

FeS₂/高岭石复合材料活化过一硫酸盐降解苯并芘性能

李春全¹, 宁晓田¹, 杨珊珊², 尚海灵³, 袁 方¹, 孙志明¹

(1. 中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 北京 100083; 2. 中国地质大学(北京)水资源与环境学院, 北京 100083;
3. 内蒙古自治区水利科学研究院, 呼和浩特 010052)

摘 要: 苯并芘(B[a]p)作为典型多环芳烃化合物之一, 具有强致癌、致畸及致突变作用, 广泛分布在土壤、大气以及水体环境。基于过硫酸盐的高级氧化技术因其快速、简便以及高效等优点在环境治理领域一直是研究热点。尤其是铁基催化材料, 因其环保、成本低和反应活性高等特性被广泛应用在过硫酸盐活化领域, 但其在应用过程中存在易氧化、易团聚以及 Fe(II)再生能力差等缺陷。因此, 本工作采用一步水热法制备了 FeS₂/高岭石复合材料, 用于高效活化过一硫酸盐(PMS)降解 B[a]p。其在投加量为 2.0 g/L, 初始 B[a]p 浓度为 20 mg/L, PMS 剂量为 2 mmol/L 的条件下, 15 min 内对 B[a]p 的去除率达到 93%, 并证实了体系中 ¹O₂ 和 O₂^{•-}起主导作用。此外, 在土壤体系中, 随着复合材料和 PMS 用量的增加, B[a]p 的降解率逐渐增加; 随着水土比(质量比)的增加, 呈现出先增加后降低的趋势; 而随着 pH 值的增加, 降解效率反而呈现降低的趋势, 选取催化剂量 50 mg/g, PMS 用量 80 mg/g, 水土比 3:1 以及 pH 值为 3 的条件下进行实验, 60 min 内对 B[a]p 的去除率达到 69.02%。

关键词: 高岭石; 二硫化铁; 苯并芘; 过硫酸盐活化; 土壤修复

中图分类号: TD985 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)10-3093-13

网络出版时间: 2024-08-12



多环芳烃(PAHs)由 2 个或多个稠合苯环组成, 具有强烈的致癌、致畸、致突变性和毒性^[1]。PAHs 的致癌性与其分子量有关^[2], 在众多的 PAHs 中最具有代表性的是 5 环结构的苯并芘(B[a]p)^[3]。B[a]p 主要由于碳物质的不完全燃烧或者高温分解时产生, 广泛分布在土壤、大气以及水环境中^[4]。B[a]p 很难在自然状况下降解, 而且会在土壤中累积, 从而造成环境污染。同时, B[a]p 会在生物迁移作用下不断扩大其污染范围^[4]。因此, 如何科学有效的去除环境中的 B[a]p 具有重要的研究意义和价值。

常见的 B[a]p 深度处理技术包括生物修复技术、化学氧化技术、臭氧氧化技术以及物理处理技术等^[5]。这些技术对于反应条件及材料的要求比较苛刻, 并且能耗较高, 维护成本较大。近年来, 基于硫酸根自由基的高级氧化技术, 作为一种清洁且可高效分解难降解污染物的新型技术, 具有氧化还原电位高(2.5~3.1 V)、反应活性好、pH 值适应范围广等特点^[6-7]。过硫酸盐(PMS 或 PS)需要被活化产生自由基或其他反应性的物质才能使其具有降解性

能, 其活化方式一般包括: 热活化^[8]、碱活化^[9]、超声活化^[10]、紫外光活化^[11]、微波活化^[12]、碳基材料活化^[13]以及过渡金属离子活化^[14]等。在众多活化方式中过渡金属离子活化具有成本低、效率高以及环境污染小的优势^[15]。

铁作为自然界中最常见的过渡金属元素^[16], 其不仅具有优异的活化性能, 而且金属毒性也显著低于其他过渡金属, 因而其衍生的催化剂通常具有环保性、成本效益和高反应活性等特点^[17]。目前, 铁基催化材料已被广泛合成并应用在过硫酸盐活化降解污染物领域, 但其在应用过程中仍存在易氧化、易团聚以及 Fe(II)再生能力差等缺陷^[18]。

黄铁矿(FeS₂)作为一种典型的硫化矿物, 具有廉价无毒的优势^[19], 在水介质中会氧化形成硫酸盐、亚铁离子、S⁰、H₂S、Fe(III)和一些中间物种。同时, 相关研究表明, FeS₂ 可基于以下原因实现过硫酸盐的高效活化: 1) FeS₂ 可以缓慢的释放铁离子活化过硫酸盐形成硫酸根自由基; 2) FeS₂ 可以调节溶液中 Fe(III)/Fe(II)的循环, 避免由于铁离子过量而导致硫

收稿日期: 2024-03-25。 修订日期: 2024-04-29。

基金项目: 国家自然科学基金项目(52304310)。

第一作者: 李春全(1992—), 男, 博士, 副教授。

通信作者: 孙志明(1986—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2024-03-25. Revised date: 2024-04-29.

First author: LI Chunquan (1992—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: chunquanli@cumtb.edu.cn

Correspondent author: SUN Zhiming (1986—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: zhimingsun@cumtb.edu.cn

酸根自由基的清除^[15]。但是 FeS_2 的粒径越小，与污染物的接触面积越大，表面能越高，污染物的去除率越高，但随着粒径的减小，其团聚效应明显^[20]。

高岭石具有储量丰富、廉价易得、环境友好、加工及处理成本较低的优势，同时因其典型的二维平坦表面、丰富的结构羟基以及良好的化学稳定性等特点使其在催化剂载体领域具有良好的应用前景^[21]。化学药剂合成的传统催化剂容易团聚，同时比表面积较小、吸附能力较差，导致材料的性能欠佳，而引入高岭石作为催化剂载体后可以有效的促进目标污染物在复合材料表面的吸附，进而有利于后续系列催化反应的进行^[22]。

综上，将 FeS_2 与高岭石相结合用于活化过硫酸盐处理 B[a]p，深入阐明 B[a]p 在 FeS_2 /高岭石/PMS 体系中可能的反应机理具有重要意义。本工作系统评估了 FeS_2 /高岭石活化 PMS 去除水体中 B[a]p 的性能，包括负载量、催化剂用量、PMS 浓度、pH 值和阴离子等反应参数的影响，探究了其可能的降解机理，同时对材料用量、过硫酸盐用量、水土比和初始 pH 值等反应参数对 B[a]p 在 FeS_2 /高岭石/PMS/土壤体系中降解效果的影响进行了深入阐述。

1 实验

1.1 原料及试剂

本工作所用的高岭石产地为江苏苏州，利用 X 射线荧光法(XRF)对其主要化学成分进行分析，结果如表 1 所示，高岭石的主要成分为 Al_2O_3 和 SiO_2 ，其含量分别为 49.475% (质量分数)和 48.236% (质量分数)，同时还含有 K_2O 和 Fe_2O_3 等杂质。

表 1 高岭石化学成分组成

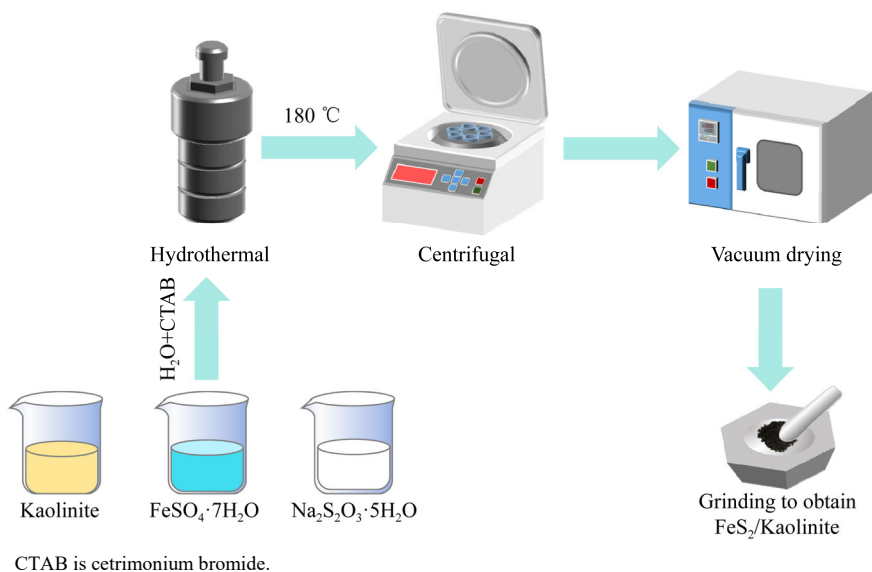
Table 1 Chemical composition of kaolinite

Chemical composition	Mass fraction/%
Al_2O_3	49.475
SiO_2	48.236
Fe_2O_3	0.249
K_2O	0.370
TiO_2	0.208
Others	0.489
Total	100.000

B[a]p, 过一硫酸氢钾复合盐($2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$, PMS), 北京迈瑞达科技有限公司; 硫酸亚铁七水合物($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 十六烷基三甲基溴化铵($\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$), 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 硫代硫酸钠五水合物($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), 北京迈瑞达科技有限公司; 乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), 现代东方(北京)科技发展有限公司; 甲醇(CH_3OH), 现代东方(北京)科技发展有限公司; 乙腈($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$), 赛默飞世尔科技有限公司; 以上试剂均为分析纯试剂或色谱纯试剂, 无需进一步纯化。在整个实验过程中使用超纯水($18.0 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)。

1.2 样品制备

FeS_2 /高岭石复合材料的制备流程(见图 1)如下: 称取 13.344 g 的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 3.971 g 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 加入 0.17 g 的十六烷基三甲基溴化铵(改善水热颗粒的分散性和晶型)和高岭石, 超声分散后加入 120 mL 水混合, 用保鲜膜密封并搅拌 30 min, 然后将混合好的溶液转移到 80 mL 的反应釜中并在 180°C 的烘



CTAB is cetrimonium bromide.

