

煤气化渣活化过硫酸盐体系氧化去除菲

郭凯, 王嘉琪, 李亚男*, 武亚宁

(太原理工大学 环境科学与工程学院, 山西 晋中 030600)

摘要: 采用固体废弃物煤气化渣 (CGS) 作为过硫酸盐 (PS) 的活化剂, 考察 CGS/PS 对菲的去除性能。使用 SEM-EDS、XPS 表征了 CGS 的微观结构和元素组成; 通过自由基掩蔽实验和电子顺磁共振 (EPR) 实验确定自由基种类; 考察了 CGS 质量浓度、PS 初始浓度、初始 pH、共存离子对 CGS/PS 体系中菲去除率的影响, 探讨了反应机理并推测降解路径, 并使用 ECOSAR 软件评估菲及其产物的毒性。结果表明, CGS 中 Fe 元素质量分数为 11.9%, 可有效活化 PS。在菲质量浓度为 1 mg/L、pH=3、CGS 质量浓度为 0.7 g/L、PS 初始浓度为 1 mmol/L 的条件下, 60 min 后 CGS/PS 体系对菲的去除率可达 95.34%, PS 的利用率为 29.18%。菲降解过程符合伪一级动力学模型, CGS/PS 体系产生了 $\text{SO}_4\cdot$ 和 $\cdot\text{OH}$, 且 $\text{SO}_4\cdot$ 在菲降解过程中起主要作用, 共存离子 HCO_3^- 、 NO_3^- 对反应的抑制作用较显著。菲主要通过去羰基、羟基化、脱碳等反应分解为长链酸、酯, 最终转化为 CO_2 和 H_2O 。ECOSAR 模型评估发现, 菲降解的中间产物毒性普遍低于菲。

关键词: 菲; 煤气化渣; 过硫酸盐; 活性自由基; 共存离子; 水处理技术

中图分类号: X784 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2024) 05-1108-08

Removal of phenanthrene by coal gasification slag
activated persulfate system

GUO Kai, WANG Jiaqi, LI Yanan*, WU Yaning

(College of Environmental Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Jinzhong 030600, China)

Abstract: Coal gasification slag (CGS), a kind of solid waste generated during the coal gasification process, was used as persulfate (PS) activator. And the removal performance of CGS/PS for phenanthrene was evaluated, while the microstructure and elemental composition of CGS were characterized by SEM-EDS and XPS. Moreover, the species of free radicals were determined by free radical masking experiment and electron paramagnetic resonance (EPR) experiment. The effects of CGS mass concentration, PS initial concentration, initial pH and co-existing ions on the removal rate of phenanthrene in CGS/PS system were further investigated. The reaction mechanism and degradation path were discussed, and the toxicity of phenanthrene as well as its products were evaluated by ECOSAR software. The results showed that Fe element with a mass fraction of 11.9% was identified in CGS, indicating CGS an effective PS activator. The removal rate of phenanthrene reached 95.34% and the utilization rate of PS reached 29.18% after 60 min of reaction under the conditions of mass concentration 1 mg/L phenanthrene, pH=3, mass concentration 0.7 g/L CGS and 1 mmol/L PS initial concentration. The degradation process of phenanthrene conformed to pseudo first-order reaction kinetics, with CGS/PS producing $\text{SO}_4\cdot$ and $\cdot\text{OH}$, and $\text{SO}_4\cdot$ playing a dominant role during the oxidation. The coexisting ions of HCO_3^- and NO_3^- exhibited significant inhibitory effect on the reaction. Phenanthrene was decomposed into long-chain acids and esters through decarbonylation, hydroxylation and decarbonization, and ultimately converted into CO_2 and H_2O . Meanwhile, the ECOSAR model evaluation indicated that the toxicity of intermediate products from phenanthrene decomposition was generally lower than that of phenanthrene.

收稿日期: 2023-06-01; 定用日期: 2023-07-25; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230439

基金项目: 自然资源部生态地球化学重点实验室开放基金项目 (ZSDHJJ201804); 山西省应用基础研究计划项目 (20210302123121); 山西省回国留学人员科研教研资助项目 (2023-054)

作者简介: 郭凯 (1997—), 男, 硕士生, E-mail: 1084276390@qq.com. 联系人: 李亚男 (1983—), 女, 副教授, E-mail: liyanan@tyut.edu.cn.

Key words: phenanthrene; coal gasification slag; persulfate; active free radicals; coexisting ions; water treatment technology

焦化废水是一种典型的高污染工业有机废水, 在高温煤炭化、气体净化和化工产品精炼过程中产生^[1], 其成分复杂, 包括酚类、硫氰化物、氰化物、杂环化合物、多环芳烃等^[2]。菲 (PHE) 是含有 3 个苯环的典型多环芳烃 (PAHs), 具有高疏水性、高化学稳定性、高生态毒性和现有技术难降解的特性, 导致了它们在环境中的持久性^[3-5]。因此, 亟需发展针对这类难降解有机污染物的高效治理技术。

基于过硫酸盐 (PS) 的高级氧化技术因具有绿色高效、氧化能力强等特点受到广泛关注^[6]。过渡金属、热、超声、紫外光、碱等均可活化 PS 产生活性自由基; $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 氧化还原电位为 2.5~3.1 V, 半衰期长^[7-8], 且 PS 具有易储存、便宜、环保等特点, 被广泛应用于水处理中^[9]。 Fe^{2+} 具有无毒、低成本、对环境友好等特点, 通常被选作活化剂^[10], 但直接投加过量 Fe^{2+} 易导致出水化学需氧量 (COD) 升高。而人工合成活化剂^[11-12] 又存在制备过程复杂、造价高、实际应用难等问题。因此, 选择合适的活化剂仍是目前 PS 高级氧化技术研究的主要方向。煤气化渣 (CGS) 是煤气化过程中生成的固体废弃物, 主要由 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO 等无机矿物和部分残炭构成。CGS 中含有铁基物质, 表明其具有活化 PS 的潜力, 且 CGS 具有弱磁性, 易实现固液分离, 在常温常压下即可反应, 不产生二次污染的同时还可重复利用。

本文拟构建 CGS/PS 体系, 通过考察 CGS 质量浓度、PS 质量浓度、初始 pH 和共存物质等因素对 CGS/PS 体系去除菲的影响, 确定最适反应条件, 分析去除机理, 为处理含 PAHs 类有机废水提供新的依据。此外, 通过 GC-MS 检测中间产物, 推测菲的降解路径, 明晰 CGS/PS 体系氧化去除菲的反应机制, 完善 CGS/PS 体系氧化去除 PAHs 类有机物理理论, 以为含菲有机废水的处理提供参考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

乙腈、甲醇 (MeOH)、叔丁醇 (TBA)、异丙醇 (IPA)、菲 (质量分数 $\geq 97\%$), 色谱纯, 上海麦克林生化科技股份有限公司; 过硫酸钠 (PS)、 NaHCO_3 、腐植酸 (HA)、KI、 H_2SO_4 、 NaOH , 分析纯, 北辰方正试剂厂; 实验用水均为超纯水, 自制。

