

UV/Si-FeOOH/H₂O₂ 氧化降解水中邻苯二甲酸二甲酯

李坤林,陈武强,李小婷,苑宝玲*

(福州大学土木工程学院,福建省光催化重点实验室-省部共建国家重点实验室培育基地,福州 350108)

摘要:通过 Si 掺杂方式自制无定型 Si-FeOOH 催化剂,并将其用于 UV/Si-FeOOH/H₂O₂ 光解体系降解内分泌干扰物邻苯二甲酸二甲酯(DMP),通过 XRD、IR 和 SEM 测试研究了 Si-FeOOH 的晶相结构,并与普通 FeOOH 进行铁溶出对比,研究 pH 值等因素对 Si-FeOOH 表面吸附和对协同体系降解 DMP 效能的影响.结果表明,通过 Si 掺杂所制得的 Si-FeOOH 为无定型结构,比表面积大,铁溶出率低;在 Si/Fe 摩尔比为 0.2 的 Si-FeOOH 投量为 0.5 g/L, pH = 5.0, H₂O₂ 浓度为 2.0 mmol/L, 125 W UV₃₆₅ 条件下, DMP 的降解效果显著, 30 min 内 DMP 降解率达到 97%. 与单一方法相比, UV、Si-FeOOH、H₂O₂ 三者的协同作用使得光-类 Fenton 可有效降解水中 DMP, Si-FeOOH 经多次循环使用后仍有较好的催化活性.

关键词:邻苯二甲酸二甲酯;无定型;Si-FeOOH;类 Fenton;光氧化

中图分类号:X703.1 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2010)09-2075-05

Degradation of Dimethyl Phthalate (DMP) in Aqueous Solution by UV/Si-FeOOH/H₂O₂

LI Kun-lin, CHEN Wu-qiang, LI Xiao-ting, YUAN Bao-ling

(State Key Laboratory Breeding Base of Photocatalysis, College of Civil Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China)

Abstract: In this study the new catalyst Si-FeOOH was synthesized by adding Si to the traditional FeOOH and the mechanic strength of this new catalyst could be enhanced greatly. The photo-degradation of dimethyl phthalate (DMP) by UV/Si-FeOOH/H₂O₂ was investigated. The new catalyst Si-FeOOH was amorphous structure with high surface area and low soluble iron by XRD, IR and SEM. The efficiency of DMP degradation by UV/Si-FeOOH/H₂O₂ could reach 97% after 30 min reaction time at pH 5, 0.5 g/L dosage of Si-FeOOH, and 2.0 mmol/L of H₂O₂ under 125W UV₃₆₅ irradiation. DMP could be degraded effectively by synergistic effect of UV, Si-FeOOH and H₂O₂. The Si-FeOOH photocatalyst can be very easily recovered and its catalytic activity also remained after several rounds of reaction.

Key words: dimethyl phthalate (DMP); amorphous structure; Si-FeOOH; Fenton-like; photodegradation

20 世纪 90 年代以来,内分泌干扰物的环境行为受到国际社会的广泛关注,成为当前环境科学领域中的热点问题^[1]. 其中邻苯二甲酸酯(PAEs)是一类重要的内分泌干扰物. 近年来,随着工业生产和塑料制品的使用,垃圾塑料的大量增加,PAEs 不断进入环境,已成为全球性最普遍的污染物之一^[2],广泛存在于大气、水体、土壤、生物体等自然环境中,威胁食品安全和损害生物健康,影响生物遗传^[3].

目前对 PAEs 废水的处理主要集中在生物处理和高级氧化处理. 生物处理法效率较低且处理周期长^[4,5]. 高级氧化技术具有操作简便、处理效率高等优点而被广泛应用于这类物质的去除. 其中催化臭氧化^[6]、UV/TiO₂^[7]、光助 Fenton 等^[8]方法均对水体中邻苯二甲酸酯的去除具有一定的效果.

