

DOI: 10.11835/j.issn.2096-6717.2024.038



开放科学(资源服务)标识码 OSID:



E-Mn²⁺-PMS 体系非自由基路径去除水中双氯芬酸

斯婷¹, 盘其鑫¹, 杨帅帅¹, 张健¹, 樊佳慧¹, 钟艺华², 赵纯¹

(1. 重庆大学环境与生态学院, 重庆 400045; 2. 重庆大学附属肿瘤医院 消化内科, 重庆 400030)

摘要:随着水质标准和检测技术的提高,新污染物的控制逐渐成为研究热点。通过引入电场提高 Mn²⁺对过一硫酸盐(PMS)的活化能力,构建 E-Mn²⁺-PMS 协同体系去除水中难降解有机污染物双氯芬酸(DCF)。探究电流密度、PMS 浓度、Mn²⁺浓度、溶液 pH 值以及水体背景物质(NO₃⁻、Cl⁻、HA)等对水中 DCF 去除的影响。结果表明,当电流密度为 11.42 mA/cm²、PMS 浓度为 1 mmol/L、Mn²⁺浓度为 150 μmol/L 时,反应 20 min 内 E-Mn²⁺-PMS 体系协同系数为 10.88,反应速率常数为 19.250×10⁻² min⁻¹,反应 180 min 对 DCF 的矿化率为 67.4%,酸性条件比碱性条件更有利于 DCF 去除,最佳 pH 值为 3。NO₃⁻对 DCF 的去除几乎没有影响,Cl⁻、HA 对 DCF 的去除有明显促进作用。通过自由基捕获实验、电子顺磁共振(EPR)测试以及锰中间价态物质分析证明,E-Mn²⁺-PMS 体系中非自由基路径(Mn(III)氧化和¹O₂氧化)占据主导地位。与 Mn²⁺-PMS 体系相比,电场条件下原位生成的无定形 MnO₂可快速活化 PMS,产生¹O₂,实现对污染物的高效去除。

关键词:电化学;过一硫酸盐;双氯芬酸;单线态氧;非自由基路径

中图分类号:X703.1 **文献标志码:**A **文章编号:**2096-6717(2026)03-0228-10

Removal of diclofenac in solution by the E-Mn²⁺-PMS process via non-radical pathways

SI Ting¹, PAN Qixin¹, YANG Shuaishuai¹, ZHANG Jian¹, FAN Jiahui¹,
ZHONG Yihua², ZHAO Chun¹

(1. College of Environment and Ecology, Chongqing University, Chongqing 400045, P. R. China; 2. Department of Gastroenterology, Chongqing University Cancer Hospital, Chongqing 400030, P. R. China)

Abstract: As water quality standards have improved and detection technology has advanced, the control of new pollutants has gradually become a research focus. The activation ability of divalent manganese toward peroxymonosulfate (PMS) was enhanced by the introduction of an electric field. The E-Mn²⁺-PMS synergistic process was developed for the removal of the refractory organic pollutant diclofenac (DCF) from water. Firstly, the effects of current density, PMS concentration, Mn²⁺ concentration, solution pH value and water matrix (NO₃⁻, Cl⁻, HA) on the removal of DCF in water were discussed, respectively. The results indicated that the synergy index of the E-Mn²⁺-PMS process was 10.88 within 20 min of reaction, and its reaction rate constant was 19.250×10⁻² min⁻¹. The mineralization rate of DCF was 67.4% within 180 min under the experimental

收稿日期:2024-03-31

基金项目:国家自然科学基金(22076015、52370126)

作者简介:斯婷(1999-),女,主要从事基于过硫酸盐的高级氧化研究,E-mail:13032868189@163.com。

赵纯(通信作者),男,教授,博士生导师,E-mail:pureson@163.com。

Received: 2024-03-31

Foundation items: National Natural Science Foundation of China (Nos. 22076015, 52370126)

Author brief: SI Ting (1999-), main research interest: AOPs based on persulfate, E-mail: 13032868189@163.com.

ZHAO Chun (corresponding author), professor, doctoral supervisor, E-mail: pureson@163.com.

conditions: current density was 11.42 mA/cm², PMS concentration was 1 mmol/L and Mn²⁺ concentration was 150 μmol/L. Acidic conditions facilitated the removal of DCF, and the optimal pH value was 3. NO₃⁻ had almost no effect on the removal of DCF, while Cl⁻ and HA promoted the removal of DCF significantly. Subsequently, it was demonstrated by radical scavenger experiments, electron paramagnetic resonance (EPR) tests, and analysis of manganese intermediate valence substances. The non-radical pathways (Mn(III) oxidation and ¹O₂ oxidation) dominated in the E-Mn²⁺-PMS process. In comparison with the Mn²⁺-PMS process, the amorphous MnO₂ generated in situ under electric field conditions could quickly activate PMS to produce ¹O₂, achieving efficient removal of pollutants.

Keywords: electrochemistry; peroxymonosulfate; diclofenac; singlet oxygen; non-radical pathway

作为一类新污染物,药物和个人护理用品(PPCPs)因其持久性和潜在的生态毒性受到广泛关注^[1-2]。与常规污染物相比,水相转移和食物链的累积可以使PPCPs传播,导致其在各种环境中被频繁检出(ng/L至μg/L)^[3-4]。据报道,大约50%的PPCPs被排放到河流中^[5]。作为代表性的PPCPs污染物,双氯芬酸(Diclofenac, DCF)被认为是非甾体类抗炎药中急性毒性最高的化合物^[6],而传统污水处理厂对DCF的去除率只有21%~40%^[7]。因此,有必要研发一种高效去除DCF技术。

基于过一硫酸盐(PMS)的高级氧化技术(AOPs)能有效去除大多数有机污染物,与过二硫酸盐(PDS)相比,PMS由于其不对称的结构更易被活化^[8]。PMS可通过热、紫外、活性炭和过渡金属离子(Co²⁺、Mn²⁺、Fe²⁺和Ce³⁺等)活化生成硫酸根自由基(SO₄⁻)、羟基自由基([•]OH)等活性物质^[9-10]。然而,这些自由基也不可避免地与同时存在的无机物和有机物发生反应,导致不必要的PMS消耗和卤代消毒副产物的产生^[11],且SO₄⁻进行自淬灭反应,从而降低氧化效率^[12]。相比自由基途径,非自由基途径对富电子有机物具有高选择性,能抑制消毒副产物的产生,同时对环境因素具有较强抗干扰能力,因而具有广泛的应用前景^[13]。研究表明,锰的中间价态Mn(III)、Mn(IV)、Mn(V)对水中的有机污染物具有氧化能力^[14]。水中Mn(II)离子活化PMS效率低^[15],但结晶度较低的二氧化锰(MnO₂)被证明能够通过非自由基路径有效活化PMS^[16]。吴瑶瑶^[17]利用Mn²⁺活化PMS去除甲氧苄啶,其主要的氧化物种为Mn(III),但存在PMS投加量过高、反应速率较慢的问题。李冬梅等^[18]开发了E-Mn²⁺-PDS体系去除酸性蓝80,发现自由基路径(SO₄⁻和[•]OH)占据主导地位,但自由基的竞争淬灭效应限制了其实际应用。