图 1 FeS_2 /高岭石的制备流程

Fig. 1 Process for the preparation of FeS_2 /kaolinite

箱中反应 8 h。待反应结束后,将溶液洗涤离心 3 次后在 80 ℃ 的真空烘箱中干燥 12 h,最终通过研磨得到所需材料。

1.3 实验过程

1.3.1 氧化降解实验及性能测试 本工作以 B[a]p 为目标污染物测定 FeS₂/高岭石复合材料活化 PMS 的性能。首先,取 0.06 g 的 B[a]p 按照水和乙腈 1:1 的体积比例超声溶解,稀释制备浓度为 20 mg/L 的溶液。之后,取 30 mL 的 B[a]p 和 30 mg 的 FeS₂/高岭石复合催化材料加入 50 mL 离心管中,将悬浮液超声处理 1 min 以获得均匀分散的悬浮液。暗吸附 30 min 达到吸附/解吸平衡后,选取 2 mL 的 PMS (30 mmol/L)加入离心管中,以 1、3、5、7、10 min 和 15 min 间隔取样,每次取 1 mL 溶液和 0.5 mL 甲醇(淬灭剂)通过微孔滤膜(0.22 μm,水系聚醚砜)进行过滤,然后注入色谱瓶中。最后采用高效液相色谱对过滤后的样品中 B[a]p 的残留浓度进行检测。

高效液相色谱测试条件: Welch Ultimate XB-C18 色谱柱(5 μm, 4.6 mm×250.0 mm),柱温箱温度为 30 ℃,流速为 1 mL/min,进样体积为 20 μL,流动相为乙腈和水(体积比为 90:10),检测波长为 360 nm。

去除率通过式(1)计算:

$$c_R = \frac{c_0 - c_t}{c_0} = 1 - \frac{c_t}{c_0} \quad (1)$$

其中: c_0 和 c_t 分别为 B[a]p 的初始浓度和时间 t 时的浓度。

由于催化剂对污染物的吸附过程较弱,因此降解过程的动力学可通过简化后的 Langmuir-Hinshelwood (L-H)方程进行拟合:

$$\ln\left(\frac{c_t}{c_0}\right) = -K_{app}t \quad (2)$$

其中: K_{app} 为体系的表观反应速率常数; c_0 和 c_t 分别代表 B[a]p 的初始浓度和在时间为 t 时的浓度。 K_{app} 的大小反映了体系催化降解速率的高低。

1.3.2 污染土壤制备及修复实验 本工作所用土壤取自北京某公园(北纬 39°59'28", 东经 116°10'21")表层土壤(0~20 cm),将收集的土壤风干后通过 2 mm 的筛网筛分,并将其在搅拌机中充分混合并用作实验土壤,具体理化特性见表 2。

1) 污染土壤制备

首先,用电子天平称取 4 g 实验土壤至 50 mL 离心管中,再加入 4 mL 浓度为 100 mg/L 的 B[a]p 溶液(丙酮为溶剂),剧烈搅拌 30 min 使 B[a]p 均匀

分布。最后将受污染土壤在通风橱中老化,并确保丙酮完全挥发。老化后的土壤需干燥避光使用。

表 2 实验土壤理化性质

Table 2 Physicochemical properties of experimental soil

Agglomerate (<2 μm)	Siltstone (2~20 μm)	Grit (20~2 000 μm)	pH value	Organic matter content/(g·kg ⁻¹)
2.83%	27.82%	69.35%	6.75	62.7

2) 污染土壤修复

首先将老化的污染土壤样品(4.0 g)加入离心管(50 mL)中,然后加入 50 mg/g 的 FeS₂/高岭石复合催化材料、PMS (50 mg/g)以及按照水土比(质量比 3:1)加入水后开始反应。使用旋转混合仪连续搅拌反应 60 min,待反应结束后通过离心机(4 000 r/min)离心并倒掉上清液。然后加入 30 mL 洗脱液,洗脱液由乙腈(50%)和甲醇(50%)组成,并将离心管置于超声系统中超声 60 min 以提取土壤中残留的 B[a]p。待超声结束后,离心并取上清液过滤,装入色谱瓶,最后通过高效液相色谱(HPLC)法测定得到土壤中剩余污染物含量。

1.4 样品分析及性能测试

采用 X 射线荧光光谱仪(ARL AdvantX IntellipowerTM300)对高岭石的化学成分进行分析;采用 X 射线衍射仪(XRD, D8-ADVANCE, 德国布鲁克公司)分析样品的物相及晶型组成;采用扫描电子显微镜-能量色散谱(SEM-EDS, SU8020, 日本日立公司)分析样品的形貌和元素分布;采用静态氮吸附仪(JW-BK, 北京精微高博科学技术有限公司)分析样品的比表面积和孔结构特性;采用 Fourier 红外光谱(FT-IR, IS10, 美国尼高力仪器公司)分析样品的表面特性及官能团;采用 Thermoescalab 250Xi 型 X 射线光电能谱仪(XPS)对样品的表面化学态、化学键以及矿物和催化材料之间的结合方式进行分析,同时通过对比反应前后复合材料元素价态的变化推测复合材料可能的反应活性位点。

2 结果与讨论

2.1 形貌及结构分析

2.1.1 SEM 分析 利用 SEM 测定了高岭石、FeS₂、FeS₂/高岭石复合催化材料的微观形貌。如图 2a 和图 2b 所示,高岭石主要呈现出不规则的片状结构,为 FeS₂ 颗粒的均匀稳定负载提供了平坦表面。高岭石中一些片状结构出现卷曲,这可能是由于高岭石的 Si—O 四面体和 Al—O 八面体共用氧原子时发生的结构适应过程,导致了轻微的结构卷曲^[23]。

图 2c 和图 2d 的 SEM 照片显示了不同放大倍数下的 FeS_2 颗粒, 这些颗粒呈现出表面较为光滑的堆叠层块状结构。对于 FeS_2 /高岭石复合催化材料, 如图 2e 和图 2f 所示, 复合材料呈现出不同层状堆积形态, 材料的晶体尺寸和堆积现象都会明显的减少,

仍然存在部分卷曲结构的高岭石。同时复合材料中高岭石和 FeS_2 都表现为边缘且轮廓分明的层状结构, 图 2g 中的元素图谱显示, 合成的复合材料中 S、Fe、Si 和 Al 等元素分布均匀, 表明 FeS_2 /高岭石复合催化材料的成功合成。

