

# 核壳结构纳米铁活化过硫酸盐降解 HBCDs 的研究

张慧鸣, 范均朝, 陈雯铃, 孙红文

(南开大学 环境科学与工程学院, 教育部环境污染过程与基准重点实验室, 天津 300350)

**摘要:** 本文旨在建立一种新型的高效去除持久性溴代阻燃剂-六溴环十二烷(HBCDs)的方法。为此,制备了具有核壳结构的纳米零价铁( $\text{Fe}@ \text{Fe}_2\text{O}_3$ ),用其活化过硫酸盐( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ )对 HBCDs 进行降解去除,并研究了体系 pH 值、物质的量比、HBCDs 初始浓度对降解效率的影响。结果表明: $\text{Fe}@ \text{Fe}_2\text{O}_3$  活化  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  可产生大量强氧化性自由基,在酸性条件下的降解效率要高于中性和碱性; $\text{Fe}@ \text{Fe}_2\text{O}_3$  活化  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  的效果要好于  $\text{Fe}^{2+}$ ,当物质的量比为 3:1 时,对 HBCDs 的降解效果最佳,可达 70%。可见,改性制备的  $\text{Fe}@ \text{Fe}_2\text{O}_3$  活化  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  可以成为一种较为有效的降解 HBCDs 技术。

**关键词:** 核壳结构纳米零价铁线;六溴环十二烷(HBCDs);过硫酸盐;降解

中图分类号: X592; TB383

文献标识码: A

文章编号: 1672-643X(2017)03-0010-05

## Activation of persulfate by core – shell $\text{Fe}@ \text{Fe}_2\text{O}_3$ nanostructures for degradation of HBCDs

ZHANG Huiming, FAN Junzhao, CHEN Wenling, SUN Hongwen

(MOE Key Laboratory of Pollution Processes and Environmental Criteria, College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300350, China)

**Abstract:** This paper was to set up a novel effective technology to remove a persistent brominated flame retardant, which is called hexabromocyclododecanes (HBCDs). The core – shell  $\text{Fe}@ \text{Fe}_2\text{O}_3$  nanostructures were synthesized and adopted to activate persulfate to degrade HBCDs. Furthermore, the influences of pH value, the ratio of  $\text{Fe}@ \text{Fe}_2\text{O}_3$  and persulfate, and initial concentration of HBCDs on HBCDs reduction were studied. The results show that persulfate activated by core – shell  $\text{Fe}@ \text{Fe}_2\text{O}_3$  produced a large number of strong oxidation radicals. The degradation rate of HBCDs under acidic condition was higher than those under alkaline or neutral conditions. The  $\text{Fe}@ \text{Fe}_2\text{O}_3$  activator exhibited greater persulfate activation efficiency compared with the ferrous ions. The highest HBCDs removal rate (70%) was achieved at the ratio of  $\text{Fe}@ \text{Fe}_2\text{O}_3$ : persulfate of 3:1. Therefore, core – shell  $\text{Fe}@ \text{Fe}_2\text{O}_3$  nanostructures are good activators of persulfate to degrade HBCDs.

**Key words:** core – shell  $\text{Fe}@ \text{Fe}_2\text{O}_3$  nanostructures; hexabromocyclododecane(HBCDs); persulfate; degradation

纳米零价铁(Nano zerovalent iron, nZVI)是指粒径在 1~100 nm 范围内的零价铁颗粒,高还原能力和大比表面积的特性使其成为一种高效还原剂<sup>[1]</sup>;而易团聚、易氧化的缺点限制了其使用范围。因此,对 nZVI 进行表面修饰改性,克服其易团聚、易氧化的缺点,是 nZVI 研究的新趋势<sup>[2-3]</sup>。nZVI 可以通过活化分子氧形成 Fenton 体系氧化降解有机污染物,然而 Fenton 反应对 pH 的要求较为严格(pH 3.0),限制了其应用范

围。过硫酸盐作为一种新的氧化剂,其氧化还原电势( $E_0 = 2.01 \text{ V}$ )高于  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $E_0 = 1.76 \text{ V}$ ),反应体系对酸碱度没有严格要求,且经过渡金属活化后会产生强氧化性自由基  $\cdot \text{SO}_4^-$  ( $E_0 = 2.60 \text{ V}$ ),被认为是一种理想的去除污染物的高级氧化技术<sup>[4-5]</sup>。 $\text{Fe}^{2+}$  是  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  的活化剂,但是由于反应过快难以控制而快速消耗  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ,从而不利于污染物的降解。nZVI 作为一种非均相催化剂,可以缓慢释放  $\text{Fe}^{2+}$ ,从而控制反应速度,

