的应用前景。若将纳米铁负载在 ACF 上,有望利用载体良好的吸附富集作用,增强纳米铁的还原脱卤效果,同时解决纳米铁易团聚、回收利用难等问题。过氧化氢是一种常见高效廉价的氧化剂,过氧化氢参与的高效氧化技术一直是废水处理的最有效方法之一。

本文以水溶液中的敌草隆为目标降解物,在制备高活性的活性炭纤维负载纳米铁(NZVI/ACF)的基础上,深入研究了 NZVI/ACF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系的催化降解性能,以及氧化剂 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的作用效果以及 pH 值和敌草隆初始浓度对去除效率的影响,并利用气相色谱-质谱联用仪对降解产物进行了详细分析<sup>[10]</sup>。

本研究旨在为高效消除水体中的敌草隆提供理论依据和技术支持。

## 1 实验

### 1.1 实验材料与仪器

活性炭纤维(ACF, sY1600, 南通森友炭纤维有限公司), 硼氢化钠(AR, 上海 Sigma-Aldrich 有限公司), 七水合硫酸亚铁(AR, 杭州高晶精细化工有限公司), 氢氧化钠(AR, 杭州米克化工有限公司), 浓盐酸(AR, 杭州高晶精细化工有限公司), 无水乙醇(AR, 杭州米克化工有限公司), 双氧水(AR, 杭州米克化工有限公司), 敌草隆(AR, 上海 Sigma-Aldrich 有限公司)。

Waters 1525 高效液相色谱仪(美国 Waters 公司), MS:5973I/GC:6890N 气质联用仪(美国安捷伦科技有限公司), AL204 电子天平(梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司), PHS-3C 精密 pH 计(上海仪电科学仪器股份有限公司), DZF-6020 真空干燥箱(上海一恒科学仪器有限公司), DX-2700 型衍射仪(丹东浩元仪器有限公司)。

### 1.2 纳米铁和活性炭纤维负载纳米铁的制备

在电动搅拌下, 将 50.00 mL 0.20 g  $\text{NaBH}_4$  的水溶液逐滴滴入到 30.00 mL 1.20 g  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  的水溶液中, 待  $\text{NaBH}_4$  滴完后, 溶液继续搅拌 30 min, 溶液中铁离子被还原成零价铁。产物先用磁铁分离, 然后用无水乙醇洗涤, 抽滤, 最后置于真空干燥箱中干燥保存, 产品标记为 NZVI 备用。将 2.00 g 预处理的活性炭纤维加入到 30.00 mL 1.20 g  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  的水溶液中, 搅拌过夜后, 按照上述的方法与  $\text{NaBH}_4$  反应, 制得活性炭纤维负载纳米铁(ACF/NZVI)。利用 XRD 方法和 Scherrer 公式法估计了纳米铁的粒径大小在 20~40 nm 之间。

### 1.3 敌草隆去除率的测定方法

配制不同初始浓度的敌草隆溶液( $\text{pH}=7.0$ ), 取 100.00 mL 加入到 250 mL 的锥形瓶中, 通入氮气赶走锥形瓶中的氧气, 然后分别加入降解材料, 密封后放入摇床中恒温震荡, 室温下以恒定的速度震荡。在 5、10、20、30、50、70、90 min 定时取样, 微孔滤头(孔径 0.45  $\mu\text{m}$ )过滤, 用高效液相色谱仪测定敌草隆的峰面积, 从而计算得到其浓度。准确称取一定量的纳米铁和活性炭纤维负载纳米铁, 用浓盐酸加少量硝酸超声波溶解约 1 h 后, 再放置过夜, 稀释定容, 用原子吸收法测定铁含量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 NZVI/ACF/ $\text{H}_2\text{O}_2$ 体系催化降解敌草隆的性能