RF-6000 荧光分光光度计, 日本 Shimadzu 公司; UV-1100 紫外-可见分光光度计, 美析 (中国) 仪器有限公司; HJ-6A 多头磁力搅拌器, 金坛区西城新瑞仪器厂; PHS-3C 型 pH 计, 上海仪电科学仪器有限公司; JSM-IT700HR 型场发射电子显微镜

(SEM-EDS), 日本电子株式会社; Aeris 型 X 射线衍射仪 (XRD), 荷兰 PANalytical 公司; K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; 7890A-5975C 型气质联用仪 (GC-MS), 安捷伦科技 (中国) 有限公司; E500 型电子顺磁共振波谱仪, 德国 Bruker 公司。

1.2 CGS 的处理

取 CGS, 用超纯水多次冲洗, 将固体在 45 °C 干燥 2 h, 然后研磨, 过 60 目筛, 备用。

1.3 表征方法和性能测试

采用 SEM-EDS 观察 CGS 的表面形貌和元素组成。形貌拍摄时加速电压为 3 kV, 能谱图拍摄时加速电压为 15 kV, 探测器为 SE2 二次电子探测器。采用 XPS 分析 CGS 反应前后的元素构成: 全谱扫描通能为 150.0 eV, 步长 1.000 eV; 窄谱扫描通能为 50.0 eV, 步长 0.100 eV。

1.4 CGS/PS 体系氧化去除菲实验

取 2 mL 菲储备液 (0.0125 g 菲溶于 250 mL 乙腈中, 得到质量浓度为 0.05 g/L 的菲储备液), 用超纯水定容到 100 mL, 转移至 250 mL 烧杯中, 将烧杯放置在磁力搅拌器上, 控制转速为 250 r/min, 使用稀 H_2SO_4 或 NaOH 调节 pH=3, 加入定量的 CGS 和 PS, 反应 60 min。实验过程中定点取样后放入预先加入 1 mL 甲醇的离心管, 用 0.22 μm 滤膜过滤, 测定菲含量, 用式 (1) 计算去除率:

$$R/\% = \frac{\rho_0 - \rho_t}{\rho_0} \quad (1)$$

菲质量浓度采用荧光分光光度计测定^[13]。检测条件为: 激发波长 250 nm, 发射波长 300~500 nm, 步长 3 nm, 扫描速率 2000 nm/min。

伪一级反应动力学方程: $-\ln(\rho_0/\rho_t) = kt$ (2) 式中: ρ_0 为菲初始质量浓度, mg/L; ρ_t 为反应 t (min) 时溶液中菲的质量浓度, mg/L; k 为反应动力学常数, min^{-1} 。

在影响因素探究实验中, 实验条件菲质量浓度为 1 mg/L、pH=3、CGS 质量浓度为 0.7 g/L、PS 初始浓度为 1 mmol/L。

Fe^{2+} 质量浓度测定: 参照《水和废水监测分析方法》(第四版), 采用邻二氮菲络合显色法, 利用紫外-可见分光光度计在 510 nm 波长下测定溶液的吸光度, 缓冲溶液为乙酸-乙酸铵溶液。

1.5 PS 利用率的测定

采用 KI 分光光度法测定, 实验过程中定点取 0.25 mL 反应液加入到 6 mL NaHCO_3 -KI 混合溶液 (0.4 g NaHCO_3 、8.0 g KI, 超纯水定容至 100 mL),

振荡摇匀反应 15 min 后, 使用紫外-可见分光光度计在波长 (λ) = 352 nm 处测定反应液的吸光度^[14]。用式 (3) 计算 PS 利用率:

$$U/\% = \frac{c_0 - c_t}{c_0} \times 100 \quad (3)$$

式中: U 为 PS 利用率, %; c_0 为 PS 初始浓度, mmol/L; c_t 为反应 t (min) 时溶液中 PS 的浓度, mmol/L。

1.6 菲降解中间产物的检测

色谱条件: 色谱柱为 HP-5MS (30.0 m × 250 μ m × 0.25 μ m); 色谱柱起始温度 70 $^{\circ}$ C 保持 1 min, 以 10 $^{\circ}$ C/min 的速率升至 300 $^{\circ}$ C 保持 10 min; 汽化室温度 300 $^{\circ}$ C; 传输线温度 300 $^{\circ}$ C; 载气为 He 气; 载气流量 1.0 mL/min; 不分流, 进样量 0.1 mL。质谱条件: EI 源; 电子能量 70 eV; 离子源温度 230 $^{\circ}$ C; 四极杆 150 $^{\circ}$ C; 扫描范围 (m/z) 为 35~550。

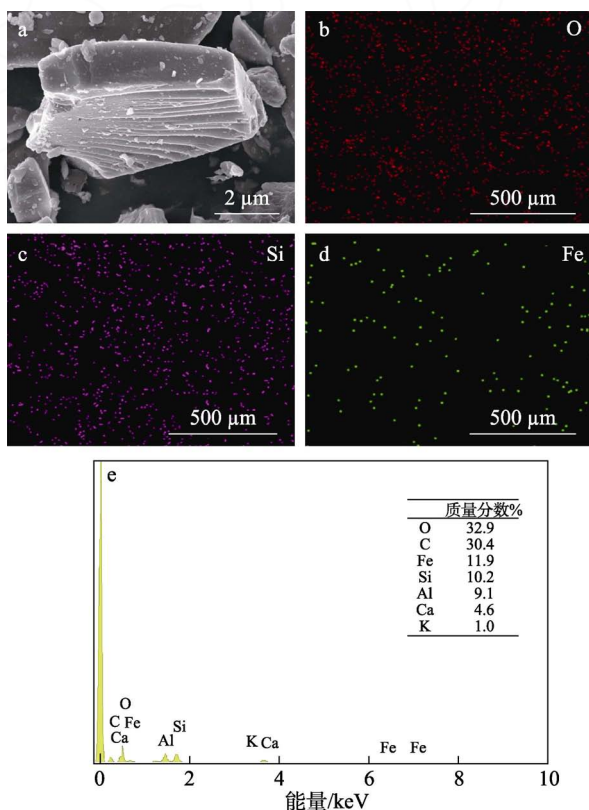
1.7 电子顺磁共振 (EPR) 实验

实验进行 5 min 后, 取 1 mL 反应溶液与 0.1 mL 的 5,5-二甲基-1-吡咯啉- N -氧化物 (DMPO) 溶液 (100 mmol/L) 混合均匀, 之后放入电子顺磁共振波谱仪中检测。

2 结果与讨论

2.1 CGS 的表征

图 1 为 CGS 的 SEM-EDS 谱图及元素质量分数。



a—CGS 的 SEM 图; b, c, d—O、S、Fe 元素的 EDS 谱图; e—CGS 的元素质量分数

图 1 CGS 的 SEM-EDS 谱图

Fig. 1 SEM-EDS images of CGS

从图 1a 可见, CGS 粉末呈块状, 表面光滑但不规则, 尺寸范围为 2~10 μ m, 可提供较多反应位点。从图 1b、c、d 可以看出, O、Si、Fe 元素分布均匀。由图 1e 可知, CGS 主要由 O、C、Fe、Si、Al 元素组成, 还含有少量的 Ca、K; Fe 元素质量分数达 11.9%, 表明其具有活化 PS 的潜力。