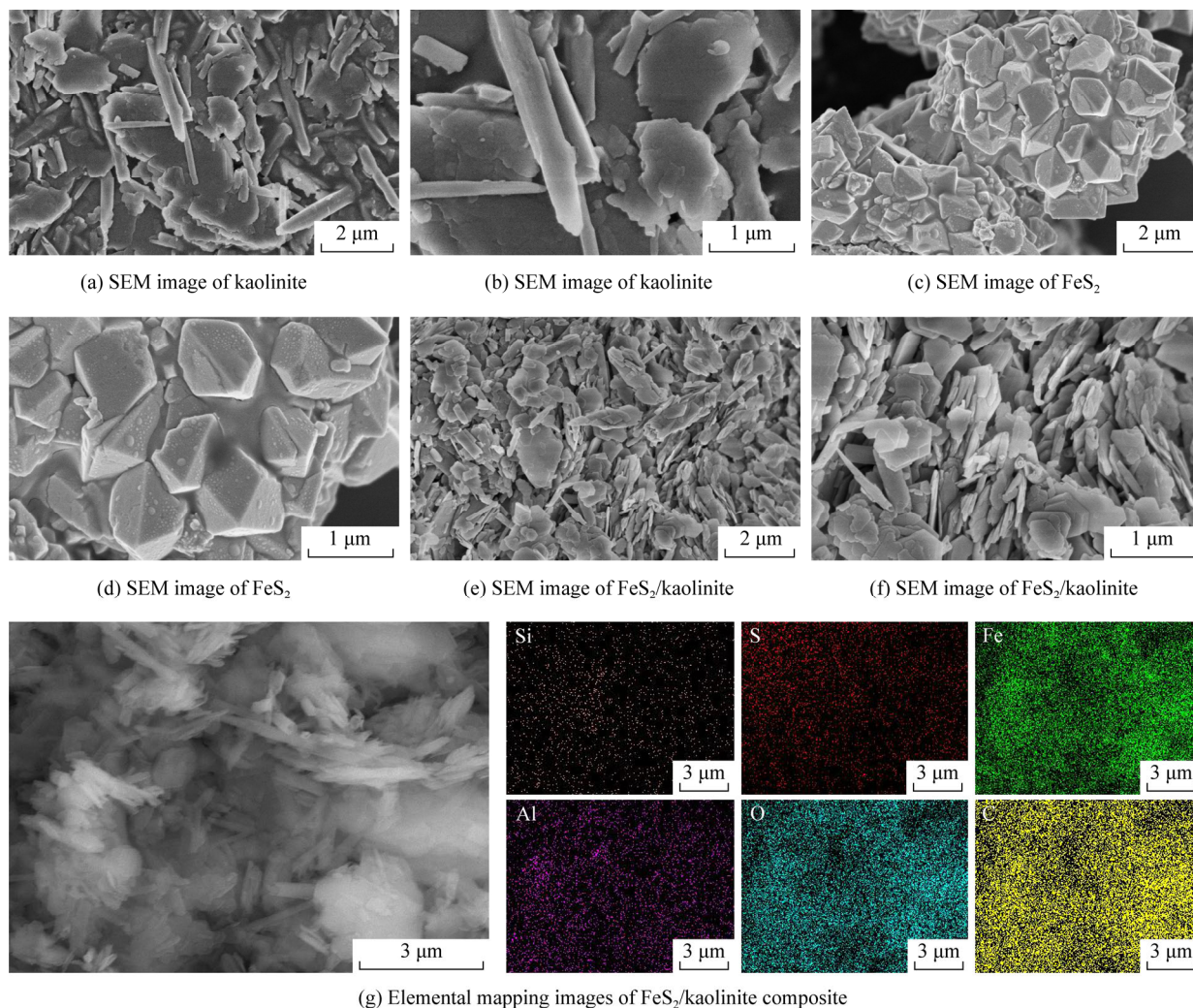


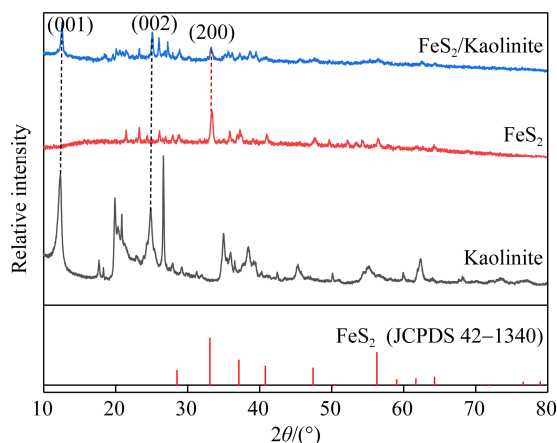
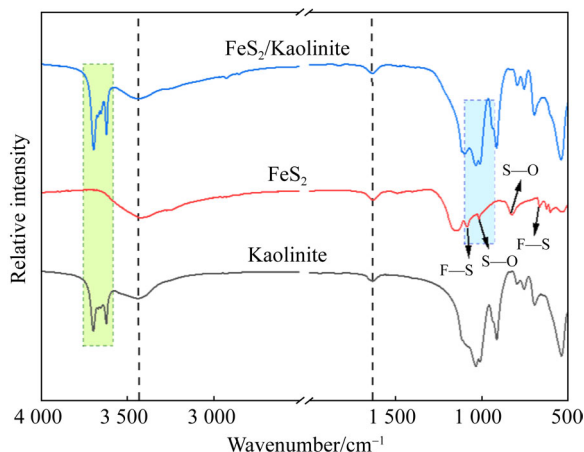
图 2 高岭石、 FeS_2 和 FeS_2 /高岭石的 SEM 照片以及 FeS_2 /高岭石的面扫照片

Fig. 2 SEM images of kaolinite, FeS_2 and FeS_2 /kaolinite composite and elemental mapping images of FeS_2 /kaolinite composite

2.1.2 XRD 分析 通过 XRD 研究了高岭石以及所制备的 FeS_2 和 FeS_2 /高岭石复合催化材料的晶体结构。如图 3 所示, 高岭石的衍射峰与标准高岭石谱(JCPDS 78-2110)相吻合^[24]。图 3 中 FeS_2 谱在 2θ 值处的衍射峰分别为 28.51° 、 33.08° 、 37.10° 、 40.78° 、 56.27° 、 59.01° 、 61.69° 、 64.28° 、 76.59° 和 78.96° , 分别与(111)、(200)、(210)、(211)、(311)、(222)、(230)、(321)、(331)和(420)等晶体面网相对应。其衍射峰与黄铁矿(FeS_2)的衍射峰吻合性较好(JCPDS 042-1340)^[25-26]。同时图 3 中 FeS_2 /高岭石复合催化材料的谱中显示了高岭石和 FeS_2 的特征峰。

与纯 FeS_2 相比, 复合材料中的 FeS_2 衍射峰强度有所减弱, 这表明了 FeS_2 在高岭石存在下结晶度较低。

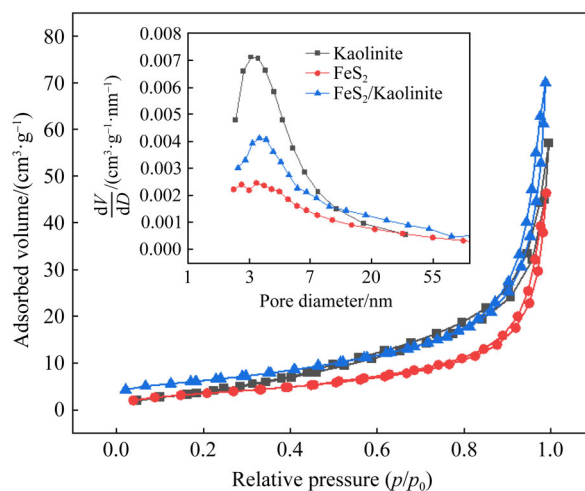
2.1.3 FT-IR 分析 图 4 中分别为高岭石以及所制备的 FeS_2 和 FeS_2 /高岭石复合催化材料的 FT-IR 谱。原始高岭石在 $3\,600\sim 3\,700\text{ cm}^{-1}$ 范围内出现峰值, 这可能源于 Al—OH 基团的延伸^[27]。 $400\sim 1\,500\text{ cm}^{-1}$ 之间的峰转变可能是由于 Si—O 键的伸缩振动和 Si—O—Si 键的弯曲振动^[28]。其中, 537 cm^{-1} 处的峰值可能对应于 Si—O—Al 振动, 而 $1\,632\text{ cm}^{-1}$ 处的宽带可归因于吸附水中的 O—H 键振动^[29]。对于

图 3 高岭石、 FeS_2 和 FeS_2 /高岭石复合材料的 XRD 谱Fig. 3 XRD patterns of kaolinite, FeS_2 and FeS_2 /kaolinite composite图 4 高岭石、 FeS_2 和 FeS_2 /高岭石复合材料的 FT-IR 谱Fig. 4 FTIR spectra of kaolinite, FeS_2 and FeS_2 /kaolinite composite

FeS_2 和 FeS_2 /高岭石复合催化材料的红外光谱, 在 3419 cm^{-1} 处可以观察到吸附水分的弯曲振动特征峰, 1626 cm^{-1} 处的峰值表现为 $\text{C}=\text{O}$ 键的拉伸, 这可能与制备过程中 CTAB 的添加有关。 1486 cm^{-1} 处对应于 $\text{C}-\text{H}$ 的变形模式, 同时特征峰出现在 1136 cm^{-1} 处也与黄铁矿的表面化学($\text{Fe}-\text{S}$)有关^[25], 1019 cm^{-1} 和 834.06 cm^{-1} 处对应于硫官能团($\text{S}-\text{O}$)的不对称拉伸^[30], 具有二硫键拉伸模式的 $\text{S}-\text{S}$ 键和 $\text{Fe}-\text{S}$ 在 625 、 661 cm^{-1} 等处可以观察到^[31], 该模式的存在也表明了二硫键的成功合成。同时在 417 cm^{-1} 和 601 cm^{-1} 等处的峰值可以归因于 $\text{Fe}-\text{S}$ 键和 $\text{Fe}-\text{O}$ 键的拉伸振动^[15], 并且 FeS_2 /高岭石复合催化材料的红外光谱中显示了高岭石和 FeS_2 的特征峰, 也表明了复合材料的成功合成。

2.1.4 BET (比表面积) 分析 图 5 为高岭石、 FeS_2 和 FeS_2 /高岭石复合催化材料的等温吸脱附曲线和

孔容孔径分布曲线。由图 5 可见, 所有样品均呈现具有 H3 回滞环的 IV 型曲线, 因此高岭石、 FeS_2 和 FeS_2 /高岭石复合材料都具有典型的介孔结构。孔径分布曲线显示, 所有的样品的孔径主要分布在 $2\sim 10\text{ nm}$ 的介孔范围内^[26]。此外, 所有样品的比表面积和孔径数据见表 3。与 FeS_2 和高岭石相比, FeS_2 /高岭石复合材料的比表面积有略微增加, 这可能是由于 FeS_2 /高岭石可以一定程度上降低 FeS_2 的堆叠, 提高 FeS_2 颗粒的分散。同时通过粒度分布发现通过复合后可以减小复合材料的粒度(见表 4), 进一步说明了高岭石的引入可以降低 FeS_2 团聚现象。

图 5 高岭石 FeS_2 和 FeS_2 /高岭石复合材料的孔容孔径分布曲线及 N_2 吸附-脱附曲线图Fig. 5 Pore size distribution plot and N_2 adsorption-desorption isotherm of kaolinite, FeS_2 and FeS_2 /kaolinite表 3 FeS_2 、高岭石和 FeS_2 /高岭石的 BET 比表面积和孔径分析Table 3 N_2 adsorption-desorption characteristics of FeS_2 , kaolinite and FeS_2 /kaolinite composite

Sample	Specific surface area/($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	Pore volume/($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	Average pore size/nm
FeS_2	13.326	0.071	21.501
Kaolinite	18.787	0.077	16.301
FeS_2 /kaolinite	22.419	0.108	19.311

表 4 FeS_2 、高岭石和 FeS_2 /高岭石的粒度特征Table 4 Grain size characteristics of FeS_2 , kaolinite and FeS_2 /kaolinite composite

Sample	Volume average diameter/ μm	$D_{10}/\mu\text{m}$	$D_{50}/\mu\text{m}$	$D_{90}/\mu\text{m}$
Kaolinite	5.27	0.89	3.49	11.91
FeS_2	34.46	6.89	28.20	69.60
FeS_2 /kaolinite	13.33	1.14	7.30	32.51

2.2 材料对水体中 B[a]p 的降解

2.2.1 材料用量 通过探究 FeS_2 /高岭石复合催化材料用量对体系降解 B[a]p 效果的影响可以看出(见图 6),随着 FeS_2 /高岭石复合催化材料用量的增加, FeS_2 /高岭石/PMS 体系对 B[a]p 的去除率呈现先增加后降低的趋势,当催化剂用量为 2.0 g/L 时,体系对 B[a]p 的去除效果达到相对较优,15 min 内可去除约 95%的 B[a]p。出现上述现象的原因可能是: 1) 当催化剂用量较低时,体系中可用来活化 PMS 的活性位点较少,从而导致体系去除 B[a]p 的效果较差; 2) 当催化剂用量增加至 2.0 g/L 时,体系中消耗 PMS 的活性位点达到了相对饱和的状态,当催化剂用量进一步增加时,可能会由于催化剂用量过高降低材料与 B[a]p 和 PMS 的接触概率。考虑到经济效益以及应用成本,选择催化剂用量为 2.0 g/L,作为后续实验的优化催化剂用量。

