

DOI:10.11918/202106031

铁盐改性蒙脱土活化过一硫酸盐去除水中双酚 A 效能与机理

王盼盼¹, 赵博²

(1. 城市水资源与水环境国家重点实验室(哈尔滨工业大学), 哈尔滨 150090; 2. 东北师范大学 环境学院, 长春 130024)

摘要: 有机微污染物是饮用水处理的新兴难题, 过一硫酸盐氧化是去除有机微污染物的有效途径, 但存在催化剂成本高、制备和再生过程复杂等问题。本文尝试利用三价铁盐改性后的蒙脱土(Fe-MMT)作为过一硫酸盐催化剂, 研究 Fe-MMT 活化过一硫酸盐(PMS)降解饮用水中双酚 A 的规律和效能。实验结果表明: 双酚 A 能够快速吸附到 Fe-MMT 表面, 并在 1 h 内的去除率高达 96.4%。分析认为, Fe-MMT 的纳米级层间距加速了 Fe^{3+} 与 PMS 间的电子转移, 有利于 PMS 活化分解产生 $\text{HO}\cdot$ 和 $\text{SO}_4\cdot^-$ 自由基, 导致水中双酚 A 快速降解。此外, Fe-MMT 的层状结构能够有效抑制水中背景腐殖酸成分对 PMS 活化的影响。铁盐改性蒙脱土的制备和再生过程简单, 可作为过一硫酸盐催化剂应用于饮用水处理领域。

关键词: 铁盐改性蒙脱土; 过一硫酸盐; 微污染物; 饮用水

中图分类号: O647.3

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2022)05-0018-06

Catalytic degradation performance and mechanism of bisphenol A by peroxymonosulfate activation through Fe(III)-modified montmorillonite

WANG Panpan¹, ZHAO Bo²

(1. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment (Harbin Institute of Technology), Harbin 150090, China;

2. School of Environment, Northeast Normal University, Changchun 130024, China)

Abstract: Organic micropollutant is an emerging problem in drinking water treatment. Oxidation by peroxymonosulfate activation is an efficient measurement for the degradation of organic micropollutants. However, the cost of current catalysts is high, and their preparation and regeneration processes are complicated. This work attempts to modify the natural montmorillonite with Fe(III) salt, which is used as the peroxymonosulfate activator for the degradation of bisphenol A (BPA) in drinking water. Results show that BPA was quickly adsorbed onto the surface of montmorillonite, and the removal rate was up to 96.4% in 1 h. The nanoscale interlayer of Fe(III)-modified montmorillonite (Fe-MMT) accelerated the transformation of electrons between Fe(III) and PMS, which was beneficial to the decomposition of PMS to generate $\text{HO}\cdot$ and $\text{SO}_4\cdot^-$ radicals, accelerating the degradation of BPA in water. In addition, the mesoporous layer structure of Fe-MMT could effectively inhibit the effects of humic acids on the PMS activation. Fe-MMT with easy preparation and regeneration processes can be used as the PMS activator in drinking water treatment.

Keywords: Fe(III)-modified montmorillonite; peroxymonosulfate; micropollutant; drinking water

微污染物,尤其是内分泌干扰物,频频在地表水、土壤中被检出^[1-2]。这些内分泌干扰物容易释放到饮用水源中,导致乳腺癌、睾丸癌等疾病发病率增加,对人体健康构成重大威胁^[3]。通过自由基高效降解的原理,过硫酸盐高级氧化技术可以用来高效去除饮用水中的微污染物。由于价格低、环境友好,二价铁盐 Fe(II) 常被用作过一硫酸盐(PMS)或过二硫酸盐(PDS)的催化剂^[4]。然而,Fe(II)/PMS 体系也存在其固有缺陷,该体系中三价铁盐 Fe(III)

转化为 Fe(II) 的速率非常慢,导致体系中 Fe(II) 被快速消耗, PMS 活化过程很快停止^[5]; 此外,若过量投加 Fe(II) 盐易导致体系中 Fe(II) 盐过剩或产生大量的含铁盐污泥。因此,寻求低成本、绿色、可再生的过硫酸盐催化剂成为饮用水净化领域的研究热点。

蒙脱土(MMT)是自然界中最丰富的一种层状黏土材料,具有层状结构、阳离子交换能力强、比表面积大等性能,在吸附、分离等领域有着广泛的应用^[6-7]。MMT 是由一个八面体 $[\text{AlO}_3(\text{OH})_3]^{6-}$ 夹在两个 SiO_2 四面体片层之间组成的 2:1 型层状硅酸盐。蒙脱土的片层空间可引入金属氧化物,显著增大其比表面积和微孔体积;同时,进入层间的金属氧