笔者构建E-Mn²⁺-PMS体系,探究电流密度、PMS浓度、Mn²⁺浓度、溶液pH值和水体背景物质(NO₃⁻、Cl⁻、HA)对DCF降解效果的影响以及

E-Mn²⁺-PMS体系对DCF的去除机理。在电场作用下产生的活性中间价态锰可降解DCF,原位生成的无定形MnO₂能进一步活化PMS,产生单线态氧(¹O₂),以提高协同降解DCF的能力,同时,通过对不同有机污染物的降解效果来衡量其应用潜力。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

主要试剂:双氯芬酸钠(99%),购于成都麦卡希试剂有限公司;硫酸钠、硫酸锰、甲醇、乙醇、盐酸羟胺,购于成都市科隆化学品有限公司;过硫酸氢钾(PMS)、苯醌、糠醇,购于上海阿拉丁化学试剂有限公司。实验所用溶液均采用超纯水(电阻率18.2 MΩ·cm)配制。

主要仪器:高效液相色谱仪(HPLC, Waters2695, USA);紫外可见分光光度计(T6新世纪,北京普析通用仪器有限公司);直流稳压电源(PS-305D型,香港龙威仪器仪表有限公司);恒温磁力搅拌器(85-2A,金坛市城东新瑞仪器厂);TOC分析仪(TOC-VCPH, ShimadzuCo., Japan);pH计(FE20型,梅特勒-托利多)。

1.2 实验装置

实验在250 mL的玻璃烧杯中进行。如图1所示,该反应器置于磁力搅拌器上,亚克力盖板上固定两根不锈钢电极夹,连接直流稳压电源。阴阳极电极材料为钛镀铂(Ti/Pt),两电极间距为20 mm,电极片尺寸为35 mm×50 mm,反应器盖上设一孔,用于取样,另一孔用于检测溶液pH值变化。除特

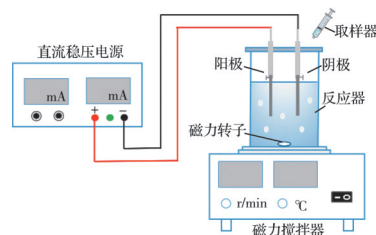


图1 实验装置

Fig. 1 Experimental setup

别说明外,反应工况电解质浓度为 50 mmol/L,污染物初始浓度为 40 $\mu\text{mol/L}$,PMS 浓度为 1 mmol/L, Mn^{2+} 浓度为 150 $\mu\text{mol/L}$ 。

1.3 分析方法

使用美国高效液相色谱(HPLC, Waters2695)测定实验前后污染物双氯芬酸的浓度,色谱柱使用日本 Nacalai Tesque 公司生产的 Cosmosil 5-C-18-MS-II (内径 4.6 mm \times 150 mm)。柱温为 30 $^{\circ}\text{C}$,流动相为乙腈和 3% 冰乙酸(80:20, V/V),流动速度为 1.0 mL/min,紫外检测波长为 276 nm。使用紫外可见分光光度计在 258 nm 下检测 Mn(III)-PP,以证明 Mn(III)的存在。在 400~500 nm 检测吸收肩,以证明 MnO_2 的存在。采用 TOC 分析仪(TOC-VCPH, Shimadzu Co., Japan)测定反应溶液的总有机碳,采用 X 射线衍射技术(XRD)(Empyrean, PANalytical B. V.)分析 MnO_2 样品的晶型结构,采用 X 射线光电电子能谱(XPS)(ESCALAB250, Thermo Fisher Inc.)检测 Mn 的氧化状态。每组实验重复 2 次以上,取平均值,以确保实验数据的准确性。

2 结果与讨论

2.1 双氯芬酸在不同体系中的降解

首先研究了 Mn^{2+} 、E、PMS 体系及耦合体系对 DCF 的去除效果。如图 2 所示,在 20 min 内,E- Mn^{2+} -PMS 体系具有最高的去除效能,DCF 去除率达 97.7%,单独的 Mn^{2+} 体系对 DCF 几乎没有去除效果,其余体系对 DCF 的去除率均在 40% 以下。进一步对不同体系分别进行动力学拟合,同时,为考察不同耦合体系的协同效果,采用式(1)计算耦合体系的协同系数 S 值,拟合显示,各体系去除 DCF 的过程均符合伪一级反应动力学模型($R^2=0.960\sim 0.996$),单独的 E、 Mn^{2+} 、PMS 速率常数分别为 0.690×10^{-2} 、 0.015×10^{-2} 、 1.059×10^{-2} min^{-1} 。E- Mn^{2+} 、E-PMS、 Mn^{2+} -PMS 体系的速率常数分别为 1.941×10^{-2} 、 1.881×10^{-2} 、 2.367×10^{-2} min^{-1} ,

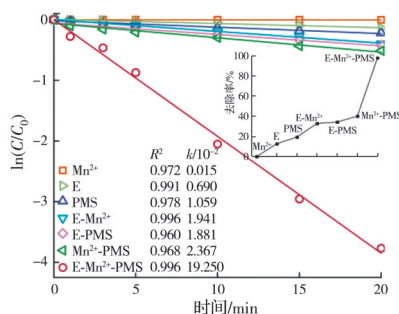


图 2 不同体系对双氯芬酸的去除效果及反应动力学

Fig. 2 Removal efficiency of DCF and reaction kinetics in different processes

计算得到协同系数值分别为 2.73、1.07 和 2.19,均大于 1,具有一定协同作用。E- Mn^{2+} -PMS 体系的速率常数(19.250×10^{-2} min^{-1})远高于其他对照体系,其协同系数值(10.88)也远大于其他耦合体系,上述分析表明,E- Mn^{2+} -PMS 体系对水中 DCF 具有更好的去除效果及协同作用。

$$S = \frac{k_c}{\sum k_s} \quad (1)$$

式中: S 为协同系数; k_c 为耦合体系的速率常数, min^{-1} ; k_s 为单一体系的速率常数, min^{-1} 。

在高级氧化技术中,某些不完全降解的中间产物可能具有潜在毒性。因此,需对各体系的总有机碳(TOC)的去除率进行探究,结果表明,180 min 内,单独 Mn^{2+} 体系、E 体系、PMS 体系的 TOC 去除率均不理想,E- Mn^{2+} 体系、E-PMS 体系、 Mn^{2+} -PMS 体系对 DCF 的矿化率分别为 26.7%、29.3%、33.9%。相比单一体系,耦合体系矿化效果有所提升,然而 E- Mn^{2+} -PMS 体系中 TOC 去除率达到 67.4%,表明 DCF 在该体系可得到有效矿化。同时,用每阶总电能消耗 E_t 估计不同体系的能耗,包括直接电能消耗 E_e 和试剂的等量电能消耗 E_r [19-20],计算式见式(2)~式(5),计算结果如图 3 所示。E- Mn^{2+} -PMS 体系的能耗($4.28 \text{ kW}\cdot\text{h}/\text{m}^3$)均低于其他对照体系,是一种低耗节能的反应体系。

