

马继飞, 姚剑, 侯惠奇, 等. 活化过硫酸钠/多壁碳纳米管降解氯苯的研究[J]. 环境科学与技术, 2016, 39(7): 118-121. Ma Jifei, Yao Jian, Hou Huiqi, et al. Degradation of chlorobenzene in aqueous by sodium persulfate activated by ferrous ion and multi-walled carbon nanotubes[J]. Environmental Science & Technology 2016, 39(7): 118-121.

活化过硫酸钠/多壁碳纳米管降解氯苯的研究

马继飞, 姚剑, 侯惠奇, 陈堃, 李玉兰

(中国科学院上海应用物理研究所核安全与工程技术部, 上海 201800)

摘要: 文章通过制备稳定悬浮的多壁碳纳米管 (MWCNTs), 以氯苯为处理对象, 研究了亚铁离子活化过硫酸盐 (Fe^{2+} -SP) 和 MWCNTs 的组合降解实验。考察了反应时间、pH 值、MWCNTs 浓度和重复使用次数等因素对降解氯苯的影响。实验结果表面, 在初始 pH 值为 7, 硫酸亚铁浓度为 5 mmol/L, 过硫酸钠浓度为 10 mmol/L, MWCNTs 为 10 mg/L, 反应时间为 60 min 的条件下, 对浓度为 40 mg/L 的氯苯去除率可到 93%, 比单独使用 Fe^{2+} -SP 高 11%。溶液 pH 能影响降解效果, 初始 pH 为 7 的条件下, 处理效果较好。进一步实验表明, MWCNTs 具有良好的重复使用能力。

关键词: 硫酸根自由基; 过硫酸钠; 亚铁离子; 多壁碳纳米管; 氯苯

中图分类号: X703.1 文献标志码: A doi: 10.3969/j.issn.1003-6504.2016.07.022 文章编号: 1003-6504(2016)07-0118-04

Degradation of Chlorobenzene in Aqueous by Sodium Persulfate Activated by Ferrous Ion and Multi-walled Carbon Nanotubes

MA Jifei, YAO Jian, HOU Huiqi, CHEN Kun, LI Yulan

(Department of Nuclear Safety and Engineering, Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

Abstract: Multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) were purified and dispersed in aqueous solution. Advanced oxidation processes with $\text{Fe}^{2+}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ and MWCNTs were applied to treat chlorobenzene in aqueous. The effect of reaction time, pH value, MWCNTs dosage and usage frequency on the degradation efficiency were systematically investigated. Result showed that the chlorobenzene degradation efficiency of Fe^{2+} -SP/MWCNTs system was 11% higher than that of the system with only Fe^{2+} -SP, when the chlorobenzene concentration was 40 mg/L within 60 min under the conditions of Fe^{2+} concentration 5 mmol/L, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ concentration 10 mmol/L, MWCNTs dosage 10 mg/L, and initial solution pH 7. The optimum treatment efficiency was achieved after 60 minutes when pH reaches 7. Moreover, MWCNTs was demonstrated to have good reusability.

Key words: sulfate radicals; sodium persulfate; ferrous ion; multi-walled carbon nanotubes; chlorobenzene

氯苯广泛存在于工业废物中, 环境中的氯苯类化合物, 无论是存在于水、空气、污泥还是生物体中都有不同程度的毒性、积累性和持久性, 会造成持久性危害。人体暴露在氯苯类化合物污染的环境中时会通过吸入、食入和皮肤吸收该类化合物, 氯苯类化合物对人体的危害主要集中在对神经系统和内脏器官的毒害作用^[1-2]。鉴于氯苯的危害性极大, 1977 年美国环保局将氯苯列为优先控制污染物名单, 1989 年我国环保局将氯苯列为优先控制污染物^[3]。因此, 研究水中氯苯的有效去除具有重要的实际意义。

催化氧化技术可利用其体系中产生的强氧化自由基, 快速氧化分解有机污染物, 是极具应用前景的有机废水处理^[4]。近年来, 高级催化氧化技术中硫酸根自由基 ($\cdot\text{SO}_4^-$) 备受关注。 $\cdot\text{SO}_4^-$ 不仅氧化电位高于羟基自由基, 而且有更长的半衰期, 更易与目标有机物反应^[5-7]。纳米碳材料由于其独特的理化性质受到广泛关注, 具有较大的比表面积、较高的反应活性和活化物种的潜力等^[8-9], 在许多领域得到了广泛的研究和应用。近年来纳米碳材料在催化氧化反应体系中的应用逐渐受到人们的关注^[10-11]。MWCNTs 能否应用于水