收稿日期: 2021-06-05

基金项目: 哈尔滨工业大学城市水资源与水环境国家重点实验室开放基金(QAK202003); 国家重点研发计划(2017YFA0207203)

作者简介: 王盼盼(1982—),男,副研究员,硕士生导师

通信作者: 王盼盼, wangpanpanhit@163.com

化物可以提供特殊的催化位点^[8]。例如,文献[9]将羟基铁蒙脱土煅烧后,制备得到 α - Fe_2O_3 -蒙脱土纳米复合材料。将其作为非均相光催化 Fenton 体系中的催化剂,以降解及矿化偶氮染料 Orange II。在 α - Fe_2O_3 -蒙脱土制备过程中,需要将羟基铁蒙脱土在 350 ℃下煅烧 24 h,从而改变铁(氢)氧化物在蒙脱土层间的柱撑方式及存在形态。文献[10]研究了利用有机蒙脱土负载的 nCoFe_2O_4 ($\text{nCoFe}_2\text{O}_4/\text{OMt}$)活化的过一硫酸盐(PMS)对卡马西平(CBZ)的降解作用。在初始 $\text{pH}=6.8$,温度 25 ℃的实验条件下,在 0.4 g/L $\text{nCoFe}_2\text{O}_4/\text{OMt}$ 和 0.5 mmol/L PMS 存在下,CBZ(5 mg/L)的降解率在 60 min 内达到 93%。提高 PMS 浓度、降低初始 pH 可以增强 CBZ 降解。然而,高温煅烧会增加催化剂的制备成本。

研究发现,不经过高温煅烧处理的铁柱撑蒙脱土也能显示出显著的催化活性。文献[11]通过三价铁碱溶液浸渍过程中的阳离子交换反应,将铁离子的水解产物,如 $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ 和 $\text{Fe}_2(\text{OH})_4^{2+}$ 等嵌入蒙脱土并柱撑,形成羟基-铁柱撑蒙脱土,使其具有较高的光化学活性。通过 Fe-MMT 的系统表征可以发现,小尺寸的铁水解产物通过柱撑成功地嵌入黏土的片层空间。将其作为异质光芬顿体系的催化剂,用以降解活性艳橙等目标污染物。该催化剂表现出高催化活性,同时可有效控制铁浸出率。文献[12]检测发现,多环芳烃(PAHs)在蒙脱土表面的光转化过程中会产生环境持久性自由基。这一现象仅可在三价铁饱和浸渍的 MMT 上检测到,而在天然 MMT 体系中未检测到。这是因为三价铁饱和浸渍的 MMT 具有更强的给电子能力。

Fe^{3+} 与 MMT 价格低廉、环境友好且性质稳定,但是两种材料单独存在时都不能有效活化 PMS。目前,有关三价铁饱和浸渍的 MMT 作为过硫酸盐的催化剂还没有引起广泛关注。本研究拟利用三价铁饱和浸渍的 MMT 活化 PMS 降解双酚 A(BPA),并探讨其影响因素与活化机理。

1 实验材料与方法

1.1 铁盐改性蒙脱土(Fe-MMT)的制备与纯化

通过磁力搅拌器,将 5 g 蒙脱土与 0.1 mol/L $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (200 mL)混合过夜后,以 3 000 r/min 的转速离心 20 min,然后将沉淀物再悬浮于另外 200 mL 的 0.1 mol/L $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 中。上述步骤重复 4 次,保证蒙脱石与 Fe(III)进行饱和交换反应。然后,用去离子水反复洗涤铁盐改性蒙脱土,以 8 000 r/min 的转速离心 20 min,直至上清液的电导率小于 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。Fe-MMT 冷冻干燥并研磨成粉,

放至干燥器中备用。

1.2 吸附实验

配置 100 $\mu\text{mol}/\text{L}$ 的双酚 A(BPA)母液,保存备用。将 100 mL 的 BPA 溶液(5 $\mu\text{mol}/\text{L}$)加入到 200 mL 玻璃烧杯中,以 500 r/min 的转速混合均匀,形成测试溶液。将 2.5 g/L 的 MMT 或 Fe-MMT 吸附剂加入到 BPA 测试溶液,以此作为反应开始的起点。分别在 1、2、3、5、10、15、30 min 及 1 h 取样,样品经有机滤膜(孔径为 0.22 μm)过滤后,倒入液相小瓶中,并加入甲醇猝灭反应。处理后的样品冷藏保存,24 h 内采用高效液相色谱测定 BPA 的浓度。吸附平衡容量的测定分别以 1、5、10 $\mu\text{mol}/\text{L}$ 的 BPA 溶液为初始的反应溶液,以 50 r/min 的振荡速度,反应 24 h 后测定溶液中残余的 BPA 含量。