收稿日期:2017-02-16; 修回日期:2017-03-22

基金项目:国家 973 计划课题(2014CB441104);国家级本科生科技创新项目(20151005501)

作者简介:张慧鸣(1992-),女,河北张家口人,硕士研究生,主要研究方向为水污染控制化学。

通讯作者:孙红文(1967-),女,天津人,博士,教授,博士生导师,从事污染化学与修复技术的研究。

使反应可以持续进行,更高效地降解污染物<sup>[6-8]</sup>。

六溴环十二烷(HBCDs)作为一种溴代阻燃剂被广泛应用于发泡聚苯乙烯、苯乙烯树脂、纺织材料、电子和塑料制品中<sup>[9]</sup>。稳定的环状结构和没有与化合物之间形成共价键等产品特性,造成其易被释放到环境中。目前,在非生物基质(土壤、底泥、灰尘等)以及生物样品(水生生物、鸟、人体血清等)中均被广泛检出<sup>[10-12]</sup>。研究表明,HBCDs具有持久性、生物富集性、半挥发性及高毒性,在环境中难以被降解,所带来的环境问题亟待解决<sup>[13-14]</sup>。目前,HBCDs的主要去除和降解技术有以吸附为主的物理方法和化学方法等。其中,物理方法只能作为环境污染的简单处理,达不到对HBCDs的永久去除。高级氧化技术通过化学反应,可以达到对HBCDs的永久降解,具有环保清洁、快速高效的特点,是一种非常有前景的污染控制技术。

本研究通过对具有易团聚、易氧化特性的nZVI进行改性,制备具有核壳结构的纳米零价铁线(Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>),并对其结构进行表征;选取HBCDs作为目标污染物,考察了Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>活化过硫酸盐对HBCDs的降解及其影响因素,以期得到一种对HBCDs具有高效去除能力的新型技术。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与材料

HBCDs工业级标准品购于美国J&K Acros,纯度95%。用于分析测试的HBCDs标准溶液购于加拿大Wellington实验室,纯度99.9%。HBCDs标样及HBCDs工业标准品均用丙酮配制成5 000 mg/L的储备液。二甲基嘧啶氮氧化物电子捕获剂(DMPO)购于美国J&K Acros,纯度97%。乙醇、丙酮和正己烷购于天津市康科德科技有限公司,分析纯。其余试剂均购于天津市化学试剂供销公司,分析纯。

### 1.2 Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的制备与表征

通过恒压滴管将4 mol/L NaBH<sub>4</sub>溶液以0.5 mL/s的速度滴入0.01 mol/L FeCl<sub>3</sub>溶液中,滴加过程中不断搅拌。待滴加完毕后,用保鲜膜盖住烧杯,静置4 h,随后用磁铁将所制得nZVI吸在烧杯底部,弃去溶液,用蒸馏水洗数次后再用乙醇洗数次,最后在氮气保护下将所制得的nZVI吹干,得到Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>样品储存备用<sup>[15]</sup>。

Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>材料的形貌采用SEM(日立公司,S-3500N扫描式电子显微镜)和TEM(Meiguo FEI公司,Tecnai 20透射电子显微镜)观察。使用多功

能电子能谱仪(XPS,Kratos Analytical公司)对Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的表面化学组成进行了表征。

### 1.3 Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>活化S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>降解HBCDs实验

取0.04 g Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>于40 mL EPA标准瓶中,依次加入一定量K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>,20 mL蒸馏水(pH=3、6、9,50℃)和20 μL 5 000 mg/L HBCDs丙酮储备液,最终得到5 mg/L的HBCDs过饱和体系。盖紧瓶盖后置于摇床中,在180 r/min下振荡30 min,分别于5、10、15、20、30 min将标准瓶取出,用磁铁分离Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和溶液。溶液中的HBCDs用正己烷萃取,Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上附着的HBCDs用正己烷:丙酮(1:1)溶液萃取。分别设置Fe<sup>2+</sup>/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>、S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>、Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>3组对比实验,每个实验设置3个平行;改变体系pH值、Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>与S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>物质的量比、HBCDs浓度,重复进行此研究,获得最佳降解条件。