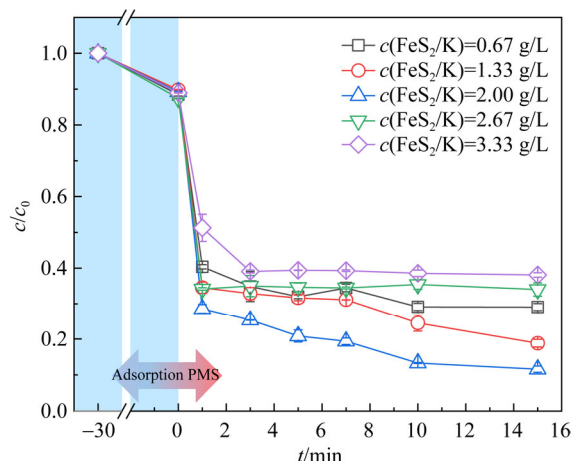


图 6 不同 FeS_2 /高岭石复合材料用量对 B[a]p 降解效果的影响
Fig. 6 Effect of different usage amounts of FeS_2 /kaolinite composite materials on the degradation efficiency of B[a]p

2.2.2 PMS 浓度 不同 PMS 浓度对 FeS_2 /高岭石复合催化材料去除 B[a]p 的影响如图 7 所示,当 PMS 的浓度较低时, FeS_2 表面的活性位点无法被充分利用,体系对 B[a]p 的去除效率较低,这可能是由于体系中有限的自由基和污染物分子之间存在竞争。随着 PMS 浓度的增加,体系中所产生的自由基数量也相应增加,从而加速对 B[a]p 的去除。进一步提高 PMS 浓度后,复合催化材料对 B[a]p 去除率几乎不变,这可能是由于高浓度 PMS 条件下会出现自由基的自清除作用。

2.2.3 B[a]p 质量浓度 通过对比 FeS_2 /高岭石/PMS 体系对不同初始质量浓度 B[a]p 的去除效果可以发现(见图 8),随着污染物质量浓度的增加,系统对

B[a]p 的去除效率逐渐降低。这可能是由于 FeS_2 /高岭石/PMS 体系中有限的自由基与不断增加的 B[a]p 污染物分子之间存在竞争机制。

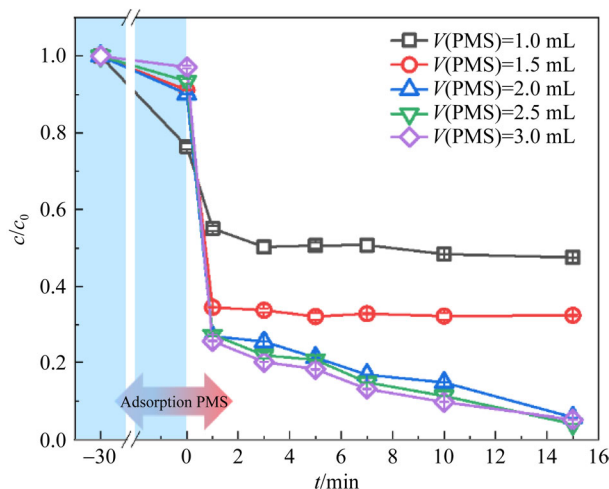


图 7 PMS 浓度对 FeS_2 /高岭石复合材料降解 B[a]p 的影响
Fig. 7 Effect of PMS concentration on the degradation of B[a]p by FeS_2 /kaolinite composite material

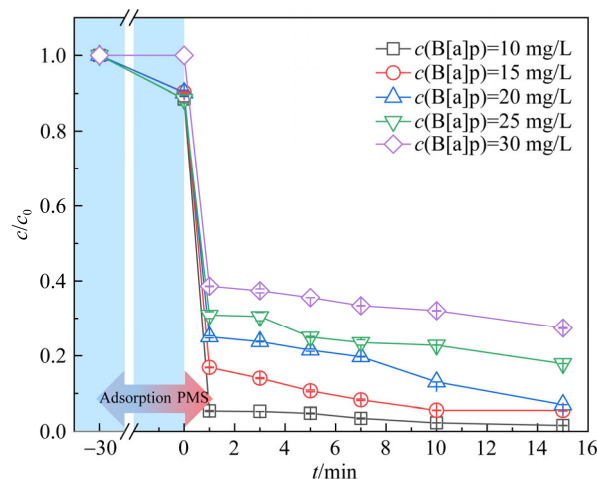


图 8 不同 B[a]p 质量浓度对 FeS_2 /高岭石复合材料降解性能的影响
Fig. 8 Effect of different B[a]p mass concentrations on the degradation performance by FeS_2 /kaolinite composite material

2.2.4 初始 pH 值 pH 值主要通过氧化剂的存在形式、催化剂和污染物的表面电荷以及不同 pH 值下活性氧组分的产生和相互转化等 3 种方式影响催化氧化过程。为评估不同溶液初始 pH 值对 B[a]p 去除的影响,在 pH 值范围为 3.0~11.0 的情况下进行一系列实验。由图 9 可见,当初始 pH 值从 3.0 增加至 7.0 时, B[a]p 的去除率可以在 15 min 内达到 90%以上,这可能是由于: 1) 有研究表明酸性条件下, H^+ 可以促进 FeS_2 中铁的溶解,从而促进 FeS_2 /PMS 体系中 $\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)}$ 的循环^[32]; 2) 在酸性

条件下超氧自由基可以和 H⁺ 反应并生成单线态氧, 从而提升体系的去除性能。

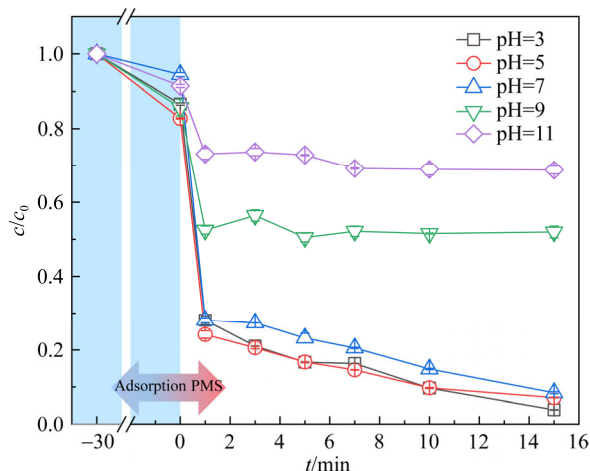
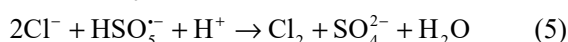
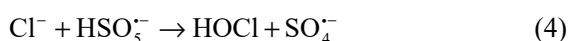
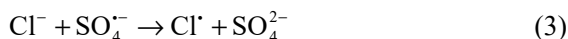


图 9 不同 pH 值对 FeS₂/高岭石复合材料降解 B[a]p 的影响
Fig. 9 Effect of different pH value on the degradation of B[a]p by FeS₂/kaolinite composite material

然而, 当 pH 值为 9.0~11.0 时, B[a]p 的去除率开始下降至 25% 左右。原因可能是: 1) 当 pH 值逐渐增加至 11.0 时, 体系中过量的 OH⁻ 会和 Fe 离子反应生成 Fe(OH)₃ 等沉淀以及络合物等, 从而影响铁离子参与 PMS 的活化; 2) PMS 在碱性条件下会分解成硫酸盐和水分子, 从而减少了自由基的生成; 3) 氢氧化亚铁等物质在 FeS₂ 表面沉积后会影晌铁离子从 FeS₂ 向系统中的释放, 从而影晌催化反应, 这个结果表明了 B[a]p 的最佳去除率是在酸性或中性条件下进行。

2.2.5 阴离子种类 通常实际废水中包含了多种无机化合物, 这些化合物的存在都会对降解效果产生影响, 因此以氯化物、碳酸盐、碳酸氢盐和硝酸盐为无机化合物进行相关实验。图 10 为不同阴离子影响下 FeS₂/高岭石/PMS 体系对 B[a]p 的去除效果。NO₃⁻ 对 B[a]p 去除的影响可以忽略不计。Cl⁻ 存在的条件下 B[a]p 的降解效果有略微的增强, 这可能归因于 Cl₂ 和 HOCl 等活性氯的产生, 继而参与 B[a]p 的去除, 增强其去除率^[33]。



碳酸氢根离子(HCO₃⁻)单独加入体系后, B[a]p 的去除率大幅降至 45% 左右, 出现抑制现象的原因可能是: 1) HCO₃⁻ 是一种高效的羟基和硫酸根自由基清除剂; 2) HCO₃⁻ 会不断的水解从而提升溶液的 pH 值, 因此 HCO₃⁻ 存在下会对 B[a]p 的去除产生不

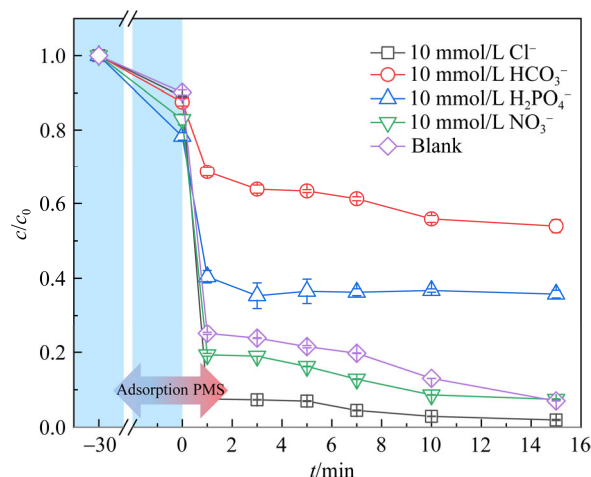
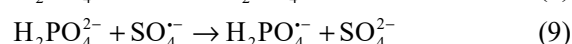
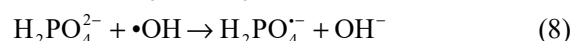
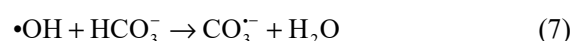
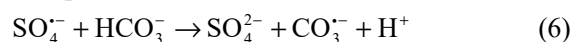


图 10 无机阴离子对 FeS₂/高岭石复合材料降解 B[a]p 的影响
Fig. 10 Effect of inorganic anions on the degradation of B[a]p by FeS₂/kaolinite composite material

利影响; 3) HCO₃⁻ 的加入可能会和催化剂反应生成碳酸盐-Fe 等化合物, 从而阻断活性位点并降低催化剂活性。在体系中添加磷酸二氢根离子(H₂PO₄⁻) 后对 B[a]p 的降解抑制机理与 HCO₃⁻ 相类似^[34]。