1.3 催化降解实验

配置 100 mmol/L 的 PMS 储备液,在 4 ℃条件下放入冰箱中保存备用,每周进行 PMS 有效浓度的滴定。配置 100 $\mu\text{mol}/\text{L}$ 的 BPA 母液,保存备用。以三价铁盐改性前后的蒙脱土(MMT、Fe-MMT)为催化剂,构建 MMT、Fe-MMT 活化 PMS 降解 BPA 的反应体系。

取 100 mL 的 BPA 溶液(5 $\mu\text{mol}/\text{L}$),加入到 200 mL 的玻璃烧杯中,以 500 r/min 的转速搅拌均匀;同时,投加一定量的催化剂(2.5 g/L,即 0.25 g)及 PMS 溶液(1 mmol/L),以此作为反应开始的起点,分别在 1、2、3、5、10、15、30 min 及 1 h 取样,样品经有机滤膜(孔径为 0.22 μm)过滤后,倒入液相小瓶中,并加入甲醇猝灭反应。处理后的样品冷藏保存,24 h 内采用高效液相色谱测定 BPA 的浓度。

1.4 铁离子泄漏量测定实验

取 100 mL 的 BPA 溶液(5 $\mu\text{mol}/\text{L}$),加入到 200 mL 的玻璃烧杯中,以 500 r/min 的转速搅拌均匀;同时,投加一定量的催化剂(2.5 g/L)及 PMS (0、0.2、0.4、0.8、1.0 mmol/L)溶液,以此作为反应开始的起点。反应 1 h 后,用注射器取样,经有机滤膜(孔径为 0.22 μm)过滤后,取 6 mL 样品加入到 10 mL 离心管中,并加入 2% 的 HNO_3 酸化后,采用 ICP-OES 测定样品中铁离子含量。

2 结果分析

2.1 铁盐改性蒙脱土去除水中双酚A的效能

2.1.1 铁盐改性蒙脱土活化过一硫酸盐的动力学

双酚 A 是饮用水源中检出频率较高的微污染物之一,对其进行高效降解十分重要。如图 1(a)所示,单纯过一硫酸盐(PMS)对双酚 A 几乎没有去除率;添加蒙脱土(MMT)作为催化剂后,13.3% 的双

酚 A 在 60 min 内能被氧化去除,说明蒙脱土不能有效活化过硫酸盐。当添加铁盐改性蒙脱土 (Fe-MMT) 作为催化剂后,96.4% 的双酚 A 在 60 min 内能被氧化去除。由此可见,铁盐改性蒙脱土是一种高效的过硫酸盐氧化催化剂。

为进一步探究蒙脱土、铁盐改性蒙脱土的催化活性,图 1(b) 为过一硫酸盐催化氧化降解双酚 A

的动力学拟合。如图 1(b) 所示,蒙脱土活化过一硫酸盐降解双酚 A 的表观动力学速率很小,与过一硫酸盐自分解降解双酚 A 的表观动力学速率处于同一数量级;说明天然蒙脱土不具备活化过一硫酸盐的能力。不同的是,铁盐改性蒙脱土活化过一硫酸盐降解双酚 A 的表观动力学速率远远大于蒙脱土;进一步说明铁盐改性蒙脱土具有优良的催化特性。

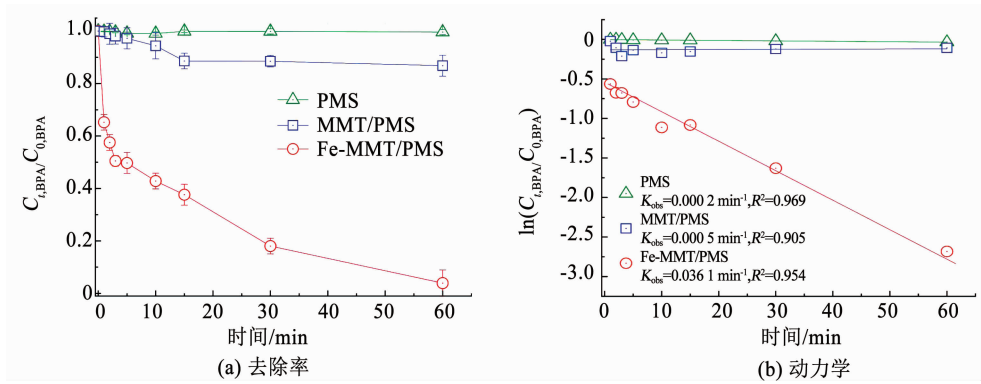


图 1 蒙脱土、铁盐改性蒙脱土活化过一硫酸盐降解双酚 A 的去除率及动力学
Fig. 1 Removal and kinetics of BPA through PMS activation by MMT and Fe-MMT