### 1.4 Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>活化S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>活性物种捕获实验

在最佳降解条件下进行Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>活化S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>降解HBCDs的实验。取0.04 g老化4 h的Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>于40 mL EPA标准瓶中,加入相应量的K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>和20 mL调节过pH和温度的蒸馏水。盖紧瓶盖后于摇床中180 r/min下振荡15 min,用磁铁分离Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和溶液。取1 mL溶液加入含8 mL DMPO溶液的EPA瓶中,充分混合后用内径为1 mm的毛细管吸取一定量的混合液,密封后采用电子顺磁共振波谱仪(EPR,德国Magnetech的MiniScope MS 400)对体系中的自由基进行分析。

### 1.5 样品分析

采用气相色谱(GC,Agilent 7890)测定HBCDs的总量,GC工作条件为:进样量1 μL,载气流速为1 mL/min;注入温度为250℃;初始炉温150℃,保持5 min后,以5℃/min升温至300℃,保持1 min;检测器为μECD,温度为300℃。

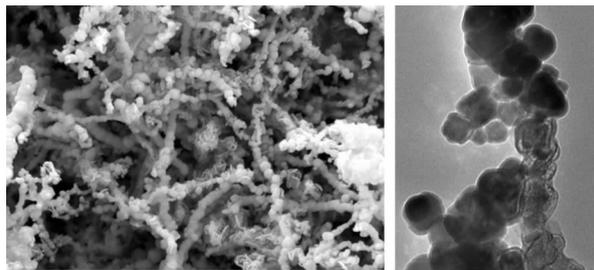
## 2 结果与讨论

### 2.1 Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>理化性质分析表征

制得的Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>材料的形貌见图1。从图1可以看出,所制备的纳米零价铁成线状或项链状,由粒径为50~100 nm的颗粒连接组成,线性结构明显。

Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的XPS表征结果见表1,所制备纳米线主要含C、O和Fe 3种元素。单质Fe和Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>分别在706.5 eV和710.29 eV处有特征峰<sup>[16]</sup>,因此,Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为所制备材料中铁元素的主要形态。说明了在老化4 h后,Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜已经覆盖在了纳米铁

线上,不仅保护所制备的纳米材料不被进一步氧化破坏,而且也不会由于老化时间过长导致  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  过厚而影响  $\text{Fe@Fe}_2\text{O}_3$  的表面性状和反应活性。



(a) SEM图

(b) TEM图

图1  $\text{Fe@Fe}_2\text{O}_3$  纳米线的形貌

表1 铁纳米线的表面元素组成分析

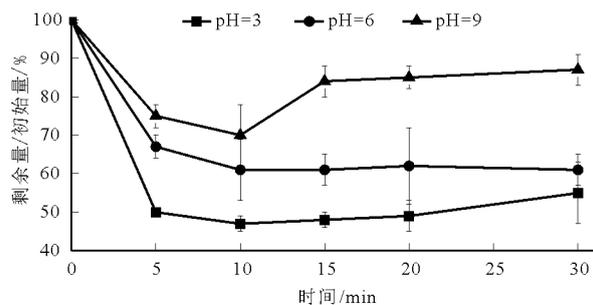
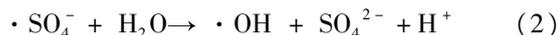
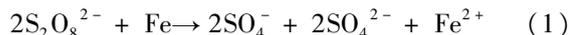
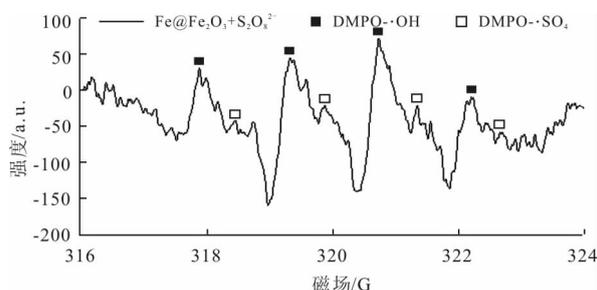
元素	相对原子比/%	结合能/eV
C	33.96	284.8 289.72
O	52.96	530.36
Fe	13.08	710.78