FeOOH 作为一种地表最常见的氢氧化铁晶体矿物,具有稳定的化学性质和较高的表面积^[11],在水处理中可作为吸附剂和催化剂使用,如氧化控制三卤甲烷、氧化滤后水中天然有机物小分子副产物、

吸附六价铬、甲基橙脱色、脱硫等^[11-15],易于制备且价格低廉. 其吸附能力与其结构直接相关,晶相结构的 FeOOH 与无定形结构相比,吸附能力较弱;无定形结构 FeOOH 虽然增大了比表面积,但是机械强度下降,铁离子易溶出,难回收. 近年来,通过掺杂金属离子改善 FeOOH 的物理化学性质备受关注,应用较多的是通过掺杂 Al³⁺,还有 Mn、Zn、Cr、Ni 等^[16,17]. 用于掺杂的多为有毒或重金属离子,因此,本研究选用无毒性且二次污染较小的硅酸钠作为掺杂物,通过 Si 掺杂可以阻止晶相结构 FeOOH 的生成,同时作为粘合剂提高无定型 FeOOH 的物理强度,制备合成出具有高比表面和高机械强度的 Si-FeOOH,与 H₂O₂ 组成类 Fenton 试剂,在紫外光照射下,利用 FeOOH 的催化吸附能力,通过自由基反应,来提高

收稿日期:2009-10-05;修订日期:2010-03-25

基金项目:国家自然科学基金项目(50978059);福建省光催化重点实验室-省部共建国家重点实验室培育基地基金项目(K-081006)

作者简介:李坤林(1982~),男,硕士,主要研究方向为水污染控制.

* 通讯联系人, E-mail: yuanbaoling@yahoo.com.cn

对内分泌干扰物邻苯二甲酸二甲酯 (DMP) 在 UV/Si-FeOOH/H₂O₂ 体系中的降解效能,同时拓宽类 Fenton 反应所需的 pH 应用范围,而且 Si-FeOOH 回收方便,可以多次重复利用。

1 材料与方 法

1.1 实验仪器

Agilent1100 高效液相色谱仪 (美国 Agilent 公司); pH211 酸度计 (意大利哈纳仪器公司); TES-1332A 光强计 (TES Eletrical Electronic Corp.); S53 紫外可见分光光度计 (上海凌光技术有限公司), 125 W 主波长为 365 nm 的高压汞灯 (Philips, 光谱范围 350 ~ 450 nm)。

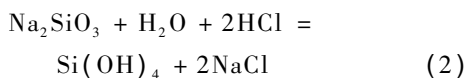
1.2 主要药剂

30% H₂O₂ 溶液, 无水亚硫酸钠, 邻苯二甲酸氢钾, 钼酸铵, 碘化钾, 正己烷, 高锰酸钾, 乙腈, 盐酸, 甲醇均为分析纯, 其中邻苯二甲酸二甲酯 (DMP) 标准品购自 Sigma-Aldrich 公司。

1.3 无定型 Si-FeOOH 的制备

按照不同 Si/Fe 摩尔比称取硅酸钠, 加入到 100 mL 的 10 mol/L 的氢氧化钠溶液中, 搅拌使硅酸钠完全溶解。将配好的 1 g/L 硝酸铁溶液缓慢滴加到上述混合液中, 强烈搅拌使其充分接触, 形成胶状的 Si-Fe 络合物沉淀物, 沉淀过程 pH 值范围可以在 3 ~ 12 之间, 但最后完成沉淀反应的 pH 值应在 6 ~ 8 之间, 以使制得的铁氧化物是中性的, 继续搅拌 2 ~ 3 h 后, 放置 1 d 让其充分老化。将老化后的样品用蒸馏水冲洗后, 离心分离脱水, 重复此步骤 2 ~ 3 次后, 置于 120℃ 烘箱中烘干, 即得无定型 Si-FeOOH 催化剂。

铁盐是强酸性的, 因此当硝酸铁溶液与 Na₂SiO₃ 和 NaOH 混合时, 反应 (1) 和 (2) 同时发生, 当 Si(OH)₄ 和 FeOOH 接触时, Si 和 Fe 形成硅铁表面配合物, 如图 1 所示。



1.4 实验方法

取 100 mL 配好的 DMP 溶液置于石英烧杯中, 加入一定量自制 Si-FeOOH 催化剂, 调节 pH, 搅拌 30 min 使 DMP 在 Si-FeOOH 催化剂表面达到吸附-解吸平衡, 置于自制的光催化反应器中, 加入一定量的 H₂O₂ 溶液, 打开光源 (125 W, UV₃₆₅ 灯), 进行光催化降解反应。一定时间间隔取样, 样品经 0.22 μm