2.2 CGS/PS 体系降解菲的性能

按照 1.4 节实验方法, 固定其他条件, 探讨了不同体系、CGS 质量浓度、PS 初始浓度对菲去除率的影响。

2.2.1 不同体系对菲去除率的影响

探讨了 CGS、PS 和 CGS/PS 体系中菲的去除率, 结果见图 2。

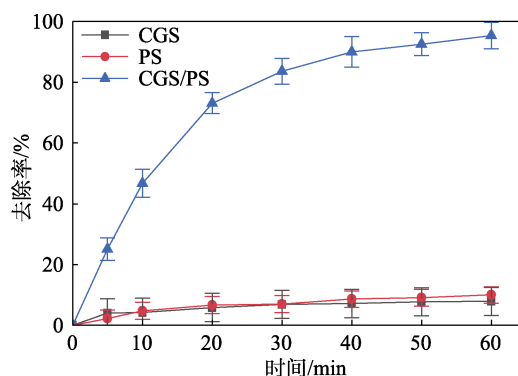
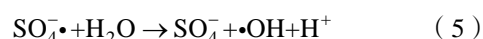
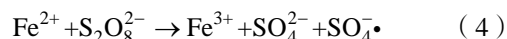


图 2 CGS、PS 和 CGS/PS 体系中菲的去除率

Fig. 2 Removal rate of phenanthrene in CGS, PS and CGS/PS systems

由图 2 可知, 体系中 CGS 和 PS 单独存在时, 菲的去除率均较低。质量浓度为 0.7 g/L 的 CGS 单独存在时, 60 min 后菲的去除率仅为 7.92%, 说明仅使用 CGS 对菲的去除效果不明显; 浓度为 1 mmol/L 的 PS 单独存在时, 60 min 后菲的去除率为 9.99%, 是因为在酸性环境中, $S_2O_8^{2-}$ 具有氧化性, 可直接与菲发生反应。在 CGS/PS 体系中, 菲的去除率在反应 60 min 后达到 95.34%, 这主要是因为 CGS 中所含铁基金属元素催化 PS 产生 $SO_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot OH$, 促进菲的氧化分解。反应式如 (4) 和 (5) 所示:



2.2.2 CGS 质量浓度对菲去除率的影响

图 3 为 CGS 质量浓度对菲去除率的影响。

从图 3 可知, 增加 CGS 的质量浓度可以提高菲的去除率。反应主要发生在前 20 min, 且随着反应的进行, 菲的去除率趋于平缓。当 CGS 的质量浓度从 0.1 g/L 增加到 0.9 g/L 时, 菲在 60 min 后的降解率从 18.57% 增大至 97.68%。主要原因是 CGS 质量浓度增大, 提供了更多的反应位点, 在增加 CGS 与

PS 碰撞概率的同时也加快了自由基的产生速率。

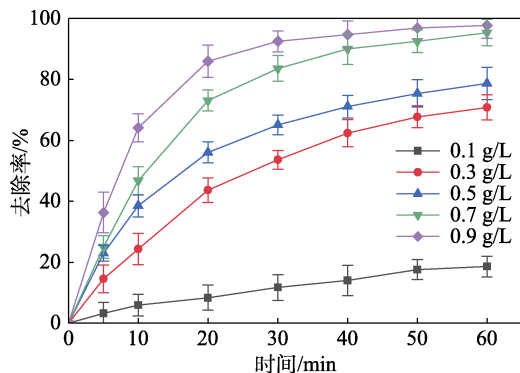


图 3 CGS 质量浓度对菲去除率的影响

Fig. 3 Effect of CGS mass concentration on removal rate of phenanthrene

不同 CGS 质量浓度下的反应动力学参数见表 1。由表 1 可知, 当 CGS 的初始质量浓度从 0.1 g/L 增至 0.9 g/L 时, k 随之从 0.0034 min^{-1} 升高到 0.0631 min^{-1} , 反应符合伪一级动力学模型。

表 1 不同 CGS 质量浓度下的动力学参数

Table 1 Kinetic parameters under different CGS mass concentration

$\rho/(\text{g/L})$	k/min^{-1}	R^2
0.1	0.0034	0.9820
0.3	0.0209	0.9795
0.5	0.0250	0.9564
0.7	0.0512	0.9871
0.9	0.0631	0.9602

CGS 质量浓度对 PS 利用率的影响结果如图 4 所示。由图 4 可知, 当 CGS 质量浓度增加时, PS 的利用率随之增加, 这意味着更多 PS 被活化产生活性自由基, 提高了对菲的去除率。当 CGS 质量浓度较少时, 溶液中起活化作用的 Fe^{2+} 含量少, 难以有效去除菲。

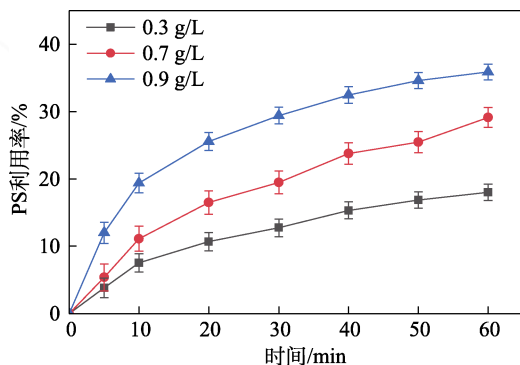


图 4 CGS 质量浓度对 PS 利用率的影响

Fig. 4 Effect of CGS mass concentration on PS using rate

2.2.3 PS 初始浓度对菲去除率的影响

图 5 为 PS 初始浓度对菲去除率的影响。

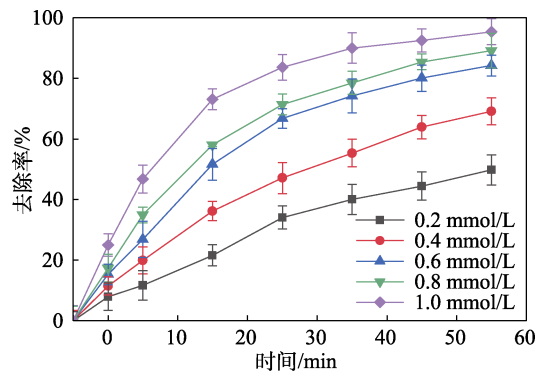


图 5 PS 初始浓度对菲去除率的影响

Fig. 5 Effect of PS initial concentration on removal rate of phenanthrene

从图 5 可见, 增大 PS 初始浓度可以提高菲的去除率。当 PS 初始浓度分别为 0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 mmol/L 时, 反应 60 min 后菲的去除率分别为 49.78%、69.09%、84.23%、89.13%、95.34%。

表 2 为不同 PS 初始浓度的反应动力学参数。由表 2 可知, PS 初始浓度从 0.2 mmol/L 增大到 1.0 mmol/L, 反应速率常数也从 0.0116 min^{-1} 升高到 0.0512 min^{-1} 。这是因为, CGS/PS 体系中 PS 初始浓度提高时, 会产生更多的活性自由基, 促进菲的氧化降解, 使得菲的去除率提高^[15]。