2.3 水体中 B[a]p 的降解机理

为了进一步探究体系中自由基对催化降解反应过程的影响, 采用自由基淬灭实验进行探究。实验在叔丁醇[TBA, [•]OH 的清除剂, 淬灭剂的反应速率常数 $k(\text{TBA} \cdot \text{OH}) = 3.8 \sim 7.6 \times 10^8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$], 乙醇[EtOH, [•]OH 和 SO₄^{•-} 的清除剂, $k(\text{EtOH} \cdot \text{OH}) = 1.2 \sim 2.8 \times 10^9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $k(\text{EtOH} \cdot \text{SO}_4^{\cdot-}) = 1.7 \sim 7.7 \times 10^9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$], 糠醇[FFA, ¹O₂ 的清除剂, $k(\text{FFA} \cdot ^1\text{O}_2) = 1.2 \times 10^9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$] 和 1,4-苯醌(BQ) [BQ, O₂^{•-} 的清除剂, $k(\text{BQ} \cdot \text{O}_2^{\cdot-}) = 0.9 \sim 1.0 \times 10^9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$] 存在的情况下进行。此外, 糠醇还可以充当 [•]OH 清除剂 [$k(\text{FFA} \cdot \text{OH}) = 1.5 \times 10^{10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$], 而 BQ 也可以作为 [•]OH 和 SO₄^{•-} 的清除剂 [$k(\text{BQ} \cdot \text{OH}) = 6.6 \times 10^9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $k(\text{BQ} \cdot \text{SO}_4^{\cdot-}) = 1.0 \times 10^8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]^[35]。如图 11 所示, 添加 FFA 和 BQ 后, 体系对 B[a]p 的去除率分别降至 42.9% 和 46.4%, 表明 ¹O₂ 和 O₂^{•-} 在体系中起主导作用。添加 EtOH 后, 体系对 B[a]p 的去除率降至 58.2%, 说明 SO₄^{•-} 也参与了催化降解过程。而添加 TBA 后体系对 B[a]p 的降解效果无较大变化, 说明 [•]OH 在体系中所起的作用较小。以上实验结果表明, ¹O₂、SO₄^{•-}、O₂^{•-} 共同参与了氧化降解过程, 其中非自由基氧化作为主导过程实现了 B[a]p 的高效降解。

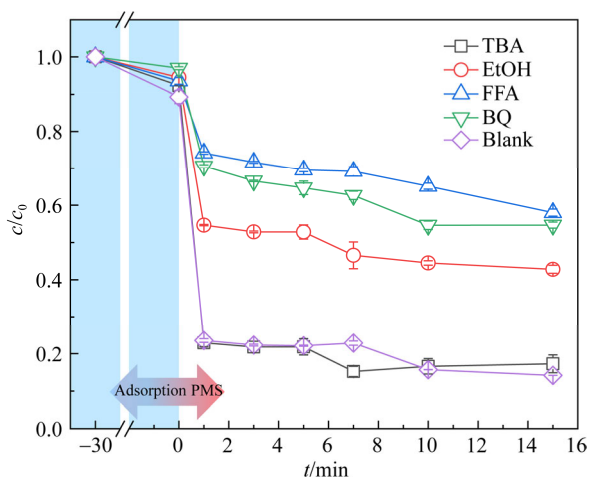
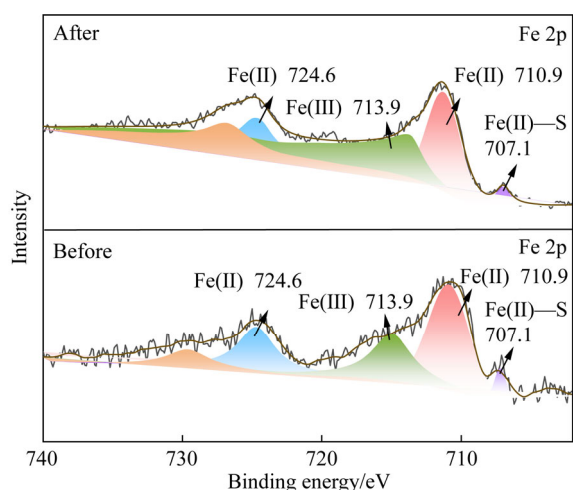
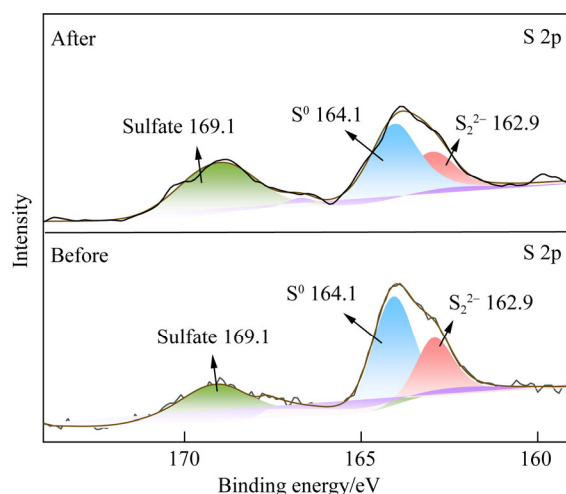
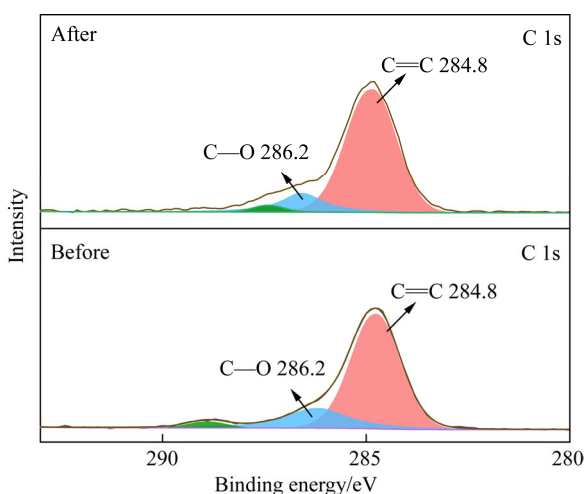
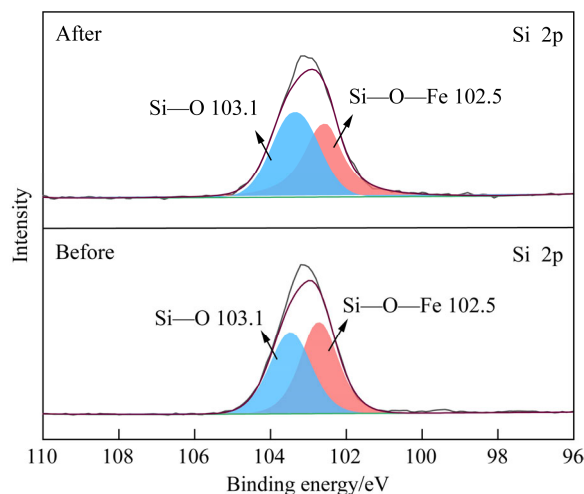


图 11 淬灭实验对 B[a]p 降解的影响

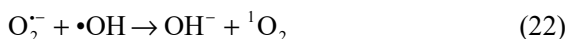
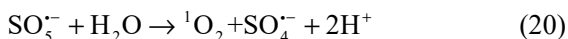
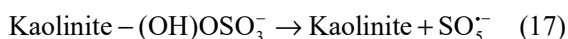
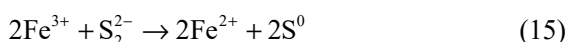
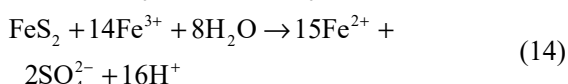
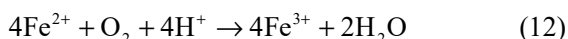
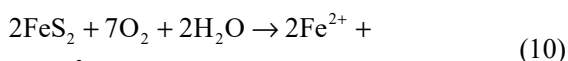
Fig. 11 Influence of quenching experiments on B[a]p degradation

通过检测反应前后 FeS_2 复合材料的 XPS 谱, 进一步解释了 PMS 的活化过程。由图 12a 可见, 710.7 eV 和 724.6 eV 处的峰值表示存在 Fe(II); 713.9 eV 和 728.4 eV 处的峰值表示存在 Fe(III)。反应前 Fe(II)/Fe(III) 的相对峰面积比为 2.33, 经过反应后 Fe(II)/Fe(III) 的相对峰面积比变为 0.59, 这是由于强氧化剂 PMS 的存在导致 Fe(II) 氧化为 Fe(III)。707.1 eV 处的峰值可以解释为是 Fe(II)—S 的多重分裂峰, 表明了硫和铁之间的反应^[31]。由图 12b 可见, 162.9 eV 处的峰值属于 S_2^{2-} , 164.1 eV 处的结合能可能归因于 S^0 , 此外由于不可避免的氧化过程中产生的硫酸盐 (SO_3^{2-} 和 SO_4^{2-}) 的结合能可在 169.1 eV 处被检出^[25]。通过对比反应前后的峰面积可以发现 S_2^{2-} 和 S^0 的峰面积有所减少, 揭示了 S_2^{2-} 的还原特性参与体系的

(a) XPS spectra of Fe in the FeS_2 /kaolinite composite before and after use(b) XPS spectra of S in the FeS_2 /kaolinite composite before and after use(c) XPS spectra of C in the FeS_2 /kaolinite composite before and after use(d) XPS spectra of Si in the FeS_2 /kaolinite composite before and after use图 12 FeS_2 /高岭石复合材料使用前后的 XPS 谱Fig. 12 XPS spectra of FeS_2 /kaolinite composite before and after use

反应,可能会加速 Fe(III)向 Fe(II)的转化。由图 12c 可见, 284.8、286.2 eV 和 288.5 eV 处的峰代表存在 C—Fe、C=C、C—O 和 C=O 键。这可能是由于在制备材料的过程中添加了表面改性剂 CTAB, 参与了 FeS₂/高岭石复合催化材料的反应形成过程^[36]。图 12d 中除了 103.1 eV 附近的 SiO₂ 峰外, 还观察到对应于 Si—O—Fe 的峰值, 表明高岭石中的 Si 与 FeS₂ 中的 Fe 之间存在相互作用。

