

# 原位还原精制凹凸棒石高级氧化降解磺胺嘧啶

王兴鹏<sup>1,2</sup>, 姜超<sup>1</sup>, 李慧玉<sup>1</sup>, 陈馨<sup>3</sup>, 冯拥军<sup>1\*</sup>

(1. 北京化工大学 化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029; 2. 河西学院 甘肃省河西走廊特色资源利用省级重点实验室, 甘肃 张掖 734000; 3. 甘肃西部凹凸棒石应用研究院, 甘肃 白银 730900)

**摘要:** 基于干湿集成解离技术处理甘肃白银低品位含铁凹凸棒石 (APT), 得到了改性精制凹凸棒石 (SAPT), 采用高温原位还原法经氢气还原制备了原位还原凹凸棒石 (HAPT)。采用 XRF、XRD、FTIR、SEM 和 TEM 对 HAPT 进行了表征, 探究了 HAPT 在过硫酸钾 (PDS) 存在下对抗生素磺胺嘧啶 (SDZ) 的降解性能, 考察了 HAPT 投加量、PDS 浓度、SDZ 初始质量浓度、初始 pH 和反应温度对 SDZ 降解率的影响。结果表明, 在 HAPT 投加量为 2.0 g/L (以 SDZ 初始溶液的体积计, 下同)、PDS 浓度为 3.6 mmol/L、初始 pH 为 3、反应温度 30 °C 的条件下, HAPT/PDS 体系在 240 min 内对初始质量浓度为 10 mg/L 的 SDZ 的降解率达到 96.8%。电子顺磁共振和活性物种捕获实验结果表明, HAPT/PDS 体系中主要的活性物种为硫酸根自由基和羟基自由基, 其中硫酸根自由基起主导作用。

**关键词:** 凹凸棒石; 原位还原; 过硫酸盐; 磺胺嘧啶; 羟胺; 高级氧化技术; 水处理技术

**中图分类号:** TQ426; X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2024) 12-2717-10

## *In situ* reduction of refined attapulgite for advanced oxidative degradation of sulfadiazine

WANG Xingpeng<sup>1,2</sup>, JIANG Chao<sup>1</sup>, LI Huiyu<sup>1</sup>, CHEN Xin<sup>3</sup>, FENG Yongjun<sup>1\*</sup>

(1. State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical and Technology, Beijing 100029, China; 2. Key Laboratory of Corridor Resources and Utilization of Gansu, Hexi University, Zhangye 734000, Gansu, China; 3. Gansu Western Attapulgite Research and Application Institute, Baiyin 730900, Gansu, China)

**Abstract:** Low-grade iron-containing attapulgite (APT) from Baiyin, Gansu was treated by dry and wet integrated dissociation technique to produce modified and refined attapulgite (SAPT), which was further reduced by hydrogen through a high-temperature *in-situ* reduction method to synthesize *in-situ* reduced attapulgite (HAPT). HAPT was characterized by XRF, XRD, FTIR, SEM and TEM, and analyzed for its degradation performance on sulfadiazine (SDZ), one kind of antibiotics, in the presence of potassium persulfate (PDS). The effects of HAPT dosage, PDS concentration, SDZ initial mass concentration, initial pH and reaction temperature on the degradation rate of SDZ were further investigated. The results demonstrated that under the conditions of HAPT dosage 2.0 g/L (based on the volume of the initial solution of SDZ, the same below), PDS concentration 3.6 mmol/L, initial pH 3, and reaction temperature 30 °C, the degradation rate of SDZ with an initial mass concentration of 10 mg/L by HAPT/PDS system reached 96.8% within 240 min. Electron paramagnetic resonance and active species capture experiments showed that the main active species in the HAPT/PDS system were sulfate radicals and hydroxyl radicals, with sulfate radicals playing a dominant role.

**Key words:** attapulgite; *in-situ* reduction; persulfates; sulfadiazine; hydroxylamine; advanced oxidation processes; water treatment technology

抗生素通常用于预防和治疗人类和牲畜的各种疾病,是最有效和最常用的一类药品,在常见水生环境中均可检测到<sup>[1]</sup>。磺胺嘧啶(SDZ)的滥用威胁着人类健康和生态系统,引起了广泛关注<sup>[2-3]</sup>。磺胺类合成药物在不同水环境中的浓度分布存在显著差异,磺胺甲噁唑(SMX)和SDZ分别在水体和沉积物中的浓度最高<sup>[4]</sup>。赵晓帅等<sup>[5]</sup>对北京市10条河流地表水进行了检测,在检出的33种抗生素中,磺胺类抗生素的浓度最高,其中SDZ位居第二。SDZ毒性高、生物可降解性差,通常基于生物处理方法的传统废水处理系统对SDZ的去除率较低<sup>[6-7]</sup>。因此,如何高效处理SDZ已成为亟须解决的问题。

高级氧化工艺(AOP)是通过高活性氧有效破坏难降解污染物,是一种有效去除抗生素的技术<sup>[8]</sup>。近年来,与以过氧化氢为基础的AOP( $\text{H}_2\text{O}_2$ -AOP)相比,以过硫酸盐(PDS)为基础的AOP(PDS-AOP)因其更多的优点而受到广泛关注。与 $\text{H}_2\text{O}_2$ 产生的羟基自由基[氧化电位( $E_0$ )为1.90~2.70 V vs. NHE,半衰期( $t_{1/2}$ )为20 ns]相比,硫酸根自由基具有相同或更高的氧化电位( $E_0=2.60\sim 3.10$  V vs. NHE)和更长的半衰期( $t_{1/2}=30\sim 40$   $\mu\text{s}$ ),在氧化降解污染物过程中更长效,也更彻底<sup>[9-11]</sup>。催化剂活化是一种高效的生产硫酸根自由基的方法,能耗低且不受操作条件的限制<sup>[12]</sup>。其中,铁基非均相催化剂(如氧化铁<sup>[13]</sup>、零价铁<sup>[14-16]</sup>、双金属<sup>[17-18]</sup>和金属有机框架<sup>[19]</sup>)活化应用最为广泛。凹凸棒石(APT)是一种天然一维棒状纳米材料,具有较大的比表面积和丰富的孔道,常用作催化剂载体<sup>[20-22]</sup>。目前,APT基催化材料<sup>[23]</sup>和陶瓷膜<sup>[24]</sup>用于活化过氧单硫酸盐(PMS)降解SMX均取得了优异的效果,但APT自身不具备活化PMS的能力。甘肃白银APT资源丰富,价格便宜,品位较低,并含有一定量的铁元素(呈砖红色),如果利用其来制备铁基非均相催化剂,那么将可以实现其更大资源化应用。

本文拟通过干湿集成解离技术处理白银低品位APT来制备改性精制凹凸棒石(SAPT),再采用高温原位还原法,在不引入额外活化剂的条件下,将APT中丰富的铁元素还原,最终得到原位还原精制凹凸棒石(HAPT),然后构建HAPT/PDS非均相催化体系,评价其降解SDZ的性能,以期处理SDZ废水提供新的思路。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

凹凸棒石原矿粉(APT, 200目),甘肃西部凹凸棒石应用研究院;六偏磷酸钠[( $\text{NaPO}_3$ )<sub>6</sub>]、过硫

酸钾(PDS)、磺胺嘧啶(SDZ)、5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO),分析纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司;氢氧化钠(NaOH)、浓硫酸(质量分数98%)、羟胺溶液(HA,质量分数50%),国药集团化学试剂有限公司;甲醇(MeOH)、叔丁醇(TBA)、乙腈( $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$ )、甲酸水溶液(FA,质量分数0.1%),色谱纯,上海麦克林生化科技股份有限公司。实验用水除液相测试为超纯水外,其余均为去离子水。

