

DOI: 10.13758/j.cnki.tr.2020.05.013

冯莉莎, 方国东, 周东美, 等. 铝铁柱撑黏土活化单过硫酸盐降解邻苯二甲酸二乙酯的研究. 土壤, 2020, 52(5): 962–968.

## 铝铁柱撑黏土活化单过硫酸盐降解邻苯二甲酸二乙酯的研究<sup>①</sup>

冯莉莎<sup>1,2</sup>, 方国东<sup>1</sup>, 周东美<sup>1</sup>, 高娟<sup>1\*</sup>

(1 中国科学院土壤环境与污染修复重点实验室(南京土壤研究所), 南京 210008; 2 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要:** 邻苯二甲酸二乙酯(DEP)是地表水和土壤环境中一种常见的有机污染物, 研究 DEP 的去除方法对于人体健康和环境安全具有十分重要的意义。蒙脱土是一种廉价易得的黏土矿物, 通过将铝铁聚合阳离子引入蒙脱土的层间域可得到比表面积大和催化活性高的环境友好型催化材料——铝铁柱撑黏土(Al/Fe-PILCs)。利用 X 射线衍射(XRD)、BET 比表面积、傅里叶变换红外光谱(FTIR)及高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)等手段对材料的理化性质进行表征, 并研究了其活化单过硫酸盐(PMS)对 DEP 的去除效果。结果表明: 在 Al/Fe-PILCs 活化 PMS 体系中, 反应 24 h 后 DEP 的降解率约为 92%, 且反应后的溶液中未检测到溶解性 Fe 离子。体系中产生的强氧化性·OH 是 DEP 降解的主要原因。同时, 环境中常见的阴离子(Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)不能完全抑制 DEP 降解。因此, 在实际水体和土壤环境中 Al/Fe-PILCs 作为活化 PMS 的催化材料, 具有一定的应用潜力。

**关键词:** 铝铁柱撑黏土; 单过硫酸盐; 邻苯二甲酸二乙酯; 自由基反应

**中图分类号:** X53      **文献标志码:** A

### Degradation of Diethyl Phthalate Ester by Peroxymonosulfate Activated by Al/Fe-pillared Clays

FENG Lisha<sup>1,2</sup>, FANG Guodong<sup>1</sup>, ZHOU Dongmei<sup>1</sup>, GAO Juan<sup>1\*</sup>

(1 Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 2 University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** Diethyl phthalate ester (DEP) is a widely distributed organic contaminant in surface waters and soils, and its removal is important to human health and environmental safety. Montmorillonite is a cheap and abundant clay mineral. The Al/Fe pillared clays (Al/Fe-PILC) is an environmentally friendly catalytic material, which are synthesized by incorporating the hydroxyl polycations of Al and Fe into montmorillonite interlayers to increase surface and reactivity. In this study, the catalyst was characterized by XRD, BET, FTIR and HRTEM, and DEP degradation was studied by peroxydisulfate (PMS) activated by Al/Fe-pillared clays. The results showed that DEP degradation rate after 24 h was about 92% and the ions of Fe were not detected in aqueous solution. DEP degradation was mainly attributed to the formed ·OH radicals. Further study found that common anions (Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> and CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) could not totally inhibit DEP degradation in the reaction system. Therefore, Al/Fe-PILCs is a promising catalyst in activating PMS for the remediation of organic contaminated water and soils.

**Key words:** Al/Fe-pillared clays; Peroxymonosulfate; Diethyl phthalate ester (DEP); Radical reaction

邻苯二甲酸酯类化合物(PAEs)是一种塑料增塑剂,常存在于各种塑料制品、个人洗护用品以及染料、涂料等家装用品中。各类制品中的 PAEs 由于风化、挥发等作用会缓慢释放到河流、湖泊等水系统、设施农业土壤以及大气中<sup>[1-5]</sup>。Chen 等<sup>[6]</sup>调查了中国 10 个城市大棚土壤中 PAEs 的含量,发现邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二

异丁酯(DiBP)、邻苯二甲酸二正丁酯(DnBP)和 2-乙基己基酯(DEHP)5 种 PAEs 的总含量为 0.26~2.53 mg/kg。环境中的 PAEs 通过饮食、呼吸及皮肤接触等途径可进入动物和人体内,不仅会干扰正常的激素水平而且具有一定的三致作用<sup>[7-8]</sup>。因此, PAEs 污染治理引起了人们的广泛关注。

多种高级氧化技术(AOPs)已经被用于去除水体

①基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFA0207000)和国家自然科学基金面上项目(41773125)资助。

\* 通讯作者(juangao@issas.ac.cn)

作者简介: 冯莉莎(1993—), 女, 山西长治人, 硕士研究生, 主要从事土壤有机污染修复研究。E-mail: lisa@issas.ac.cn

及沉积物中 PAEs, 如:  $O_3$  氧化、Fenton 和类 Fenton 处理、光催化和光化学氧化、电化学氧化等<sup>[9]</sup>。然而  $O_3$  以及光电的供应会增加成本及操作难度, 因此, Fenton 和类 Fenton 处理是最为常见的一种处理工艺。在实际应用中, 由于  $H_2O_2$  易于分解, 导致该工艺需将高浓度的  $H_2O_2$  不断注入到土壤和水体环境才能实现较好的效果<sup>[10-11]</sup>; 且该工艺仅适用于酸性环境, 使其应用受到了极大的限制。单过硫酸盐(PMS)是  $H_2O_2$  的一种衍生物( $H_2O_2$  结构中的一个氢被  $-SO_3$  取代), 它的标准氧化还原电位( $E_0 = 1.82$  V)高于  $H_2O_2$  ( $E_0 = 1.78$  V)<sup>[12]</sup>, 近年来被广泛发展用于地下水和土壤修复中。