## 2.2 不同条件对 HBCDs 降解的影响

**2.2.1 pH 值对 HBCDs 降解的影响** HBCDs 在不同 pH 值下的降解动力学曲线见图 2。根据文献相关研究的结果<sup>[6-8]</sup>,本研究选取了 3 个典型的 pH,初步研究 pH 对  $\text{Fe@Fe}_2\text{O}_3$  活化  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  降解 HBCDs 的影响。从图 2 可以看出,在酸性条件下  $\text{Fe@Fe}_2\text{O}_3$  可以更好地活化  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ,从而对 HBCDs 进行降解去除。这是因为在酸性条件下,  $\text{Fe}^{2+}$  大量存在,可以更好地活化  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ;而在碱性条件下,  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  会沉淀覆盖在  $\text{Fe@Fe}_2\text{O}_3$  表面,从而阻碍活化反应的发生,导致 HBCDs 的降解率变低。Zhu Linli 等<sup>[16]</sup>在研究零价铁活化  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  降解甲基橙的实验中也得出了相似的结果;Li Renchao 等<sup>[5]</sup>通过研究纳米零价铁活化  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  降解 2,4-二氯苯酚后也发现,在低 pH 条件下,零价铁可以更好地活化  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  从而高效降解污染物。由此可见,  $\text{Fe@Fe}_2\text{O}_3$  活化  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  在酸性条件下对 HBCDs 的降解效果较佳。

经  $\text{Fe@Fe}_2\text{O}_3$  活化后的  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  的 EPR 图谱见图 3。从图 3 可以看出图谱中有明显  $\text{DMPO}\cdot\text{OH}$  的 1:2:2:1 的特征峰,这说明在 pH=3 的条件下,  $\text{Fe@Fe}_2\text{O}_3$  活化  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  后会产生大量的  $\cdot\text{OH}$ ;  $\text{DMPO}\cdot\text{SO}_4^-$  的共振峰则相对较小,这可能是由于反应生成的  $\cdot\text{SO}_4^-$  会不断与  $\text{H}_2\text{O}$  反应转化为  $\cdot\text{OH}$ ,增加  $\text{DMPO}\cdot\text{OH}$  的强度,因此导致其在体系

中的含量不会过高,共振峰较  $\text{DMPO}\cdot\text{OH}$  也较小<sup>[17-18]</sup>。其反应原理如下<sup>[6-8]</sup>:

图2 不同 pH 条件下  $\text{Fe@Fe}_2\text{O}_3$  活化  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  降解 HBCDs 动力学曲线图3 pH=3 条件下  $\text{Fe@Fe}_2\text{O}_3$  活化  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  顺磁共振图谱

**2.2.2  $\text{Fe@Fe}_2\text{O}_3$  与  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  物质质量比对 HBCDs 降解的影响** 改变  $\text{Fe@Fe}_2\text{O}_3$  与  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  物质的量比,对 HBCDs 降解的影响见图 4。从图 4 可以看出,当  $\text{Fe@Fe}_2\text{O}_3$  与  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  物质质量比为 3:1 时,  $\text{Fe@Fe}_2\text{O}_3$  活化  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  对 HBCDs 的降解效果最佳,可达到 68%。随着  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  使用量的增加,HBCDs 的降解效果反而下降。这是由于  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  使用量的增加会加速  $\text{Fe@Fe}_2\text{O}_3$  的消耗,向溶液中快速释放大量的  $\text{Fe}^{2+}$  离子,短时间内虽然会产生大量自由基,但同时会使  $\cdot\text{SO}_4^-$  被  $\text{Fe}^{2+}$  离子消耗,从而不利于 HBCDs 的继续降解<sup>[8]</sup>。而当  $\text{Fe@Fe}_2\text{O}_3$  与  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  物质质量比为 3:1 时,由于  $\text{Fe@Fe}_2\text{O}_3$  微过量,体系中  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  会逐渐被  $\text{Fe@Fe}_2\text{O}_3$  持续稳定释放的  $\text{Fe}^{2+}$  离子活化,从而保证 HBCDs 的稳步降解。Li Renchao 等<sup>[5]</sup>研究纳米零价铁活化  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  降解 2,4-二氯苯酚时也得到了相似的结论。