AM25 旋转液膜分离器,德州旺通筑路机械有限公司;XRD-6000型X射线衍射仪(XRD)、XRF-1800型X射线荧光光谱仪(XRF),日本Shimadzu公司;Vector-22型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)、EMX nano型电子顺磁共振波谱仪(EPR),德国Bruker公司;Supra 55型扫描电子显微镜(SEM),德国Carl Zeiss公司;Axis Supra型X射线光电子能谱仪(XPS),日本Shimadzu/Kratos公司;1260 Infinity II型高效液相色谱仪(HPLC)、1290 UPLC-QTOF 6550型液质联用仪,美国Agilent公司。

### 1.2 HAPT的制备

#### 1.2.1 改性精制凹凸棒石(SAPT)的制备

将4.5 g六偏磷酸钠溶于1.5 L去离子水中,机械搅拌下加入150.0 g过200目筛的凹凸棒石原矿粉,搅拌分散30 min,制得凹凸棒石浆液。然后经旋转液膜分离器快速混合3次后,机械搅拌并超声1 h,静置2 h后进行分级离心。第一级离心转速为2800 r/min,时间30 min;第二级离心转速为3800 r/min,时间5 min。最终离心后的样品经70 °C干燥24 h、粉碎得到200目的SAPT。

#### 1.2.2 原位还原精制凹凸棒石(HAPT)的制备

将SAPT置于管式炉中,在 $\text{H}_2$ 氛围下,调节 $\text{H}_2$ 流速为120 mL/min,以5 °C/min的升温速率升温至700 °C后恒温2 h,即得HAPT。

### 1.3 催化降解实验

配制质量浓度为1、3、5、7、10、15 mg/L SDZ溶液,用HPLC测定260 nm波长下各溶液的积分面积(S),得到积分面积与SDZ质量浓度( $\rho$ )标准曲线方程为 $S=49.4693\rho-9.9402$ ,  $R^2=0.9996$ 。

在100 mL锥形瓶中加入20 mL质量浓度20 mg/L的SDZ溶液,用0.1 mol/L硫酸调节溶液初始pH=3,然后向其中加入一定量的PDS,使其浓度为3.6 mmol/L(以SDZ溶液体积计,下同),HAPT的投加量为2.0 g/L(以SDZ溶液体积计,下同)。将锥形瓶置于摇床上加热至30 °C并启动反应。分别在第0、2、5、10、15、20、30、45、60、120、240 min取0.5 mL经0.22  $\mu\text{m}$ 针式过滤器过滤后的溶液,并立即加入0.5 mL甲醇淬灭。用HPLC测定

并计算溶液中 SDZ 的质量浓度。

按照上述实验方法, 固定其他条件不变, 考察不同体系 (HAPT、PDS、APT/PDS、SAPT/PDS、HAPT/PDS) 对降解 SDZ 的影响; 固定其他条件不变, 考察 HAPT 的投加量 (0.5、1.0、2.0、5.0 g/L) 对反应的影响; 固定其他条件不变, 考察 PDS 浓度 (1.8、3.6、5.4、7.2 mmol/L) 对反应的影响; 固定其他条件不变, 考察 SDZ 初始质量浓度 (10、20、30、40 mg/L) 对反应的影响; 固定其他条件不变, 用 0.1 mol/L 硫酸或 0.1 mol/L NaOH 溶液调节溶液初始 pH, 考察初始 pH (3、5、7、9) 对反应的影响; 固定其他条件不变, 考察不同反应温度 (20、30、40、50 °C) 对反应的影响。固定其他条件不变, 考察 1 mmol/L 羟胺 (以 SDZ 溶液体积计, 下同) 对降解 SDZ 的影响。每组实验重复 3 次。

#### 1.4 表征方法与性能测试

采用 HPLC 测定并计算 SDZ 的质量浓度, 测试条件为: C18 反相色谱柱 (100 mm×4.6 mm×5 μm), 流动相为 0.1% 甲酸水溶液和乙腈 (体积比 80 : 20), 流速 0.8 mL/min, 紫外检测波长 260 nm, 进样量 10 μL, 柱温 30 °C。

SDZ 的降解产物采用液质联用仪进行测定。高效液相色谱测试条件为: Waters BEH C18 柱 (2.1 mm×100 mm×1.7 μm), 流速 0.3 mL/min, 进样量 5 μL, 流动相 A (由质量分数 0.1% 的甲酸水溶液配制的 10 mmol/L 乙酸铵水溶液) 和流动相 B (乙腈) 的体积比在 20 min 内从 80 : 20 线性减小至 20 : 80。质谱分析条件为: 离子源 ESI<sup>+</sup>, 毛细管电压 4000 V, 鞘气温度 350 °C, 鞘气流量 12 L/min, 一级谱扫描范围 50~500 m/z。

XRD 测试: 靶材 Cu, 管电压 40 V, 管电流 30 mA, 扫描范围 3°~70°。XRF 测试: 将样品粉碎至 200~400 目, 压力 10~30 kN。FTIR 测试: 采用溴化钾压片法对 SAPT 和 HAPT 样品进行 FTIR 测试, 波数范围 4000~400 cm<sup>-1</sup>。SEM 测试: 样品经无水乙醇超声分散后滴于硅片上, 表面镀金后观察。

催化剂对 SDZ 的降解率通过式 (1) 计算得到, SDZ 降解过程采用式 (2) 的一级动力学方程拟合:

$$D/\% = (1 - \rho_t/\rho_0) \times 100 \quad (1)$$

$$\ln(\rho_t/\rho_0) = -kt \quad (2)$$

式中:  $D$  为降解率, %;  $\rho_0$  为 SDZ 初始质量浓度, mg/L;  $\rho_t$  为  $t$  时刻 SDZ 的质量浓度, mg/L;  $k$  为反应速率常数, min<sup>-1</sup>;  $t$  为反应时间, min。

#### 1.5 反应机理推测

EPR 测试: 催化剂质量浓度为 2.0 g/L, 过二硫酸钾浓度为 3.6 mmol/L, 在反应的不同时间点, 加入 100 mmol/L DMPO 作为捕获剂。采用电子顺磁共振

波谱仪检测 DMPO 和活性自由基的加合物, 并判断反应体系中所产生的自由基种类。

反应活性物种捕获实验: 选择 MeOH 和 TBA 分别作为硫酸根自由基和羟基自由基的捕获剂。在 HAPT/PDS 体系中, 保持其他反应条件不变, 考察不同捕获剂浓度 (50、1000 mmol/L) 对反应的影响。

## 2 结果与讨论

### 2.1 结构表征

#### 2.1.1 XRF 分析

表 1 为 APT、SAPT 和 HAPT 的 XRF 测定结果。

表 1 样品的化学组成  
Table 1 Chemical composition of samples

样品	质量分数/%					
	SiO <sub>2</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	其他
APT	48.74	5.64	14.69	16.63	4.47	9.83
SAPT	52.08	7.26	13.53	14.38	0.84	11.91
HAPT	53.61	7.75	13.62	14.42	0.87	9.73

注: 其他主要为 K<sub>2</sub>O、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和 Na<sub>2</sub>O。

由表 1 可知, 砖红色的 APT 主要含有 SiO<sub>2</sub>、MgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 CaO, 其中, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 质量分数高达 16.63%; 经改性精制、还原后, SAPT 和 HAPT 中 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 质量分数仍分别为 14.38% 和 14.42%, 说明 Fe 元素在改性精制和还原过程中的损失并不大, 其主要来自于凹凸棒石本身而非杂质矿物。因此, 在不额外引入 Fe 源的情况下, 利用砖红色含 Fe 凹凸棒石通过原位还原方法制备凹凸棒石催化剂是可行的。