目前, 活化 PMS 最有效的催化剂是钴基催化剂<sup>[13]</sup>。但是钴是一种稀有金属, 不仅价格高而且具有生物毒性。铁基催化剂廉价无毒, 在先前的研究中, 已经有多种铁基催化剂表现出优异的 PMS 活化性能, 如:  $Fe_3O_4/\beta-FeOOH$ 、 $CuFeO_2$ 、 $Fe_2O_3$  等<sup>[14-16]</sup>。然而, 在催化过程中铁离子的浸出是不可避免的。含有氧化铝和氧化铁混合物的柱撑黏土 (Al/Fe-pillared clays, Al/Fe-PILCs) 在 Fenton 和类 Fenton 反应中具有良好的催化活性和稳定性<sup>[17-21]</sup>, 但是对其活化 PMS 的能力研究较少。因此, 本文研究了 Al/Fe-PILCs 活化 PMS 对 DEP 的降解效果, 并探究了反应机理及其在实际环境中的应用潜力。

## 1 材料与方法

### 1.1 试剂

氯化钠(NaCl, 99%), 碳酸钠( $Na_2CO_3$ , 99%), 硝酸钠( $NaNO_3$ , 99%), 氯化铝( $AlCl_3$ , 97%), 氯化铁( $FeCl_3$ , 99%), 氢氧化钠(NaOH, 97%), 邻苯二甲酸二乙酯 (DEP, 99.9%), 单过硫酸盐 (Oxone<sup>®</sup>,  $2KHSO_5 \cdot KHSO_4 \cdot K_2SO_4$ ), 5,5-二甲基-1 吡咯啉-N 氧化物(DMPO, 97%), 蒙脱土(FZ-10)。

试验所用溶液均由 Millipore Synergy<sup>®</sup> 系统(默克, 德国)(18.2 M $\Omega$ /cm, 25 $^{\circ}C$ )制备的超纯水配制。试验所使用的试剂均为分析纯, 甲醇为液相色谱纯。

### 1.2 催化剂的制备方法

1.2.1 钠基蒙脱土(Na-FZ-10)的制备 取 10 g 黏土样品加入 1 mol/L NaCl 溶液, 搅拌 8 h 后静置, 弃去上清液, 重复 3 次。将黏土悬液以 37.5 g 离心 10 min 以除去  $>2 \mu m$  的黏土颗粒。将粒径  $<2 \mu m$  的黏土用超纯水洗涤 3 次去除多余的离子。最后将黏土悬液离心, 冷冻干燥, 研磨后制得  $Na^+$  饱和蒙脱土(Na-FZ-10), 并在干燥器中常温保存<sup>[22]</sup>。

1.2.2 铝铁柱撑黏土(Al/Fe-PILCs)的制备 Al/Fe-PILCs 的制备参照 Catrinescu 等<sup>[19]</sup>的方法。将 0.1 mol/L 的  $Al(NO_3)_3$  和 0.2 mol/L 的  $Fe(NO_3)_3$ , 按摩尔比 1 : 9 的比例配成溶液; 在水浴温度为 60 $^{\circ}C$  的条件下, 激烈搅拌并缓慢滴加 0.4 mol/L NaOH 溶液; 当  $[OH^-]$  与阳离子  $[Al^{3+} + Fe^{3+}]$  的摩尔比为 2 时, 停止滴加 NaOH, 继续搅拌 2 h 后室温老化 24 h, 得到 Al/Fe 柱化剂; 按照每克蒙脱土需要 10 mmol  $[Al^{3+} + Fe^{3+}]$  的比例, 将蒙脱土直接加入柱化剂中, 室温搅拌 24 h; 静置 12 h 固液分离, 倒去上清液后固体部分通过离心洗去多余的离子; 冷冻干燥后, 在 450 $^{\circ}C$  的马弗炉中焙烧 4 h 得到 Al/Fe-PILCs, 储存在干燥器中备用。

### 1.3 催化剂性质的表征

通过 Rigakus Ultima IV X 射线衍射仪(理学, 日本)获得原黏土 Na-FZ-10 和 Al/Fe-PILCs 样品的 X 射线衍射(XRD)谱图。激发光源为 Cu-K $\alpha$  射线, 扫描范围为 2 $^{\circ}$  ~ 60 $^{\circ}$ , 扫描分辨率为 0.02 $^{\circ}$ /min。通过 Thermo 150 红外光谱仪(赛默飞世尔科技有限公司, 美国)得到样品的傅里叶变换红外光谱(FTIR), 扫描次数为 64, 分辨率为 4  $cm^{-1}$ 。通过 ASAP 2460 孔径分析仪(麦克仪器有限公司, 美国)在 -196 $^{\circ}C$  下测定  $N_2$  吸附-解吸等温线来计算 Na-FZ-10 和 Al/Fe-PILCs 样品的 BET 比表面积( $S_{BET}$ )和微孔表面积( $S_{micropore}$ )以及总孔体积( $V_{Total\ pore}$ )和微孔体积( $V_{micropore}$ )。通过 FEI Tecnai G2F20 高分辨率透射电子显微镜(HRTEM, FEI 公司, 美国)记录样品的微观形貌和结构。