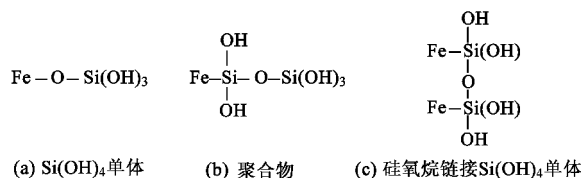


图 1 Si(OH)₄ 和 FeOOH 粘合示意

Fig. 1 Schematic bonding between Si(OH)₄ and FeOOH

微孔滤膜过滤, 采用高效液相色谱法 (HPLC) 测定 DMP 的浓度, 从而计算 DMP 的氧化去除率。

HPLC 测定条件: 色谱柱为 Agilent 反相 C18 硅胶柱 (4.6 mm × 250 mm, 5 μm), 乙腈/水 = 50/50 (体积比) 作为流动相, 紫外检测波长为 224 nm, 流动相流速 1 mL/min, 进样量 20 μL, 样品保留时间为 5.26 min。

H₂O₂ 分析采用分光光度法^[9]。

2 结果与讨论

2.1 无定型 Si-FeOOH 的 XRD 表征

对不同 Si/Fe 摩尔比的产品进行了 XRD 测试, 考察 Si 掺杂对铁氧化物微观晶态结构变化, 结果如图 2 所示。

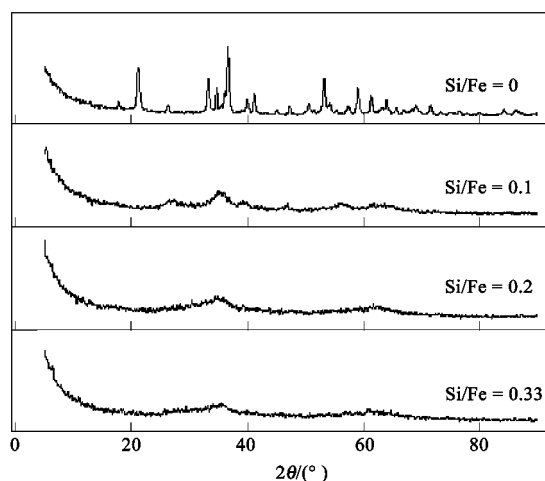


图 2 Si-FeOOH 的 XRD 分析

Fig. 2 XRD spectra of Si-FeOOH

由图 2 可见, 当 Si/Fe = 0 时, FeOOH 表现出明显的晶态结构, 随着 Si 的掺杂, 没有出现晶型铁氧化物和硅氧化物, 说明该 Si/Fe 二元配合物形态为无定型结构, 这是由于硅酸盐的存在能有效阻止铁氧化物晶体的形成, 使其生成无定型的 Si/Fe 配合物^[1]。

2.2 无定型 Si-FeOOH 的 IR 分析

图 3 是 FeOOH 和 Si-FeOOH 的 IR 图谱. 由图 3 可见, 2 个样品都存在 3 220 cm⁻¹ 处的游离羟基 (O—H) 和水羟基 (—OH₂⁺) 的伸缩振动吸收峰, 随着 Si 的掺杂, 其伸缩振动频率上升, 1 620 cm⁻¹ 处结晶水 O—H 弯曲振动, 说明 2 个样品中均有结晶水的存在. 在图 3 (a) 中, FeOOH 在 638、795、891 cm⁻¹ 处表现为 α-FeOOH 的特征吸收峰, 其中 638 cm⁻¹ 为 Fe—O 伸缩振动, 795、891 cm⁻¹ 处为 Fe—O—H 的伸缩振动; 而图 3 (b) 中, Si-FeOOH 的 IR 图谱中没有这 3 个峰, 说明了含 Si 的 FeOOH 中不含有 α-FeOOH 晶体, 而是在 618、955 cm⁻¹ 出现新的峰, 618 cm⁻¹ 处表现为 Fe—O 的伸缩振动, 955 cm⁻¹ 为 Fe—O—Si 的伸缩振动, 这说明当 Si 掺杂进入 FeOOH 时, SiO₂ 与 FeOOH 形成了 Si/Fe 配合物.