#### 2.1.2 XRD 分析

图 1 为 APT、SAPT 和 HAPT 的 XRD 谱图。

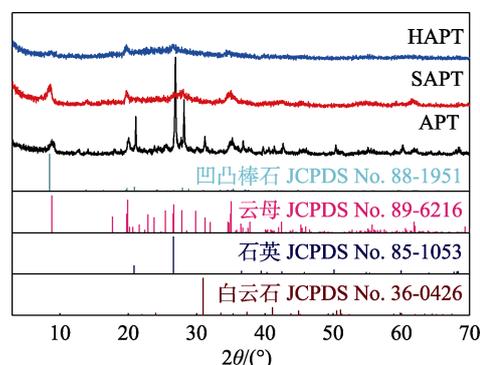


图 1 APT、SAPT 和 HAPT 的 XRD 谱图  
Fig. 1 XRD patterns of APT, SAPT and HAPT

从图 1 可以观察到, APT 经改性精制为 SAPT 后, 凹凸棒石 (JCPDS No. 88-1951) 的特征衍射峰表现清晰,  $2\theta$  分别位于 8.5°、13.8°、16.4°、19.8° 和 35.4°, 归属于 (110)、(200)、(130)、(040) 和 (161)

晶面；伴生矿云母（JCPDS No. 89-6216）的特征衍射峰位于  $2\theta=8.9^\circ$ 、 $17.8^\circ$ 、 $23.8^\circ$ 、 $25.5^\circ$ 、 $46.0^\circ$  和  $61.8^\circ$ ，分别归属于(002)、(004)、(023)、(-114)、(-137)和(060)晶面。除伴生矿云母之外，原矿中主要的杂质矿物为石英（JCPDS No. 85-1053， $2\theta=21.1^\circ$ 、 $26.9^\circ$ ；JCPDS No. 83-0542， $2\theta=28.2^\circ$ ）和白云石（JCPDS No. 36-0426， $2\theta=31.2^\circ$ ）。SAPT 经高温原位还原后，HAPT 的(110)晶面衍射峰强度大幅下降，这是由于， $700^\circ\text{C}$  时，凹凸棒石孔道中大量沸石水和结构水失去，八面体结构坍塌<sup>[25]</sup>。而铁氧八面体结构的破坏使凹凸棒石中的 Fe 元素被释放出来，并在  $\text{H}_2$  氛围下被还原。

### 2.1.3 FTIR 分析

图 2 为 APT、SAPT 和 HAPT 的 FTIR 谱图。

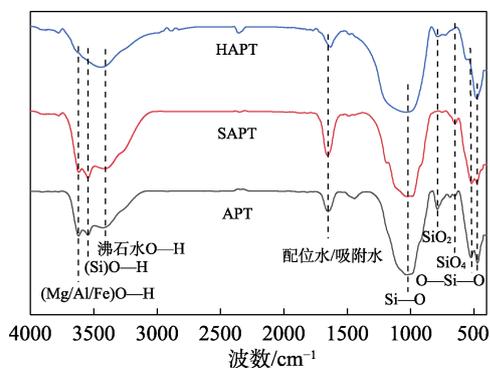


图 2 APT、SAPT 和 HAPT 的 FTIR 谱图

Fig. 2 FTIR spectra of APT, SAPT and HAPT

凹凸棒石晶体具有孔道结构，而且孔道内常常含有沸石水、配位水和结构水<sup>[25]</sup>。从图 2 可以观察到，APT 和 SAPT 中  $3622$ 、 $3545$ 、 $3407\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰分别为  $(\text{Mg}/\text{Al}/\text{Fe})\text{O}-\text{H}$ 、 $(\text{Si})\text{O}-\text{H}$  和沸石水  $\text{O}-\text{H}$  的伸缩振动； $1653\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰为配位水或者吸附水的弯曲振动吸收峰； $1020$  和  $652\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰分别归属于  $\text{Si}-\text{O}$  和反转四面体骨架  $\text{SiO}_4$  的伸缩振动； $517$  和  $473\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰分别归属于  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  和  $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$  的弯曲振动<sup>[26]</sup>。在 APT 的 FTIR 谱图中， $787$  和  $1440\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰分别为杂质矿物石英和白云石的特征吸收峰，在 SAPT 的 FTIR 谱图中，此峰消失，说明改性精制过程有效去除了杂质矿物石英和白云石<sup>[27-28]</sup>。HAPT 由于经过  $700^\circ\text{C}$  原位还原处理，其  $(\text{Mg}/\text{Al}/\text{Fe})\text{O}-\text{H}$  和  $(\text{Si})\text{O}-\text{H}$  的吸收峰消失，在  $787\text{ cm}^{-1}$  处出现了  $\text{SiO}_2$  的吸收峰<sup>[27]</sup>，说明高温处理破坏了 SAPT 的八面体和部分四面体结构，发生了彻底的脱水和脱羟基，进一步验证了 XRD 结果。而  $1630\text{ cm}^{-1}$  处出现的吸收峰是 HAPT 重新吸附了空气中的水分子产生的。

### 2.1.4 形貌分析

图 3 为 APT、SAPT 和 HAPT 的 SEM 图和 HAPT

的 TEM 图。

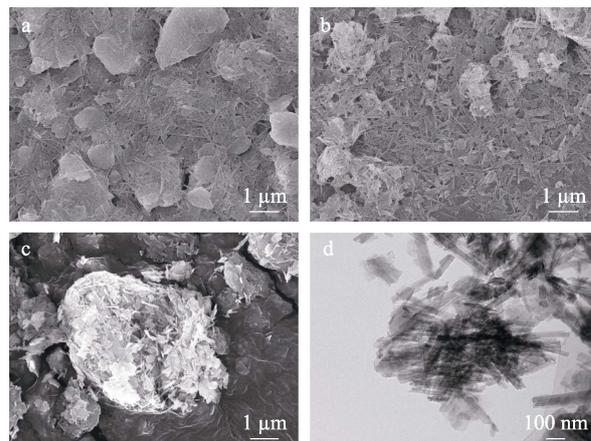


图 3 APT (a)、SAPT (b)、HAPT (c) 的 SEM 图和 HAPT 的 TEM 图 (d)

Fig. 3 SEM images of APT (a), SAPT (b) and HAPT (c), and TEM image of HAPT (d)

从图 3a 可见，APT 棒状形貌明显，长度在  $1\text{ }\mu\text{m}$  左右，大部分棒晶都黏附在伴生矿表面，棒晶束较多，有棒晶聚集体，还有大量块状和颗粒状杂质矿物（石英和白云石）<sup>[29]</sup>。由图 3b 可见，SAPT 中已除去大的块状杂质（主要为石英），棒晶变得更加分散，聚集体变少，长度保持，表明改性精制处理成功提高了凹凸棒石的纯度，并且有效增加了棒晶之间的分散度。由图 3c、d 可见，HAPT 的棒晶被打碎、长度变短，大量的棒晶聚集体出现，团聚现象显著。进一步证明，经  $700^\circ\text{C}$  高温处理后，凹凸棒石的晶体结构被破坏。

## 2.2 HAPT/PDS 体系降解 SDZ 的性能

### 2.2.1 HAPT/PDS 体系降解水中 SDZ 的可行性

图 4 为 SDZ 不同体系下（HAPT、PDS、APT/PDS、SAPT/PDS、HAPT/PDS）的降解结果。

从图 4a 可见，SDZ 的降解在不同体系下存在明显差异。单独的 HAPT 对 SDZ 几乎没有影响，说明 HAPT 对 SDZ 的降解和吸附作用可以忽略不计。单独的 PDS 在  $60\text{ min}$  仅降解  $10.2\%$  的 SDZ，延长反应时间至  $240\text{ min}$  则可以降解  $28.3\%$  的 SDZ，这是由于 PDS 分解后产生了硫酸根自由基，导致 SDZ 被氧化分解<sup>[30]</sup>。当催化剂和 PDS 共存时， $240\text{ min}$  内 APT/PDS、SAPT/PDS 和 HAPT/PDS 对 SDZ 的降解率分别为  $19.7\%$ 、 $24.5\%$  和  $77.0\%$ 。从图 4b 可见，APT/PDS、SAPT/PDS、PDS 和 HAPT/PDS 降解 SDZ 的反应速率常数呈上升趋势，其中，HAPT/PDS 的反应速率常数为  $4.78\times 10^{-3}\text{ min}^{-1}$ ，分别为 APT/PDS ( $0.71\times 10^{-3}\text{ min}^{-1}$ )、SAPT/PDS ( $0.86\times 10^{-3}\text{ min}^{-1}$ ) 和 PDS ( $1.21\times 10^{-3}\text{ min}^{-1}$ ) 的 6.7、5.6 和 4.0 倍。这是因为，虽然 APT 经改性精制后，其纯度大幅提高，