《环境科学与技术》编辑部 (网址) <http://fjks.chinajournal.net.cn> (电话) 027-87643502 (电子信箱) hjkxyjs@vip.126.com

收稿日期 2015-09-20, 修回 2015-11-10

基金项目 国家自然科学基金项目资助 (11275251)

作者简介: 马继飞 (1980-) 男, 实验师, 硕士研究生, 研究方向为纳米材料与核分析 (电子信箱) majifei@sinap.ac.cn。

中氯苯的去除,这个问题值得探索。

本文以水中氯苯为研究对象,主要针对过硫酸盐技术氧化降解水中污染物往往达不到预期的效果,采用过硫酸盐技术和纳米碳材料相互作用,开展亚铁离子活化过硫酸盐和 MWCNTs 的组合降解实验,以期提高氯苯的降解效果,总结并探讨了 MWCNTs 在液相氧化反应中所起的作用,以期对今后的纳米碳材料研究提供一些启示和帮助。

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验用原材料:MWCNTs 购自深圳市纳米港有限公司,过硫酸钠(分析纯)、无水硫酸钠(分析纯)、硫酸亚铁(分析纯)、氯苯(色谱纯)、二硫化碳(色谱纯)、硫酸(分析纯)、硝酸(分析纯)、氢氧化钠(分析纯)购自国药集团化学试剂有限公司,水由 Millipore 公司的 Milli-Q 系统纯化。

1.2 实验方法

1.2.1 MWCNTs 的表面修饰

将原始 MWCNTs 分散在 6 mol/L 盐酸中,超声搅拌 1 h,用氢氧化钠溶液和去离子水洗至中性,干燥。然后将 MWCNTs 置于混酸溶液 H_2SO_4/HNO_3 (3:1)中,在 35~45 °C 下超声处理 24 h,置于离心机中,转速为 7 000 r/min,时间 5 min。取出悬浮液中稳定悬浮的 MWCNTs,用 0.22 μm 孔径的聚四氟乙烯膜过滤,并用去离子水洗至中性,得到可相对分散在水中的 MWCNTs^[12-13]。

1.2.2 降解实验

在 200 mL 棕色玻璃瓶中加入 100 mL 浓度为 40 mg/L 的氯苯水溶液,用硫酸和氢氧化钠调节溶液 pH 至相应值,然后加入一定量的硫酸亚铁,在磁力搅拌条件下加入一定量的过硫酸钠和修饰的 MWCNTs,过硫酸钠/硫酸亚铁的摩尔比按 2:1 投加,反应开始并计时。定期从反应体系中取出 10 mL 反应液,用 0.22 μm 孔径的聚四氟乙烯膜过滤去除 MWCNTs,然后萃取水中氯苯进行检测。所有实验在室温、避光的条件下进行。

1.3 分析方法

将 MWCNTs(1 mg/mL)滴在氧化硅衬底上,然后在 LEO-1530 VP 场发射扫描电子显微镜(加速电压为 200 kV)上观察 MWCNTs 的形貌和尺寸。

采用二硫化碳萃取水中氯苯^[14-15],在 Agilent 7890B 气相色谱仪上检测氯苯。检测条件为:色谱柱为 DB-624 毛细柱,规格为 75 m \times 0.45 mm \times 0.55 μm ;载气为氮气,恒流 1.0 mL/min,进样量 1.0 μL ;采用自

动液体进样,进样方式为不分流进样,进样 0.5 min 后分流,分流比 60:1;气化温度为 220 °C;柱箱温度为 40 °C(保持 4 min),以 15 °C/min 升温到 220 °C(保持 5 min);检测器温度为电子捕获检测器,温度为 300 °C。

2 结果与讨论

2.1 MWCNTs 的表征

图 1 为修饰的 MWCNTs 的扫描电镜图,在衬底上没有明显的颗粒,说明 MWCNTs 的水溶液有良好的纯度。图像显示大部分的 MWCNTs 的长度为 100 nm~1 μm ,直径为 20~60 nm。

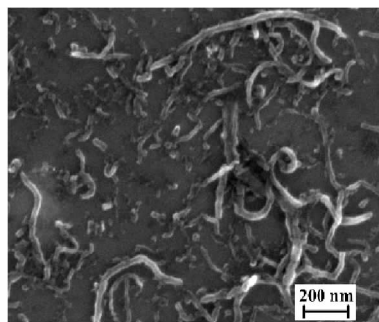


图1 修饰的多壁碳纳米管的扫描电镜图
Fig.1 SEM micrograph of MWCNTs

2.2 降解氯苯效果的比较

实验以氯苯水溶液为处理对象,反应体系的初始 pH 值为 7,氯苯的浓度为 40 mg/L,分别采用 Fe^{2+} -SP、MWCNTs 和 Fe^{2+} -SP/MWCNTs 降解氯苯,其结果如图 2 所示。