样品中铁含量通过消解法测定<sup>[23]</sup>: 将酸溶液 (10%  $H_2SO_4$ , 48% HF 和 10% 邻菲罗啉的体积比为 12 : 1 : 2) 与样品混合后在 100 $^{\circ}C$  水浴中进行消解处理, 随后加入 10% 盐酸羟胺和 50 mmol/L 醋酸缓冲溶液, 利用分光光度计(岛津 UV-2700, 日本)在  $\lambda = 510$  nm 处测定溶液中的铁浓度。

### 1.4 催化反应试验

催化反应在 20 ml 的玻璃瓶中避光进行, 反应溶液体积为 4 ml。除考察 PMS 浓度和 Al/Fe-PILCs 用量对 DEP 降解的影响外, 反应体系中 Al/Fe-PILCs、DEP 和 PMS 浓度分别为 3 g/L、0.09 mmol/L 和 2 mmol/L, 初始 pH 约为 3.5。具体的操作步骤如下: 首先配置 2.25 mmol/L 的 DEP 母液和 10 mmol/L 的 PMS 母液, 随后称取 12 mg Al/Fe-PILCs 置于玻璃瓶中, 最后依次加入 3.04 ml 超纯水, 0.16 ml DEP 母液和 0.80 ml PMS 母液开始反应。所有反应均在 25 $^{\circ}C$  的恒温振荡箱中进行, 分别在反应时间为 0、3、6、12 和 24 h 时毁灭性取样, 加入 2 ml 甲醇淬灭反应性自由基并振荡提取 2 h。

用 0.22  $\mu\text{m}$  有机滤膜过滤除去固体颗粒, 滤液用于检测体系中未降解的 DEP 浓度。

在 DEP 浓度为 0.09 mmol/L, PMS 浓度为 2 mmol/L 时, 通过改变 Al/Fe-PILCs 的投加量(2、4、12、20 mg)来考察催化剂浓度(0.5、1、3、5 g/L)对 DEP 降解的影响; 在 DEP 浓度为 0.09 mmol/L, Al/Fe-PILCs 浓度为 3 g/L 的试验条件下, 通过调整 PMS 母液用量(0.20、0.40、0.80、2.00 ml)来研究 PMS 浓度(0.5、1、2、5 mmol/L)对 DEP 降解的影响。在 Al/Fe-PILCs、DEP 和 PMS 浓度分别为 3 g/L、0.09 mmol/L 和 2 mmol/L 的条件下, 通过向反应体系中加入一定量的 NaCl、NaNO<sub>3</sub> 和 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液来研究不同浓度的阴离子(Cl<sup>-</sup>: 10、50 mmol/L; NO<sub>3</sub><sup>-</sup>: 10、50 mmol/L; 和 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>: 1、10 mmol/L)对 DEP 降解的影响。

DEP 浓度通过 Agilent 1260 高效液相色谱仪(HPLC)(安捷伦科技有限公司, 美国)分析测定, 分离柱为 LC-18 柱(25 cm  $\times$  4.6 mm  $\times$  5  $\mu\text{m}$ ), 检测器为二极管阵列检测器(DAD), 检测波长为 224 nm。检测方法是: 在 30 $^{\circ}\text{C}$  条件下, 用 65% 甲醇和 35% 的超纯水作为流动相, 流速为 1 ml/min, 进样量为 20  $\mu\text{l}$ 。

通过算式  $1 - C/C_0$  计算 DEP 的去除率, 其中  $C$  是每个时间间隔体系中残留的 DEP 浓度,  $C_0$  是体系中初始的 DEP 浓度。

### 1.5 自由基检测和猝灭试验

通过电子顺磁技术(EPR)检测 Al/Fe-PILCs 活化 PMS 体系中产生的自由基, 所用仪器为 EMX 10/12 (Bruker 公司, 德国)。具体的方法是: 在 Al/Fe-PILCs 和 PMS 体系中加入 DMPO 捕获剂(最终浓度为 0.1 mol/L), 将反应液虹吸入毛细管中, 置于仪器上采集数据。样品测试参数为: 谐振频率 9.77 GHz, 微波功率 19.92 mW, 调制幅度为 1.0 G, 扫描宽度为 200 G, 扫描时间为 83.89 s。

为了探明体系中两种自由基对 DEP 降解的贡献, 选用甲醇(MeOH)和叔丁醇(TBA)作为自由基猝灭剂来进行试验。有文献报道<sup>[24-25]</sup>, 羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )

与 MeOH 的反应速率常数为  $9.7 \times 10^8 \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$ , 与 TBA 的反应速率常数为  $(3.8 \sim 7.6) \times 10^8 \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$ ; 硫酸根自由基( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ )与 MeOH 的反应速率常数为  $3.2 \times 10^6 \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$ , 与 TBA 的反应速率常数为  $(4.9 \sim 9.1) \times 10^5 \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$ , 利用这一特点可以判断使 DEP 降解的主要活性自由基。实验方法是: 设置不同的猝灭剂浓度(1 mmol/L 和 100 mmol/L), 在反应前将猝灭剂加入反应体系中以观察其对 DEP 降解的影响。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的特征