棒晶分散也更均匀,但其 Fe 元素主要以高价态形式存在,因此, SAPT 降解 SDZ 性能提升非常有限。而原位还原过程丰富了 HAPT 中 Fe 元素的种类,使还原性 Fe 物种的含量上升,大幅提升了 HAPT/PDS 体系对 SDZ 的催化降解性能。

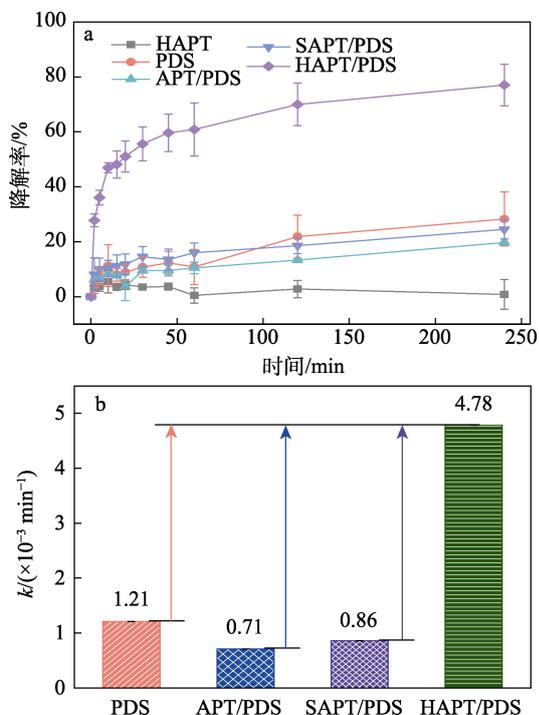


图 4 不同体系对 SDZ 降解率的影响 (a) 及其反应速率常数 (b)  
Fig. 4 Effect of different systems on SDZ degradation rate (a) and reaction rate constant (b)

### 2.2.2 HAPT 投加量对 SDZ 降解的影响

图 5 为 HAPT 投加量对 HAPT/PDS 催化降解 SDZ 的影响。

从图 5 可以观察到,当 HAPT 投加量从 0.5 g/L 增加到 2.0 g/L 时,240 min 内 SDZ 的降解率从 71.1% 上升到 77.0%,相应的反应速率常数从  $4.16 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  增加到  $4.78 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ;而当 HAPT 投加量进一步增加到 5.0 g/L 时,SDZ 的降解率下降为 67.4%,反应速率常数也下降为  $3.17 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 。这是因为,当 HAPT 投加量增加时,相应 Fe 物种的含量也随之增加,反应体系中硫酸根自由基和羟基自由基的含量也相应增加,从而提高了 SDZ 的降解率;而当 Fe 物种含量增加过多时,其会消耗反应体系中产生的硫酸根自由基和羟基自由基,从而降低 SDZ 的降解率<sup>[31]</sup>。

### 2.2.3 PDS 浓度对 SDZ 降解的影响

图 6 为 PDS 浓度对 HAPT/PDS 催化降解 SDZ 的影响。

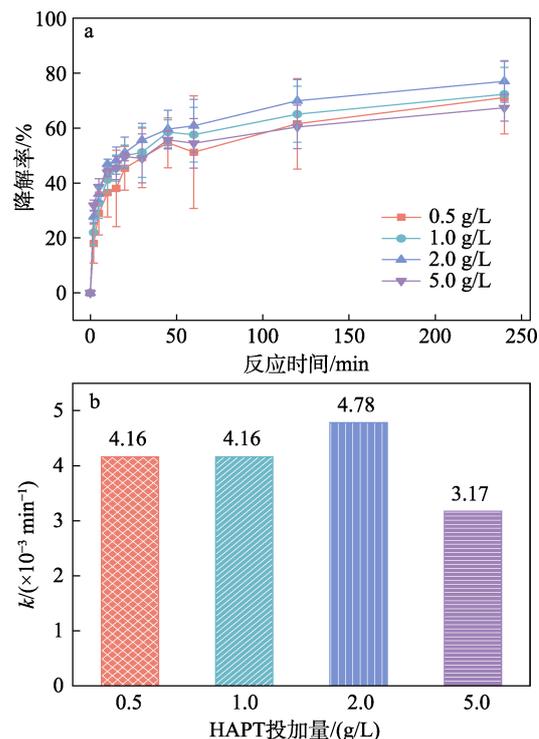


图 5 HAPT 投加量对 SDZ 降解率的影响 (a) 及其反应速率常数 (b)  
Fig. 5 Effect of HAPT dosage on SDZ degradation rate (a) and reaction rate constant (b)

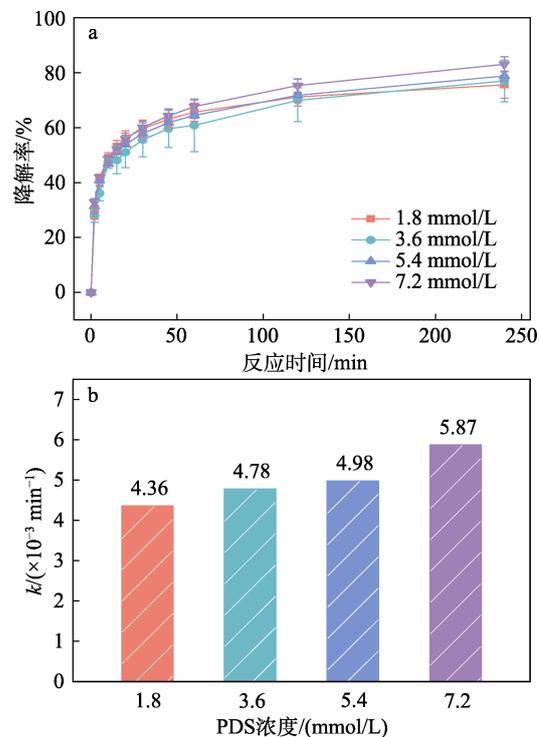


图 6 PDS 浓度对 SDZ 降解率的影响 (a) 及其反应速率常数 (b)  
Fig. 6 Effect of PDS concentration on SDZ degradation rate (a) and reaction rate constant (b)

从图 6 可见,当 PDS 浓度从 1.8 mmol/L 增至 7.2 mmol/L 时,240 min 内 SDZ 的降解率从 75.6%提升

至 83.1%，对应的反应速率常数从  $4.36 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  升至  $5.87 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 。这是由于，随着 PDS 浓度的增加，HAPT 的活性位点充分与 PDS 反应，体系内硫酸根自由基和羟基自由基含量升高，从而加快了催化反应的进行<sup>[31]</sup>。

#### 2.2.4 SDZ 初始质量浓度对 SDZ 降解的影响

图 7 为 SDZ 初始质量浓度对 HAPT/PDS 催化降解 SDZ 的影响。

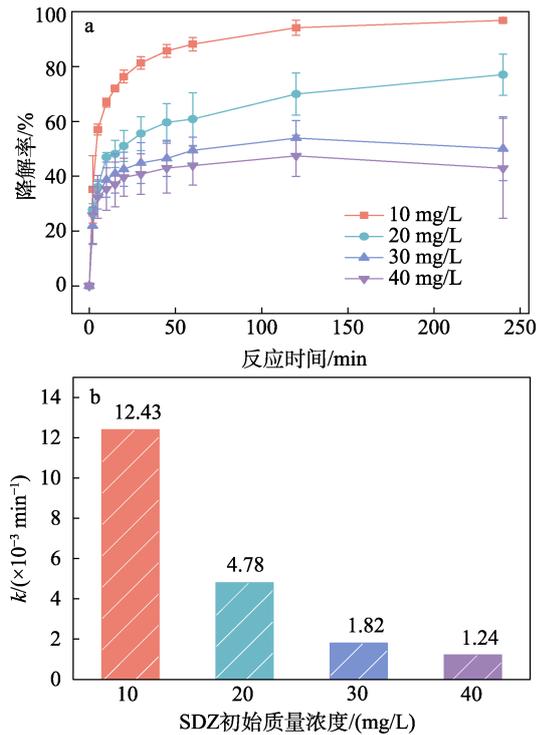


图 7 SDZ 初始质量浓度对 SDZ 降解率的影响 (a) 及其反应速率常数 (b)  
Fig. 7 Effect of SDZ initial mass concentration on SDZ degradation rate (a) and reaction rate constant (b)