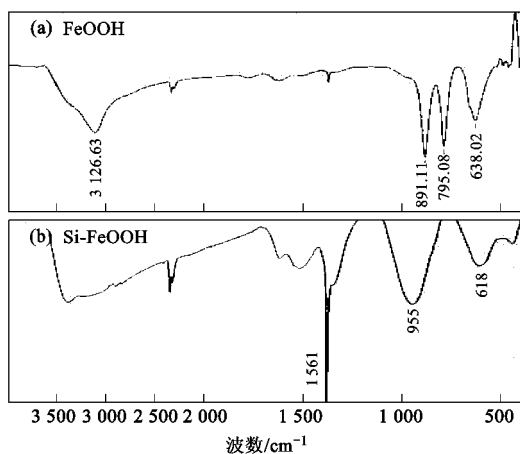


图 3 FTIR 谱图分析
Fig. 3 FTIR spectrum

2.3 无定型 Si-FeOOH 的 SEM 分析

为了考察 Si 掺杂前后 FeOOH 表面外形的变化, 进一步确认从晶型 FeOOH 向无定型 Si-FeOOH 的转变, 用扫描电子显微镜 (SEM) 观察了 FeOOH 和 Si-FeOOH 在 2 000 倍放大倍数下和 Si-FeOOH 在 10 000 倍数下的 SEM 扫描图片, 如图 4 所示.

由图 4 (a) 和 4 (b) 可以看出, 在 Si 掺杂后,

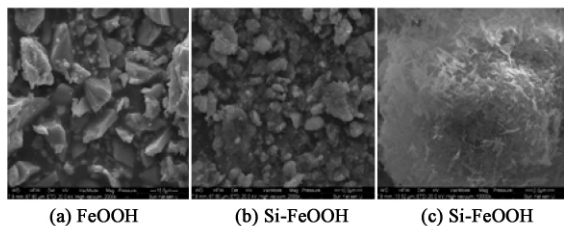


图 4 FeOOH 和 Si-FeOOH 的 SEM 图
Fig. 4 SEM image of FeOOH and Si-FeOOH

FeOOH 表面颗粒的粒径变小, 表面积增大, 大小更加均匀, 球形度增加, 更有利于吸附活性组分. 图 4 (c) 显示, 在 Si-FeOOH 的球形表面, 有较分散的纤维状结构, 表现出明显的团聚现象, 呈现强烈的卷边现象, 表面有线状体, 增加了 FeOOH 的比表面积.

2.4 不同 Si/Fe 摩尔比对 Si-FeOOH 铁溶出的影响

分别称取 0.05 g 不同 Si/Fe 摩尔比的 Si-FeOOH 于 250 mL 烧杯中, 加入 100 mL 去离子水配成 Si-FeOOH 浓度为 0.5 g/L 的悬浊液, 在磁力搅拌器上搅拌一定时间取样, 测定溶液中的总铁浓度, 结果见表 1.

表 1 Si/Fe 摩尔比对 Si-FeOOH 铁溶出的影响/mg·L⁻¹
Table 1 Effects of Si/Fe mole ratios on soluble iron/mg·L⁻¹

项目	Si/Fe			
	0 (FeOOH)	0.1	0.2	0.33
0.5 h 后铁溶出	0.605	0.133	0.104	0.103
1.5 h 后铁溶出	0.76	0.134	0.106	0.109

由表 1 可以看出, 不掺杂 Si 的 FeOOH 吸附剂在搅拌 0.5 h 后水中的总铁溶出高达 0.605 mg·L⁻¹, 且随着搅拌时间延长而增加; 而当 FeOOH 中掺有 NaSiO₃ 后, 随着 Si 掺杂量的增加, 催化剂在水中溶出总铁的含量逐渐下降, 搅拌 0.5 h 后总铁溶出量基本达到饱和, 且当 Si/Fe = 0.2 时, 搅拌 0.5 h 后水中的总铁溶出浓度比 FeOOH 的总铁溶出浓度低 5 倍. 因此, Si 的掺杂能有效地减少铁的溶出, 后续实验选用 Si/Fe 为 0.2.

2.5 pH 值对 Si-FeOOH 吸附 DMP 的影响

pH 值直接影响到催化剂表面的电荷特性, 在 Si-FeOOH (Si/Fe = 0.2) 浓度为 0.5 g/L 条件下, 研究 pH 对 Si-FeOOH 吸附 DMP 的影响, 如图 5 所示.