表 2 不同 PS 初始浓度的反应动力学参数

Table 2 Kinetic parameters under different PS initial concentrations

$c_0/(\text{mmol/L})$	k/min^{-1}	R^2
0.2	0.0116	0.9898
0.4	0.0196	0.9975
0.6	0.0316	0.9910
0.8	0.0372	0.9954
1.0	0.0512	0.9871

图 6 为 PS 初始浓度对 PS 利用率的影响。

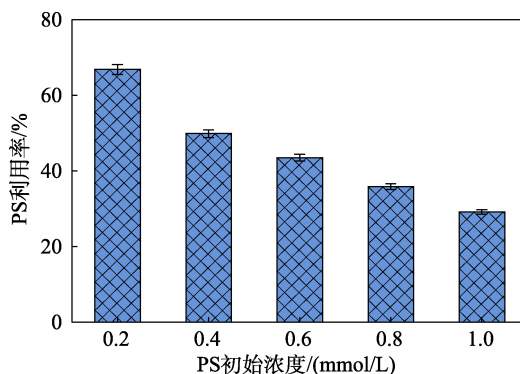


图 6 PS 初始浓度对 PS 利用率的影响

Fig. 6 Effect of PS initial concentration on PS using rate

由图 6 可见, CGS 质量浓度为 0.7 g/L, PS 初

始浓度从 0.2 mmol/L 提高到 1.0 mmol/L, PS 利用率从 66.83% 降至 29.18%, 意味着 PS 初始浓度的增加虽然可以加快对菲的降解速率, 但会降低 PS 的利用率。

2.2.4 初始 pH 对菲去除率的影响

图 7 为不同初始 pH 对菲去除率的影响。

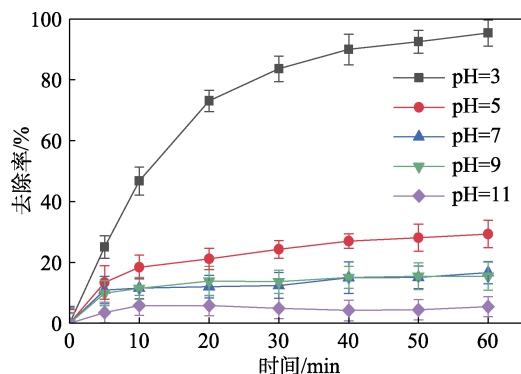


图 7 不同初始 pH 对菲去除率的影响

Fig. 7 Effect of different initial pH on removal rate of phenanthrene

从图 7 可见, 菲的去除率明显受初始 pH 的影响。溶液初始 pH 为 3 时, 菲的去除率最高, 达到 95.34%。当 pH>5 时, 菲的去除率均<30%。这主要是因为, pH 对自由基的产生和有机物的氧化降解有很强的影响^[16]。SO₄•⁻在酸性反应体系中占主导地位, 如式 (6)、(7) 所示。同时, 较低 pH 下会释放更多的 Fe²⁺, 这将在一定时间内加速 PS 的活化以降解菲^[17]。而在初始 pH>8 后, Fe²⁺很容易通过溶解氧转化为 Fe³⁺, Fe³⁺会沉淀并覆盖于催化剂表面进而形成电子屏障以抑制催化剂表面上 Fe²⁺和 e⁻的释放^[18]。

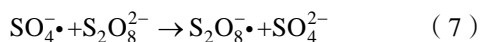
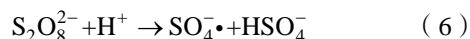


图 8 为在 pH=3 时, 测定的反应过程中 Fe²⁺质量浓度。

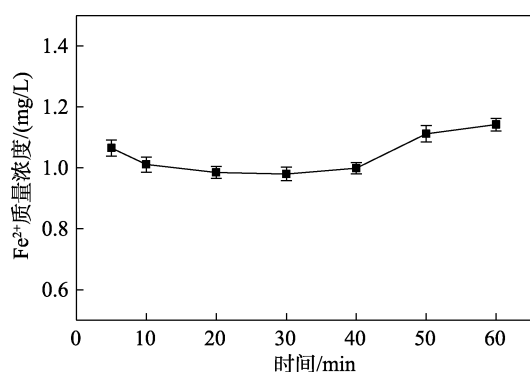


图 8 Fe²⁺质量浓度随时间的变化

Fig. 8 Change of Fe²⁺ mass concentration with time

从图 8 可见, 实验过程中 Fe²⁺的质量浓度保持在 1.0~1.2 mg/L, 说明 Fe²⁺浸出速率稳定。此外, 还测定了 pH 为 7 和 8 时 Fe 的总质量浓度, 反应 60 min 时均<0.05 mg/L。可见, 高 pH 会影响 CGS 浸出 Fe²⁺, 从而影响对 PS 的活化, 最终影响菲去除率。

2.2.5 共存阴离子对菲去除率的影响

按 1.4 节实验条件, 考察了共存离子 HCO₃⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、Cl⁻ (浓度均为 10 和 50 mmol/L) 对菲去除率的影响, 结果见图 9。

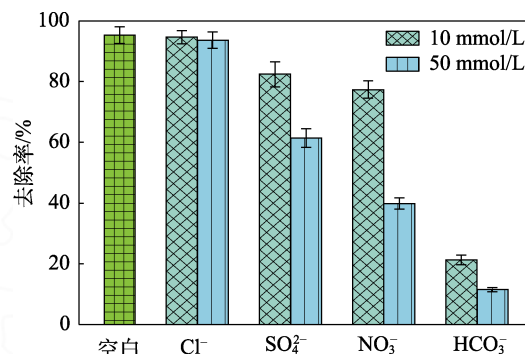
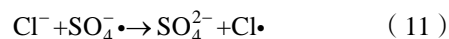
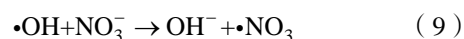
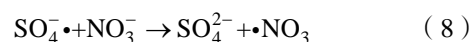


图 9 共存离子对菲去除率的影响

Fig. 9 Effect of coexisting ions on removal rate of phenanthrene

由图 9 可知, 4 种阴离子对菲去除均表现出抑制作用, 抑制作用由大到小顺序为 HCO₃⁻>NO₃⁻>SO₄²⁻>Cl⁻。HCO₃⁻主要通过影响溶液 pH 抑制反应。加入浓度为 10、50 mmol/L 时均可使溶液的 pH>9, 而在碱性条件下 CGS/PS 体系去除菲的效果较差。NO₃⁻浓度分别为 10、50 mmol/L 时, 菲的去除率降至 77.37%、39.83%, 这是因为, NO₃⁻可以与 SO₄•⁻、•OH 发生反应产生一些活性较低的自由基^[19], 反应式如 (8)、(9) 所示。SO₄²⁻浓度为 10、50 mmol/L 时, 菲的去除率分别为 82.4% 和 61.4%, 这是因为, SO₄²⁻的存在抑制了反应式 (4) 和 (5) 的进行, 减少了 SO₄•⁻、•OH 的产生。