从图 7 可见，当 SDZ 初始质量浓度从 10 mg/L 逐渐增至 40 mg/L 时，SDZ 的降解率从 96.8% 逐渐降至 42.9%，相应的反应速率常数也从  $12.43 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  减小至  $1.24 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 。以上结果说明，当活性物种浓度一定时，SDZ 的降解率随着其初始质量浓度的增大而降低。

#### 2.2.5 初始 pH 对 SDZ 降解的影响

图 8 为初始 pH 对 HAPT/PDS 催化降解 SDZ 的影响。

从图 8 可见，随着初始 pH 的升高，SDZ 的降解效果显著下降。在 pH 3~9 范围内变化，SDZ 在 240 min 的降解率从 77.0% 降至 23.7%，对应的反应速率常数也从  $4.78 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  减至  $0.65 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ，表明较高的 pH 不利于 HAPT/PDS 对 SDZ 的降解。具体地，当溶液初始 pH 从 3 提高至 5，240 min 时，SDZ 的降解率同比显著下降 43.2%，对应的反应速率常数

减小了 75.9%。这是因为，Fe 元素在较低的 pH 时更容易从 HAPT 中释放出来；而较高 pH 时，溶解的 Fe 离子也容易在 HAPT 表面形成 Fe 氧化物或者 Fe 氢氧化物沉淀，进一步抑制了溶解 Fe 活化剂的有效释放<sup>[30]</sup>。当溶液为碱性时，溶液中的硫酸根自由基变为羟基自由基，而且 PDS 也会分解，大幅降低了氧化剂的含量<sup>[32]</sup>。

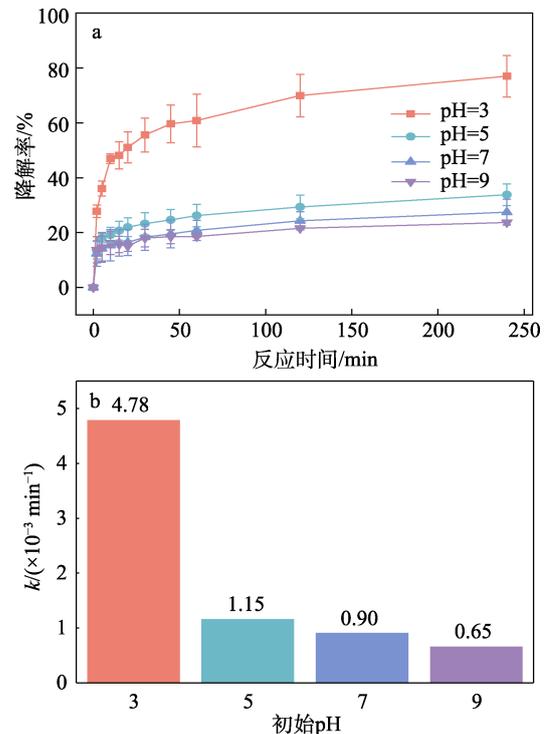


图 8 初始 pH 对 SDZ 降解率的影响 (a) 及其反应速率常数 (b)  
Fig. 8 Effect of initial pH on SDZ degradation rate (a) and reaction rate constant (b)

#### 2.2.6 反应温度对 SDZ 降解的影响

图 9 为反应温度对 HAPT/PDS 催化降解 SDZ 的影响。

从图 9 可见，随着反应温度的不断升高，SDZ 降解率大幅度提升。当反应温度上升至 50 °C 时，95.6% 的 SDZ 在 60 min 内被降解，反应速率常数为  $16.86 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 。这是因为，高温促进了 PDS 的活化，加快了了的硫酸根自由基产生<sup>[32]</sup>。

#### 2.2.7 羟胺对 SDZ 降解的影响

根据文献[33]报道，羟胺可以作为 Fe 元素循环调节剂实现催化剂中适量的 Fe 释放和有效的 Fe 循环，从而促进 SDZ 的降解。图 10 为羟胺对 HAPT/PDS 催化降解 SDZ 的影响。

从图 10 可见，引入羟胺后，SDZ 在 60 min 时的降解率从 60.8% 升至 97.3%，而反应速率常数从  $4.78 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  增至  $20.05 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 。该优异的实

验结果归因于羟胺促进  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  氧化还原循环过程的同时也加速了 PDS 向硫酸根自由基的转化。

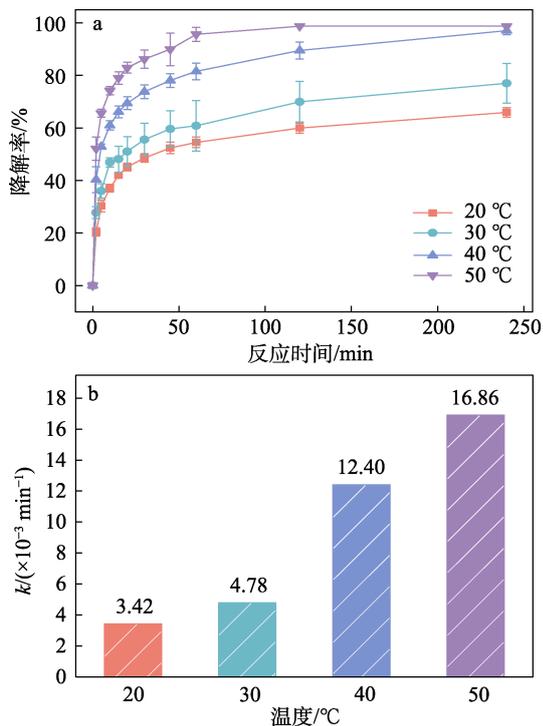


图 9 反应温度对 SDZ 降解率的影响 (a) 及其反应速率常数 (b)

Fig. 9 Effect of reaction temperature on SDZ degradation rate (a) and reaction rate constant (b)

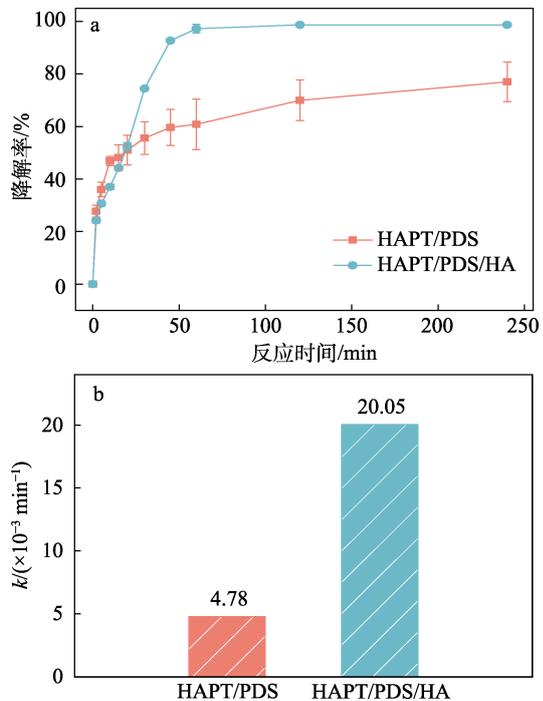


图 10 羟胺对 SDZ 降解反应的影响 (a) 及其反应速率常数 (b)

Fig. 10 Effect of hydroxylamine on SDZ degradation rate (a) and reaction rate constant (b)