由图 5 可见, 当 pH < 8 时, Si-FeOOH 对 DMP 的

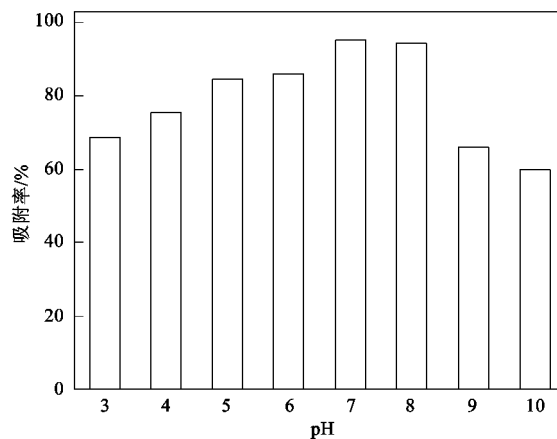


图 5 pH 值对 Si-FeOOH 吸附 DMP 的影响
Fig. 5 Effects of pH on DMP adsorption on Si-FeOOH

吸附率随 pH 增大而有所增加,当 pH > 8 时, Si-FeOOH 对 DMP 吸附率开始下降. 这主要是因为吸附质溶液的 pH 值不仅影响吸附质的水解程度,随着 pH 值的增大,由于供电子基团效应,使得 DMP 带负电荷,而且影响 Si-FeOOH 催化剂的表面电荷, Si-FeOOH 催化剂的等电点为 8.4,当 pH < 8.4 时, Si-FeOOH 表面带正电荷;有利于吸附带负电的 DMP;当 pH > 8.4 时, Si-FeOOH 表面带负电荷,电性相斥,不利于 DMP 的吸附.

2.6 pH 值对 UV/Si-FeOOH/H₂O₂ 降解 DMP 影响

pH 值对 UV/Si-FeOOH/H₂O₂ 光降解 DMP 效果的影响 (Si-FeOOH 的浓度为 0.5 g/L, H₂O₂ 浓度为 2 mmol/L, DMP 浓度为 7.7 mg/L) 如图 6 所示. 由图 6 可知, pH = 5 时降解率升高了 10% ~ 15%, 而 pH 为 6、7、8 时, pH 对 DMP 的降解率基本没有影响, 也就是说, 该非均相光-Fenton 反应对 DMP 的降解是由吸附和 pH 两方面决定的, 当吸附率、pH 低时, pH 影响 DMP 的去除率; 当吸附率、pH 高时, DMP 的去除率主要是靠吸附到催化剂表面发生光催化氧化反应决定的. 此方法在中性条件下反应, 不受 pH 限制, 比只有在酸性条件下才具有强氧化作用的传统 Fenton 反应, 这是一大优点. 同时, 天然水体的 pH 值范围通常是在 6 ~ 8 之间, 因此, UV/Si-FeOOH/H₂O₂ 不需要调节 pH 就可用于处理天然水体中的有机污染物.

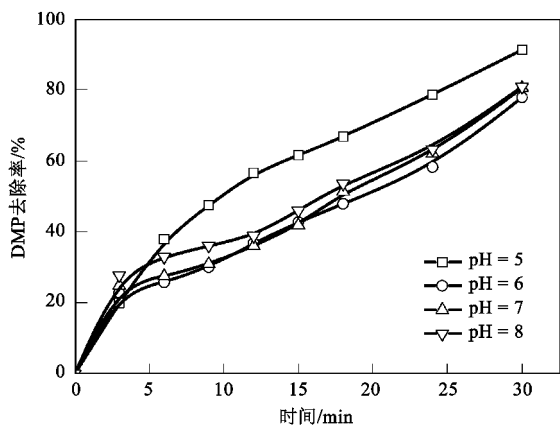


图 6 pH 值对 DMP 光降解的影响

Fig. 6 Effects of pH on DMP degradation

2.7 不同氧化体系对 DMP 的降解

在 pH = 5、DMP 浓度为 7.7 mg/L、Si-FeOOH (Si/Fe = 0.2) 用量为 0.5 g/L、H₂O₂ 浓度为 2 mmol/L 时单独 UV、Si-FeOOH/H₂O₂ 和 UV/Si-FeOOH/H₂O₂ 组合技术对 DMP 的去除效果如图 7 所示.