铁盐改性蒙脱土的吸附行为对双酚-A 降解动力学的影响,见图 2。当吸附平衡容量 (q_e) 由 $0.14 \mu\text{mol/g}$ 增加到 $1.44 \mu\text{mol/g}$ 时,双酚 A 的表观降解常数 K_{obs} 出现明显下降的趋势。 K_{obs} 值的减小表明双酚 A 的吸附作用与铁盐改性蒙脱土表面的 PMS 活化作用存在竞争关系。这些实验结果证明,吸附在铁盐改性蒙脱土表面的双酚 A 可以通过 PMS 的氧化作用而被快速降解,铁盐改性蒙脱土表面的三价铁活性位点得以循环再生。

SO_4 的六重峰,从而检测系统中的自由基种类^[13]。如图 3 所示,在较短的反应时间内,铁盐改性蒙脱土活化过一硫酸盐降解双酚 A 体系中同时发现了 $\text{HO}\cdot$ 和 $\text{SO}_4\cdot^-$ 自由基的特征信号峰。随着反应时间的延长, $\text{HO}\cdot$ 自由基的特征信号峰强度逐渐降低;在反应进行 5 min 后, $\text{HO}\cdot$ 自由基的特征信号峰消失。充分说明,随着反应的进行,氢氧根加成物向硫酸根加成物的转化开始进行,直到氢氧根加成物的逐渐消失;硫酸根自由基逐步发展成为主导的活性物种。与典型的芬顿反应相比较,铁盐改性蒙脱土活化过一硫酸盐体系产生的 $\text{HO}\cdot$ 自由基与之类似。同时,研究也发现,三价铁盐活化过一硫酸盐体系和蒙脱土活化过一硫酸盐体系均不能产生 $\text{HO}\cdot$ 和 $\text{SO}_4\cdot^-$ 自

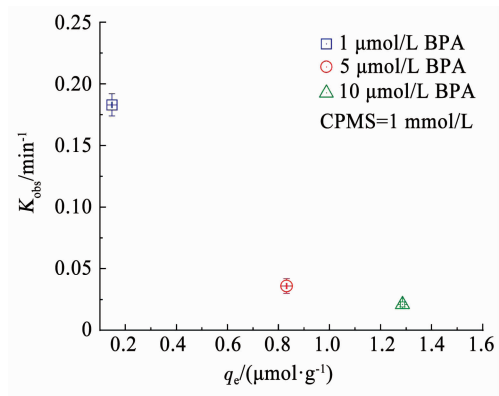


图 2 双酚 A 吸附与催化氧化行为之间的平衡关系
Fig. 2 Balance between adsorption and catalytic oxidation of BPA

2.1.2 活性物种分析

通过电子自旋共振 (ESR) 光谱技术,可以表征铁盐改性蒙脱土活化过一硫酸盐降解双酚 A 体系中自由基的物种及强度。根据前期的研究基础,可以利用 DMPO 作为典型的自由基捕获剂,显著识别 1:2:2:1 型 DMPO-OH 配合物的四重峰和 DMPO-

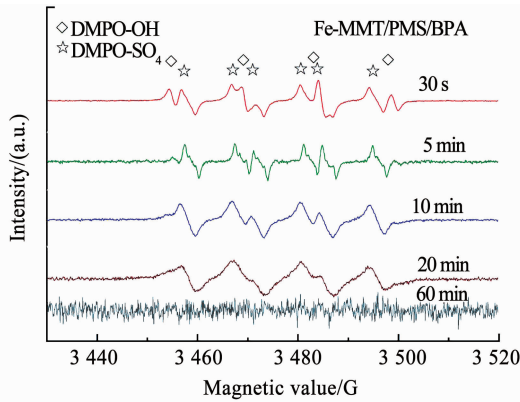


图 3 铁盐改性蒙脱土活化过一硫酸盐降解双酚 A 体系的电子自旋共振 (ESR) 光谱
Fig. 3 ESR spectroscopy of BPA system degradation through PMS activation by Fe-MMT

由基。ESR 的表征结果说明,铁盐改性蒙脱土对过一硫酸盐氧化具有很好的催化活性。

为进一步验证铁盐改性蒙脱土活化过一硫酸盐降解双酚 A (Fe-MMT/PMS/BPA) 反应体系中的自由基种类,利用甲醇 (Methanol) 和叔丁醇 (tert-Butanol, TBA) 开展了自由基淬灭实验,其结果见图 4。甲醇常用作 $\text{HO}\cdot$ 和 $\text{SO}_4\cdot^-$ 自由基的淬灭指示剂。当向反应体系中投加 10 mmol/L 和 100 mmol/L