### 2.3 HAPT/PDS 体系降解 SDZ 的反应机理

#### 2.3.1 EPR 分析

图 11 为 APT/PDS 和 HAPT/PDS 体系及 HAPT/PDS 体系在不同时间的 EPR 谱图。

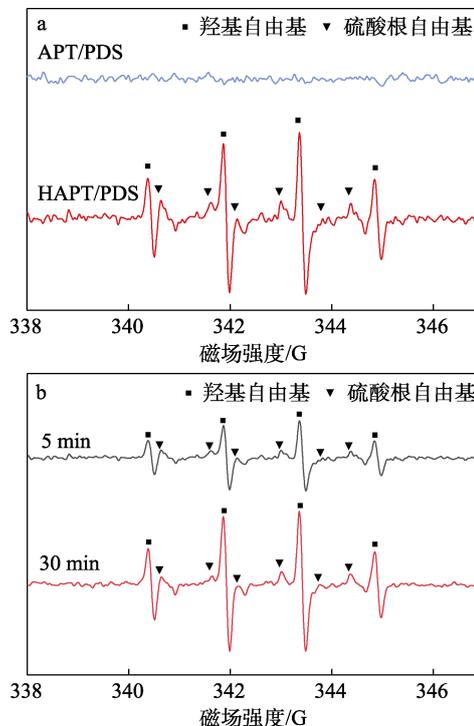


图 11 APT/PDS 和 HAPT/PDS 体系 (a) 及 HAPT/PDS 体系不同时间的 EPR 谱图 (b)

Fig. 11 EPR spectra of APT/PDS and HAPT/PDS systems (a) and different times in HAPT/PDS systems (b)

从图 11a 可知, DMPO+APT/PDS 无明显特征信号峰, 与图 4 结果一致。DMPO+HAPT/PDS 产生了强烈的 1 : 2 : 2 : 1 四线信号峰和较弱的六线信号峰 (1 : 1 : 1 : 1 : 1 : 1), 说明 HAPT/PDS 体系中存在羟基自由基和硫酸根自由基<sup>[30]</sup>。

由图 11b 可知, HAPT/PDS 体系在 5 min 时单位体积的自旋数为  $1.910 \times 10^{12} \text{ spins/mm}^3$ 。30 min 时四线信号峰的相对强度约是 5 min 时的 2 倍, 单位体积的自旋数含量也更高, 说明随着反应时间的延长, 活性物种 (羟基自由基和硫酸根自由基) 的含量也不断增加, 这与实验结果相符。

#### 2.3.2 活性物种捕获分析

通过活性物种捕获实验分析可以帮助确定 HAPT/PDS 体系降解 SDZ 过程中, 活性物种的贡献以及可能的降解途径。根据捕获剂和相应活性物种的速率常数<sup>[34]</sup>, 选择 MeOH 和 TBA 分别作为硫酸根自由基和羟基自由基的捕获剂。图 12 为反应活性物种捕获实验结果。

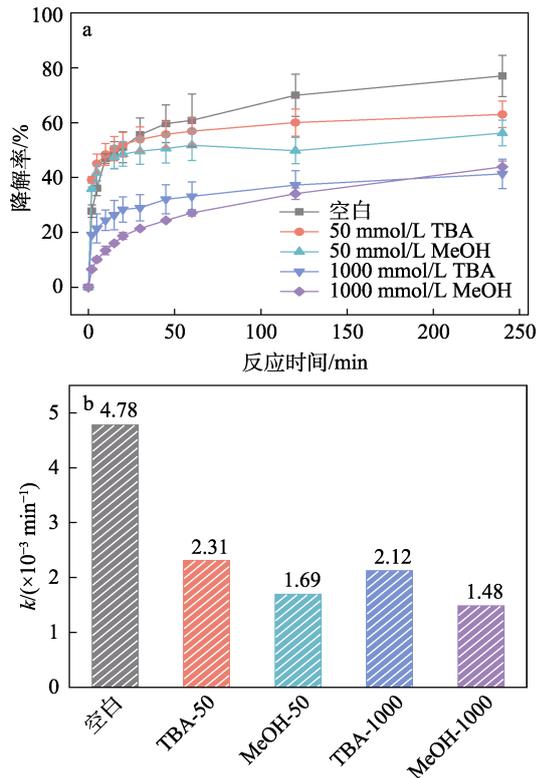


图 12 捕获剂对 SDZ 降解率的影响 (a) 及其反应速率常数 (b)

Fig. 12 Effect of different quencher on SDZ degradation rate (a) and reaction rate constant (b)

从图 12 可见,反应体系中添加 50 和 1000 mmol/L 的 MeOH 后,反应速率常数分别从  $4.78 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  降至  $1.69 \times 10^{-3}$  和  $1.48 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ; 而加入 50 和 1000 mmol/L 的 TBA 时,反应速率常数下降至  $2.31 \times 10^{-3}$ 、 $2.12 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 。结果表明, HAPT/PDS 体系降解 SDZ 反应中,硫酸根自由基起主导作用。

### 2.3.3 XPS 分析

图 13 为 SAPT 和使用前后 HAPT 的 XPS 谱图。

从图 13a 可知,使用前 HAPT 表面 Fe 元素相对含量最高,为 10.39%; SAPT 次之,为 6.46%; 使用后 HAPT 的最低,为 5.36%。说明原位还原过程的确破坏了凹凸棒石的 Fe 氧八面体结构,使八面体中的 Fe 元素被更多地释放出来;而使用后 HAPT 的 Fe 元素含量的下降,表明 Fe 元素参与了 SDZ 的氧化还原过程,并且有少量浸出。经检测,反应液中浸出 Fe 为 0.27 mg/L。

从图 13b 可知,SAPT 在结合能 713.02 和 726.62 eV 处的特征峰分别由八面体中  $\text{Fe}^{3+}$  的  $2p_{3/2}$  和  $2p_{1/2}$  轨道自旋产生。使用前 HAPT 在结合能 710.07 和 723.74 eV 处的特征峰归属于  $\text{Fe}^{2+}$  的  $2p_{3/2}$  和  $2p_{1/2}$  轨道,在结合能 711.61 和 725.11 eV 处的特征峰归属于  $\text{Fe}^{3+}$  的  $2p_{3/2}$  和  $2p_{1/2}$  轨道<sup>[35]</sup>。HAPT 表面 Fe 物种主要由质量分数 29.9% 的  $\text{Fe}^{2+}$  和质量分数 70.1% 的  $\text{Fe}^{3+}$  组成,使

用后 HAPT 表面  $\text{Fe}^{2+}$  的峰消失了,表明  $\text{Fe}^{2+}$  参与了催化降解反应并转化为  $\text{Fe}^{3+}$ 。

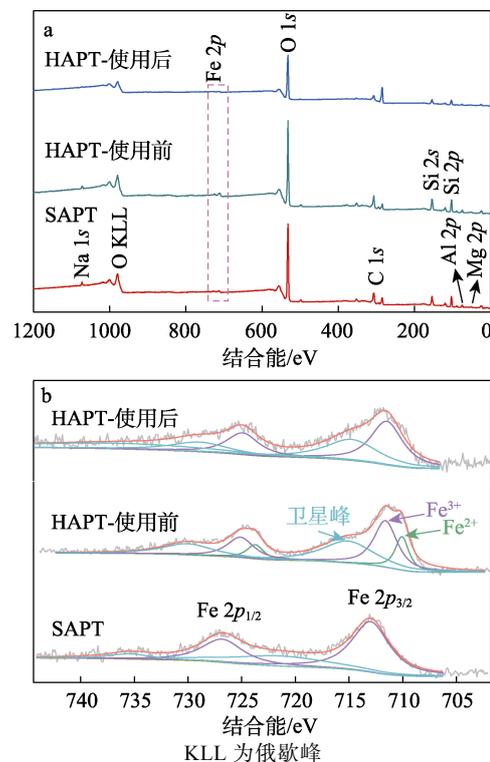


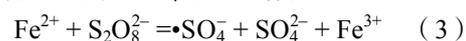
图 13 SAPT 和反应前后 HAPT 的全谱 (a) 和 Fe 2p 高分辨 (b) XPS 谱图