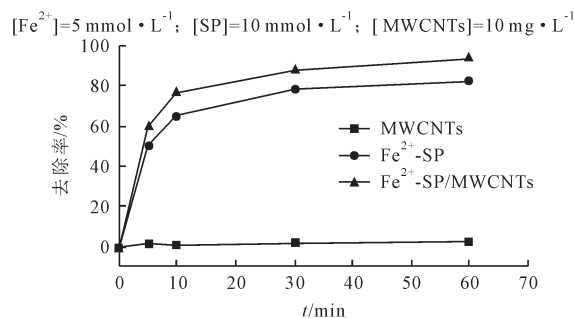


图2 Fe^{2+} -SP、MWCNTs和 Fe^{2+} -SP/MWCNTs降解氯苯的效果
Fig.2 Degradation efficiency of chlorobenzene by Fe^{2+} -SP, MWCNTs and Fe^{2+} -SP/MWCNTs

由图 2 可见,将 MWCNTs 和 Fe^{2+} -SP 氧化过程分开进行时,对氯苯的降解效果比 Fe^{2+} -SP/MWCNTs 的效果差。反应 60 min 时,单独 MWCNTs 的去除率为 2.5%, Fe^{2+} -SP 的去除率为 82%,而采用 Fe^{2+} -SP/MWCNTs 的去除率可达到 93%。说明单独 MWCNTs 对氯苯的降解作用非常小,MWCNTs 在反应中主要起到吸附与保护自由基^[10],并促进过氧化物的分解^[11,16]。

2.3 MWCNTs 投加量对 Fe^{2+} -SP 降解氯苯效果的影响
反应体系的初始 pH 值为 7,氯苯的浓度为 40 mg/L,

硫酸亚铁浓度为 5 mmol/L 过硫酸钠浓度为 10 mmol/L , 改变 MWCNTs 的浓度 , 由 0.5 mg/L 逐渐提高到 50 mg/L , 反应 60 min , 考察 MWCNTs 投加量对降解效果的影响 结果如图 3 所示。氯苯的去除率随 MWCNTs 投加量的增加而升高。反应 60 min , MWCNTs 投加量达到 50 mg/L 时氯苯的去除率 94.1% , 再增加 MWCNTs 用量对去除率作用不大 , 综合考虑去除效果和经济成本 , MWCNTs 的适宜投加量为 10 mg/L。由此可见 , 具备完整表面石墨结构的 MWCNTs 因为具有良好的电子传递性质^[17] , 从而有利于氯苯降解过程中电子转移 , 使得亚铁离子活化过硫酸钠的催化氧化活性大为提升。

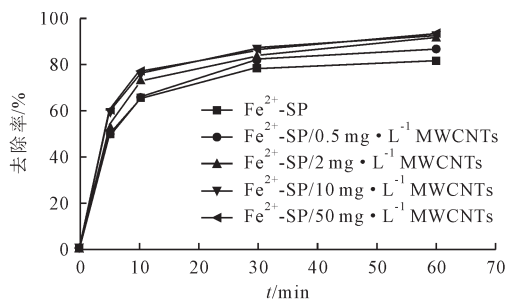


图3 MWCNTs投加量对降解效果的影响
Fig.3 Effect of MWCNTs concentration on degradation efficiency of chlorobenzene

2.4 pH 对 Fe²⁺-SP/MWCNTs 降解氯苯效果的影响

氯苯的浓度为 40 mg/L 硫酸亚铁浓度为 5 mmol/L , 过硫酸钠浓度为 10 mmol/L , MWCNTs 浓度为 10 mg/L , 考察溶液初始 pH 值对氯苯降解效果的影响 , 在硫酸亚铁、过硫酸钠、MWCNTs 和反应时间相同的情况下 , 改变溶液初始 pH 值 , 所得结果如图 4 所示。