图 1 为用相同铁含量(2 g/L)的 NZVI、NZVI/ACF 和活性炭纤维负载纳米铁中相同质量的 ACF 在  $\text{pH}=7$  的条件下, 在过氧化氢参与和不参与反应的两种情况下对 100 mL 浓度为 28 mg/L 的敌草隆的去除率。由图 1 可知, 在相同的实验条件下, 单独的 NZVI 在 90 min 内对敌草隆的降解率只能达到 18%, NZVI/ACF/ $\text{H}_2\text{O}_2$  体系在 20 min 内对敌草隆的降解率就可以达到 98%, 而 NZVI/ACF 对敌草隆的去除率达到 98%则需要 30 min, ACF/ $\text{H}_2\text{O}_2$  处理敌草隆需要 70 min。显然 NZVI/ACF/ $\text{H}_2\text{O}_2$  处理敌草隆的效率远高于 NZVI、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、ACF、NZVI/ACF、ACF- $\text{H}_2\text{O}_2$  处理体系。NZVI/ACF/ $\text{H}_2\text{O}_2$  降解效率很高的原因可能是因为零价铁还原敌草隆, 然后在反应体系中加入双氧水, 使零价铁还原反应后生成的  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  构成 Fenton 试剂, 加速氧化去除敌草隆。

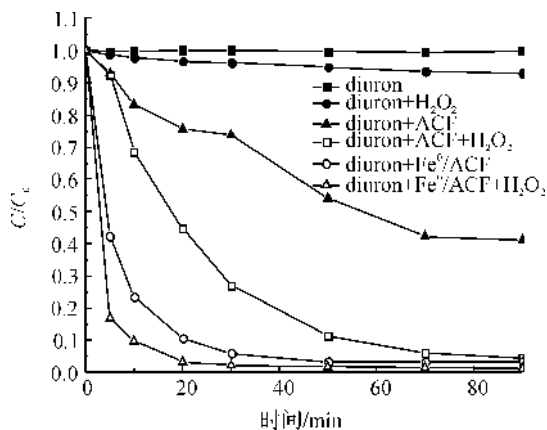


图1 敌草隆在不同条件和不同材料下的去除效率比较

注: 敌草隆初始浓度 28 mg/L, 双氧水浓度 9.79 mmol/L。

### 2.2 敌草隆初始浓度对 NZVI/ACF/ $\text{H}_2\text{O}_2$ 体系催化降解性能的影响

图 2 为在双氧水体系下不同初始敌草隆浓度下相同含量的 NZVI/ACF 对不同初始浓度的敌草隆的去除率, 敌草隆的初始浓度分别为 4.50、7.50、15.00 mg/L 和 29.00 mg/L。由图 2 可知: 在 10 min 前, NZVI/ACF/ $\text{H}_2\text{O}_2$  与这 4 个浓度的敌草隆反应都很迅速, 计算得到敌草隆的去除率分别为 51.5%、48.4%、55.3% 和 45.3%, 反应 90 min 后都可获得近 100% 的去除率。以上结果表明: 随着敌草隆初始浓度的增加, NZVI/ACF 去除敌草隆的量也增加, 90 min 后基本上敌草隆能够完全降解。

笔者认为可能是 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 是羟基的引发剂,在双氧水体系下零价铁还原去除敌草隆生成亚铁离子,亚铁离子和双氧水反应生成羟基自由基,从而提高了敌草隆的去除效率。