Fig. 13 Full (a) and high-resolution Fe 2p (b) XPS spectra of SAPT, fresh and used HAPT

### 2.3.4 HAPT 活化 PDS 降解 SDZ 的机理

基于上述分析结果,推测 HAPT 活化 PDS 降解 SDZ 的机理以自由基途径为主。

HAPT 中的  $\text{Fe}^{2+}$  通过单电子转移过程直接活化 PDS 产生硫酸根自由基 ( $\cdot\text{SO}_4$ ) (式 3), 然后  $\cdot\text{SO}_4$  在 HAPT 表面与 SDZ 反应, 最终导致 SDZ 含量大幅下降。同时, 产生的部分  $\cdot\text{SO}_4$  被转化为羟基自由基 ( $\cdot\text{OH}$ ) (式 4), 而  $\cdot\text{OH}$  又进一步参与到 SDZ 的降解反应中<sup>[30]</sup>。总之, 在 HAPT/PDS 体系中,  $\cdot\text{SO}_4$  和  $\cdot\text{OH}$  都参与了 SDZ 的降解过程, 而且活性物种捕获实验也证明  $\cdot\text{SO}_4$  起主导作用。



### 2.4 HAPT/PDS 体系降解 SDZ 的路径

通过液质联用仪确定, 在 HAPT/PDS 体系中, 96.8% 的 SDZ 降解为过渡产物 (TPs), 据此推测有 5 种可能的 SDZ 降解路径<sup>[30,36]</sup>, 如图 14 所示。在路径 I 中, 苯环上的  $-\text{NH}_2$  会被氧化成  $-\text{NO}_2$ , 生成 4-硝基-N-(咪啉-2-基)苯磺酰胺 (TP1,  $m/z=280$ ) 以

及 3-羟基-4-硝基-*N*-(嘧啶-2-基)苯磺酰胺 (TP2,  $m/Z=296$ )。在路径 II 中, 通过活性物种的攻击, 嘧啶环中的 C—N 键被裂解为硫代脲 (TP3,  $m/Z=214$ ) 和 *N*-氨基甲酰亚胺基苯磺酰胺 (TP4,  $m/Z=199$ )。在路径 III 中, S—N 键会水解为 4-氨基苯磺酸 (TP5,  $m/Z=173$ ) 和 4-氨基-2,3,5-三羟基苯磺酸 (TP6,  $m/Z=221$ )。4-(羟基氨基)-*N*-(5-羟基嘧啶-2-基)苯磺酰胺 (TP7,  $m/Z=283$ ) 和 4-(羟基氨基)-*N*-(嘧啶-2-基)苯磺酰胺 (TP8,  $m/Z=266$ ) 是 SDZ 羟基化的产物 (路径 IV)。路径 V 为 SmiIe 重排<sup>[36]</sup>, 检测到 4-[2-亚氨基嘧啶-1(2*H*)-基]苯胺 (TP9,  $m/Z=186$ ) 及其裂解衍生物 2-氨基-1(2*H*)-嘧啶醇 (TP10,  $m/Z=113$ )、*N*<sup>1</sup>-(二亚硝基甲基)苯-1,4-二胺 (TP11,  $m/Z=180$ ) 和 4-硝基苯酚 (TP12,  $m/Z=139$ )。通过 HAPT/PDS 氧化过程所产生的大多数 TPs, 降低了有害性和环境毒性<sup>[30]</sup>。

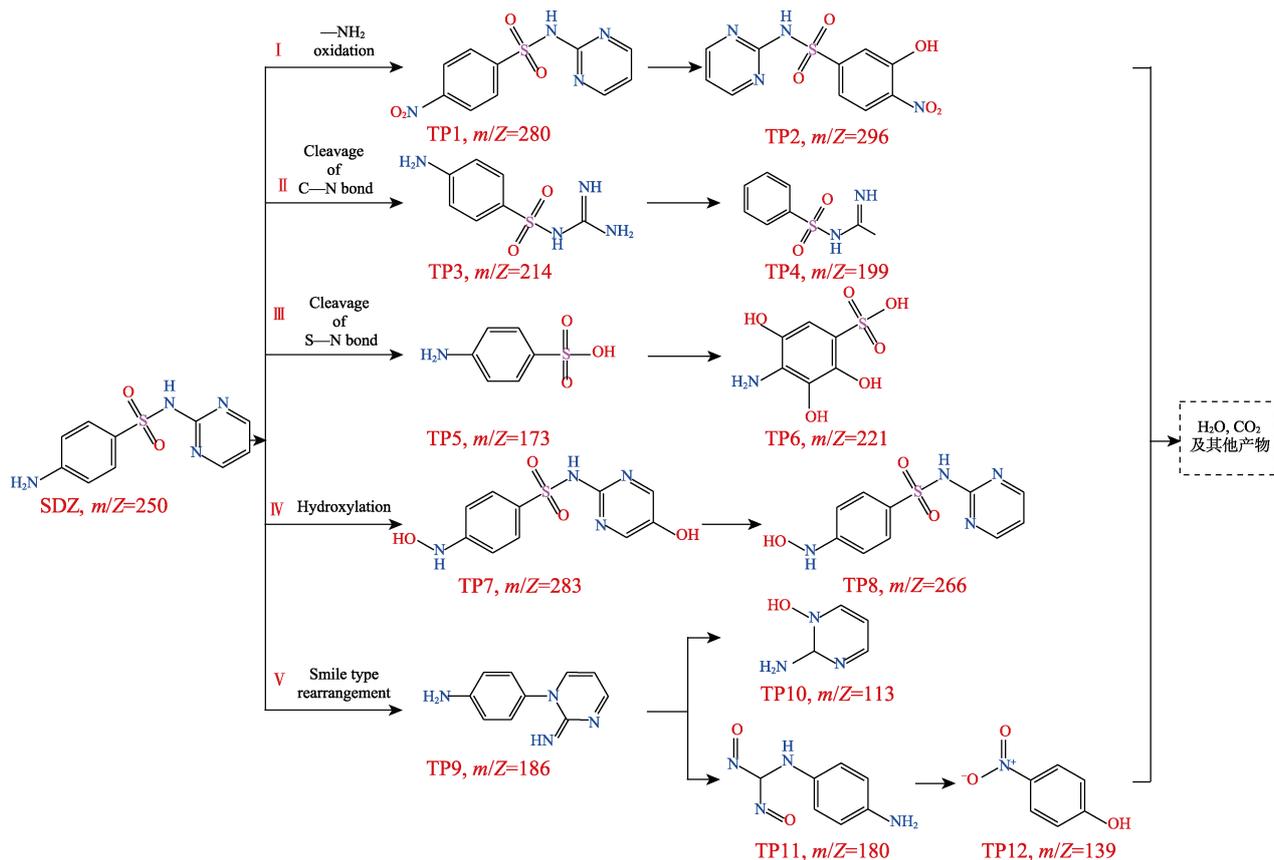


图 14 HAPT/PDS 体系中 SDZ 的降解路径

Fig. 14 Degradation pathways of SDZ in the HAPT/PDS system

### 3 结论

采用高温原位还原法将改性精制凹凸棒石经氢气还原得到 HAPT 催化剂。通过构建凹凸棒石本征铁催化剂, 显著增强了材料的高级氧化性能。

研究发现, 反应温度和 pH 对高级氧化性能具有显著影响, 在反应温度 30 °C、初始 pH=3、PDS 浓度为 3.6 mmol/L 的条件下, 投加量 2.0 g/L 的 HAPT 对质量浓度为 10 mg/L 的 SDZ 降解率为 96.8%。HAPT 中的 Fe<sup>2+</sup>为主要活性位点, 其活化 PDS 产生的硫酸根自由基和羟基自由基都参与了 SDZ 的降解过程, 其中硫酸根自由基起主导作用。HAPT/PDS 体系降解 SDZ 有 5 种可能的路径, 降解后的产物具有相对