Cl⁻对菲去除率影响较小, 当 Cl⁻浓度分别为 10、50 mmol/L 时, 菲的去除率比未加入 Cl⁻时分别降低 0.71%、1.72%。少量的 SO₄•⁻、•OH 会与 Cl⁻发生反应生成活性较低的自由基^[20], 如式 (10)、(11) 所示。



2.2.6 HA 对菲去除率的影响

图 10 为不同质量浓度 HA 对菲去除率的影响。王磊等^[6]研究表明, 在 PS 应用于实际水体时, HA 会对其氧化过程产生重要影响。

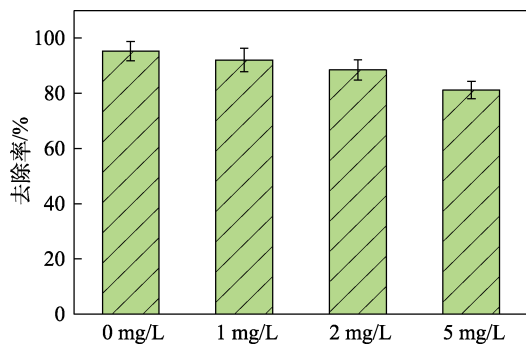


图 10 HA 质量浓度对菲去除率的影响

Fig. 10 Effect of HA mass concentration on removal rate of phenanthrene

从图 10 可见, HA 对 CGS/PS 体系降解菲有抑制作用。当溶液 HA 质量浓度分别为 0、1、2、5 mg/L 时, 菲的去除率逐渐降低, 分别为 95.34%、92.11%、88.55%、81.27%。这是因为, 一方面, HA 会消耗 CGS/PS 体系中的 PS, 进而抑制菲的降解反应; 另一方面, HA 也会与活性自由基发生化学反应, 消耗一定量的活性自由基^[21]; 此外, HA 的存在还可以加快 Fe³⁺/Fe²⁺的循环^[22]。

2.3 CGS/ PS 体系去除菲的反应机制

2.3.1 自由基掩蔽实验

图 11 为自由基掩蔽结果。选用 IPA (100 mmol/L) 作为 SO₄•、•OH 的掩蔽剂, TBA (100 mmol/L) 作为 •OH 掩蔽剂^[23], 以确定 CGS/PS 体系中起主要作用的活性自由基。从图 11 可见, 当溶液中加入 IPA 和 TBA 后, CGS/PS 体系对菲的去除率被抑制。与未加入猝灭剂相比 (原始), IPA 使体系 60 min 时, 菲的去除率下降了 81.53%; TBA 使体系 60 min 时, 菲的去除率下降了 32.06%; 可见在 CGS/PS 体系氧化去除菲的过程中产生了 SO₄•、•OH, SO₄•在菲的去除过程中起主导作用。

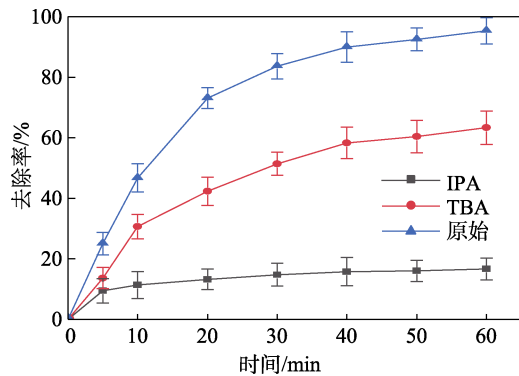


图 11 自由基猝灭剂对菲去除率的影响

Fig. 11 Effect of quencher on removal rate of phenanthrene

为了进一步确定 CGS/PDS 体系中产生的自由基, 进行了 EPR 实验, 结果如图 12 所示。

从图 12 可知, DMPO-SO₄•和 DMPO•OH 特征峰的存在证明了 CGS/PS 体系对菲的降解过程中产生的自由基是 SO₄•、•OH。

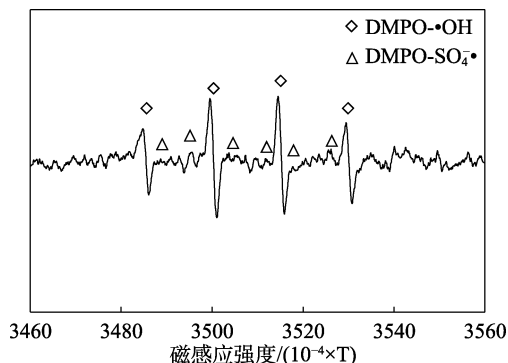


图 12 CGS/PDS 体系 EPR 谱图

Fig. 12 EPR spectrum of CGS/PDS system

2.3.2 XPS 分析

图 13 为 CGS 的 XPS 谱图。

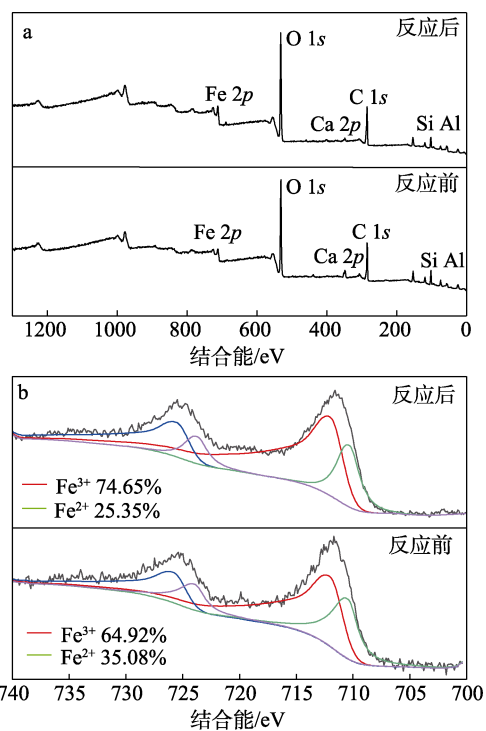


图 13 CGS 的 XPS 总谱图 (a) 及其 Fe 2p 高分辨率 XPS 谱图 (b)

Fig. 13 XPS survey spectra of CGS (a), and high-resolution XPS spectra of Fe 2p (b)

由图 13a 可知, CGS 中含有 Al、Si、O、C、Fe、Ca 元素, 这与 SEM-EDS 结果一致。反应前后的元素种类无变化, 说明 CGS 稳定性好。为了探讨 PS 活化的机理, 对反应前后 Fe 元素质量分数进行测定, Fe 2p 的 XPS 光谱如图 13b 所示。由图 13b 可知, CGS 的 Fe 2p_{3/2} 光谱在结合能 710.67、712.15 eV 处分解为两个峰, 分别对应 Fe²⁺、Fe³⁺^[24-25]。反应

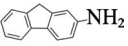


后, Fe^{2+} 质量分数从反应前的 35.08% 下降到 25.35%, 而 Fe^{3+} 质量分数从反应前的 64.92% 升高到 74.65%, 表明, 在 CGS/PS 体系中菲被氧化去除后, Fe^{2+} 转化为 Fe^{3+} , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 中的过氧化氢键 ($-\text{O}-\text{O}-$) 可通过 Fe^{2+} 电子转移断裂, 在 CGS/PS 体系中生成 Fe^{3+} , 并产生 $\text{SO}_4^{\bullet-}$ 、 $\bullet\text{OH}$ ^[26]。