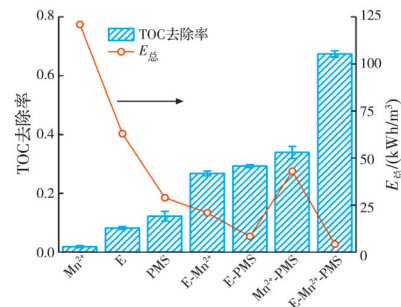


图 3 不同体系对双氯芬酸的矿化率及总电能消耗

Fig. 3 TOC mineralization rate and total power consumption of DCF in different processes

$$E_t = E_e + E_r \quad (2)$$

$$E_e = \frac{1000 \times P \times t}{60 \times V \times \lg\left(\frac{C_0}{C_t}\right)} \quad (3)$$

$$E_r = q_r \times \frac{1000 \times R}{60 \times V \times \lg\left(\frac{C_0}{C_t}\right)} \quad (4)$$

$$q_r = \frac{C \times M}{10^6 \times F \times T} \quad (5)$$

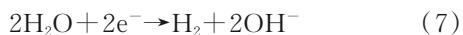
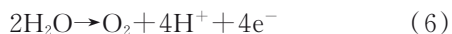
式中: P 为输入电功率,kW; V 为反应体积,L; C_0 与 C_t 分别为初始时刻和 t 时刻的污染物浓度,mol/L; q_r 为 1 mol 试剂的当量电能, $\text{kW}\cdot\text{h}/\text{mol}$; R 为试剂(硫

酸锰或PMS)的用量, mol; C 为试剂市场价格, 元/t; M 为试剂摩尔质量, g/mol; F 为试剂纯度, %; T 为电价, 元/(kW·h)。

2.2 不同因素对E-Mn²⁺-PMS体系去除水中双氯芬酸的影响

2.2.1 电流密度

电流密度值会影响活性中间价态锰的产生效率以及DCF的直接氧化效率。图4为不同因素对该体系降解DCF过程反应动力学的影响。由图4(a)可知, 电流的引入能有效激发电、Mn²⁺、PMS三者之间的协同作用。当电流密度从2.85 mA/cm²增加至11.42 mA/cm²时, 速率常数从 $4.813 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ 增至 $19.250 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, 但当电流密度继续增加到17.14 mA/cm²时, 速率常数仅增至 $19.890 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ 。可能是因为随着电流密度的增大, 溶液中的Mn²⁺更易被氧化生成活性中间价态锰, 促进DCF的降解。但当电流密度增加到一定程度后, 体系中的氧化剂和污染物有限, 电流密度不能得到有效利用, 且过高的电流会产生析氢和吸氧副反应(式(6)、式(7)), 与电极表面反应产生竞争, 从而降低体系的电流利用效率^[21]。综合考虑, 确定最佳电流密度为11.42 mA/cm²。



2.2.2 PMS浓度

在基于PMS的高级氧化体系中, 作为单线态氧的来源, 氧化剂PMS浓度是影响DCF去除速率的重要因素^[22]。如图4(b)所示, 当体系中投加0.2 mmol/L的PMS后, 速率常数为 $11.910 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, PMS浓度从0.2 mmol/L增加到1.0 mmol/L时, E-Mn²⁺-PMS体系速率常数提高至 $19.250 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, 表明在一定范围内增加PMS浓度会提高DCF去除效率; 而当PMS浓度提高到1.5 mmol/L时, DCF的去除率与速率常数均未提高。这是因为PMS可以吸附在电极表面, 被激发成活化态, 进一步促进溶液中的二价锰Mn²⁺向更高价态的活性锰物种转化。但有效利用的PMS量有限, 过高的PMS浓度会造成药剂浪费, 综合考虑DCF的去除效果和药剂成本等因素, 确定最佳PMS浓度为1 mmol/L。

2.2.3 Mn²⁺浓度

Mn²⁺作为活性中间价态锰的来源, 探讨其浓度对E-Mn²⁺-PMS体系去除DCF的影响具有重要意义。如图4(c)所示, 随着Mn²⁺浓度从30 μmol/L增加到150 μmol/L, 速率常数由 $2.937 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ 增加至 $19.250 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ 。这可能是因为增加Mn²⁺

浓度能扩大其与阳极碰撞的几率, 进而产生更多具有高氧化性的活性中间价态锰。但当Mn²⁺浓度增加至200 μmol/L时, E-Mn²⁺-PMS体系速率常数提升幅度较小。原因可能是有限的电流密度只能对一定量的Mn²⁺进行高效转化, 当初始Mn²⁺浓度超过一定负荷, 转化效率降低^[23]。考虑DCF去除效果以及Mn²⁺可能带来的二次污染问题, 确定最佳Mn²⁺浓度为150 μmol/L。

2.2.4 溶液pH值

在高级氧化技术中, 溶液的pH值对污染物的去除具有重要影响^[24]。为方便调节反应过程中溶液的pH值, 将PMS浓度降低至0.2 mmol/L。加入PMS后, 将初始pH值分别调节为3、5、7、9、11, 反应过程中实时添加NaOH和H₂SO₄溶液, 以维持溶液pH值不变。未调节溶液初始pH值为4.42, 反应过程pH值变化见图4(d), 对照组(未调节pH值)在反应过程中处于酸性条件。图4(e)显示, 反应速率常数随溶液pH值的升高而逐渐降低, pH值为3时, 速率常数($12.812 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$)最大, 而当pH值增至11时, 速率常数仅为 $1.734 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ 。实验结果表明, 酸性条件更有利于E-Mn²⁺-PMS体系去除DCF。原因可能是: 1)酸性越强, 溶液中正电荷越多, 过一硫酸根离子(HSO₅⁻)在电阴极表面的吸附能力越强, 从而促进HSO₅⁻的活化^[25]; 2)碱性条件下, Mn²⁺迅速与溶液中存在的OH⁻反应, 生成氢氧化物络合物, 例如Mn(OH)⁺和Mn(OH)₂, Mn²⁺被消耗, 导致后续产生的强氧化性物质减少^[9]; 3)三价锰Mn(III)易在碱性条件下发生歧化反应, 导致溶液中Mn(III)减少, 影响体系的氧化能力^[26]。对照组中DCF仍有较好的降解效果, 考虑到实际水体的酸碱度以及运行成本等问题, 后续实验溶液的pH值均未进行调节。