较小的环境毒性。未来应考虑 APT 复合催化剂的开发以提高其循环利用率。

### 参考文献:

- [1] WILKINSON J, HOODA P, BARKER J, *et al.* Occurrence, fate and transformation of emerging contaminants in water: An overarching review of the field[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 231: 954-970.
- [2] HAYATI F, ISARI A, ANVARIPOUR B, *et al.* Ultrasound-assisted photocatalytic degradation of sulfadiazine using MgO@CNT heterojunction composite: Effective factors, pathway and biodegradability studies [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 381: 122636.
- [3] YANG Y J, XU L J, LI W Y, *et al.* Adsorption and degradation of sulfadiazine over nanoscale zero-valent iron encapsulated in three-dimensional graphene network through oxygen-driven heterogeneous Fenton-like reactions[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 259: 118057.
- [4] DAI J J (戴佳佳), SONG J M (宋金明), LI X G (李学刚), *et al.*

- Environmental biogeochemical characteristics of sulfonamides in typical aquatic environments of China[J]. *Oceanologia et Limnologia Sinica (海洋与湖沼)*, 2023, 54(4): 935-950.
- [5] ZHAO X S (赵晓帅), ZHENG Q B (郑其冰), MA R (马瑞), *et al.* Pollution characteristics and multilevel risk assessments of antibiotics in the urban rivers of Beijing, China[J]. *Environmental Science (环境科学)*, 2024, 45(6): 3165-3175.
- [6] TAN C Q, LU X, CUI X X, *et al.* Novel activation of peroxymonosulfate by an easily recyclable VC@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for enhanced degradation of sulfadiazine[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 363: 318-328.
- [7] TAN C Q, JIAN X C, DONG Y J, *et al.* Activation of peroxymonosulfate by a novel EGCE@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite: Free radical reactions and implication for the degradation of sulfadiazine[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 359: 594-603.
- [8] GUO R N, WANG Y Y, LI J J, *et al.* Sulfamethoxazole degradation by visible light assisted peroxymonosulfate process based on nanohybrid manganese dioxide incorporating ferric oxide[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 278: 119297.
- [9] XIAO S, CHENG M, ZHONG H, *et al.* Iron-mediated activation of persulfate and peroxymonosulfate in both homogeneous and heterogeneous ways: A review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 384: 123265.
- [10] LEE J, GUNTEN U, KIM J. Persulfate-based advanced oxidation: Critical assessment of opportunities and roadblocks[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54: 3064-3081.
- [11] WANG L (王磊), CHENG X X (成先雄), LIAN J F (连军峰), *et al.* Degradation of azo dyes by catalyzed persulfate with spinel *c*-CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(10): 2117-2124.
- [12] SUN B J, MA W J, WANG N, *et al.* Polyaniline: A new metal-free catalyst for peroxymonosulfate activation with highly efficient and durable removal of organic pollutants[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53: 9771-9780.
- [13] MENG F Y, SONG M, SONG B, *et al.* Enhanced degradation of Rhodamine B via  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> microspheres induced persulfate to generate reactive oxidizing species[J]. *Chemosphere*, 2020, 243: 125322.
- [14] QIU X W, ZHOU G X, WANG H J, *et al.* Nanoscale zero-valent iron inhibits the horizontal gene transfer of antibiotic resistance genes in chicken manure compost[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 422: 126883.
- [15] FURIA F, MINELLA M, GOSETTI F, *et al.* Elimination from wastewater of antibiotics reserved for hospital settings, with a Fenton process based on zero-valent iron[J]. *Chemosphere*, 2021, 283: 131170.
- [16] YU Z G, RABIEE H, GUO J H. Synergistic effect of sulfidated nano zerovalent iron and persulfate on inactivating antibiotic resistant bacteria and antibiotic resistance genes[J]. *Water Research*, 2021, 198: 117141.
- [17] LIU Y (刘言), BAO J G (鲍建国), MAO Q D (毛启迪), *et al.* Activation of persulfate by Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MoS<sub>2</sub> composite for degradation of sulfadiazine[J]. *Environmental Science & Technology (环境科学与技术)*, 2022, 45(8): 38-45.
- [18] TANG Z, KONG Y F, QIN Y, *et al.* Performance and degradation pathway of florfenicol antibiotic by nitrogen-doped biochar supported zero-valent iron and zero-valent copper: A combined experimental and DFT study[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 459: 132172.
- [19] HOU X H, SHI J D, WANG N N, *et al.* Removal of antibiotic tetracycline by metal-organic framework MIL-101(Cr) loaded nano zero-valent iron[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, 313: 113512.
- [20] CHEN M Q, HU J X, WANG Y S, *et al.* Hydrogen production from acetic acid steam reforming over Ti-modified Ni/attapulgite catalysts [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(5): 3651-3668.
- [21] CHEN M Q, SUN G W, WANG Y S, *et al.* Steam reforming of methanol for hydrogen production over attapulgite-based zeolite-supported Cu-Zr catalyst[J]. *Fuel*, 2022, 314: 122733.
- [22] ZHAO Y F, SHI L Y, SHEN Y J, *et al.* Self-defense effects of Ti-modified attapulgite for alkali-resistant NO<sub>x</sub> catalytic reduction[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(7): 4386-4395.
- [23] YU Y Q, JI Y F, LU J H, *et al.* Degradation of sulfamethoxazole by Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-palygorskite composites activated peroxymonosulfate oxidation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 406: 126759.
- [24] ZHOU L, YAN Y B, MAO H Y, *et al.* Development of attapulgite based catalytic membrane for activation of peroxymonosulfate: A singlet oxygen-dominated catalytic oxidation process for sulfamethoxazole degradation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 312: 123382.
- [25] CHEN H, ZHAO J, ZHONG A G, *et al.* Removal capacity and adsorption mechanism of heat-treated palygorskite clay for methylene blue[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 174: 143-150.
- [26] RUSMIN R, SARKAR B, BISWAS B, *et al.* Structural, electrokinetic and surface properties of activated palygorskite for environmental application[J]. *Applied Clay Science*, 2016, 134: 95-102.
- [27] YAN W C, LIU D, TAN D Y, *et al.* FTIR spectroscopy study of the structure changes of palygorskite under heating[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2012, 97: 1052-1057.
- [28] ZHU Y (朱莹), LI Y Z (黎晏彰), LU A H (鲁安怀), *et al.* Middle and far infrared spectroscopic analysis of calcite, dolomite and magnesite [J]. *Earth Science Frontiers (地学前缘)*, 2022, 29(1): 459-469.
- [29] CHEN H, ZHONG A G, WU J Y, *et al.* Adsorption behaviors and mechanisms of Methyl Orange on heat-treated palygorskite clays[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51: 14026-14036.
- [30] MA D M, WANG J, FENG K, *et al.* A green strategy from waste red mud to Fe<sup>0</sup>-based biochar for sulfadiazine treatment by peroxydisulfate activation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 446: 136944.
- [31] MA D M, YANG Y, LIU B F, *et al.* Zero-valent iron and biochar composite with high specific surface area via K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> fabrication enhances sulfadiazine removal by persulfate activation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 408: 127992.
- [32] CHU D D, DONG H R, LI Y J, *et al.* Sulfur or nitrogen-doped rGO supported Fe-Mn bimetal-organic frameworks composite as an efficient heterogeneous catalyst for degradation of sulfamethazine via peroxydisulfate activation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 436: 129183.
- [33] ZHANG H J, LI L H, CHEN N, *et al.* Hydroxylamine enables rapid heterogeneous-homogeneous coupled Fenton sulfamethazine degradation on ferric phosphate[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 312: 121410.
- [34] ZHOU L, ZHENG W, JI Y F, *et al.* Ferrous-activated persulfate oxidation of arsenic(III) and diuron in aquatic system[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 263: 422-430.
- [35] BIESINGER M, PAYNE B, GROSVENOR A, *et al.* Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni[J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257: 2717-2730.
- [36] TANG X D, MA S L, XU S J, *et al.* Effects of different pretreatment strategies during porous carbonaceous materials fabrication on their peroxydisulfate activation for organic pollutant degradation: Focus on mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 451: 138576.