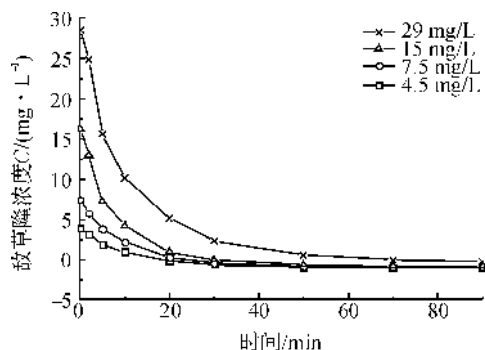


图2 双氧水中 NZVI/ACF 去除不同初始浓度的敌草隆  
注:双氧水浓度 9.79 mmol/L。

### 2.3 pH 值对 NZVI/ACF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系催化降解敌草隆的影响

双氧水体系中考察了不同 pH 值(3,5,7,9,11)条件下 NZVI/ACF 对敌草隆溶液(28 mg/L)的去除效果,结果如图 3 所示。由图 3 可知,NZVI/ACF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系在 pH 值从 3 到 11 范围均有很好的降解特性,去除效率都随着 pH 值的增大而略有减小,酸性条件相对有利于降解反应的进行。Feng 等认为酸性条件有利于 Fe<sup>0</sup> 与 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 异相 Fenton 反应的进行,这是因为酸性条件加速零价铁表面腐蚀层的溶解从而增加更多的活性位点可促进 Fe<sup>0</sup> 腐蚀,为 Fenton 氧化反应过程提供充足的 Fe<sup>2+</sup>,而且反应生成的·OH 的氧化电位随着 pH 下降而升高,具有更强的氧化能力<sup>[11]</sup>。此外酸性条件下还可缓解羟基铁复合物或氢氧化铁沉淀物生成并覆盖反应界面,使反应界面得到保持<sup>[12]</sup>。

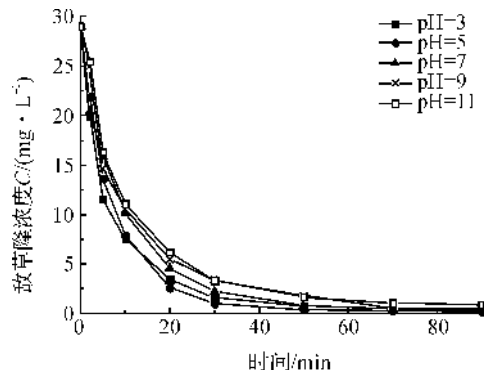


图3 双氧水中初始 pH 对 NZVI/ACF 去除敌草隆的影响  
注:敌草隆初始浓度 28 mg/L,双氧水浓度 9.79 mmol/L。

### 2.4 降解产物的分析

敌草隆在 NZVI/ACF 以及 NZVI/ACF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

体系中的降解产物经过 GC-MS 分析,不同条件下敌草隆在 90 min 时降解产物的萃取液的色谱图分析结果表明,敌草隆在 NZVI/ACF 下的主要降解产物为苯乙烯(CAS: 100-42-5),而敌草隆在 NZVI/ACF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系中的主要降解产物为 N-乙基丙酰胺(CAS: 5129-72-6)。很明显,敌草隆在 NZVI 和 NZVI/ACF 处理下的降解产物以及 NZVI/ACF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系联合处理降解敌草隆的产物有明显的不同,敌草隆在 NZVI/ACF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系下对敌草隆降解得更加彻底,这与上述的 Fe<sup>0</sup> 能与 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 构成异相 Fenton 反应能够加速敌草隆的降解相吻合。

## 3 结论

a) 采用初试湿浸法制备的负载型纳米铁具有较高的反应活性,解决了裸露纳米铁的团聚问题;

b) NZVI/ACF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系对敌草隆的降解效率远高于 NZVI、ACF、NZVI/ACF 以及 ACF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,体现了过氧化氢协同 NZVI/ACF 具有高效去除敌草隆的能力;

c) NZVI/ACF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系可以在较广的 pH 范围内对敌草隆保持高效去除能力,在中性介质(pH=7.0)中可有效地将敌草隆降解为易生化降解的 N-乙基丙酰胺;与 NZVI/ACF 的降解产物苯乙烯相比,NZVI/ACF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系对敌草隆的降解更为彻底。