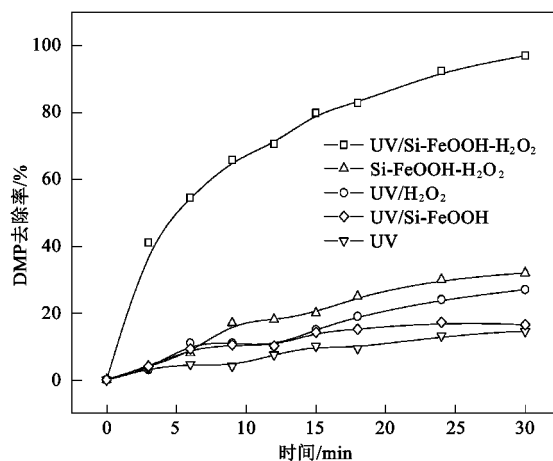
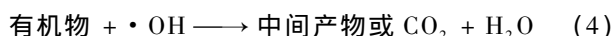
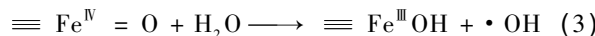
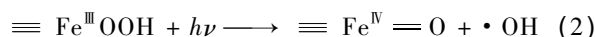
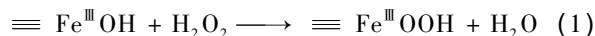


图 7 不同体系对 DMP 的去除效果比较

Fig. 7 Comparison of removal efficiency of DMP

由图 7 可见, 在反应 30 min 后, 各种组合技术降解 DMP 的顺序依次为 UV/Si-FeOOH/H₂O₂ > Si-FeOOH/H₂O₂ > UV/H₂O₂ > UV/Si-FeOOH > UV, 其中 UV/Si-FeOOH/H₂O₂ 几乎将 DMP 完全降解, 其去除率为 97%, 而单独 UV、UV/H₂O₂、UV/Si-FeOOH 以及 Si-FeOOH/H₂O₂ 对 DMP 的去除效果不理想, 其去除率均低于 30%.

UV/Si-FeOOH/H₂O₂ 能有效降解水中的 DMP, 其原因在于 H₂O₂ 在紫外光的照射下在 Si-FeOOH 表面发生分解生成 ·OH, ·OH 的强氧化性使 DMP 发生降解, 其反应过程如下:



同时, UV/Si-FeOOH/H₂O₂ 体系中, 紫外光照射 Si-FeOOH 半导体产生的光致空穴也可使 DMP 得到降解. 紫外光照射在 Si-FeOOH 表面时, 产生电子空穴对 (e⁻-h⁺), 与吸附在 Si-FeOOH 表面的 H₂O 或 OH⁻ 反应, 生成具有强氧化性的 ·OH, 导带电子具有良好的还原性, 它能将吸附于 Si-FeOOH 表面的 O₂ 分子还原成 O₂⁻, O₂⁻ 和 ·OH 具有很强的化学活性, 是参与有机物污染光催化降解过程的基本单元, O₂⁻ 和 ·OH 均可与 DMP 反应生成 CO₂ 和 H₂O 及其它产物, 从而使 DMP 得到降解.

2.8 催化剂回用的影响

在 pH = 5、Si-FeOOH 用量为 0.5 g/L、H₂O₂ 浓度为 2 mmol/L 时, 催化剂 Si-FeOOH 回收重复利用对 DMP 的氧化去除效果的影响如表 2 所示. 在本实

表 2 催化剂回用对 DMP 光降解的影响 /%

Table 2 Effects of catalyst recycled on DMP degradation /%

回用次数	1	2	3	4	5	6
DMP 降解率	97	94.6	92.6	91	89	87.1

验中, Si-FeOOH 通过过滤即可实现回收重复利用, 无需其它复杂操作.

由表 2 可见, 在紫外光照射下经过 6 次回用后 Si-FeOOH 的光催化活性没有明显下降, 光催化剂在第 6 次回用时, 30 min 时 DMP 的降解率为 87.1%, 与第一次时 DMP 的降解率 97% 相比只下降了 10% 左右, 表明 Si-FeOOH 多次循环使用后仍有较好的催化活性, 是一种在紫外光下高效、稳定的催化剂, 具有易于回收、可重复使用的特点.

3 结论

(1) IR、XRD 和 SEM 测试表明, 通过 Si 掺杂制得的催化剂为无定型 Si-FeOOH, 同时 Si 掺杂有效地阻止了铁溶出, 最佳 Si/Fe 摩尔比为 0.2 时, 搅拌 0.5 h 后铁溶出比 FeOOH 低 5 倍.

(2) 反应溶液的 pH 值对 DMP 的去除影响是由 Fenton 反应机制和 DMP 在催化剂表面吸附的双重作用决定的. pH = 5 时, 吸附弱, 由于 pH 低, 有利于 Fenton 反应的进行; 但随着 pH 的升高, DMP 所带负电荷增多, 越易吸附于 Si-FeOOH 催化剂的正电表面, 增加了 DMP 与催化剂表面 H₂O₂ 分解所生成 ·OH 的接触, 从而加快 DMP 的降解.