2.4 菲的降解路径

在反应过程中取样进行 GC-MS 分析, 结果见表 3。

表 3 菲降解产物的 GC-MS 分析结果

Table 3 GC-MS analysis results of phenanthrene degradation products

化合物名称	化学式	结构式	保留时间/min
2-氨基苄 (E)	$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}$		14.422
间甲基苯乙酮 (F)	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$		6.293
间异丙基甲苯 (G)	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}$		3.852

由表 3 可见, 菲降解的中间产物为 2-氨基苄 (E)、间甲基苯乙酮 (F)、间异丙基甲苯 (G)。经推测, 菲的降解路径主要有 2 条, 如图 14 所示。

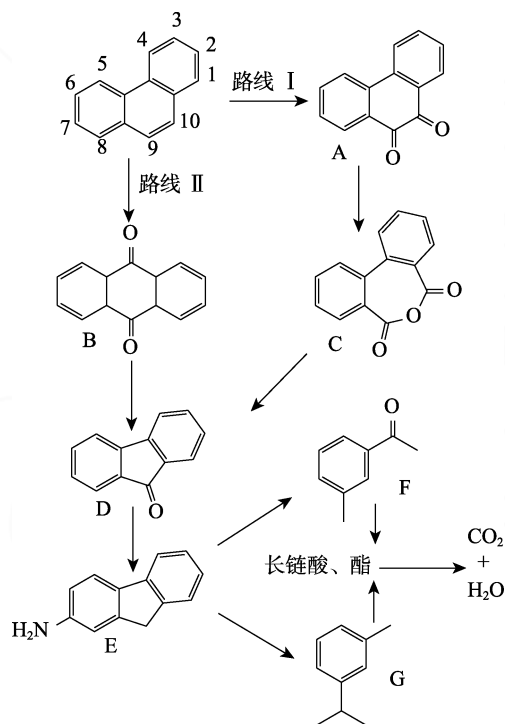


图 14 菲在 CGS/PS 体系中的降解路线

Fig. 14 Degradation routes of phenanthrene in the CGS/PS system

路线 I 中, CGS/PS 体系产生的自由基 ($\text{SO}_4^{\bullet-}$ 、 $\bullet\text{OH}$) 首先攻击具有最高电子云密度、最活跃的位于菲中心环上的 C9 和 C10 位点, 形成 9,10-菲醌 (A)^[27]。9,10-菲醌在加氧作用下转化为联苯酸酐 (C)^[28], 酸酐进一步脱去 CO_2 生成 9-苄酮 (D)^[29]。

9-苄酮在去羰基反应后生成 E, 再通过 C—C 键的断裂生成产物 F、G。产物 F、G 继续转化为长链酸、酯, 进而被完全矿化。在路线 II 中, 菲还可能经异构化、羟基化、互变异构生成 9,10-蒽二酮 (B)^[30]。随后, 9,10-蒽二酮去 C—O 键反应生成 9-苄酮 (D)^[31] 后, 进入路线 I 中产物 E 后续的降解反应。

可见, CGS/PS 体系氧化菲时主要通过去羰基、羟基化、脱碳等反应分解为长链酸、酯, 最终转化为 CO_2 和 H_2O 。

2.5 降解产物毒性预估

ECOSAR (Ecological Structure Activity Relationships Predictive Model) 生态毒性预测软件通过使用计算机化的结构活性关系 (SAR) 来预估化学品对鱼类、水蚤和绿藻的急性和慢性毒性^[32]。由于转化产物通常具有不同的毒性, 因此使用 ECOSAR 预测了菲及中间产物的毒性, 分类标准及物质含量 (《全球化学品统一分类和标签制度》) 见表 4, 预测结果如表 5 所示。

表 4 毒性划分标准

Table 4 Classification of toxicity standards

类别	物质含量
剧毒	$\text{LC}_{50}/\text{EC}_{50}/\text{ChV} < 1 \text{ mg/L}$
有毒	$1 \text{ mg/L} < \text{LC}_{50}/\text{EC}_{50}/\text{ChV} < 10 \text{ mg/L}$
有害	$10 \text{ mg/L} < \text{LC}_{50}/\text{EC}_{50}/\text{ChV} < 100 \text{ mg/L}$
无害	$\text{LC}_{50}/\text{EC}_{50}/\text{ChV} > 100 \text{ mg/L}$

注: LC_{50} 为 50% 致死质量浓度; EC_{50} 为引起 50% 最大反应的物质的有效质量浓度; ChV 为无观测到的效应质量浓度和最低观测到的影响质量浓度的几何平均值。

表 5 菲及其产物的毒性预测结果

Table 5 Toxicity prediction results of PHE and its products

产物	鱼类		水蚤		绿藻	
	$\text{LC}_{50}(96 \text{ h})$	ChV	$\text{LC}_{50}(48 \text{ h})$	ChV	$\text{EC}_{50}(96 \text{ h})$	ChV
PHE	1.15	0.145	0.81	0.144	1.47	0.63
A	6.84	0.792	4.48	0.652	6.05	2.18
B	10.60	1.200	6.82	0.940	8.49	2.93
C	4.16	0.497	2.80	0.437	4.20	1.60
D	5.99	0.694	3.93	0.570	5.29	1.90
E	3.75	0.024	0.98	0.013	2.12	0.34
F	15.60	1.710	9.78	1.240	10.80	3.50
G	1.78	0.216	1.21	0.198	1.94	0.76

就急性毒性而言, 中间产物大多数属于“有毒”类别, 与目标污染物菲相比, 其对 3 种水生生物的急性毒性较低。对鱼类而言, 除 9,10-蒽二酮和间甲基苯乙酮属于“有害”类别, 其他物质均属于“有毒”类别; 对水蚤而言, 除非和 2-氨基苄属于“剧毒”类别, 其他物质均属于“有毒”类别; 对绿藻而言, 除间甲基苯乙酮属于“有害”类别, 其他均

属于“有毒”类别。在慢性毒性方面,除 9,10-蒽二酮和间甲基苯乙酮外,其他物质对鱼类都属于“剧毒”类别。此外,除间甲基苯乙酮外,其他物质对水蚤均属于“剧毒”类别。

此预测对菲及其中间产物的毒性有一个基本的了解。总的来说,在菲的降解过程中,毒性整体水平趋向于毒性减弱方向,已说明 CGS/PS 体系对菲的处理是一个有效途径。

2.6 CGS 的可重复使用性

为明确 CGS 的可重复使用性,进行 3 次 CGS 活化 PS 实验,测定 CGS/PS 体系对菲的去除率。每次反应后收集剩余的 CGS,重复实验操作流程,结果如图 15 所示。