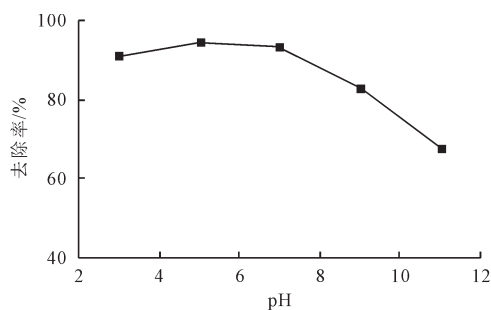


图4 溶液pH对降解效果的影响
Fig.4 Effect of pH on degradation efficiency of chlorobenzene

酸性和中性环境更有利于氯苯的去除 , 过高的 pH 条件不利于氯苯的去除。当溶液 pH 偏碱性条件时 , 在 MWCNTs 周围可能存在更多的 OH⁻ 形成负离子氛^[18] , 从而阻碍了 MWCNTs 吸附并保护自由基。已有的研究结果也表明 , 在酸性至中性条件下 , 过硫酸盐体系中主要氧化作用的是自由基·SO₄⁻ , 在中性至弱碱性条件下是·SO₄⁻和·OH 共同作用 ; 在强碱性条件下主要

以·OH 为主^[19-20]。pH 值越高 , 过硫酸钠越容易快速分解 , 产生的·SO₄⁻会立即与碱溶液中的 OH⁻发生反应生成·OH , 由于·OH 在水中半衰期只有 10⁻⁹ s , 不能及时有效的与氯苯发生氧化反应 , 导致强碱性条件下氯苯的去除率较低。

2.5 MWCNTs 重复使用效果

非均相体系可以通过高速离心分离、干燥等简单处理后被重复使用 , 由图 5 可以看出随着重复次数的增加 , MWCNTs 促进氯苯降解的能力变化不大。重复利用 5 次的氯苯平均去除率也可达到 90.8%。结果表明 , MWCNTs 具有一定的重复使用能力。

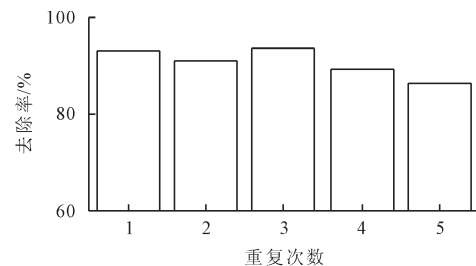


图5 MWCNTs重复使用次数对降解氯苯的影响
Fig.5 Effect of MWCNTs usage frequency on degradation efficiency of chlorobenzene

3 结论

(1) Fe²⁺-SP 具有很强的氧化能力 , 但处理难降解的氯苯水溶液未能达到较好的效果 , 采用 Fe²⁺-SP 与 MWCNTs 组合方法进行处理时 , 去除率可达到 93% , 比单独 Fe²⁺-SP 的去除率高出 11% , 可达到更好的效果。随着 MWCNTs 的提高 , 当 MWCNTs 投加量达到 50 mg/L 时氯苯的去除率 94.1% , 处理效果趋于平缓 , 再增加 MWCNTs 用量对去除率作用不大 , MWCNTs 的适宜投加量为 10 mg/L。

(2) 在酸性和中性环境更有利于 Fe²⁺-SP/MWCNTs 对氯苯的去除 , 当在偏碱性条件时不利于氯苯的去除 , 在实际应用中 , 进水在 pH=3~7 的条件下均能达到较好的去除效果 , 一般可不用调节 pH 值。经过 5 次连续使用 , MWCNTs 对氯苯的去除率没有明显的影响 , 显示了较好的重复使用能力。

(3) MWCNTs 有很好的协同增强的作用 , 主要原因是 MWCNTs 具有良好的电子传递性质 , 从而有利于氯苯降解过程中电子转移 , 使得活化过硫酸钠的催化氧化活性提高。该体系为去除难降解的氯苯废水提供了一种有发展前景的方法。

[参考文献]

- [1] 于海斌, 王业耀, 孟凡生. 松花江水体中氯苯的光降解[J]. 环境化学, 2013, 32(12): 2263-2269.
Yu Haibin, Wang Yeyao, Meng Fansheng. Study on chlor-