2.2.5 水体背景物质

天然水体中可能含有共存的离子(NO₃⁻、Cl⁻)和天然有机物(以腐殖酸HA为代表), 因此, 探究不同水基质对降解过程的影响, 如图4(f)所示。当体系中NO₃⁻浓度为10 mmol/L时, 降解过程的速率常数从 $19.250 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ 降低至 $18.199 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, 说明较高浓度的NO₃⁻对体系去除DCF的影响较小。这是因为NO₃⁻能淬灭SO₄⁻ ($k=8.8 \times 10^8 \text{ (mol/L)}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)^[25], 而E-Mn²⁺-PMS为非自由基体系, 受NO₃⁻影响较小。当体系中Cl⁻和HA浓度分别为10 mmol/L和10 mg/L时, 反应速率常数分别增加至 43.572×10^{-2} 、 $30.159 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, 说明Cl⁻、HA对DCF的去除有明显促进作用。可能是因为Cl⁻在阳极失电子被氧化为Cl₂, Cl₂在水溶液中

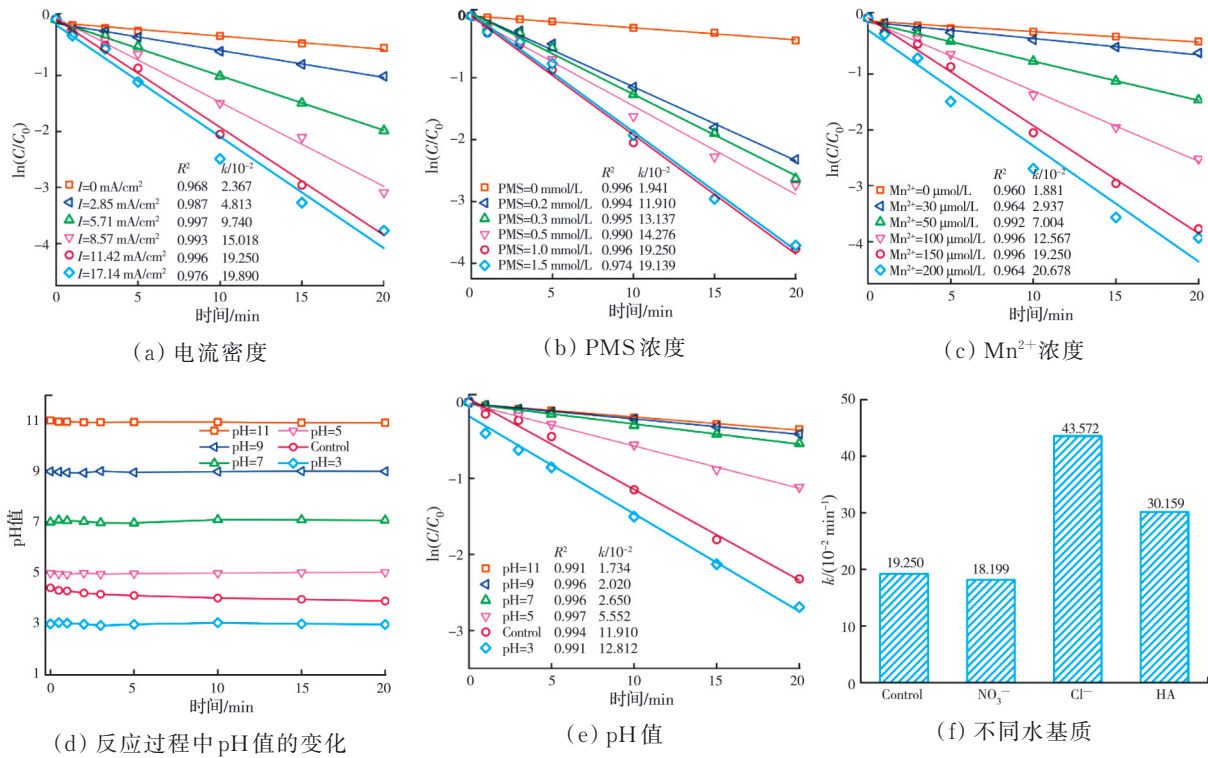


图 4 电流密度、PMS 浓度、Mn²⁺浓度、pH 值及不同水质基对降解过程反应动力学的影响

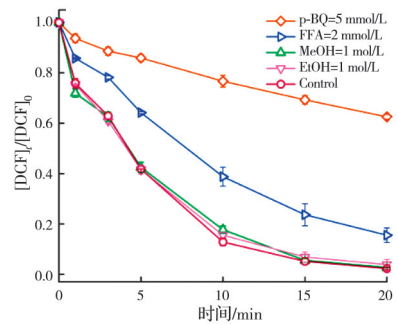
Fig. 4 Effect of current density, PMS concentration, Mn²⁺ concentration, pH value and different water matrices on reaction kinetics of degradation

产生活性物质 ClO⁻ (E₀=1.48 V)^[27], ClO⁻ 被证明可提高有机污染物如阿特拉津、卡马西平等的降解率^[28], 因此对 DCF 具有氧化能力。HA 可与溶液中的 Mn²⁺ 反应, 生成半醌自由基和 Mn(III)。一方面, Mn(III) 可氧化半醌自由基, 产生¹O₂, 另一方面, Mn(III) 直接与 HA 络合, 生成具有氧化能力的络合物, 从而促进 DCF 的去除^[29]。综合以上分析, E-Mn²⁺-PMS 体系对水体背景物质(NO₃⁻、Cl⁻、HA) 具有较强抗干扰能力。

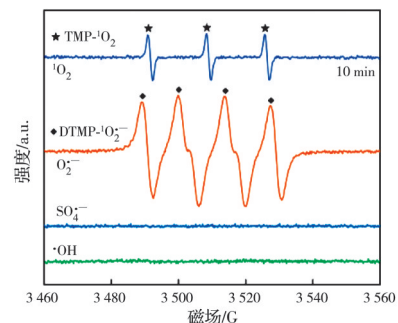
2.3 反应机理

2.3.1 活性物种的鉴定

根据文献报道^[10], 在基于 PMS 的高级氧化过程中, 主要的活性物质可能是 SO₄^{-•}、[•]OH 和¹O₂。通过淬灭剂与不同活性物质之间不同的反应速率, 可初步判断 E-Mn²⁺-PMS 体系中产生的活性物质种类。甲醇 (MeOH) 对 SO₄^{-•} 和[•]OH 的淬灭速率分别为 2.5×10⁷、9.7×10⁸ (mol/L)⁻¹/s, 乙醇 (EtOH) 对 SO₄^{-•} 和[•]OH 的淬灭速率分别为 (1.6~7.7)×10⁷、(1.2~2.8)×10⁹ (mol/L)⁻¹/s^[30]。E-Mn²⁺-PMS 体系的自由基淬灭实验如图 5(a) 所示, 分别向反应体系中加入 1 mol/L 的 MeOH 和 1 mol/L 的 EtOH, DCF 的降解几乎不受影响。表明 SO₄^{-•} 和[•]OH 不是对 DCF 去除的主要活性物质。糠醇 (FFA) 对¹O₂ 的淬灭速率为 1.2×10⁸ (mol/L)⁻¹/s^[31], 对苯醌 (p-BQ)