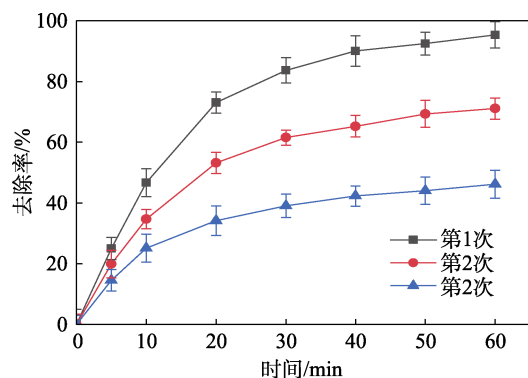


图 15 CGS 的循环利用

Fig. 15 Cyclic utilization of CGS

由图 15 可见,随着循环次数的增加,CGS 活化 PS 的能力逐渐减弱,其原因是循环次数的增加消耗了 CGS 中有效催化 PS 的组分。第 1 次循环时,60 min 时菲的去除效率为 95.34%;第 2 次循环时,菲的去除效率下降到 71.06%;第 3 次循环时,60 min 时菲的去除效率为 46.18%。可见,CGS 具有一定的可重复利用性。

3 结论

(1) CGS/PS 体系可有效活化 PS,反应 60 min 后对菲的去除率可达 95.34%;降解反应符合伪一级动力学模型。在一定范围内,提高 CGS 质量浓度和初始 PS 浓度均可有效提高菲的去除率。

(2) 共存离子均抑制 CGS/PS 体系对菲的去除,抑制效果由大到小排序为 $\text{HCO}_3^- > \text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$ 。

(3) 在 CGS/PS 体系中,主要发生的反应是 CGS 中 Fe^{2+} 活化 PS 产生活性自由基 ($\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$),降解过程中 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 起主要作用。

(4) CGS/PS 体系氧化去除菲时,主要通过去羰基、羟基化、脱碳等反应将菲分解为长链酸、酯,最终使之转化为 CO_2 和 H_2O 。

参考文献:

- [1] KE X, WEI T, WEI G R, *et al.* Integrated process for zero discharge of coking wastewater: A hierarchical cycle-based innovation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 457: 141257.
- [2] CUI B, FU S Z, HAO X, *et al.* Synergistic effects of simultaneous coupling ozonation and biodegradation for coking wastewater treatment: Advances in COD removal, toxic elimination, and microbial regulation[J]. *Chemosphere*, 2023, 318: 137956.
- [3] HUANG Q, ZHOU M Z, ZHOU J J, *et al.* Roles of oxidant, activator, and surfactant on enhanced electrokinetic remediation of PAHs historically contaminated soil[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2022, 29: 88989-89001.
- [4] SARANYA K, PALANISAMI T, KADIYALA V, *et al.* Remediation approaches for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) contaminated soils: Technological constraints, emerging trends and future directions[J]. *Chemosphere*, 2017, 168: 944-968.
- [5] WANG J, XIA K, MICHAEL G W, *et al.* Application of biochar to soils may result in plant contamination and human cancer risk due to exposure of polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. *Environment International*, 2018, 121: 169-177.
- [6] WANG L (王磊), CHENG X X (成先雄), LIAN J F (连军锋), *et al.* Degradation of azo dye by catalyzed persulfate with spinel $\text{c-CuFe}_2\text{O}_4$ [J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(10): 2117-2124.
- [7] CHEN M D, SHAN C C, ZHANG W J, *et al.* Efficient removal of *Phaeocystis globosa* from seawater with the persulfate activation by arbutin-modified cellulose nanocrystals[J]. *Chemosphere*, 2023, 313: 137647.
- [8] AKDAG S, RAD T S, KEYIKOGLU R, *et al.* Peroxydisulfate-assisted sonocatalytic degradation of metribuzin by La-doped ZnFe layered double hydroxide[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2022, 91: 106236.
- [9] LI R C, JIN X Y, MALLAVARAPU M, *et al.* Heterogeneous Fenton oxidation of 2,4-dichlorophenol using iron-based nanoparticles and persulfate system[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 264: 587-594.
- [10] YUAN Y F, ZHANG C G, ZHAO C H, *et al.* One-step preparation of a novel graphitic biochar/CuO/Fe₃O₄ composite using CO₂-ambiance pyrolysis to activate peroxydisulfate for dye degradation[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2023, 125: 26-36.
- [11] ZHU D D, XUE B, JIANG Y S, *et al.* Using chemical experiments and plant uptake to prove the feasibility and stability of coal gasification fine slag as silicon fertilizer[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26: 5925-5933.
- [12] QIAO Q X, ZHOU H M, GUO F Q, *et al.* Facile and scalable synthesis of mesoporous composite materials from coal gasification fine slag for enhanced adsorption of malachite green[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 379: 134739.
- [13] WANG L X (王乐心). Performance and mechanism of Fe(VI) combined technology in degradation of phenanthrene in water[D]. Jinzhong: Taiyuan University of Technology (太原理工大学), 2021.
- [14] LIANG C J, HUANG C F, NIHAR M, *et al.* A rapid spectrophotometric determination of persulfate anion in ISCO[J]. *Chemosphere*, 2008, 73: 1540-1543.
- [15] ZHANG K, YANG Q L, JIN Y W, *et al.* Catalytic activation of peroxydisulfate by secondary mineral derived self-modified iron-based composite for florfenicol degradation: Performance and mechanism[J]. *Chemosphere*, 2023, 313: 137616.
- [16] LIANG C J, WANG Z S, BRUELL C J. Influence of pH on persulfate oxidation of TCE at ambient temperatures[J]. *Chemosphere*, 2007, 66(1): 106-113.
- [17] CHEN X W, YANG B, PATRYK O, *et al.* Vanadium oxide activates persulfate for degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous system [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 364: 79-88.
- [18] GU M B, QIAN S, FAROOQ U, *et al.* Degradation of phenanthrene in sulfate radical based oxidative environment by nZVI-PDA functionalized rGO catalyst[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 354: 541-552.