(3) 在 UV/Si-FeOOH/H₂O₂ 降解 DMP 的最佳条件 pH = 5, Si-FeOOH 投量为 0.5 g/L 条件下, DMP 的去除率随着 H₂O₂ 浓度的增加而增大, 当 H₂O₂ 浓度为 2 mmol/L, DMP 去除率可高达 97%.

(4) 自制 Si-FeOOH 催化剂 6 次循环使用后仍有较好的催化活性, 是一种在紫外光下高效、稳定的催化剂. 具有易于回收、可重复使用的特点.

参考文献:

[1] Cornell R M, Giovanoli R, Schindler P W. Effect of silicate species on the transformation of ferrihydrite into goethite and hematite in alkaline media [J]. *Clays Clay Min*, 1987, **35**(1): 21-28.

[2] Giam C S, Atlas E, Powers M A, *et al.* Phthalate esters [A]. In: Hutzinger O. *Anthropogenic Compounds* [C]. Berlin: Springer, 1984. 67-142.

[3] Jobling S, Reynolds T, White R, *et al.* A variety of environmentally persistent chemicals, including some phthalate plasticizers, are weakly estrogenic [J]. *Environ Health Persp*, 1995, **103**:582-587.

[4] Colborn T, Vom Saal F S, Soto A M. Developmental effects of endocrine disruptive chemical on wildlife and humans [J]. *Environ Health Prospect*, 1993, **101**:378-384.

[5] Wang J L, Liu P, Qian Y. Biodegradation of phthalic acid esters by acclimated activated sludge [J]. *Environ Int*, 1996, **22**(6): 737-741.

[6] 王建龙, 吴立波, 施汉昌, 等. 驯化活性污泥降解邻苯二甲酸酯类化合物的研究 [J]. *环境科学*, 1998, **19**(1): 18-20.

[7] 施银桃, 李海燕, 曾庆福, 等. 臭氧氧化法去除水中邻苯二甲酸二甲酯的初步研究 [J]. *环境化学*, 2002, **21**(5): 500-504.

[8] 胡晓宇, 张克荣, 郑波, 等. 水体中邻苯二甲酸酯光降解研究 [J]. *四川大学学报(医学版)*, 2003, **34**(2): 301-305.

[9] Rafagopalan V, Robert W P. Ultraviolet light /hydrogen peroxide, Fenton reagent, and titanium dioxide-assisted photocatalysis [J]. *Hazard Waste Hazard Mater*, 1993, **10**(2): 653-671.

[10] Schramm J D, Hua I. Ultrasonic irradiation of dichlorvos: decomposition mechanism [J]. *Water Res*, 2001, **35**(3): 665-674.

[11] 熊慧欣, 周立祥. 不同晶形羟基氧化铁 (FeOOH) 的形成及其在吸附去除 Cr(IV) 上的作用 [J]. *岩石矿物杂志*, 2008, **27**(6): 559-565.

[12] 鲁金凤, 马军, 何如, 等. 负载型 FeOOH 催化臭氧氧化对 THMF 的控制效果 [J]. *中国给水排水*, 2008, **24**(15): 32-39.

[13] 鲁金凤, 邱娇, 马军, 等. FeOOH 催化臭氧氧化滤后水中 NOM 的小分子副产物的生成 [J]. *环境科学*, 2009, **30**(3): 765-770.

[14] 巩志坚, 梁鹏, 田原宇, 等. 不同添加剂制备羟基氧化铁的脱硫活性研究 [J]. *山东科技大学学报(自然科学版)*, 2007, **26**(4): 47-50.

[15] 吴极权, 孙振亚, 蒋蓉, 等. 自然光下羟基氧化铁处理水溶液中甲基橙的研究 [J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2006, **24**(4): 299-303.

[16] Krehula S, Musić S. Influence of Mn-dopant on the properties of α -FeOOH particles precipitated in highly alkaline media [J]. *J Alloy Compd*, 2006, **426**(1-2): 327-334.

[17] Krehula S, Musić S, Skoko Ž, *et al.* The influence of Zn-dopant on the precipitation of α -FeOOH in highly alkaline media [J]. *J Alloy Compd*, 2006, **420**(1-2): 260-268.