(a) 自由基淬灭实验



(b) EPR 谱图

图 5 E-Mn²⁺-PMS 体系的自由基淬灭实验和 EPR 谱图

Fig. 5 Free radical quenching experiments and EPR spectra of the E-Mn²⁺-PMS process

对超氧根自由基(O₂^{-•})的淬灭速率为(0.9~1.0)×10⁹ (mol/L)⁻¹/s^[32]。在体系中分别加入 2 mmol/L 的 FFA 和 5 mmol/L 的 BQ 则使 DCF 去除率由

97.7% 分别下降至 84.4% 和 37.5%, DCF 的去除受到了显著抑制。说明体系中存在 ¹O₂ 和 O₂^{·-}, 并对 DCF 的去除起着重要的作用。

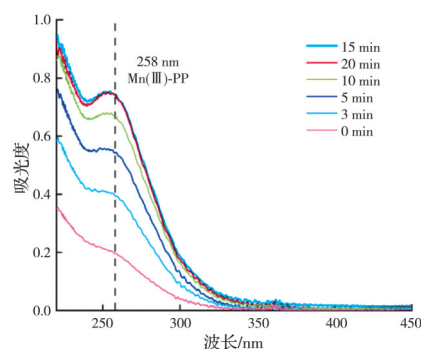
为进一步确定 E-Mn²⁺-PMS 体系在降解 DCF 过程中产生的活性物质, 利用电子顺磁共振(EPR) 技术提供直接证据。EPR 结果如图 5(b) 所示, 当使用 4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶(TMP) 作为自旋捕获剂时, 观察到 TMP-¹O₂ 等强度的特征三重峰, 直接证明产生了 ¹O₂^[33], 当使用 5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO) 时, 识别出 DMPO-O₂^{·-} 加合物的特征信号, 证明了 O₂^{·-} 的存在^[34], 但未识别出 SO₄^{·-} 和 ·OH 的信号。EPR 检测结果证明, E-Mn²⁺-PMS 体系在降解 DCF 的过程中产生了 ¹O₂ 和 O₂^{·-}, ¹O₂ 是 PMS 活化过程中产生的主要活性物质, 与自由基捕获实验一致。

在电场作用下, Mn²⁺ 失去电子可能产生中间价态锰(Mn(III)、Mn(IV)、Mn(V)、Mn(VI))。接下来考察该体系中间价态锰的种类。已有文献^[35] 报道 Mn(VI) 只在 pH 值 > 12 的强碱性环境中稳定存在, Mn(V) 和 Mn(VI) 分别在 660、610 nm 能检测到特征峰。而该体系初始 pH 值为 4.42, 反应过程中处于酸性环境, 将 E-Mn²⁺-PMS 体系反应过程溶液进行全波长扫描, 未在 660、610 nm 处检测到特征峰。因此, Mn(V) 和 Mn(VI) 对体系降解 DCF 几乎不起作用。

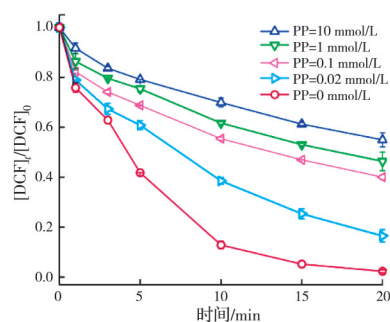
为了证明 E-Mn²⁺-PMS 体系中生成了 Mn(III), 利用焦磷酸钠(PP) 将其络合为 Mn(III)-PP 络合物, 根据文献^[36] 报道, Mn(III)-PP 在 258 nm 波长下存在特征吸收峰。向体系中加入 10 mmol/L 的 PP, 在预定时间对反应溶液进行全波长检测, Mn(III)-PP 全扫描图谱如图 6(a) 所示。图 6(a) 显示, 波长 258 nm 处有显著的吸收峰, 该吸收峰强度在前 15 min 内随反应时间的增加而增加, 15 min 后不再继续增加, 说明体系中产生了 Mn(III)。Mn(III)-PP 的产生会抑制 Mn(III) 的反应活性, 为进一步证明 Mn(III) 的氧化作用, 向体系中加入不同浓度的 PP。而 PP 除了可以络合 Mn(III) 外, 还有缓冲溶液 pH 值的作用。为了排除溶液 pH 值对 DCF 去除的影响, 加入 PP 后调节初始 pH 值, 确保反应过程中 pH 值变化与空白组 pH 值变化相差不大。从图 6(b) 中可以看出, 向体系中加入 0.02、0.1、1、10 mmol/L 的 PP, DCF 去除率分别下降至 83.5%、60.0%、53.6%、45.2%。实验结果表明, 该体系中 Mn(III) 对去除 DCF 发挥了重要作用。

为探究 E-Mn²⁺-PMS 体系中是否有 Mn(IV) 生成, 通过观察发现, 该体系反应过程中生成了棕色絮状物, 这与文献报道^[37] 中 MnO₂ 的颜色相符。同时, 利用紫外全扫描光谱发现, 在 400~500 nm 处存

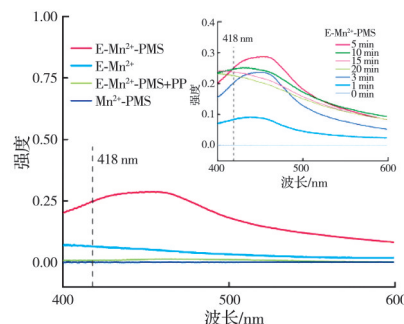
在较宽的吸收肩(图 6(c)), 证明 E-Mn²⁺-PMS 体系中生成了 MnO₂^[38]。图 6(c) 中的小图为 E-Mn²⁺-PMS 体系不同时间 MnO₂ 的全扫描图谱, 显示 MnO₂ 在前 5 min 内快速生成并积累到一定量。作为对比, Mn²⁺-PMS 体系反应溶液未生成棕色絮状物, 且全扫描图谱未观察到吸收肩, 而 E-Mn²⁺ 体系存在吸收肩, 证明电场的引入促进了 MnO₂ 的生成。E-Mn²⁺ 体系中吸收肩的强度低于 E-Mn²⁺-PMS 体系, 表明 PMS 的加入提高了体系中 MnO₂ 的生成量。为进一步探究 E-Mn²⁺-PMS 体系中 MnO₂ 的产生路径, 在 E-Mn²⁺-PMS 体系中加入 PP, 以络合 Mn(III), 全扫描发现, 无 MnO₂ 吸收肩。原因可能是 MnO₂ 来源于 Mn(III) 的氧化(式(8)、式(9)), Mn(III) 被络合后无法形成 MnO₂。