降解过程中,HBCDs 被去除部分,以及未被去除分别残留在溶液中及  $\text{Fe@Fe}_2\text{O}_3$  上的百分比分布见图 5。由图 5 可以看出,在反应开始 10 min 以内水溶液中 HBCDs 的含量要高于  $\text{Fe@Fe}_2\text{O}_3$  上的附着量,且  $\text{Fe@Fe}_2\text{O}_3$  上的附着量随着反应时间增

加而显著降低,这是由于  $\text{Fe@Fe}_2\text{O}_3$  活化  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  在  $\text{Fe@Fe}_2\text{O}_3$  表面产生的  $\cdot\text{OH}$  和  $\cdot\text{SO}_4^-$  对 HBCDs 降解所致;10 min 之后体系中除被降解外,剩余的 HBCDs 由于吸附作用几乎完全附着在  $\text{Fe@Fe}_2\text{O}_3$  表面上,然而溶液中  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  浓度的降低导致  $\text{Fe@Fe}_2\text{O}_3$  活化  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  产生的  $\cdot\text{OH}$  和  $\cdot\text{SO}_4^-$  含量下降,使附着在  $\text{Fe@Fe}_2\text{O}_3$  上的 HBCDs 降解速率有所下降,无法进一步被降解。

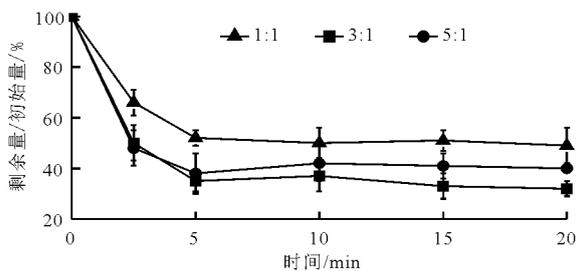


图 4 不同  $\text{Fe@Fe}_2\text{O}_3$  与  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  物质比例下 HBCDs 降解动力学

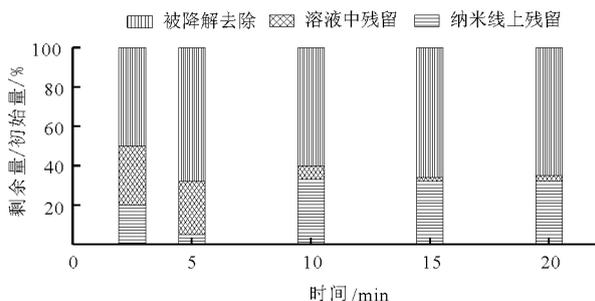


图 5 HBCDs 在  $\text{Fe@Fe}_2\text{O}_3$  活化  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  体系中的去除率及相间分布

2.2.3 HBCDs 浓度对其降解的影响 由于自由基的产生、利用效率以及  $\text{Fe@Fe}_2\text{O}_3$  活化  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  的程度都会受到目标物浓度的影响<sup>[5]</sup>,因此,本实验研究了 HBCDs 初始浓度变化对  $\text{Fe@Fe}_2\text{O}_3$  活化  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  降解效率的影响。图 6 表示不同 HBCDs 初始浓度下的降解动力学曲线,对数据进行假一级动力学拟合( $\ln(C/C_0) = kt$ ),得到 HBCDs 初始浓度在 0.1, 1, 2.5, 5 mg/L 时的一级反应速率常数  $k$  (表 2)分别为 0.102, 0.059, 0.052 及 0.080  $\text{min}^{-1}$ 。从图 6 可以看出,HBCDs 初始浓度为 0.1 mg/L 时, $\text{Fe@Fe}_2\text{O}_3$  活化  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  对其降解率可达 86.3%;随着 HBCDs 初始浓度的升高降解率逐渐下降,当初始浓度升高至 2.5 mg/L 时,降解率下降至 46.7%。这是因为,当 HBCDs 初始浓度为 0.1 mg/L 时,含量较低且处于溶解状态,与  $\text{Fe@Fe}_2\text{O}_3$  的活化  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  的接触比例高于高浓度 HBCDs,所以去除率高于 HBCDs 处于 1 mg/L 和 2.5 mg/L 浓度下的去除率。当 HBCDs 初始浓度进一步升高至 5 mg/L 时,降解率