为了观察柱撑前后黏土层间距的变化, 通过 XRD 对 Na-FZ-10 和 Al/Fe-PILCs 进行表征, 结果如图 1 所示。从图 1 中可以看出, Na-FZ-10 在  $2\theta=7.14^{\circ}$  处有明显的峰, 表明 Na-FZ-10 的  $d_{001}=12.37 \text{ \AA}$ ; 而 Al/Fe-PILCs 的  $d_{001}$  峰向低角度( $2\theta = 4.92^{\circ}$ )处移动, 说明 Al/Fe 柱化剂通过离子交换进入黏土的层间域并且经煅烧处理后在黏土层间形成金属氧化物柱<sup>[26]</sup>, 从而导致黏土层间距显著增大( $d_{001}=17.59 \text{ \AA}$ )。此外, 从表 1 中可以看出, Al/Fe-PILCs 的比表面积、孔体积以及 Fe 含量均高于 Na-FZ-10, 结合 XRD 谱图反映出黏土层间距的增加, 说明 Al/Fe-PILCs 中存在柱撑结构<sup>[27]</sup>。

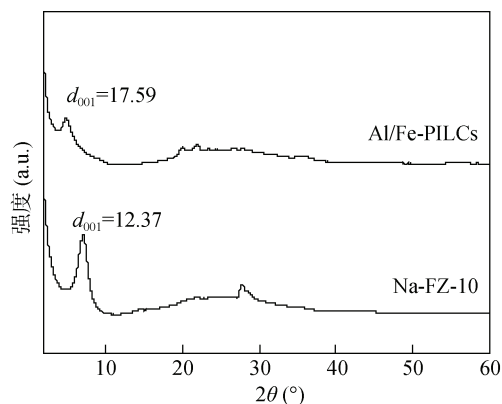


图 1 Na-FZ-10 和 Al/Fe-PILCs 的 XRD 图  
Fig. 1 XRD spectra of Na-FZ-10 and Al/Fe-PILCs

表 1 Na-FZ-10 和 Al/Fe-PILCs 的性质  
Table 1 Properties of Na-FZ-10 and Al/Fe-PILCs

样品	$S_{\text{BET}}(\text{m}^2/\text{g})$	$S_{\text{micropore}}(\text{m}^2/\text{g})$	$V_{\text{Total pore}}(\text{cm}^3/\text{g})$	$V_{\text{micropore}}(\text{cm}^3/\text{g})$	Fe 含量(g/kg)
Na-FZ-10	88.12	51.08	0.13	0.03	18.3
Al/Fe-PILCs	215.54	121.35	0.27	0.06	31.0

注: 表中  $S_{\text{BET}}$  表示 BET 比表面积;  $S_{\text{micropore}}$  表示微孔表面积;  $V_{\text{Total pore}}$  表示总孔体积;  $V_{\text{micropore}}$  表示微孔体积。

图 2 为 Na-FZ-10 和 Al/Fe-PILCs 的 FTIR 图, 在 Na-FZ-10 的 FTIR 图中  $1038 \text{ cm}^{-1}$  处的峰为 Si-O-Si 伸缩振动峰;  $917 \text{ cm}^{-1}$  处的峰为 Al-O-Al 伸缩振动峰;

$468 \text{ cm}^{-1}$  处的峰为 Si-O 弯曲振动峰和 M-O 伸缩振动峰<sup>[28]</sup>; 在 Al/Fe-PILCs 的 FTIR 图中, 上述这些峰向高波数迁移, 分别移至  $1053$ 、 $933$  和  $474 \text{ cm}^{-1}$ , 而

且 796、621 和 522  $\text{cm}^{-1}$  处的 Si-O 伸缩振动和 M-O 弯曲振动的强度<sup>[17,29]</sup>略小于 Na-FZ-10 的 FTIR 图。柱撑前后黏土 Si-O 吸收峰的位移和强度变化可能是蒙脱土层间形成氧化物柱的结果,这是因为在煅烧过程中氧化物柱与蒙脱土四面体片层会形成化学键<sup>[28]</sup>。

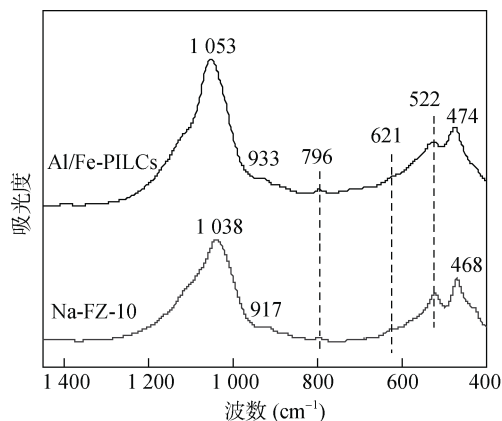


图 2 Na-FZ-10 和 Al/Fe-PILCs 的 FTIR 图  
Fig. 2 FTIR spectra of Na-FZ-10 and Al/Fe-PILCs