(a) Mn(III)-PP 图谱



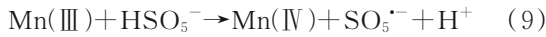
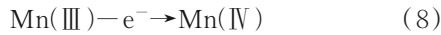
(b) 焦磷酸钠对双氯芬酸去除的影响



(c) 二氧化锰图谱

图 6 Mn(III)-PP 和二氧化锰的全扫描图谱及焦磷酸钠对双氯芬酸去除的影响

Fig. 6 UV-Vis spectra of Mn(III)-PP and MnO₂ and the effect of PP on the removal of DCF



2.3.2 锰氧化物的表征

为确认 E-Mn²⁺-PMS 体系中生成的 MnO₂ 的晶形结构和 Mn 的氧化状态,对反应溶液进行抽滤并干燥,对得到的黑色固体粉末进行 XRD 表征和 XPS 分析。图 7 为 MnO₂ 的 XRD 谱图和 XPS Mn 2p 谱图,图 7(a)显示,没有出现锐形衍射峰,说明 E-Mn²⁺-PMS 体系生成的 MnO₂ 为无定形态^[16]。图 7(b) XPS 谱图表明,在 642.35 eV 处存在一个特征峰,其与标准 MnO₂ 的特征峰(642.40 eV)相吻合。Mn 2p 光谱中 Mn 2p_{1/2} 和 Mn 2p_{3/2} 自旋轨道的结合能隙为 11.53 eV,通过双峰拟合得到中心为 640.90、642.30、643.85 eV 的峰,分别对应 Mn(II)、Mn(III)、Mn(IV)^[39]。实验结果均表明,E-Mn²⁺-PMS 体系中生成了无定形 MnO₂。

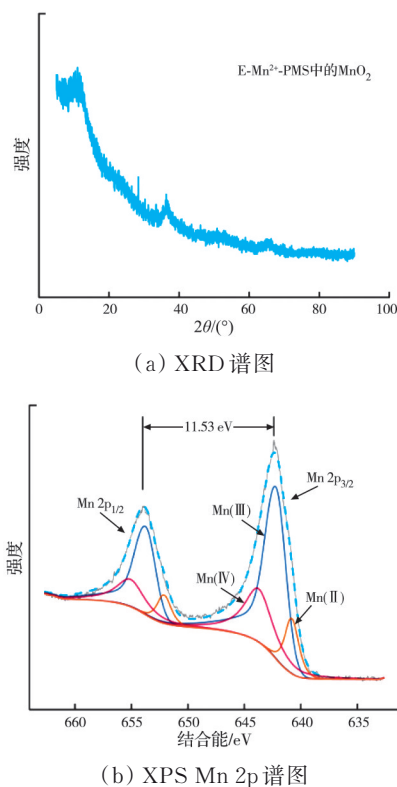
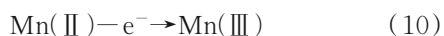


图 7 二氧化锰的 XRD 谱图和 XPS Mn 2p 谱图
Fig. 7 XRD and XPS Mn 2p spectra of MnO₂

2.3.3 活性物种的生成路径

上述研究表明,Mn(III)和¹O₂是 E-Mn²⁺-PMS 体系去除 DCF 过程中的主要活性物种,其中 Mn(III)的主要生成路径有:1) Mn(II)在阳极直接氧化生成 Mn(III)(式(10));2) PMS 促进 Mn(II)向 Mn(III)转化(式(11))^[40]。



为考察 E-Mn²⁺-PMS 体系原位生成无定形 MnO₂ 的作用,将反应 20 min 后的溶液进行抽滤,得到的 MnO₂ 用于后续降解实验。MnO₂-PMS 体系的自由基淬灭实验结果如图 8 所示,单独投加 MnO₂ 时,DCF 几乎没有被降解,表明 DCF 的去除不是由 MnO₂ 吸附引起的。20 min 内 MnO₂-PMS 体系对 DCF 的去除率为 76.4%,且前 1 min 内,该体系就实现 60.5% 的 DCF 去除率,表明原位生成的无定形 MnO₂ 可以快速活化 PMS,从而较快降解 DCF。在 E-Mn²⁺-PMS 体系中,自由基淬灭实验和 EPR 检测结果均表明¹O₂ 是 PMS 活化产生的主要活性物种。通过向 MnO₂-PMS 体系中加入不同淬灭剂来探究¹O₂ 的产生路径,加入 1 mmol/L 的 MeOH 时,DCF 去除率没有下降,而加入 2 mmol/L 的 FFA 和 5 mmol/L 的 p-BQ 后,DCF 去除率分别下降至 56.8% 和 36.4%,这与 E-Mn²⁺-PMS 体系中淬灭实验的结果相符合。以上结果表明,¹O₂ 主要产生于 MnO₂ 活化 PMS 过程中,因此推断,在 E-Mn²⁺-PMS 体系中,首先形成 O₂^{·-}(式(12)),O₂^{·-} 作为前驱体与 H⁺ 反应生成¹O₂(式(13))^[41]。

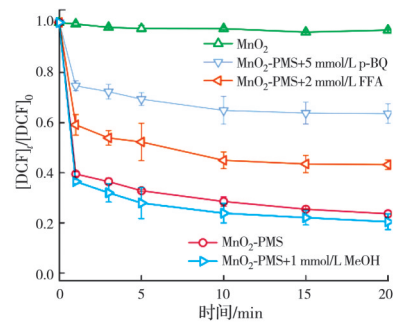
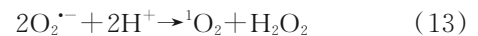
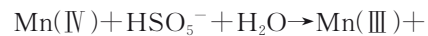
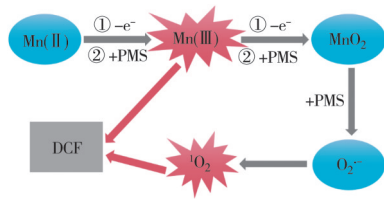


图 8 MnO₂-PMS 体系的自由基淬灭实验
Fig. 8 Free radical quenching experiments of the MnO₂-PMS process

基于以上机理分析,推断出 Mn(III)和¹O₂ 的主要生成路径,如图 9 所示。溶液中的 Mn²⁺ 氧化成 Mn(III),Mn(III)进一步与电子或者 PMS 接触,生成 MnO₂,MnO₂ 活化 PMS 产生 O₂^{·-},再进一步生成¹O₂。Mn(III)和¹O₂ 用于 DCF 的去除。

2.4 E-Mn²⁺-PMS 体系去除其他有机物

E-Mn²⁺-PMS 体系对去除 DCF 具有较好的协同效果,但在实际水体中存在多种有机污染物共存的情况。为进一步考察 E-Mn²⁺-PMS 体系的潜在应用价值,探究了 E-Mn²⁺-PMS 体系及其他对照体系去除硝基苯(NB)、卡马西平(CBZ)、双酚 A(BPA)、盐酸四环素(TCH)、磺胺甲恶唑(SMX)的