甲醇时,双酚 A 的去除率均由 96.4% 降到 47.2%。与前期研究相比较,向单纯的 Fe-MMT/BPA 体系中投加甲醇,并不能明显抑制该体系对双酚 A 的去除率;这是因为 Fe-MMT/BPA 体系只有单纯的吸附作用,淬灭效应并不能体现出来。甲醇的自由基淬灭实验结果表明,在 Fe-MMT/PMS/BPA 反应体系中至少有 $\text{HO}\cdot$ 和 $\text{SO}_4\cdot^-$ 自由基的其中一种。

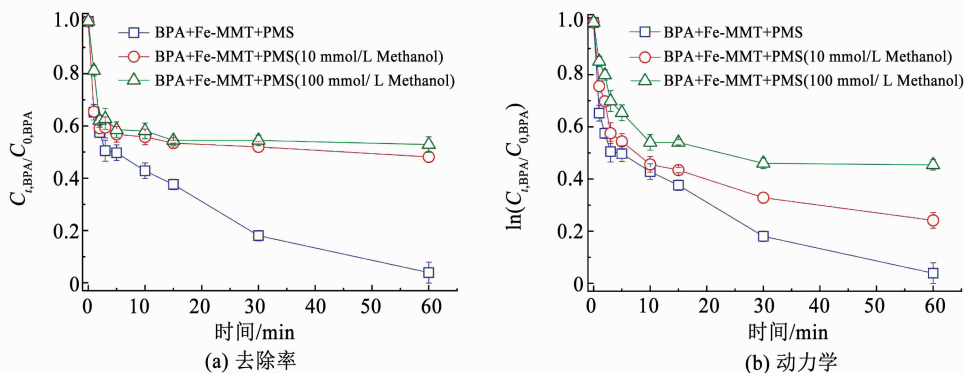


图 4 铁改性蒙脱土活化过硫酸盐降解双酚 A 体系中自由基的淬灭实验

Fig. 4 Radical quenching experiments of BPA system through PMS activation by Fe-MMT

当向反应体系中投加 10 mmol/L 叔丁醇 (TBA) 时,双酚 A 的去除率由 96.4% 降至 75.9%。相较于甲醇的淬灭作用而言,叔丁醇对 Fe-MMT/PMS/BPA 反应体系的抑制作用明显减弱。考虑到叔丁醇与 $\text{HO}\cdot$ 自由基的反应速率非常高,首先可以进一步确定 Fe-MMT/PMS/BPA 反应体系中存在 $\text{HO}\cdot$ 自由基。当向反应体系中投加 100 mmol/L 叔丁醇 (TBA) 时,双酚 A 的去除率进一步由 75.9% 降到 54.6%。这主要是由过量叔丁醇抑制 $\text{SO}_4\cdot^-$ 自由基的氧化效能所致。叔丁醇的自由基淬灭实验结果表明,在 Fe-MMT/PMS/BPA 反应体系中共存有 $\text{HO}\cdot$ 和 $\text{SO}_4\cdot^-$ 两种自由基。

2.2 水中背景成分的影响

2.2.1 不同水质背景的影响

系统考察了 pH 值、腐殖酸、碳酸氢根、氯离子等水质背景成分对 Fe-MMT/PMS/BPA 反应体系的影响。水中 pH 值对双酚 A 形态、铁盐水解、PMS 分解程度都具有重要影响。如图 5(a) 所示,当 pH 为 7 时,中性的反应体系在 1 h 内对 BPA 的去除率高达 96.4%。当 pH 为 4 时,弱酸性的反应体系在 1 h 内对 BPA 的去除率下降到 64.7%,这主要是由于酸性条件下大量的质子能够快速消耗反应体系中的 $\text{HO}\cdot$ 和 $\text{SO}_4\cdot^-$ 自由基。当 pH 为 9 时,碱性的反应体系在 1 h 内对 BPA 的去除率为 85.4%。一方面,碱性条件有利于 PMS 通过碱活化路径额外生成单线态氧等活性物种;另一方面,碱性条件下改性蒙脱土

层间的三价铁盐可部分水解,生成的铁氧化物会占据一定量的吸附位点,降低 BPA 的吸附量。基于两方面因素的共同作用,碱性反应体系 (pH = 9) 中 BPA 的去除率仍略低于中性反应体系。

由图 5(b) 可知,水中腐殖酸成分对 Fe-MMT/PMS/BPA 反应体系中双酚 A 的降解效率无明显抑制作用。一方面,水中腐殖酸与 $\text{SO}_4\cdot^-$ 自由基的反应活性比较低,不会与双酚 A 形成很强的竞争关系;另一方面,铁盐改性的蒙脱土具有纳米级别的层间距,可以有效阻止水中腐殖酸成分进入片层间与铁盐反应,保证了层间微环境的过硫酸盐活性。