反而进一步提高至 68%。这可能是由于在过饱和体系下,HBCDs 以非水相液体存在,附着在  $\text{Fe@Fe}_2\text{O}_3$  催化剂上,导致其初始降解速率较快(图 6)。

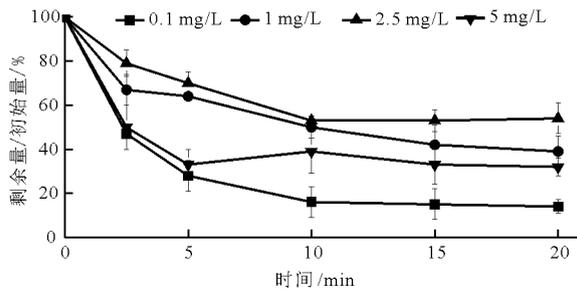


图 6 不同初始浓度下 HBCDs 降解动力学曲线

表 2 不同 HBCDs 浓度下, $\text{Fe@Fe}_2\text{O}_3$  活化  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  体系降解 HBCDs 一级反应速率常数

HBCDs 初始浓度/( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	0.1	1	2.5	5
$k/\text{min}^{-1}$	0.102	0.059	0.052	0.080

### 2.3 不同体系下 HBCDs 的降解研究

图 7 表示不同体系 ( $\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 、 $\text{Fe@Fe}_2\text{O}_3/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 、 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  和  $\text{Fe@Fe}_2\text{O}_3$ ) 中 HBCDs 的降解情况。从图 7 可以看出在  $\text{pH} = 3.0$ ,  $\text{Fe@Fe}_2\text{O}_3:\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 = 1:1$  (mol) 条件下, $\text{Fe@Fe}_2\text{O}_3/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  体系对 HBCDs 的降解效果最佳,降解率可达到 53%。这是由于  $\text{Fe@Fe}_2\text{O}_3$  活化  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  体系会控制  $\text{Fe}^{2+}$  的含量,使其不至于因含量过高而快速与  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  发生反应过度消耗  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ,且过量的  $\text{Fe}^{2+}$  还会与活化  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  产生的  $\cdot\text{SO}_4^-$  相互反应被消耗<sup>[8]</sup>,也不利于对 HBCDs 的降解,这就解释了前 2.5 min,  $\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  组和  $\text{Fe@Fe}_2\text{O}_3/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  组对 HBCDs 降解率差别不大,而随着反应的继续, $\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  组对 HBCDs 几乎失去继续降解的能力;而  $\text{Fe@Fe}_2\text{O}_3/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  组对 HBCDs 降解则持续进行,降解率也高于  $\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  组。

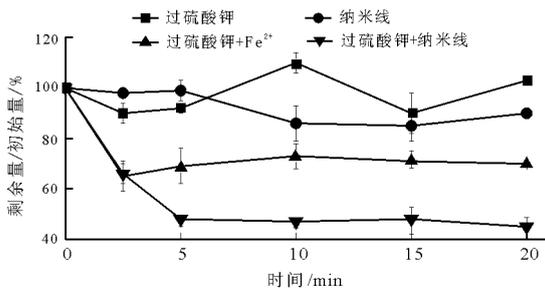


图 7  $\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 、 $\text{Fe@Fe}_2\text{O}_3/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 、 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  和  $\text{Fe@Fe}_2\text{O}_3$  降解 HBCDs 比较

### 3 结 论

(1)通过实验制备了 Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 并对其进行了 SEM、TEM 和 XPS 表征,表征结果表明老化 4 h 的 Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 具有良好的形貌及性状,可以利用其活化 S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> 对 HBCDs 进行降解实验。

(2)在酸性条件下由于有大量的 Fe<sup>2+</sup> 存在,所以有利于 Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对 S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> 的活化,进而促进 HBCDs 的降解;当 Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> 物质的量比为 3:1 时,Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 活化 S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> 对 HBCDs 的降解效果最佳,可达 70%;HBCDs 浓度亦会对 HBCDs 的去除率有着显著的影响。当初始条件为 pH = 3、50 °C, Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> 物质量比为 3:1, HBCDs 的初始浓度为 0.1 mg/L 时,Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 活化 S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> 对 HBCDs 的降解率最高,为 86.3%。

(3)Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> 单独存在时,HBCDs 几乎不降解;Fe<sup>2+</sup> 与 S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> 共存时,反应很快终止,停留在较高残留率;Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 可以高效活化 S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>,进而降解 HBCDs。电子顺磁共振观测表明,该体系中存在大量 ·OH 和 ·SO<sub>4</sub><sup>-</sup> 自由基。综上所述,改性制备的 Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 活化 S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> 可以成为一种较为有效的降解 HBCDs 技术。

### 参考文献:

[1] 周启星,林海芳. 污染土壤及地下水修复的 PRB 技术及展望[J]. 环境污染治理技术与设备, 2001, 2(5): 48 - 53.