图9 E-Mn²⁺-PMS体系的反应机理示意图Fig. 9 Schematic diagram of the reaction mechanism of the E-Mn²⁺-PMS process

反应速率常数。污染物浓度均为 40 μmol/L,不同体系去除多种污染物的实验结果如图 10 所示。E-Mn²⁺-PMS 体系的反应速率常数高于其他对照体系,对 TCH、BPA 和 SMX 的去除速率分别为 131.524×10^{-2} 、 11.525×10^{-2} 、 $8.696 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$,但对 NB 和 CBZ 的去除速率较低,这可能是由于 Mn(III)和单线态氧对富电子有机物具有高选择性^[42-43],其中 TCH 是富含多个电子基团的污染物^[44]。上述结果表明,相对于对照体系,E-Mn²⁺-PMS 体系具有降解不同有机污染物的应用潜力,且对特定有机污染物具有高选择性。

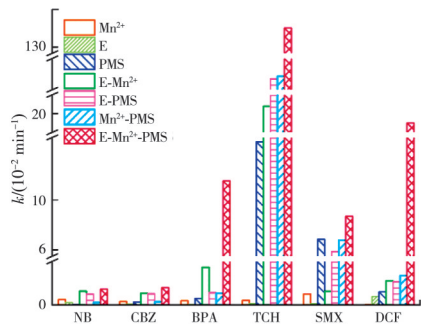


图 10 不同体系去除多种污染物的反应速率常数

Fig. 10 Kinetic constants for various pollutants in different processes

3 结论

1)在电流密度为 11.42 mA/cm²、PMS 浓度为 1 mmol/L、Mn²⁺浓度为 150 μmol/L 的条件下,反应 20 min 内 E-Mn²⁺-PMS 体系去除 DCF 的协同系数为 10.88,速率常数为 $19.250 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ 。相对于其他对照体系,每阶总电能消耗最低,具有显著的氧化能力和能耗优势。

2)E-Mn²⁺-PMS 体系在酸性环境下更有利于去除 DCF,最佳 pH 值为 3。NO₃⁻对 DCF 的去除几乎没有影响,Cl⁻、HA 对 DCF 的去除有明显促进作用。

3)淬灭实验、EPR、锰中间价态物质分析结果表明,非自由基途径(Mn(III)氧化和¹O₂氧化)在 E-Mn²⁺-PMS 体系中占据主导作用,电场条件下原位生成的无定形 MnO₂可快速活化 PMS,产生¹O₂。

4)E-Mn²⁺-PMS 体系对双酚 A、盐酸四环素、磺胺甲恶唑等有机污染物降解效果显著。

参考文献

- [1] Adeleye A S, Xue J, Zhao Y X, et al. Abundance, fate, and effects of pharmaceuticals and personal care products in aquatic environments[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 424: 127284.
- [2] Liu T, Cui K P, Li C X, et al. Efficient peroxymonosulfate activation by biochar-based nanohybrids for the degradation of pharmaceutical and personal care products in aquatic environments[J]. Chemosphere, 2023, 311: 137084.
- [3] Wang J L, Chu L B. Irradiation treatment of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in water and wastewater: an overview[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2016, 125: 56-64.
- [4] 谢咏柳,黄河,赵志伟,等.真空紫外/氯高级氧化法去除水中卡马西平试验研究[J].土木与环境工程学报(中英文),2022,44(3):133-140.
Xie Y L, Huang H, Zhao Z W, et al. Experimental study on the synergistic removal of carbamazepine from water by vacuum ultraviolet/chlorine advanced oxidation method[J]. Journal of Civil and Environmental Engineering, 2022, 44(3): 133-140. (in Chinese)
- [5] Zhang Q Q, Ying G G, Pan C G, et al. Comprehensive evaluation of antibiotics emission and fate in the river basins of China: source analysis, multimedia modeling, and linkage to bacterial resistance[J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(11): 6772-6782.
- [6] Nguyen P Y, Carvalho G, Reis M A M, et al. A review of the biotransformations of priority pharmaceuticals in biological wastewater treatment processes[J]. Water Research, 2021, 188: 116446.
- [7] Zhang Y J, Geissen S U, Gal C. Carbamazepine and diclofenac: removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies[J]. Chemosphere, 2008, 73(8): 1151-1161.
- [8] Li X Y, Jie B R, Lin H D, et al. Application of sulfate radicals-based advanced oxidation technology in degradation of trace organic contaminants (TrOCs): recent advances and prospects[J]. Journal of Environmental Management, 2022, 308: 114664.
- [9] Anipsitakis G P, Dionysiou D D. Radical generation by the interaction of transition metals with common oxidants [J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38(13): 3705-3712.
- [10] Zhu S M, Xiao P Y, Wang X, et al. Efficient peroxy-monosulfate (PMS) activation by visible-light-driven formation of polymorphic amorphous manganese oxides[J].