水中氯离子对 Fe-MMT/PMS/BPA 反应体系中双酚 A 的降解影响见图 5(c)。由图可知,无论 Cl^- 离子的投加量为 2 mmol/L 或 8 mmol/L,双酚 A 都能在极短的时间 (1 min) 内被快速降解,去除率接近 100%。已有报道认为, $\text{SO}_4\cdot^-$ 自由基能够氧化氯离子产生氯自由基和自由氯活性物种。在 $\text{SO}_4\cdot^-$ 自由基和氯活性物种的共同作用下,双酚 A 能够被快速降解。水中 HCO_3^- 对 Fe-MMT/PMS/BPA 反应体系中双酚 A 的降解影响见图 5(d)。当 NaHCO_3 的投加量为 2 mmol/L 时,双酚 A 在 30 min 内的去除率接近 100%,这主要是因为此条件下易形成具有催化活性的铁氧化物水解产物。然而,当 NaHCO_3 的投加量继续增加到 8 mmol/L 时,高浓度 NaHCO_3 与 $\text{HO}\cdot$ 和 $\text{SO}_4\cdot^-$ 自由基的二级反应速率常数高达 $10^6 \sim 10^8 (\text{mol/L})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,导致 $\text{HO}\cdot$ 和 $\text{SO}_4\cdot^-$ 自由基

易于被淬灭^[14]。同时,在此过程中产生的 $\text{CO}_3^{\cdot -}$ 自由基具有较低的反应活性,也进一步降低了双酚 A 的去除率。以上研究发现,除了低浓度的腐殖酸外,pH

值、氯离子、碳酸氢根对 Fe-MMT 活化过硫酸盐降解双酚 A 均具有较大的影响。

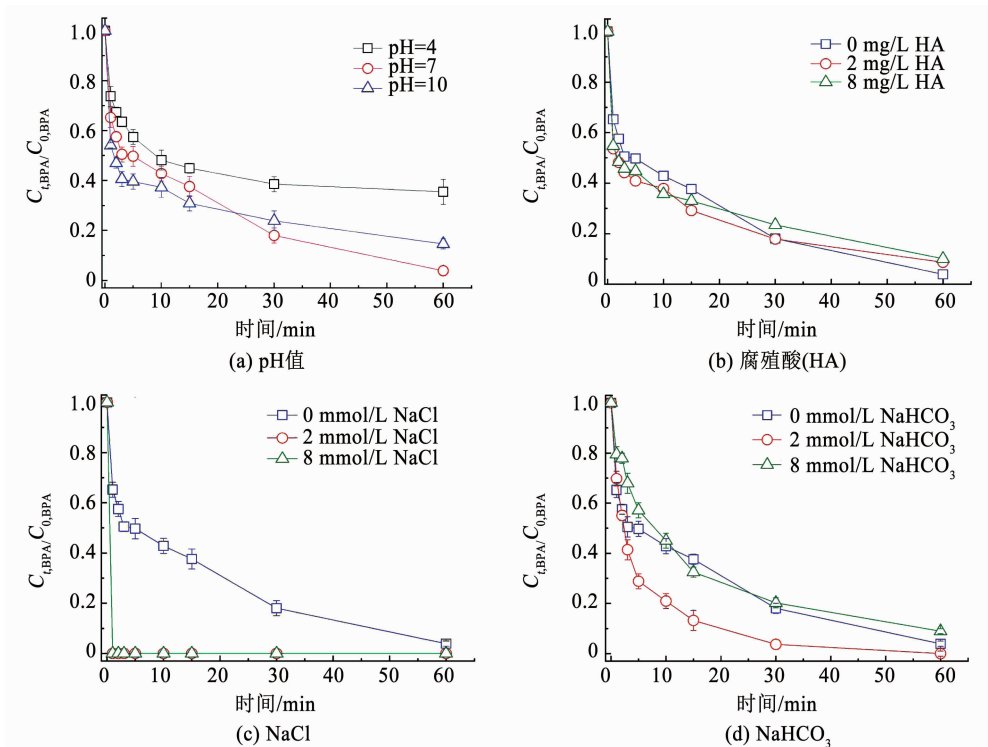


图 5 背景成分对铁盐改性蒙脱土活化过硫酸盐降解双酚 A 的影响规律
Fig. 5 Effects of backgrounds on BPA degradation through PMS activation by Fe-MMT