结合实验以及表征的相关结果, 对 FeS₂/高岭石/PMS 体系降解 B[a]p 的机理进行分析总结。首先, 以[•]OH, SO₄^{•-}和 O₂^{•-}为方向的自由基途径包括以下步骤: 1) 当 FeS₂ 复合材料和 PMS 加入溶液后, FeS₂ 会氧化产生 Fe(II)在 FeS₂ 表面或进入溶液中, 然后与 HSO₅⁻反应生成 Fe(III)和 SO₄^{•-}, 进而 Fe(III)与 HSO₅⁻反应生成 Fe(II)和 SO₅^{•-}, 且 S₂²⁻会和 Fe(III)反应生成 Fe(II), 从而通过 2 种途径促进 PMS 的分解以及 Fe(II)和 Fe(III)之间的氧化还原循环; 2) 高岭石的引入一方面可以分散 FeS₂ 颗粒增加其表面的活性位点, 促进步骤(1)的反应。同时其表面的羟基结构可以活化 PMS, 使其生成[•]OH 和 SO₄^{•-}; 3) 材料表面的 C=O 基团作为活性位点, 吸引 HSO₅⁻生成 SO₅^{•-}。另一方面, 非自由基则涉及在体系中生成 ¹O₂。最后, B[a]p 被 FeS₂/高岭石/PMS 体系中生成的活性物种氧化, 导致其降解和矿化。



2.4 材料对土壤中 B[a]p 的降解

2.4.1 材料用量 如图 13 所示, 当未添加复合材料时, 土壤/水/PMS 体系对于 B[a]p 的去除率可达到 27%左右, 这可能是因为土壤中的无机金属离子

或天然矿物质等会对 PMS 有活化作用, 进而去除土壤中的污染物^[37]。

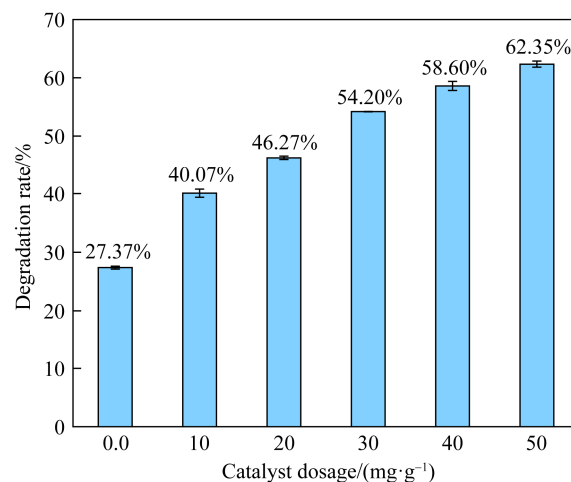


图 13 FeS₂/高岭石复合材料的用量对土壤浆液介质中 B[a]p 去除效率的影响

Fig. 13 Effect of FeS₂/kaolinite composite materials dosage on the removal efficiency of B[a]p in soil slurry medium

而随着 FeS₂/高岭石复合催化材料用量的增加 (10~50 mg/g), 在 FeS₂/高岭石/PMS 体系中 B[a]p 的去除率从 40.07%逐渐增加到 62.35%, 这说明复合催化材料的添加可以加强体系的氧化能力。有研究^[38]表明当催化剂用量过多时, 对污染物的去除率会略有下降, 这是因为添加过量催化剂时, 会在短时间内产生过多的自由基, 导致羟基自由基和硫酸根自由基之间发生淬灭反应。但是在本工作中并未观察到这种现象, 这可能是催化剂的添加量还未达到抑制点, 但是考虑成本因素, 后续实验选择 50 mg/g 的催化剂用量进行后续实验。

2.4.2 PMS 用量 图 14 为 PMS 用量对体系降解 B[a]p 的影响, 由图 14 可见, 当 PMS 的添加量为 0 时, 体系对 B[a]p 也有一定的影响, 这可能是由于土壤中的天然物质对污染物的作用。随着 FeS₂/高岭石/PMS 体系中 PMS 用量的增加(10~80 mg/g), 在 FeS₂/高岭石/PMS 体系中 B[a]p 的去除率从 25.73%逐渐增加到 67.72%, 且系统的去除率都趋于缓慢增长。这是因为在整个体系中, 当 PMS 的用量较低时, 材料活化 PMS 只能产生有限的自由基并氧化去除土壤中的污染物, 当 PMS 用量逐渐增加时, 有助于系统产生更多的自由基来提高 B[a]p 的去除率^[39]。同时, 有研究表明 PMS 无法被全部活化并产生自由基从而降解目标污染物, 且部分自由基会通过副反应被消耗, 因此选择 80 mg/g 的 PMS 用量进行后续实验。

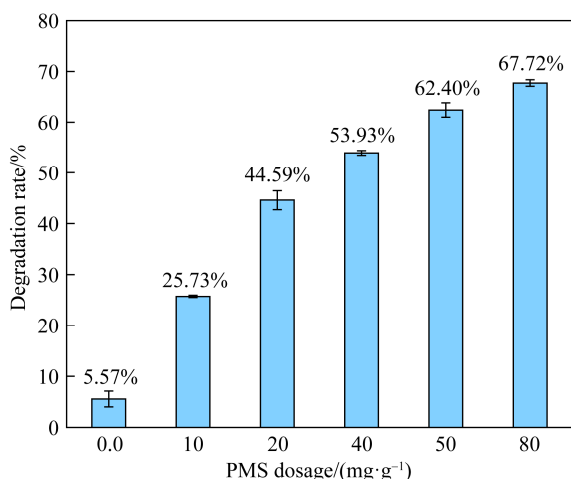


图 14 PMS 用量对土壤浆液介质中 FeS₂/高岭石/PMS 系统中 B[a]p 的去除效率的影响

Fig. 14 Effect of PMS dosage on the removal efficiency of B[a]p in soil slurry medium in system of FeS₂/kaolinite/PMS

2.4.3 水土比 图 15 为不同水土比对 FeS₂/高岭石/PMS 体系降解 B[a]p 的影响, 由图 15 可见, 体系对 B[a]p 的去除率都随着水土比的增加(1:1~10:1)呈现出先增加后降低的趋势。当水土比为 1:1 时, 整个反应体系处于分布不均匀的状态, 土壤也可能存在未被完全润湿的状态, 同时浆液过于浓稠, 不利于体系中污染物和氧化剂的充分接触。当水土比提高至 3:1 时, 体系在混匀后呈现液体状态, 更有利于和污染物进行反应。当水土比继续增加时, FeS₂/高岭石/PMS 体系对于 B[a]p 的去除率开始下降, 这可能是由于体系中的污染物会吸附在土壤颗粒的表面, 且水土比增加时, 水分子会占据土壤颗粒之间的一些孔隙, 从而对土壤传质产生负面影响, 同时系统中的自由基还未对土壤中污染物进行作用就可能由于淬灭反应而被消耗^[40]。此外, 有研究表明一些天然有机物可能会溶解到土壤中并与污染物分子竞争自由基。

2.4.4 初始 pH 值 图 16 为不同土壤 pH 值 FeS₂/高岭石/PMS 体系去除 B[a]p 的影响, 体系均随着 pH 值的增加而呈现降低的趋势, 在 FeS₂/高岭石/PMS 体系中 B[a]p 的去除率从 69.02% 逐渐降低到 53.58%。这一现象表明了酸性条件下更有助于 B[a]p 的降解, 这可能是因为: 1) 酸性条件下体系中主要以 SO₄^{•-} 为主, 而碱性条件下 SO₄^{•-} 会与 —OH 反应生成寿命更短、氧化还原电位更低的 •OH, 从而导致降解效果下降; 2) 碱性条件下, 体系中的铁离子可能会反应生成沉淀, 而酸性条件可以很好的避免铁的沉淀。这一现象与 B[a]p 在水溶液中降解的实验结果相一致。

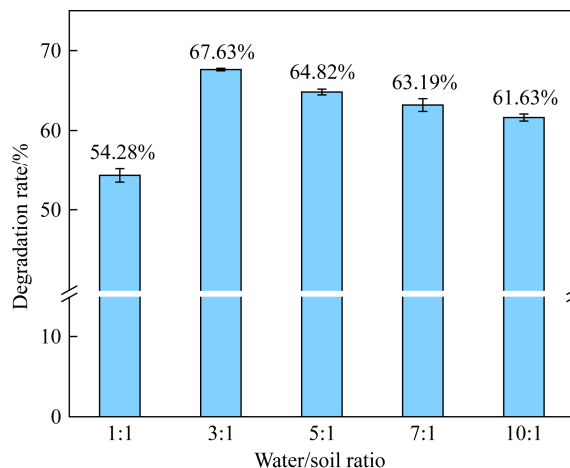


图 15 不同水土比对土壤浆液介质中 FeS₂/高岭石/PMS 系统中 B[a]p 去除效率的影响

Fig. 15 Influence of different water-to-soil ratios on the removal efficiency of B[a]p in soil slurry medium in system of FeS₂/kaolinite/PMS

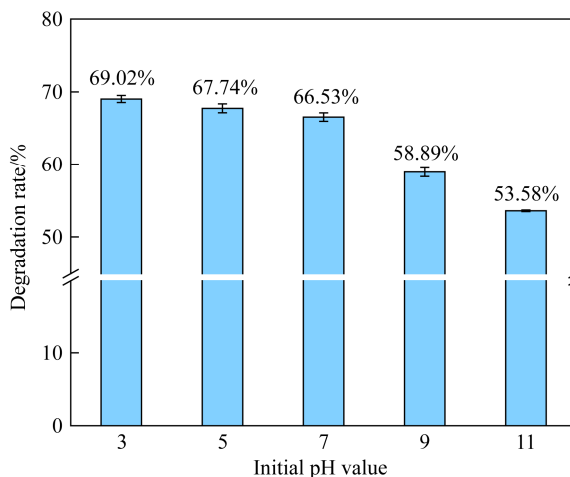


图 16 初始 pH 值对土壤浆液介质中 FeS₂/高岭石/PMS 系统中 B[a]p 去除效率的影响

Fig. 16 Influence of initial pH value on the removal efficiency of B[a]p in soil slurry medium in system of FeS₂/kaolinite/PMS