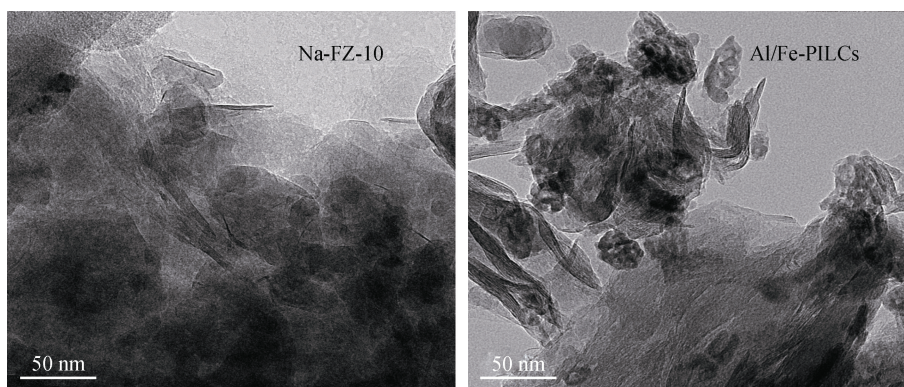


图 3 Na-FZ-10 和 Al/Fe-PILCs 的 HRTEM 图  
Fig. 3 HRTEM images of Na-FZ-10 and Al/Fe-PILCs

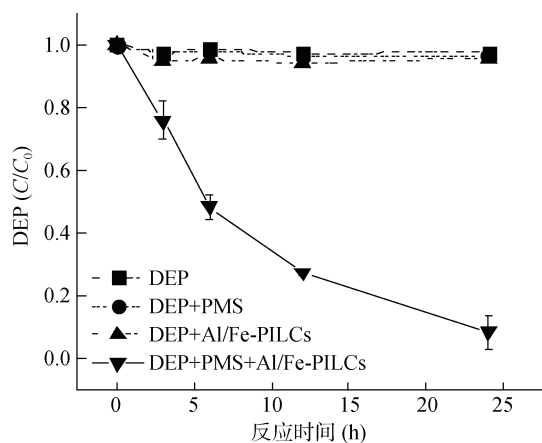


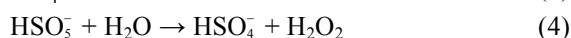
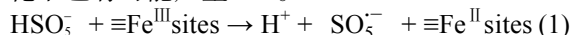
图 4 Al/Fe-PILCs 活化 PMS 降解 DEP 的动力学  
Fig. 4 Degradation kinetics of DEP by PMS activated by Al/Fe-PILCs

通过 HRTEM 对 Na-FZ-10 和 Al/Fe-PILCs 的微观结构和形貌进行表征(图 3),观察到 Na-FZ-10 和 Al/Fe-PILCs 均表现出层状结构<sup>[29-30]</sup>,但与 Na-FZ-10 相比, Al/Fe-PILCs 的分层现象更明显。此外, Al/Fe-PILCs 中通过煅烧形成的金属氧化物小颗粒 (<50 nm)柱撑于黏土层间或存在于黏土表面。

## 2.2 Al/Fe-PILCs 活化 PMS 降解 DEP

2.2.1 Al/Fe-PILCs 活化 PMS 降解 DEP 的动力学研究 在 25 $^{\circ}\text{C}$  条件下, Al/Fe-PILCs 活化 PMS 降解 DEP 的反应动力学曲线如图 4 所示。从图 4 中可以看出, Al/Fe-PILCs 活化 PMS 体系可以有效地降解 DEP, 反应 24 h 后 DEP 的降解率约为 92%; 但是单独添加 PMS 或者 Al/Fe-PILCs 时, DEP 不发生降解。此外, 反应 24 h 后溶液中 Fe 离子的浓度低于检测限 (0.2 mg/L), 这说明 Al/Fe-PILCs 中氧化物柱与黏土片层间形成化学键而使其具有稳定性, 同时该结果表明 DEP 的降解主要是源于 Al/Fe-PILCs 固体对 PMS 的活化作用而非金属离子的活化作用。

2.2.2 Al/Fe-PILCs 活化 PMS 降解 DEP 的机理探讨 如图 5 所示, 反应体系中存在的自由基包括羟基自由基 ( $\cdot\text{OH}$ ) 和信号微弱的硫酸根自由基 ( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ), 且  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  只在 10 min 时检测到。推测原因可能是  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  会发生水解作用迅速生成  $\cdot\text{OH}$  (公式 3)<sup>[31]</sup>。此外, 有研究表明 PMS 水解可直接产生  $\text{H}_2\text{O}_2$  (公式 4)<sup>[32]</sup>, 在 Al/Fe-PILCs 的催化下也有可能产生  $\cdot\text{OH}$ 。



MeOH 和 TBA 对 Al/Fe-PILCs 活化 PMS 降解 DEP 的影响如图 6 所示。当加入过量的 TBA 和



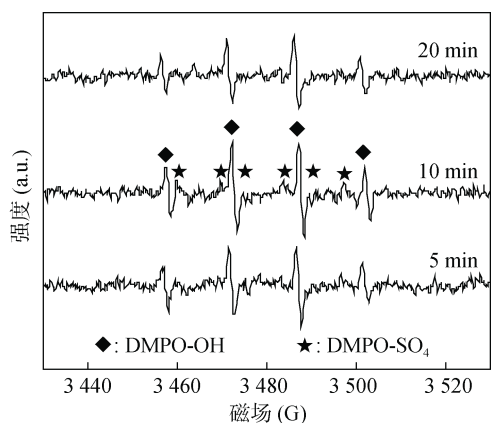


图 5 Al/Fe-PILCs 活化 PMS 体系中不同时间产生的 EPR 谱图

Fig. 5 EPR spectra of PMS activated by Al/Fe-PILCs in different time

MeOH(100 mmol/L)时,产生的 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 全部被淬灭,DEP的降解完全被抑制;当加入 1 mmol/L 的 MeOH 和 TBA 时,DEP 的降解率从 92% 分别下降至 24.3% 和 23.5%。两种淬灭剂对 DEP 降解有相同的抑制作用,说明 $\cdot\text{OH}$ 是 DEP 去除的主要自由基,与 EPR 谱图显示的结果一致。