[2] Rao J P, Gruenberg P, Geckeler K E. Magnetic zero-valent metal polymer nanoparticles: current trends, scope, and perspectives [J]. Progress in Polymer Science, 2014, 40(1): 138 - 147.

[3] Tesh S J, Scott T B. Nano-composites for water remediation: a review [J]. Advanced Materials, 2014, 26(35): 6056 - 6068.

[4] Su Shengnan, Guo Weilin, Yi Chunliang, et al. Degradation of amoxicillin in aqueous solution using sulphate radicals under ultrasound irradiation [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2012, 19(3): 469 - 474.

[5] Li Renchao, Jin Xiaoying, Megharaj 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.

[6] Moon B H, Park Y B, Park K H. Fenton oxidation of Orange II by pre-reduction using nanoscale zero-valent iron [J]. Desalination, 2011, 268(1): 249 - 252.

[7] Yan Jingchun, Lei Min, Zhu Lihua, et al. Degradation of sulfamonomethoxine with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles as

heterogeneous activator of persulfate [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 186(2-3): 1398 - 1404.

[8] Zhao Jinying, Zhang Yaobin, Xie Quan, et al. Enhanced oxidation of 4-chlorophenol using sulfate radicals generated from zero-valent iron and peroxydisulfate at ambient temperature [J]. Separation and Purification Technology, 2010, 71(3): 302 - 307.

[9] Christoph K, Thomas S K, Roman R, et al. Review of hexabromocyclododecane (HBCD) with a focus on legislation and recent publications concerning toxicokinetics and dynamics [J]. Environmental Pollution, 2015, 199: 26 - 34.

[10] De Wit C A, Herzke D, Vorkamp K. Brominated flame retardants in the Arctic environment - trends and new candidates [J]. Science of the Total Environment, 2010, 408(15): 2885 - 2918.

[11] Sellstrom U, Kierkgard A, De Wit C, et al. Polybrominated diphenylethers and hexabromocyclododecane in sediment and fish from a Swedish river [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 1998, 17(6): 1065 - 1072.

[12] Law K, Palace V P, Halldorson T, et al. Dietary accumulation of hexabromocyclododecane diastereoisomers in juvenile rainbow trout (Oncorhynchus mykiss) I: bioaccumulation parameters and evidence of bioisomerization [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2006, 25(7): 1757 - 1761.

[13] Marvin C H, Tomy G T, Armitage J M, et al. Hexabromocyclododecane: Current understanding of chemistry, environmental fate and toxicology and implications for global management [J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(20): 8613 - 8623.

[14] Zhang Yanwei, Sun Hongwen, Ruan Yuefei. Enantiomer-specific accumulation, depuration, metabolization and isomerization of hexabromocyclododecane (HBCD) diastereoisomers in mirror carp from water [J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 264(10): 8 - 15.

[15] Lu Lirong, Ai Zhihui, Li Jinpo, et al. Synthesis and Characterization of Fe-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Core-Shell Nanowires and Nanonecklaces [J]. Crystal Growth & Design, 2007, 7(2): 459 - 464.

[16] Zhu Linli, Ai Zhihui, Ho Wingkei, et al. Core-shell Fe-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanostructures as effective persulfate activator for degradation of methyl orange [J]. Separation and Purification Technology, 2013, 108(16): 159 - 165.

[17] Zhong Hua, Brusseau M L, Wang Yake, et al. In-situ activation of persulfate by iron filings and degradation of 1,4-dioxane [J]. Water Research, 2015, 83: 104 - 111.

[18] Yan Ni, Liu Fei, Xue Qiang, et al. Degradation of trichloroethene by siderite-catalyzed hydrogen peroxide and persulfate: Investigation of reaction mechanisms and degradation products [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 274: 61 - 68.