3 结论

1) FeS₂/高岭石/PMS 体系可以有效的降解 B[a]p, 且最佳应用条件为: FeS₂/高岭石的投加量为 2.0 g/L, 初始 B[a]p 浓度为 20 mg/L, PMS 剂量为 2 mmol/L, 15 min 时, FeS₂/高岭石/PMS 体系对 B[a]p 的去除率为 93%。

2) 在酸性及偏中性条件下更适合催化反应进行; 其中 Cl⁻ 和 NO₃⁻ 有轻微的促进作用, H₂PO₄²⁻ 对反应系统有一定的抑制作用, HCO₃⁻ 对反应体系有显著的抑制作用。除此之外, 在 FeS₂/高岭石/PMS 体系中通过淬灭实验证实了 ¹O₂、SO₄^{•-} 和 O₂^{•-} 参与了 B[a]p 的降解, 其中, ¹O₂ 和 O₂^{•-} 作为主导过程实

现了 B[a]p 的高效降解。

3) 随着复合材料用量的增加(10~50 mg/g), 在 FeS₂/高岭石/PMS 体系中 B[a]p 的去除率从 40.07% 逐渐增加到 62.35%; 随着 PMS 用量的增加(10~80 mg/g), 在体系中 B[a]p 的去除率从 25.73% 逐渐增加到 67.72%; 体系对 B[a]p 的去除率随着水土比的增加(1:1~10:1) 呈现出先增加后降低的趋势, 随着 pH 值的增加呈现降低的趋势, B[a]p 的去除率从 69.02% 逐渐下降到 53.58%。

参考文献:

- [1] 周燕. 西安市不同功能区土壤重金属与多环芳烃污染研究[D]. 西安: 陕西师范大学, 2018.
ZHOU Yan. Study on pollution of soil heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in different functional areas of Xi'an city[D]. Xi'an: Shaanxi Normal University, 2018.
- [2] DOU J F, QIN W, DING A Z, et al. iTRAQ-based proteomic profiling of a *Microbacterium* sp. strain during benzo(a)pyrene removal under anaerobic conditions[J]. *Appl Microbiol Biotechnol*, 2017, 101(23/24): 8365–8377.
- [3] 邹伟萍, 姜满君, 么琳颖, 等. 燃煤电厂土壤中多环芳烃污染特征及其源解析[J]. *矿业科学学报*, 2019, 4(2): 170–178.
ZOU Yiping, LOU Manjun, YAO Linying, et al. Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbon contamination in coal-fired power plant soil and its source analysis[J]. *Sci Technol*, 2019, 4(2): 170–178.
- [4] 姜文望. 光照条件下微塑料与苯并芘的相互作用过程及其氧化潜能变化[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2022.
JIANG WenJun. Interaction process between microplastics and benzopyrene and alteration of oxidation potential under illumination conditions[D]. Yangling: Northwest A & F University, 2022.
- [5] 雷灵林, 宋金秋. 土壤中重金属和多环芳烃复合污染修复方法研究[J]. *环境科学与管理*, 2019, 44(3): 104–107.
LEI Jionglin, SONG Jinqiu. Research on remediation methods for compound pollution of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in soil[J]. *Environ Sci Manag*, 2019, 44(3): 104–107.
- [6] ZHANG X W, DUAN J J, TAN Y, et al. Insight into peroxymonosulfate assisted photocatalysis over Fe₂O₃ modified TiO₂/diatomite composite for highly efficient removal of ciprofloxacin[J]. *Sep Purif Technol*, 2022, 293: 121123.
- [7] LI C Q, YANG S S, BIAN R Z, et al. Efficient catalytic degradation of bisphenol A coordinated with peroxymonosulfate via anchoring monodispersed zero-valent iron on natural kaolinite[J]. *Chem Eng J*, 2022, 448: 137746.
- [8] ZHAO D, LIAO X Y, YAN X L, et al. Effect and mechanism of persulfate activated by different methods for PAHs removal in soil[J]. *J Hazard Mater*, 2013, 254/255: 228–235.
- [9] 葛勇建, 蔡显威, 林翰, 等. 碱活化过一硫酸盐降解水中环丙沙星[J]. *环境科学*, 2017, 38(12): 5116–5123.
GE Yongjian, CAI Xianwei, LIN Han, et al. *Environ Sci*, 2017, 38(12): 5116–5123.
- [10] 刘丽艳, 孙至柔, 叶文博, 等. 超声辅助 Fe₃O₄ 活化过一硫酸盐降解酸性红 B[J]. *化工进展*, 2016, 35(11): 3663–3668.
LIU Liyan, SUN Zhirou, YE Wenbo, et al. Ultrasound-assisted Fe₃O₄ activation of peroxydinitrite for degradation of acidic red B[J]. *Chem Ind Eng Prog*, 2016, 35(11): 3663–3668.
- [11] ALAYANDE A B, HONG S. Ultraviolet light-activated peroxymonosulfate (UV/PMS) system for humic acid mineralization: Effects of ionic matrix and feasible application in seawater reverse osmosis desalination[J]. *Environ Pollut*, 2022, 307: 119513.
- [12] 张文静, 刘亮, 张磊. US/PS 体系降解水中磷酸三(2-氯乙基)酯的研究[J]. *环境科学与技术*, 2020, 43(5): 6–11.
ZHANG Wenjing, LIU Liang, ZHANG Lei. Degradation of tris(2-chloroethyl) phosphate in water by US/PS system[J]. *Environ Sci Technol*, 2020, 43(5): 6–11.
- [13] 赵德英. Co/碳基材料催化活化过硫酸氢盐氧化降解二硝基酚研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2021.
ZHAO Deying. Catalytic activation of peroxymonosulfate by Co/carbon-based materials for the degradation of dinitrophenol[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2021.
- [14] LI X P, YANG S J, DZAKPASU M, et al. Galvanic corrosion of zero-valent iron to intensify Fe²⁺ generation for peroxymonosulfate activation[J]. *Chem Eng J*, 2021, 417: 128023.
- [15] FENG Y, LI H L, LIN L, et al. Degradation of 1,4-dioxane via controlled generation of radicals by pyrite-activated oxidants: Synergistic effects, role of disulfides, and activation sites[J]. *Chem Eng J*, 2018, 336: 416–426.
- [16] GOU G, KANG S R, ZHAO H L, et al. Efficient peroxymonosulfate activation through a simple physical mixture of FeS₂ and WS₂ for carbamazepine degradation[J]. *Sep Purif Technol*, 2022, 290: 120828.
- [17] GUO S, LIU M D, YOU L M, et al. Oxygen vacancy induced peroxymonosulfate activation by Mg-doped Fe₂O₃ composites for advanced oxidation of organic pollutants[J]. *Chemosphere*, 2021, 279: 130482.
- [18] XIAO S, CHENG M, ZHONG H, et al. Iron-mediated activation of persulfate and peroxymonosulfate in both homogeneous and heterogeneous ways: A review[J]. *Chem Eng J*, 2020, 384: 123265.
- [19] 唐海文, 邓政斌, 程万里. 天然、改性和合成黄铁矿在废水处理中的应用[J]. *矿产保护与利用*, 2021, 41(1): 32–37.
TANG Haiwen, DENG Zhengbin, CHENG Wanli. Application of natural, modified and synthetic pyrite in wastewater treatment[J]. *Conserv Util Miner Resour*, 2021, 41(1): 32–37.
- [20] TANG J C, ZHAO B B, LYU H H, et al. Development of a novel pyrite/biochar composite (BM-FeS₂@BC) by ball milling for aqueous Cr(VI) removal and its mechanisms[J]. *J Hazard Mater*, 2021, 413: 125415.
- [21] 张祥伟, 李春全, 郑水林, 等. 热还原法制备 g-C₃N₄/高岭石复合材料及其光/过硫酸盐协同催化性能[J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(7): 1337–1346.
ZHANG Xiangwei, LI Chunquan, ZHENG Shuilin, et al. Preparation of g-C₃N₄/kaolinite composites by thermal reduction and their photo/perovskite co-catalytic properties[J]. *Chin Ceram Soc*, 2021, 49(7): 1337–1346.
- [22] LIU L, LI Y X, PANG Y Q, et al. Activation of peroxymonosulfate with CuCo₂O₄@kaolin for the efficient degradation of phenacetin[J]. *Chem Eng J*, 2020, 401: 126014.
- [23] LI X G, LIU Q F, CHENG H F, et al. Mechanism of kaolinite sheets curling via the intercalation and delamination process[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2015, 444: 74–80.
- [24] LI C Q, HUANG Y, DONG X B, et al. Highly efficient activation of peroxymonosulfate by natural negatively-charged kaolinite with abundant hydroxyl groups for the degradation of atrazine[J]. *Appl*