2.2.3 催化剂用量和 PMS 浓度对 DEP 降解的影响 在 PMS 浓度为 2 mmol/L, DEP 浓度为 0.09 mmol/L 时,当 Al/Fe-PILCs 用量从 0.5 g/L 增加到 3 g/L 时,反应

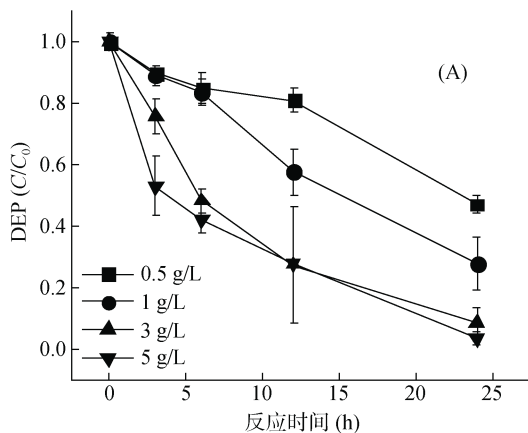


图 7 Al/Fe-PILCs 用量(A)和 PMS 浓度(B)对 DEP 去除的影响

Fig. 7 Effects of Al/Fe-PILC dosage (A) and PMS concentration (B) on DEP degradation

在 Al/Fe-PILCs 投加量为 3 g/L、DEP 浓度为 0.09 mmol/L 的实验条件下,当 PMS 浓度从 0.5 mmol/L 增加到 2 mmol/L 时,反应 24 h 后 DEP 的降解率从 42.4% 增加到 93.7%(图 7B),说明 PMS 浓度增加会产生更多的 $\cdot\text{OH}$ (公式 1 ~ 3)。PMS 浓度继续增加到 5 mmol/L,DEP 的降解率从 93.7% 缓慢增加到 95.8%,这是因为 PMS 浓度过高时, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 之间发生淬灭反应(公式 5 ~ 7)<sup>[33]</sup>。

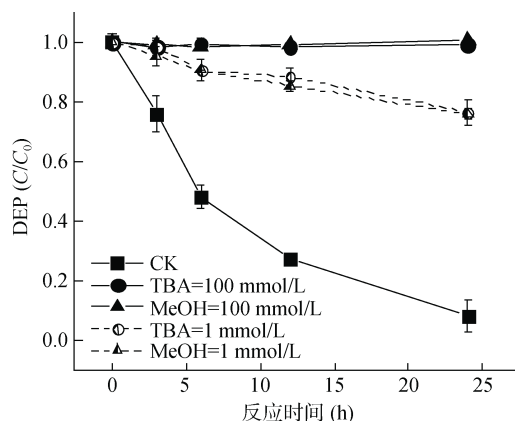
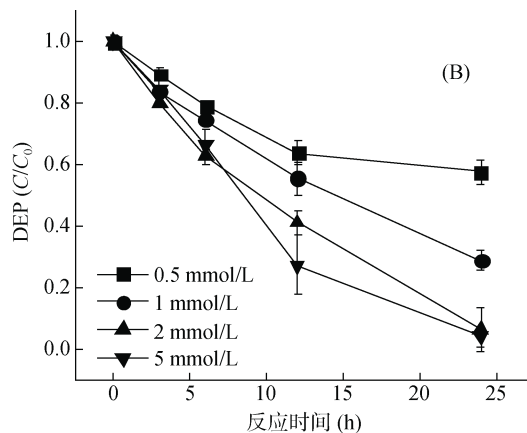


图 6 MeOH 和 TBA 对 Al/Fe-PILCs 活化 PMS 降解 DEP 的影响

Fig. 6 Effects of MeOH and TBA on DEP degradation by PMS activated by Al/Fe-PILCs

24 h 后 DEP 的降解率从 52.8% 增加到 91.5%(图 7A),说明增加催化剂的用量有利于 DEP 降解,这是因为催化剂增加能提供更多的反应位点(公式 1 ~ 2)产生更多的 $\cdot\text{OH}$ <sup>[16]</sup>;当 Al/Fe-PILCs 从 3 g/L 增加到 5 g/L 时,DEP 的降解率仅从 91.5% 增加到 96.6%,去除率没有显著差异。因此,在 [PMS]=2 mmol/L, [DEP]=0.09 mmol/L 时,选择 Al/Fe-PILCs 的投加量为 3 g/L,既可以达到较高的 DEP 降解率又可以节省材料。



2.2.4 环境因子对 DEP 降解的影响 在天然环境(水和土壤)中存在许多无机阴离子,如  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$  和  $\text{CO}_3^{2-}$ ,其会与活性自由基发生反应,从而影响反应体系去除污染物的效果<sup>[34-35]</sup>。不同浓度的  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$  和  $\text{CO}_3^{2-}$  对 Al/Fe-PILCs 活化 PMS 体系降解 DEP 的影响