- obenzene photodegradation in Songhua River[J]. Environmental Chemistry, 2013, 32(12): 2263-2269.(in Chinese)
- [2] 凡冬艳, 齐笑言, 李萌, 等. β -环糊精交联聚合物处理氯苯微污染水的实验研究[J]. 环境科学与技术, 2010, 33(12): 258-260.
- Fan Dongyan, Qi Xiaoyan, Li Meng, et al. Research on β -cyclodextrin cross-linked polymers removing chlorobenzene and nitrobenzene in micro-polluted water[J]. Environmental Science & Technology, 2010, 33(12): 258-260.(in Chinese)
- [3] 周文敏, 傅德黔, 孙宗光. 水中优先控制污染物黑名单[J]. 中国环境监测, 1990, 6(4): 1-3.
- Zhou Wenmin, Fu Deqian, Sun Zongguang. Black list of China's priority pollutants in water[J]. Environmental Monitoring in China, 1990, 6(4): 1-3.(in Chinese)
- [4] 张晓军, 冯玉杰, 蔡伟民. 废水中难降解有机物的高级氧化技术[J]. 化工环保, 2001, 21(5): 264-269.
- Zhang Xiaojun, Feng Yujie, Cai Weimin, et al. Advanced oxidation process for refractory organic pollutants in wastewater[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2001, 21(5): 264-269.(in Chinese)
- [5] Shukla P, Wang S, Singh K, et al. Cobalt exchanged zeolites for heterogeneous catalytic oxidation of phenol in the presence of peroxy monosulphate[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2010, 99(1/2): 163-169.
- [6] Madhavan J, Maruthamuthu P, Murugesan S, et al. Kinetic studies on visible light-assisted degradation of Acid Red 88 in presence of metal-ion coupled oxone reagent[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2008, 83(1/2): 8-14.
- [7] Su S, Guo W, Yi C, et al. Degradation of amoxicillin in aqueous solution using sulphate radicals under ultrasound irradiation[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2012, 19(3): 469-474.
- [8] Collins P, Bradley K, Ishigami M, et al. Extreme oxygen sensitivity of electronic properties of carbon nanotubes[J]. Science, 2000, 287(5459): 1801-1804.
- [9] Atamny F, Blöcker J, Dübötzy A, et al. Surface chemistry of carbon: activation of molecular oxygen[J]. Molecular Physics, 1992, 76(4): 851-886.
- [10] Nabae Y, Rokubuichi H, Mikuni M, et al. Catalysis by carbon materials for the aerobic baeyer-villiger oxidation in the presence of aldehydes[J]. ACS Catalysis, 2013, 3(2): 230-236.
- [11] Engel P, Billups W, Abmayr D, et al. Reaction of single-walled carbon nanotubes with organic peroxides[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(3): 695-700.
- [12] Yu B, Yang J, Li W. In vitro capability of multi-walled carbon nanotubes modified with gonadotrophin releasing hormone on killing cancer cells[J]. Carbon, 2007, 45(10): 1921-1927.
- [13] Ma J, Li Y, Yu B. High molecular weight polyethyleneimine-functionalized multiwalled carbon nanotubes as efficient gene delivery vehicles[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2015, 15: 1-5.
- [14] HJ/T 74-2001, 水质氯苯的测定气相色谱法[S]. HJ/T 74-2001, Water Quality-Determination of Chlorobenzene-Gas Chromatography[S].(in Chinese)
- [15] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 第4版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- Ministry of Environmental Protection. Method for Monitoring of Water and Wastewater[M]. 4th edition. Beijing: Science Press, 2002.(in Chinese)
- [16] Cao Y, Luo X, Yu H, et al. SP2- and SP3-hybridized carbon materials as catalysts for aerobic oxidation of cyclohexane[J]. Catalysis Science & Technology, 2013, 3(10): 2654-2660.
- [17] 曹永海, 李博, 余皓, 等. 纳米碳材料催化液相选择性氧化的研究进展[J]. 化工学报, 2014, 65(7): 2645-2656.
- Cao Yonghai, Li Bo, Yu Hao, et al. Advances on catalytic oxidations catalyzed by carbon nanomaterials in the liquid-phase[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2014, 65(7): 2645-2656.(in Chinese)
- [18] 张建斌, 周群芳, 刘伟, 等. 多壁碳纳米管对三丁基锡的吸附行为及其细胞毒性效应研究[J]. 环境科学学报, 2009, 29(5): 1056-1062.
- Zhang Jianbin, Zhou Qunfang, Liu Wei, et al. The adsorption behavior of multiple-wall carbon nanotubes on tributyltin and their combined cytotoxicity[J]. Acta Scientiarum Circumstantiae, 2009, 29(5): 1056-1062.(in Chinese)
- [19] Block P, Brown R, David R. Novel Activation Technologies for Sodium Persulfate *in situ* Chemical Oxidation[C]// Proceedings of the Fourth International Conference on the Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, 2004.
- [20] Huang Y, Huang Y. Identification of produced powerful radicals involved in the mineralization of bisphenol A using a novel UV- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ - H_2O_2 -Fe() two-stage oxidation process[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 162(2): 1211-1216.