- Catal B Environ, 2019, 247: 10–23.
- [25] KHABBAZ M, ENTEZARI M H. Simple and versatile one-step synthesis of FeS₂ nanoparticles by ultrasonic irradiation[J]. J Colloid Interface Sci, 2016, 470: 204–210.
- [26] 狄永浩, 郑水林, 李春全, 等. 红辉沸石的孔结构调控及其调湿性能[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(7): 1385–1394.
- DI Yonghao, ZHENG Shuilin, LI Chunquan, et al. Modulation of the pore structure of rhodochrosite zeolite and its humidifying properties[J]. Chin Ceram Soc, 2021, 49(7): 1385–1394.
- [27] ZHAO Q H, GAO C, HOU L R, et al. Emerging phosphate-functionalized Co₃O₄/kaolinite composites for enhanced activation of peroxymonosulfate[J]. Inorg Chem, 2023, 62(12): 4823–4834.
- [28] LI Y C, YU B, HU Z Q, et al. Construction of direct Z-scheme SnS₂@ZnIn₂S₄/kaolinite heterostructure photocatalyst for efficient photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride[J]. Chem Eng J, 2022, 429: 132105.
- [29] SUN Z M, YAO G Y, ZHANG X Y, et al. Enhanced visible-light photocatalytic activity of kaolinite/g-C₃N₄ composite synthesized via mechanochemical treatment[J]. Appl Clay Sci, 2016, 129: 7–14.
- [30] WADIA C, WU Y, GUL S, et al. Surfactant-assisted hydrothermal synthesis of single phase pyrite FeS₂ nanocrystals[J]. Chem Mater, 2009, 21(13): 2568–2570.
- [31] QIN H Y, JIA J K, LIN L X, et al. Pyrite FeS₂ nanostructures: Synthesis, properties and applications[J]. Mater Sci Eng B, 2018, 236/237: 104–124.
- [32] WU Y, ZHU J F, BAI J, et al. The ability of pre-magnetized zero-valent iron for peroxymonosulfate activation to remove ofloxacin[J]. Chem Eng J, 2023.
- [33] WANG L, ZHANG L L, WANG H L, et al. Synthesis of a novel magnetic CuFe₂O₄/zeolite composite catalyst and its catalytic oxidation performance[J]. Mater Lett, 2023, 350: 134908.
- [34] ZHENG X X, NIU X J, ZHANG D Q, et al. Metal-based catalysts for persulfate and peroxymonosulfate activation in heterogeneous ways: A review[J]. Chem Eng J, 2022, 429: 132323.
- [35] TAN Y, LI C Q, SUN Z M, et al. Natural diatomite mediated spherically monodispersed CoFe₂O₄ nanoparticles for efficient catalytic oxidation of bisphenol A through activating peroxymonosulfate[J]. Chem Eng J, 2020, 388: 124386.
- [36] SHEN H R, LUO M Q, WANG J Y, et al. Self-formed MnCO₃/FeS₂@SiO₂ in modified electrolytic manganese residues as an enhanced peroxymonosulfate activator for ammonium dibutyl dithiophosphate removal[J]. Chem Eng J, 2023, 472: 144915.
- [37] LI C Q, YIN S J, YAN Y T, et al. Efficient benzo(a)pyrene degradation by coal gangue-based catalytic material for peroxymonosulfate activation[J]. J Environ Manage, 2024, 351: 119645.
- [38] 王阳. Fe₃O₄-Ce@BC 活化过硫酸盐修复多环芳烃污染土壤[D]. 北京: 北京化工大学, 2021.
- WANG Yang. Fe₃O₄-Ce@BC activated persulfate oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons in contaminated soil[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2021.
- [39] ZHANG T, LIU Y Y, ZHONG S, et al. AOPs-based remediation of petroleum hydrocarbons-contaminated soils: Efficiency, influencing factors and environmental impacts[J]. Chemosphere, 2020, 246: 125726.
- [40] ZHAO Y, SONG M, CAO Q, et al. The superoxide radicals' production via persulfate activated with CuFe₂O₄@Biochar composites to promote the redox pairs cycling for efficient degradation of o-nitrochlorobenzene in soil[J]. J Hazard Mater, 2020, 400: 122887.

Performance of Activating Peroxymonosulfate to Remove Benzo[a]pyrene by FeS₂/Kaolinite Composite

LI Chunquan¹, NING Xiaotian¹, YANG Shanshan², SHANG Hailing³, YUAN Fang¹, SUN Zhiming¹

(1. School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China; 2. School of Water Resources and Environment, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China; 3. Water Conservancy Science Research Institute of Inner Mongolia, Hohhot 010018, China)

Extended Abstract

Introduction Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are hydrophobic aromatic compounds consisting of two or more condensed benzene rings, having greater teratogenicity, carcinogenicity, mutagenicity and toxicity. The most representative PAHs is benzo(a)pyrene (B[a]p), which is composed of five benzene rings, and is classified as a Group I carcinogen. The treatment technologies for B[a]p removal include bioremediation, physical remediation and chemical remediation. The advanced oxidation technology based on sulfate radicals becomes a recent research hotspot because of its high redox potential, high reactivity and environmental friendliness. Nevertheless, persulfate needs to be activated through various approaches to produce a series of reactive species, and iron-based materials are widely used due to the abundant reserves, environmental friendliness and excellent activation performance. In this paper, pyrite (FeS₂) was used as a cheap and non-toxic sulfide mineral, allowing for a slow release of Fe²⁺ as well as the cycling of Fe²⁺ and Fe³⁺. Kaolinite was chosen as a suitable carrier to solve the agglomeration of FeS₂ nanoparticles. A composite with FeS₂ and kaolinite was prepared to obtain efficient persulfate activation and B[a]p degradation.

Methods Ferrous sulfate heptahydrate (FeSO₄·7H₂O), sodium thiosulfate (Na₂S₂O₃), cetyltrimethylammonium bromide and kaolinite were ultrasonically mixed and stirred for 30 min, and then the solution was transferred to a reactor for the hydrothermal reaction. At the end of the reaction, the solution was centrifuged and washed for three times, and then put into a vacuum oven for 12 h to obtain the composite catalyst.

The B[a]p solution, desired dosage of catalysts and peroxymonosulfate (PMS) solution were added in a centrifuge tube of 50.00 mL, and then conducted in a rotating mixer at room temperature. Before adding PMS solution, the adsorption-desorption equilibrium process was carried out under 30 min continuous stirring. Moreover, 1.00 mL of the mixture was taken at the setting time points and quenched with 0.50 mL of MeOH. Finally, the mixture was analyzed by high-performance liquid chromatography (HPLC) after filtration.

Also, 4.00 g B[a]p-contaminated soil, desired dosage of catalysts and PMS were added in a centrifuge tube of 50.00 mL, and then conducted in a rotating mixer for 60 min at room temperature. After 60 min reaction, the supernatant was poured after centrifugation, and then the soil sample with an extraction fluid (MeOH and acetonitrile in a volume ratio of 1:1) was ultrasonicated for 60 min to obtain 20.00 mL of soil extract. Finally, the supernatant was withdrawn and filtered for HPLC to test the residual B[a]p concentration in soil samples after centrifugation.

Results and discussion According to the analysis by scanning electron microscopy and energy dispersive spectroscopy, a composite with kaolinite and layered FeS₂, can be prepared. The specific surface area of FeS₂/kaolinite slightly increases, and the particle size of FeS₂/kaolinite is smaller than that of FeS₂, which is attributed to the elimination of the agglomeration via the introduction of kaolinite and the improvement of the dispersibility of FeS₂, resulting in the superior catalytic performance for PMS activation and B[a]p removal.

The results show that the B[a]p removal rate is 93.00% (liquid-phase) and 69.02% (soil) under the optimum conditions (*i.e.*, 2.0 g/L catalyst, 20 mg/L B[a]p concentration, 2 mmol/L PMS concentration (liquid-phase) and 50 mg/g catalyst, 80 mg/g PMS, 3:1 water/soil ratio (in mass), respectively). The acidic and neutral conditions are more suitable for the PMS activation and B[a]p removal. Also, the B[a]p removal is affected in the presence of H₂PO₄²⁻ and HCO₃⁻. The existence of Cl⁻ and NO₃⁻ promotes the B[a]p degradation efficiency. Based on the quenching experiments, the reactive species including ¹O₂, SO₄^{•-} and O₂^{•-} are proved to be involved in the process of PMS activation and B[a]p degradation, and ¹O₂ and O₂^{•-} are further confirmed to be the dominant reactive species.

Based on the mechanism of PMS activation in FeS₂/kaolinite/PMS, the content of Fe²⁺, S₂²⁻ and S⁰ is decreased after the catalytic reaction, indicating that Fe²⁺ is the main driving force for the PMS activation to generate ¹O₂, SO₄^{•-} and O₂^{•-}, and the cycling of Fe²⁺ and Fe³⁺ is facilitated in the presence of S₂²⁻ and S⁰ possessing reductivity. In addition, the oxygen-containing functional groups contained in kaolinite can be also beneficial to the PMS activation.

Conclusions A composite of FeS₂/kaolinite was synthesized by an one-step hydrothermal method for PMS activation and B[a]p degradation. The degradation results demonstrated that 93.00% B[a]p was removed within 15 min under the optimized conditions (*i.e.*, 2.0 g/L FeS₂/kaolinite, 20 mg/L B[a]p concentration, and 2 mmol/L PMS concentration). ¹O₂ and O₂^{•-} played a dominant role in FeS₂/kaolinite/PMS for PMS activation and B[a]p degradation. The excellent catalytic performance of FeS₂/kaolinite was also confirmed in the degradation experiment of B[a]p removal in soil, with 69.02% B[a]p degradation efficiency under the optimized conditions (*i.e.*, 50 mg/g FeS₂/kaolinite, 80 mg/g PMS, 3:1 water/soil ratio and pH value 3). The high catalytic performance of FeS₂/kaolinite was mainly due to the cycling of Fe²⁺ and Fe³⁺ as well as the reduction reaction between Fe³⁺ and S₂²⁻/S⁰.

Keywords kaolinite; ferrous disulfide; benzo(a)pyrene; persulfate activation; soil remediation

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※



李春全, 中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院副教授, 博士生导师, 研究方向为非金属矿物材料和资源深加工与综合利用, 入选博新计划、北京市青托和 2023 年全球前 2% 顶尖科学家榜单, 曾获中国硅酸盐学会优博等多项奖励和荣誉。累计承担/参与博新计划、国自然、北自然、国家重点研发计划课题以及校企合作项目 20 余项, 以第一/通讯作者发表论文 60 余篇, SCI 论文总引次数 4600 余次, 申请/授权国家发明专利 20 余项(多项已实施转化)。目前兼任中国硅酸盐学会矿物材料分会副秘书长、北京生态修复学会监事等社会职务。担任 International Journal of Coal Science & Technology、《矿业科学学报》等多个期刊的编委/青年编委/客座编辑。



孙志明, 中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院副院长, 教授, 博士生导师, 入选国家级重大人才工程青年项目。兼任中国硅酸盐学会矿物材料分会秘书长, 担任《硅酸盐学报》编委、《Green and Smart Mining Engineering》编委、《矿业科学学报》编委、《中国粉体技术》编委及多个期刊青年编委。近五年主持国家自然科学基金(面上、青年)、国家重点研发计划项目专题、教育部霍英东青年教师基金、北京市自然科学基金面上项目等科研项目 20 余项。以第一/通讯作者在国内外学术期刊发表 SCI 论文 140 余篇, 引用 7 000 余次(h 指数 54), 授权发明专利 20 余件。主要研究方向为非金属矿资源清洁高效利用。