如表 2 所示。阴离子的加入导致 DEP 降解率显著减小,这是因为阴离子会与  $\text{SO}_4^-$  和  $\cdot\text{OH}$  反应(公式 8~13)生成活性小的  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CO}_3^-$  和  $\text{CO}_3^{2-}$  自由基,从而抑制 DEP 的去除<sup>[35]</sup>。虽然阴离子的存在减少了 DEP 的去除率,但是仍有不少于 50% 的 DEP 被降解。在实际水环境中,由于地理位置和人为活动不同,这些阴离子的浓度通常为  $10^{-5} \sim 10^{-3} \text{ mol/L}$ <sup>[36]</sup>, 远远小于试验所设置浓度。因此, Al/Fe-PILCs 活化 PMS 体系可以用于水环境中 DEP 的去除。

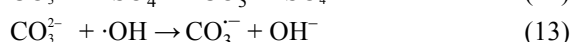
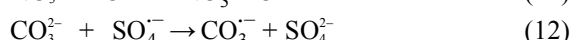
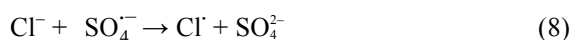


表 2  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$  和  $\text{CO}_3^{2-}$  对 DEP 降解的影响  
Table 2 Effects of  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{CO}_3^{2-}$  on DEP degradation

阴离子浓度	0 mmol/L	$\text{Cl}^-$		$\text{NO}_3^-$		$\text{CO}_3^{2-}$	
		10 mmol/L	50 mmol/L	10 mmol/L	50 mmol/L	1 mmol/L	10 mmol/L
DEP 降解率	91.50%	77.7%	67.5%	63.0%	53.6%	53.4%	56.4%

注: 0 mmol/L 为不添加阴离子。

### 参考文献:

- [1] Wang J, Luo Y M, Teng Y, et al. Soil contamination by phthalate esters in Chinese intensive vegetable production systems with different modes of use of plastic film[J]. *Environmental Pollution*, 2013, 180: 265–273.
- [2] 杜娟. 重庆主城两江水体与沉积物中邻苯二甲酸酯和多环芳烃污染水平及特征[D]. 重庆: 重庆大学, 2012.
- [3] Zeng F, Cui K Y, Xie Z Y, et al. Occurrence of phthalate esters in water and sediment of urban lakes in a subtropical City, Guangzhou, South China[J]. *Environment International*, 2008, 34(3): 372–380.
- [4] Wang P, Wang S L and Fan C Q. Atmospheric distribution of particulate- and gas-phase phthalic esters (PAEs) in a Metropolitan City, Nanjing, East China[J]. *Chemosphere*, 2008, 72(10): 1567–1572.
- [5] 任旭琴, 高军, 陈伯清, 等. 凹土对辣椒自毒作用修复的生理生化机制研究[J]. *土壤*, 2014, 46(5): 908–912.
- [6] Chen N, Shuai W J, Hao X M, et al. Contamination of phthalate esters in vegetable agriculture and human cumulative risk assessment[J]. *Pedosphere*, 2017, 27(3): 439–451.
- [7] 胡家全. DEHP/DBP 对雌性青春期中生殖发育以及下丘脑 kisspeptin/GPR54 系统的影响[D]. 南京: 南京医科大学, 2013.
- [8] 易平, 曾微, 罗萌, 等. 紫色土干湿交替条件下邻苯二甲酸二甲酯迁移释放研究[J]. *土壤学报*, 2019, 56(5): 1098–1107.
- [9] Abdel daiem M M, Rivera-Utrilla J, Ocampo-Pérez R, et al. Environmental impact of phthalic acid esters and their removal from water and sediments by different technologies—A review[J]. *Journal of Environmental Management*, 2012, 109: 164–178.
- [10] Watts R J, Teel A L. Chemistry of modified fenton's reagent (catalyzed  $\text{H}_2\text{O}_2$  propagations—CHP) for *in situ* soil and groundwater remediation[J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2005, 131(4): 612–622.
- [11] 杨柳, 孙富生, 王韬略, 等. 长期施肥下红壤中类芬顿反应及其对碳储存的影响[J]. *土壤学报*, 2019, 56(5): 1128–1139.
- [12] Yang S Y, Wang P, Yang X, et al. Degradation efficiencies of azo dye Acid Orange 7 by the interaction of heat, UV and anions with common oxidants: Persulfate, peroxy-monosulfate and hydrogen peroxide[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 179(1–3): 552–558.
- [13] Hu P D, Long M C. Cobalt-catalyzed sulfate radical-based advanced oxidation: a review on heterogeneous catalysts and applications[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 181: 103–117.
- [14] Li C X, Wu J E, Peng W, et al. Peroxymonosulfate activation for efficient sulfamethoxazole degradation by  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\beta\text{-FeOOH}$  nanocomposites: Coexistence of radical and non-radical reactions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 356: 904–914.
- [15] Ghanbari F, Moradi M. Application of peroxy-monosulfate and its activation methods for degradation of environmental