2.2.2 实际水体的影响

通过实际水体加标的方式,考察了 Fe-MMT 活化过硫酸盐去除松花江水中双酚 A 的情况,其结果见图 6。当向加标松花江水中添加 2.5 g/L 的 Fe-MMT 时,双酚 A 的去除率仅为 7.2%,这主要是由 Fe-MMT 的吸附作用造成的。通过离子交换和吸附作用,松花江水中的无机离子或小分子有机物进入 Fe-MMT 层间而占据了双酚 A 的吸附活性位点,导致双酚 A 的吸附去除量很小。当向加标松花江水中添加 PMS 后,双酚 A 的去除率可以高达 91%,这是水中 pH、腐殖质、 Cl^- 离子、 HCO_3^- 离子等复杂背景成分共同作用的结果。Fe-MMT 活化过硫酸盐是降解去除松花江水中双酚 A 的主要作用机理。

2.3 铁盐改性蒙脱土的催化稳定性

催化性能稳定性和铁盐释放量是过硫酸盐高级氧化饮用水净化技术的重要指标。图 7 所示为 PMS 投加量对于双酚 A 去除率和 Fe(III) 盐释放量的影响规律。在没有添加 PMS 的条件下,Fe-MMT 在 5 $\mu\text{mol/L}$ 双酚 A 溶液中的 Fe(III) 盐释放量仅为 0.037 mg/L;而在 Fe-MMT 吸附作用下,双酚 A 的去除率为 36.8%。当 PMS 的投加量由 0.2 mmol/L

增加到 1 mmol/L 时,反应初期的 Fe(III) 盐释放量增加,最大值达到 0.583 mg/L。Fe(III) 盐释放量依赖于 PMS 投加量,这主要归因于 PMS 中 K^+ 离子的阳离子交换效应。当 PMS 的投加量大于 0.4 mmol/L 时,双酚 A 的去除率保持在 93.8% 以上;同时,Fe(III) 盐释放量为 0.283 mg/L,低于国家饮用水标准值 (0.3 mg/L)。由此可见,Fe-MMT 的稳定性和催化特性可以通过优化 PMS 的投加量来调节。

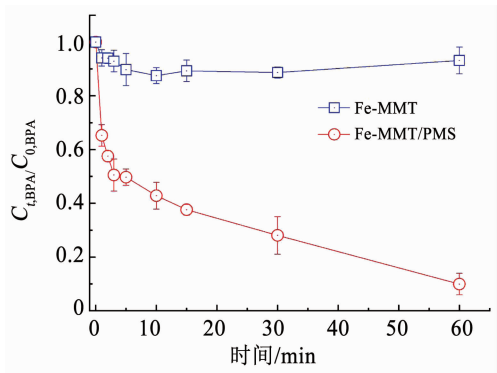


图 6 铁盐改性蒙脱土活化过硫酸盐降解实际水体中双酚 A 的效能
Fig. 6 Efficiency of BPA degradation in real water through PMS activation by Fe-MMT

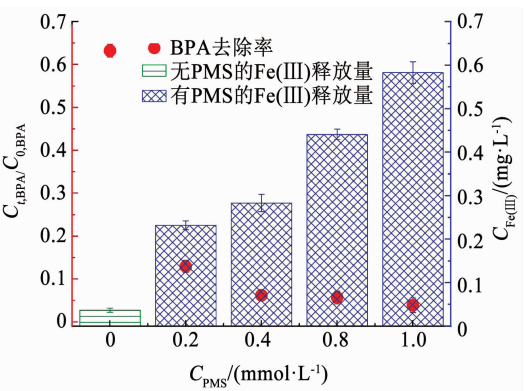


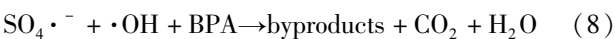
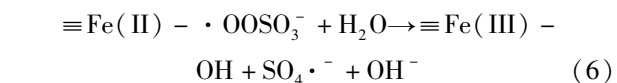
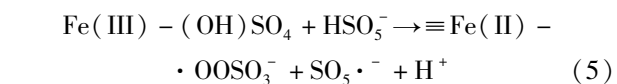
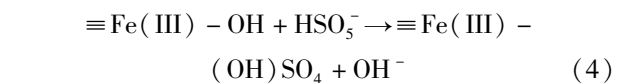
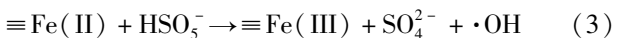
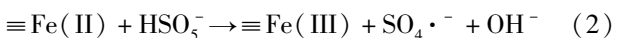
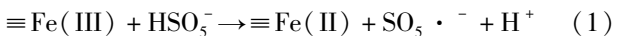
图7 铁盐改性蒙脱土在活化过硫酸盐过程中的稳定性