## 参考文献:

- [1] Giacomazzi S, Coche N. Environmental impact of diuron transformation: a review[J]. Chemosphere, 2004, 56(11): 1021-1032.
- [2] Bouras O, Bollinger J, Baudu M, et al. Adsorption of diuron and its degradation products from aqueous solution by surfactant-modified pillared clays[J]. Appl Clay Sci, 2007, 37(3): 240-250.
- [3] 叶小贝,袁守军,吴磊. 有机改性蒙脱土对农药敌草隆的吸附研究[J]. 工业用水与废水, 2011, 42(3): 56-59.
- [4] 张金凤,杨曦,郑伟,等. 水体系中 EDTA-Fe(II)/K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>降解敌草隆的研究[J]. 环境科学, 2008, 29(5): 1239-1243.
- [5] 陈郁,全变. 零价铁处理污水的机理及应用[J]. 环境科学研究, 2000, 13(5): 24-26.
- [6] 高树梅,王晓栋,王宇,等. 纳米铁颗粒降解氯代有机污染物的研究进展[J]. 环境科学与技术, 2007, 30(3): 100-102.
- [7] Zhu B W, Lim T T, Feng J. Reductive dechlorination of

- 1, 2, 4-trichlorobenzene with palladized nanoscale  $\text{Fe}^0$  particles supported on chitosan and silica [J]. *Chemosphere*, 2006, 65(7): 1137-1145.
- [8] Li A, Tai C, Zhao Z, et al. Debromination of decabrominated diphenyl ether by resin-bound iron nanoparticles [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(19): 6841-6846.
- [9] Zhang Y, Li Y M, Zheng X M. Removal of atrazine by nanoscale zero valent iron supported on organobentonite[J]. *Science of the Total Environment*, 2011, 409(3): 625-630.
- [10] Wang Y Y, Huang Q, Xian Q M, et al. Preparation of activated carbon fiber supported nanoscale  $\text{Fe}^0$  for simultaneous adsorption and dechlorination of chloroform in water [J]. *Advanced Materials Research*, 2012, 399: 1386-1391.
- [11] Feng J Y, Hu X J, Yue P L. Effect of initial solution pH on the degradation of Orange II using clay-based Fe nanocomposites as heterogeneous photo-Fenton catalyst [J]. *Water Research*, 2006, 40(4): 641-646.
- [12] Kang Y W, Hwang K Y. Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process[J]. *Water Research*, 2000, 34(10): 2786-2790.

## Study on Catalytic Degradation of Diuron in Water by NZVI/ACF/ $\text{H}_2\text{O}_2$

HUANG Kai<sup>a</sup>, LI Ya-wei<sup>a</sup>, PEI Ke-mei<sup>a,b</sup>

(a. Department of Chemistry; b. Engineering Research Center for Eco-Dyeing & Finishing of Textiles, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** Activated carbon fiber loaded with nano-iron (NZVI/ACF) was prepared by adopting activated carbon fiber with excellent adsorption capacity as the carrier through initial wet immersion method. On this basis, catalytic degradation property of NZVI/ACF/ $\text{H}_2\text{O}_2$  system for diuron in water was studied. Besides, the effects of pH value and initial concentration of diuron of the medium on diuron removal efficiency were investigated, and GC-MS analysis was carried out for the degradation products. The results indicate that under the same experimental conditions, diuron removal rate after it reacted with NZVI/ACF/ $\text{H}_2\text{O}_2$  for 20 min is as high as 98%; it will take 30 min to reach the same removal rate by NZVI/ACF with the same content; it will take 70 min to reach the same removal rate by NZVI/ $\text{H}_2\text{O}_2$  with the same content. GC-MS product analysis shows main degradation product of diuron in NZVI/ACF/ $\text{H}_2\text{O}_2$  system is N-ethyl-acrylamide which can be biochemically degraded more easily.

**Key words:** diuron; nanoscale zero valent iron; activated carbon fiber; hydrogen peroxide; catalytic degradation

(责任编辑: 许惠儿)