### 3 结论

以廉价易得的蒙脱土为原材料, 通过柱撑改性得到的 Al/Fe-PILCs 不仅具有更大的层间距和比表面积( $S_{\text{BET}}$ ), 而且能够有效催化 PMS 降解 DEP。Al/Fe-PILCs 结构中由于氧化物柱与 Na-FZ-10 四面体片层间形成化学键而具有相对稳定性, 使其在反应过程中不会溶出金属离子造成二次污染。在 Al/Fe-PILCs 活化 PMS 的体系中, DEP 去除主要归因于  $\cdot\text{OH}$  的产生。此外, 适当增加 Al/Fe-PILCs 和 PMS 用量均可增加 DEP 的降解率。虽然环境中存在的阴离子会对 DEP 的降解产生不利影响, 但是并不会完全抑制 DEP 降解。因此, 在 DEP 污染水体甚至土壤的修复中, Al/Fe-PILCs 作为催化剂活化 PMS 具有一定的应用潜力。

- organic pollutants: Review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 310: 41–62.
- [16] Ji F, Li C L, Wei X Y, et al. Efficient performance of porous  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in heterogeneous activation of peroxymonosulfate for decolorization of Rhodamine B[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 231: 434–440.
- [17] Timofeeva M N, Khankhasaeva S T, Chesalov Y A, et al. Synthesis of Fe, Al-pillared clays starting from the Al, Fe-polymeric precursor: Effect of synthesis parameters on textural and catalytic properties[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 88(1–2): 127–134.
- [18] Najjar W, Azabou S, Sayadi S, et al. Catalytic wet peroxide photo-oxidation of phenolic olive oil mill wastewater contaminants: Part I. Reactivity of tyrosol over (Al-Fe)PILC[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2007, 74(1/2): 11–18.
- [19] Catrinescu C, Arsene D, Teodosiu C. Catalytic wet hydrogen peroxide oxidation of Para-chlorophenol over Al/Fe pillared clays (AlFePILCs) prepared from different host clays[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, 101(3/4): 451–460.
- [20] Banković P, Milutinović-Nikolić A, Mojović Z, et al. Al, Fe-pillared clays in catalytic decolorization of aqueous tartrazine solutions[J]. *Applied Clay Science*, 2012, 58: 73–78.
- [21] Catrinescu C, Arsene D, Apopei P, et al. Degradation of 4-chlorophenol from wastewater through heterogeneous Fenton and photo-Fenton process, catalyzed by Al-Fe PILC[J]. *Applied Clay Science*, 2012, 58: 96–101.
- [22] Chen N, Fang G D, Zhou D M, et al. Effects of clay minerals on diethyl phthalate degradation in Fenton reactions[J]. *Chemosphere*, 2016, 165: 52–58.
- [23] Chen N, Fang G D, Liu G X, et al. The effects of Fe-bearing smectite clays on OH formation and diethyl phthalate degradation with polyphenols and  $\text{H}_2\text{O}_2$ [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 357: 483–490.
- [24] Ding Y B, Zhu L H, Wang N, et al. Sulfate radicals induced degradation of tetrabromobisphenol A with nanoscaled magnetic  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  as a heterogeneous catalyst of peroxymonosulfate[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, 129: 153–162.
- [25] Li B Z, Li L, Lin K F, et al. Removal of 1, 1, 1-trichloroethane from aqueous solution by a sono- activated persulfate process[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2013, 20(3): 855–863.
- [26] Letai' ef S, Casal B, Aranda P, et al. Fe-containing pillared clays as catalysts for phenol hydroxylation[J]. *Applied Clay Science*, 2003, 22(6): 263–277.
- [27] Galeano L A, Vicente M Á, Gil A. Catalytic degradation of organic pollutants in aqueous streams by mixed Al/M-pillared clays (M = Fe, Cu, Mn)[J]. *Catalysis Reviews*, 2014, 56(3): 239–287.
- [28] 张步迪, 林青, 曹东平, 等. 磺胺嘧啶在土壤及土壤组分中的吸附/解吸动力学[J]. *土壤*, 2018, 50(5): 949–957.
- [29] Timofeeva M N, Khankhasaeva S T, Badmaeva S V, et al. Synthesis, characterization and catalytic application for wet oxidation of phenol of iron-containing clays[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2005, 59(3–4): 243–248.
- [30] Li D, Li C S, Suzuki K. Catalytic oxidation of VOCs over Al- and Fe-pillared montmorillonite[J]. *Applied Clay Science*, 2013, 77–78: 56–60.
- [31] Saputra E, Muhammad S, Sun H, et al. Different crystallographic one-dimensional  $\text{MnO}_2$  nanomaterials and their superior performance in catalytic phenol degradation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(11): 5882–5887.
- [32] Dubey S, Hemkar S, Khandelwal C L, et al. Kinetics and mechanism of oxidation of hypophosphorous acid by peroxomonosulphate in acid aqueous medium[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2002, 5(10): 903–908.
- [33] 秦文秀. 基于活化单过硫酸盐修复有机氯化物和砷污染的机理研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2016.
- [34] Huang W, Bianco A, Brigante M, et al. UVA-UVB activation of hydrogen peroxide and persulfate for advanced oxidation processes: Efficiency, mechanism and effect of various water constituents[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 347: 279–287.
- [35] Zhou Y Y, Xiang Y J, He Y Z, et al. Applications and factors influencing of the persulfate-based advanced oxidation processes for the remediation of groundwater and soil contaminated with organic compounds[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 359: 396–407.
- [36] Shah N S, He X X, Khan H M, et al. Efficient removal of endosulfan from aqueous solution by UV-C/peroxides: a comparative study[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 263: 584–592.