- Journal of Hazardous Materials, 2022, 427: 127938.
- [11] Zhang T, Chen Y, Wang Y R, et al. Efficient peroxydisulfate activation process not relying on sulfate radical generation for water pollutant degradation[J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(10): 5868-5875.
- [12] Wang Z N, Sun T T, Luo T, et al. Selective removal of phenanthrene for the recovery of sodium dodecyl sulfate by UV-C and UV-C/PDS processes: performance, mechanism and soil washing recycling[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 400: 123141.
- [13] Zhao C, Meng L H, Chu H Y, et al. Ultrafast degradation of emerging organic pollutants via activation of peroxymonosulfate over $\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe}@\text{N-C-x}$: singlet oxygen evolution and electron-transfer mechanisms[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2023, 321: 122034.
- [14] Sun B, Guan X H, Fang J Y, et al. Activation of manganese oxidants with bisulfite for enhanced oxidation of organic contaminants: the involvement of Mn(III) [J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(20): 12414-12421.
- [15] Gao Y, Zhou Y, Pang S Y, et al. Enhanced peroxymonosulfate activation via complexed Mn(II) : a novel non-radical oxidation mechanism involving manganese intermediates[J]. Water Research, 2021, 193: 116856.
- [16] Wang L H, Jiang J, Pang S Y, et al. Oxidation of bisphenol A by nonradical activation of peroxymonosulfate in the presence of amorphous manganese dioxide[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 352: 1004-1013.
- [17] 吴瑶瑶. Mn^{2+} 活化过一硫酸盐降解甲氧苄啉的效能和机理研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2017.
Wu Y Y. Degradation of trimethoprim by permonosulfate catalyzed by Mn(II) : performance and mechanism [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2017. (in Chinese)
- [18] 李冬梅, 刘君扬, 徐歌, 等. Mn^{2+} 协同 PDS 对酸性蓝 80 的电催化降解性能研究[J]. 中国环境科学, 2020, 40(6): 2464-2472.
Li D M, Liu J Y, Xu G, et al. The study on electrocatalytic degradation performance of collaborative system of Mn^{2+} and PDS on Acid Blue 80[J]. China Environmental Science, 2020, 40(6): 2464-2472. (in Chinese)
- [19] Xiao Y J, Zhang L F, Yue J Q, et al. Kinetic modeling and energy efficiency of UV/ H_2O_2 treatment of iodinated trihalomethanes[J]. Water Research, 2015, 75: 259-269.
- [20] Tian F X, Ye W K, Xu B, et al. Comparison of UV-induced AOPs (UV/ Cl_2 , UV/ NH_2Cl , UV/ ClO_2 and UV/ H_2O_2) in the degradation of iopamidol: Kinetics, energy requirements and DBPs-related toxicity in sequential disinfection processes[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 398: 125570.
- [21] 宋昀茜. 电/高锰酸钾/臭氧体系降解水中难降解有机污染物的效能与机理研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2021.
Song Y Q. Insight into the kinetics and mechanism of refractory organic pollutants degradation in the electro-permanganate-ozone process[D]. Chongqing: Chongqing University, 2021. (in Chinese)
- [22] Zhao W, Duan Z Y, Zheng Z, et al. Efficient diclofenac removal by superoxide radical and singlet oxygen generated in surface Mn(II)/(III)/(IV) cycle dominated peroxymonosulfate activation system: mechanism and product toxicity[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 433: 133742.
- [23] 李冬梅, 陈彦冰, 蒋树贤, 等. MEO/ Ce^{4+} 电催化体系的蒽醌染料(RB19)降解机理与效果研究[J]. 环境科学学报, 2024, 44(3): 23-37.
Li D M, Chen Y B, Jiang S X, et al. The study on degradation mechanism and efficiency of MEO/ Ce^{4+} electrocatalytic system on anthraquinone dye(RB19)[J]. Journal of Environmental Science, 2024, 44(3): 23-37. (in Chinese)
- [24] 魏婕, 朱艳丽, 王淑晋, 等. 硝酸锰/活性炭-臭氧微纳米气泡催化氧化染料废水的影响因素[J]. 土木与环境工程学报(中英文), 2025, 47(2): 232-240.
Wei J, Zhu Y L, Wang S J, et al. Influencing factors of dye wastewater by catalytic oxidation with Mn/GAC-ozone micro-nano bubbles [J]. Journal of Civil and Environmental Engineering, 2025, 47(2): 232-240. (in Chinese)
- [25] Xu Y, Lin H, Li Y K, et al. The mechanism and efficiency of MnO_2 activated persulfate process coupled with electrolysis[J]. The Science of the Total Environment, 2017, 609: 644-654.
- [26] Lin H, Li S M, Deng B, et al. Degradation of bisphenol A by activating peroxymonosulfate with $\text{Mn}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ fabricated from spent Zn-Mn alkaline batteries[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 364: 541-551.
- [27] Zhu Y, Ding H J, Fan J H, et al. Nonradical activation of peroxydisulfate with in situ generated amorphous MnO_2 in an electro-permanganate process: involvement of singlet oxygen, electron transfer, and Mn(III)aq [J]. ACS ES&T Engineering, 2022, 2(7): 1316-1325.
- [28] Barazesh J M, Prasse C, Sedlak D L. Electrochemical transformation of trace organic contaminants in the presence of halide and carbonate ions[J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(18): 10143-10152.
- [29] Xu K, Ben W W, Ling W C, et al. Impact of humic acid on the degradation of levofloxacin by aqueous permanganate: kinetics and mechanism[J]. Water Research, 2017, 123: 67-74.
- [30] Hu P D, Su H R, Chen Z Y, et al. Selective degradation of organic pollutants using an efficient metal-free cat-

- alyst derived from carbonized polypyrrole via peroxy-monosulfate activation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(19): 11288-11296.
- [31] Xu K, Dong H Y, Li M K, et al. Quinone group enhances the degradation of levofloxacin by aqueous permanganate: kinetics and mechanism[J]. *Water Research*, 2018, 143: 109-116.
- [32] Pan Q X, Song Z H, Zhang J, et al. Electrochemical activation of peracetic acid with activated carbon fiber cathode for sulfamethoxazole elimination: long-lasting catalytic performance and mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 481: 148507.
- [33] Moan J, Wold E. Detection of singlet oxygen production by ESR[J]. *Nature*, 1979, 279: 450-451.
- [34] You Y, Shi Z K, Li Y H, et al. Magnetic cobalt ferrite biochar composite as peroxymonosulfate activator for removal of lomefloxacin hydrochloride[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 272: 118889.
- [35] Simandi L I, Jaky M, Schelly Z A. Short-lived manganate(VI) and manganate(V) intermediates in the permanganate oxidation of sulfite ion[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1984, 106(22): 6866-6867.
- [36] 朱云华, 朱轩墨, 王旭旭, 等. 活性炭纤维阴极增强电-KMnO₄去除水中双氯芬酸[J]. *中国环境科学*, 2020, 40(3): 1139-1145.
- Zhu Y H, Zhu X M, Wang X X, et al. Removal of diclofenac in solution by activated carbon fiber cathode enhanced electro-permanganate process[J]. *China Environmental Science*, 2020, 40(3): 1139-1145. (in Chinese)
- [37] Chen J, Rao D D, Dong H Y, et al. The role of active manganese species and free radicals in permanganate/bisulfite process[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 388: 121735.
- [38] Yu Y H, Chen T S, Guan X H, et al. Green polyaspartic acid as a novel permanganate activator for enhanced degradation of organic contaminants: role of reactive Mn(III) species[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 460: 132433.
- [39] Zhang B L, Liang P, Zhang X X, et al. Lattice oxygen activation of MnO₂ by CeO₂ for the improved degradation of bisphenol A in the peroxymonosulfate-based oxidation[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2024, 660: 703-715.
- [40] Chen G, Zhang X Y, Gao Y J, et al. Novel magnetic MnO₂/MnFe₂O₄ nanocomposite as a heterogeneous catalyst for activation of peroxymonosulfate (PMS) toward oxidation of organic pollutants[J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 213: 456-464.
- [41] Huang C, Wang Y L, Gong M, et al. α-MnO₂/Palygorskite composite as an effective catalyst for heterogeneous activation of peroxymonosulfate (PMS) for the degradation of Rhodamine B[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 230: 115877.
- [42] Zhu S S, Li X J, Kang J, et al. Persulfate activation on crystallographic manganese oxides: mechanism of singlet oxygen evolution for nonradical selective degradation of aqueous contaminants[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(1): 307-315.
- [43] Huang Y X, Chen K Y, Wang S X, et al. Synergizing electron transfer with singlet oxygen to expedite refractory contaminant mineralization in peroxymonosulfate based heterogeneous oxidation system[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2024, 341: 123324.
- [44] Chen J B, Xu J, Liu T C, et al. Selective oxidation of tetracyclines by peroxymonosulfate in livestock wastewater: kinetics and non-radical mechanism[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 386: 121656.

(编辑 王秀玲)