Fig. 7 Stability of Fe-MMT in the process of PMS activation

2.4 铁盐改性蒙脱土的催化机理

基于上述结果和分析,提出了 Fe-MMT 活化 PMS 降解双酚 A 的机制。在 Fe(II)/PMS 体系中,属于快速反应过程;该过程发生 O—O 键的断裂生成 SO₄·⁻。在 Fe(III)/PMS 体系中,电子由 PMS 向 Fe(II) 转移,属于缓慢反应过程,也是 Fe(III) 活化 PMS 的限速步骤。据报导,在蒙脱土层间,矿物表面化学可以促进氧化还原反应过程。

通过 X 射线衍射光谱(XRD)的分析可知,经过三价铁盐改性后,蒙脱土片层的层间距由 0.13 nm 增加到 0.28 nm。由式(1)~(4),在 Fe-MMT 层间的纳米空间,Fe(III)可以与 PMS 形成络合物而发生电子转移,进而引发 PMS 的分解与活化,产生 HO·和 SO₄·⁻自由基;同时,Fe(III)与 Fe(II)之间的相互转化可以实现 Fe-MMT 层间微区域≡Fe(III)/≡Fe(II)的循环催化^[15]。此外,Fe-MMT 制备过程中产生的铁氧化物也具有络合 PMS 的能力而产生 SO₃·⁻自由基,随后该络合物逐步释放出 SO₄·⁻自由基,见式(5)、(6)。SO₄·⁻自由基在水中进一步产生 HO·自由基,见式(7)。最后,生成的 SO₄·⁻和 HO·自由基与 BPA 反应完成降解过程,见式(8)。由此可见,在蒙脱土层间的纳米空间,Fe(III)与 PMS 间的电子转移效率可以得到提高,加速生成了 Fe(II),从而增强了 PMS 活化降解污染物的效果。



3 结 论

天然 MMT 对 PMS 没有活化效果,而 Fe-MMT 能够有效活化 PMS 降解 BPA。作为催化剂,Fe-MMT 有良好的稳定性,且其铁盐释放量能够满足国家饮用水安全标准。Fe-MMT 活化 PMS 体系几乎不受腐殖酸背景成分的影响,受无机阴离子影响较大,Cl⁻离子可以加快 BPA 的降解,低浓度的 HCO₃⁻可以增强 Fe-MMT 活化 PMS 体系的氧化能力,高浓度的 HCO₃⁻则会抑制体系的氧化能力。Fe-MMT/PMS 体系适应性强,在实际水体背景条件下能有效降解 BPA。自由基猝灭及自由基捕获实验表明,SO₄·⁻和 HO·自由基是主要活性物种,蒙脱土层间的纳米空间可以促进 Fe(III)与 Fe(II)的循环,增强了 PMS 活化降解污染物的效果。

参考文献

[1] LI Juan, PANG Suyan, ZHOU Yang, et al. Transformation of bisphenol AF and bisphenol S by manganese dioxide and effect of iodide[J]. Water Research, 2018, 143: 47. DOI: 10.1016/j.watres.2018.06.029

[2] YANG Tao, WANG Lu, LIU Yulei, et al. Comparative study on ferrate oxidation of BPS and BPAP: Kinetics, reaction mechanism, and the improvement on their biodegradability[J]. Water Research, 2019, 148:115. DOI: 10.1016/j.watres.2018.10.018

[3] MOREMAN J, LEE O, TRZNADEL M, et al. Acute toxicity, teratogenic, and estrogenic effects of bisphenol A and its alternative replacements bisphenol S, bisphenol F, and bisphenol AF in zebrafish embryo-larvae[J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(21): 12796. DOI: 10.1021/acs.est.7b03283

[4] ZOU Jing, MA Jun, CHEN Liwei, et al. Rapid acceleration of ferrous iron/peroxymonosulfate oxidation of organic pollutants by promoting Fe(III)/Fe(II) cycle with hydroxylamine[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(20): 11685. DOI: 10.1021/es4019145

[5] RASTOGI A, AL-ABED S R, DIONYSIOU D D. Effect of inorganic, synthetic and naturally occurring chelating agents on Fe(II) mediated advanced oxidation of chlorophenols[J]. Water Research, 2009, 43(3): 684. DOI: 10.1016/j.watres.2008.10.045

[6] WANG Panpan, MA Jun, WANG Zhenghui, et al. Enhanced separation performance of PVDF/PVP-g-MMT nanocomposite ultrafiltration membrane based on the NVP-grafted polymerization modification of montmorillonite (MMT)[J]. Langmuir, 2012, 28(10): 4776. DOI: 10.1021/la203494z

[7] WANG Panpan, MA Jun, SHI Fengmei, et al. Behaviors and effects of differing dimensional nanomaterials in water filtration membranes through the classical phase inversion process: A review[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(31): 10355. DOI: 10.1021/ie303289k