- [12] XU K (徐坤), WANG L (王玲), GUO L M (郭丽梅), *et al.* Application of hydroxypropyl guar gum fracturing fluid with super-low concentration in coalbed methane reservoir stimulation[J]. *Drilling & Production Technology (钻采工艺)*, 2016, 39(1): 111-114, 11.
- [13] LOVELESS D, HOITSCLAW J, WEAVER J D, *et al.* Multifunctional boronic acid crosslinker for fracturing fluids[C]//International Petroleum Technology Conference, 2014: 17404.
- [14] CUI J (崔佳), ZHANG R S (张汝生), ZHAO M Y (赵梦云), *et al.* Synthesis, characterization and performance evaluation of organic borate cross linker in the new fracturing fluid[J]. *Applied Chemical Industry (应用化工)*, 2017, 46(6): 1055-1057, 1061.
- [15] ZHANG Z, PAN H, LIU P, *et al.* Boric acid incorporated on the surface of reactive nanosilica providing a nano-crosslinker with potential in guar gum fracturing fluid[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, 134(27): 45037.
- [16] XU K, GUAN B, XU M, *et al.* Study on synthesis and properties of nano-organic boron cross-linked agent[J]. *IOP Conference Series Materials Science and Engineering*, 2018, 423(1): 1397-1407.
- [17] JIA W F (贾文峰), CHEN Z (陈作), YAO Y M (姚奕明), *et al.* Fabrication of nanosilica crosslinker and formation of crosslinked hydroxypropyl guar-based fracturing fluids[J]. *Speciality Petrochemical (精细石油化工)*, 2015, 32(5): 15-18.
- [18] WANG Y L (王彦玲), WANG K (王坤), CHEN K (陈凯), *et al.* The effect of pH on the crosslinking performance of organoboron-modified titanium dioxide nanoparticles[J]. *Science Technology and Engineering (科学技术与工程)*, 2017, 17(28): 68-71.
- [19] LIU T Y (刘通义), TANG W Y (唐文越), CHEN G J (陈光杰), *et al.* Preparation and properties of nano-crosslinker BC-27[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2018, 35(4): 683-688.
- [20] XIONG J J (熊俊杰), LI C (李春), YANG S W (杨生文), *et al.* Development and performance evaluation of a boron-modified nanosilica crosslinking agent[J]. *Drilling Fluid & Completion Fluid (钻井液与完井液)*, 2019, 36(2): 245-249.
- [21] LEGEMAH M, GUERIN M, SUN H, *et al.* Novel high-efficiency boron crosslinkers for low-polymer-loading fracturing fluids[J]. *SPE Journal*, 2014, 19(4): 737-743.
- [22] BAI H T (白海涛), ZHAO J P (赵建平), TIAN P R (田培蓉), *et al.* Synthesis and application of organic amine boron crosslinker AB-1[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2015, 32(10): 1157-1161.
- [23] JIA W F (贾文峰), JIANG T X (蒋廷学), CHEN Z (陈作), *et al.* Synthesis of novel dendritic crosslinker for preparation of crosslinked fracturing fluids[J]. *Modern Chemical Industry (现代化工)*, 2016, 36(6): 117-120, 122.
- [24] LUO P D (罗攀登), SONG Z F (宋志峰), ZHANG J B (张建贝), *et al.* Preparation and property evaluation of polyamine boron crosslinker[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2019, 36(9): 1930-1935.
- [25] XU D (徐栋), ZHU W P (朱卫平), BAI K S (白坤森), *et al.* Research progress on synthesis of organic boron crosslinking agent in guar gum fracturing fluid system[J]. *Polymer Bulletin (高分子通报)*, 2023, 36(2): 200-212.
- [26] BISHOP M, SHAHID N, YANG J, *et al.* Determination of the mode and efficacy of the cross-linking of guar by borate using MAS ¹¹B NMR of borate cross-linked guar in combination with solution ¹¹B NMR of model systems[J]. *Dalton Transactions*, 2004(17): 2621-2634.
- [27] WISKUR S L, LAVIGNE J J, AIT-HADDOU H, *et al.* pK_a values and geometries of secondary and tertiary amines complexed to boronic acids-implications for sensor design[J]. *Organic Letters*, 2001, 3(9): 1311-1314.
- [28] LEI C, CLARK P E. Crosslinking of guar and guar derivatives[J]. *SPE Journal*, 2007, 12(3): 316-321.
- [29] ZHU L Y (祝纶宇), YI Z (伊卓), ZHANG W L (张文龙), *et al.* Preparation and properties of organic boron high temperature delayed crosslinking agents[J]. *Petrochemical Technology (石油化工)*, 2017, 46(11): 1413-1418.
- [30] LI X L (李小玲), DING L (丁里), SHI H Q (石华强), *et al.* Development of the super-low concentration hydroxypropyl guar gelled fracturing fluid and its application in Sulige gas field[J]. *Chemical Engineering of Oil & Gas (石油与天然气化工)*, 2013, 42(3): 274-278.
- [31] ZHANG C B (张传保), WANG Y L (王彦玲), CHEN M X (陈孟鑫), *et al.* Research progress on high temperature resistant guar gum fracturing fluid and its damage mechanism to reservoirs[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2022, 41(11): 5912-5924.

(上接第 1115 页)

- [19] LIANG C, SUN H W, LING C C, *et al.* Pyrolysis temperature switchable Fe-N sites in pharmaceutical sludge biochar toward peroxymonosulfate activation for efficient pollutants degradation[J]. *Water Research*, 2023, 228: 119328.
- [20] JI Y F, DONG C G, KONG D Y, *et al.* New insights into atrazine degradation by cobalt catalyzed peroxymonosulfate oxidation: Kinetics, reaction products and transformation mechanisms[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 285: 491-500.
- [21] JIN Y Y, SUN S P, YANG X Y, *et al.* Degradation of ibuprofen in water by Fe(II)-NTA complex-activated persulfate with hydroxylamine at neutral pH[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 337: 152-160.
- [22] LIU H X, CHEN J, WU N N, *et al.* Oxidative degradation of chlorpyrifos using ferrate(VI): Kinetics and reaction mechanism[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 170: 259-266.
- [23] OLMEZ-HANCI T, ARSLAN-ALATON I. Comparison of sulfate and hydroxyl radical based advanced oxidation of phenol[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 224: 10-16.
- [24] FANG Z H, ZHOU Z L, XUE G, *et al.* Application of sludge biochar combined with peroxydisulfate to degrade fluoroquinolones: Efficiency, mechanisms and implication for ISCO[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 426: 128081.
- [25] WU J X, WANG B, LEE B, *et al.* Degradation of sulfamethazine by persulfate activated with organo-montmorillonite supported nano-zero valent iron[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 361:99-108.
- [26] ZHU S J, WANG W, XU Y P, *et al.* Iron sludge-derived magnetic Fe⁰/Fe₃C catalyst for oxidation of ciprofloxacin via peroxy-monosulfate activation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 365: 99-110.
- [27] BYUNG D L, MAMORU I, MASAOKI H. Prediction of Fenton oxidation positions in polycyclic aromatic hydrocarbons by Frontier electron density[J]. *Chemosphere*, 2001, 42: 431-435.
- [28] YU S X, GU X, LU X, *et al.* Degradation of phenanthrene in aqueous solution by a persulfate/percarbonate system activated with CA chelated-Fe(II)[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 333: 122-131.
- [29] LI Y N (李亚男), WANG L X (王乐心), YANG F (杨帆), *et al.* Degradation pathway and mechanisms of phenanthrene by a combined system of Fe(VI) and Fenton[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae (环境科学学报)*, 2021, 41(8): 3175-3184.
- [30] LI H H, YAO Y Z, ZHANG J, *et al.* Degradation of phenanthrene by peroxymonosulfate activated with bimetallic metal-organic frameworks: Kinetics, mechanisms, and degradation products[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 397: 125401.
- [31] LI H H, YAO Y Z, CHEN J L, *et al.* Heterogeneous activation of peroxymonosulfate by bimetallic MOFs for efficient degradation of phenanthrene: Synthesis, performance, kinetics, and mechanisms[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 259: 118217.
- [32] MAN Y L, MARIANNE S, WU C, *et al.* Degradation of difenoconazole in water and soil: Kinetics, degradation pathways, transformation products identification and ecotoxicity assessment[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 418: 126303.