



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201811100

中图分类号 X703

文献标识码 A

朱丽婷, 张运浩, 陈舒展, 等. K_2FeO_4 协同 TiO_2 光催化降解水中邻苯二甲酸二甲酯[J]. 环境工程学报, 2019, 13(10): 2369-2376.

ZHU Liting, ZHANG Yunhao, CHEN Shuzhan, et al. Dimethyl phthalate degradation by TiO_2 -UV photo-catalysis process combined with K_2FeO_4 [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2019, 13(10): 2369-2376.

K_2FeO_4 协同 TiO_2 光催化降解水中邻苯二甲酸二甲酯

朱丽婷, 张运浩, 陈舒展, 许雯, 王平*

南京林业大学生物与环境学院, 南京 210037

第一作者: 朱丽婷 (1993—), 女, 硕士研究生。研究方向: 水污染治理。E-mail: 1016340042@qq.com

*通信作者: 王平 (1962—), 女, 博士, 教授。研究方向: 水处理与污染控制。E-mail: 18061713169@163.com

摘要 针对邻苯二甲酸二甲酯 (DMP) 难降解的特性, 采用高铁酸盐-光催化的协同工艺降解水中的 DMP; 研究了不同参数对 DMP 降解效能的影响; 探讨了光催化降解 DMP 的机理。结果表明, $Fe(VI)$ - TiO_2 -UV 体系对 DMP 的降解率明显优于其他 2 种体系 (高铁酸盐体系和 TiO_2 -UV 降解体系), 说明光催化与高铁酸盐的组合产生明显的协同效应; 当 DMP 初始浓度为 $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\text{pH}=9$ 、高铁酸盐和二氧化钛投加浓度分别为 $31.7\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $40\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, DMP 降解率较高 (75%); 在 $Fe(VI)$ - TiO_2 -UV 体系光降解 DMP 过程中, TiO_2 催化剂表面产生的 $Fe-O$ -(有机) 络合物会抑制 DMP 降解, 用 1% HCl 溶液洗涤 TiO_2 , 可恢复其活性; 用 $Fe(VI)$ - TiO_2 -UV 体系降解实际生产废水和模拟废水中 DMP, DMP 降解率分别为 67% 和 78.2%。高铁酸盐-光催化联合工艺的协同作用极大地提高了 DMP 的降解率。

关键词 光催化; 邻苯二甲酸二甲酯 (DMP); 二氧化钛; 高铁酸盐

邻苯二甲酸酯 (PAEs) 作为增塑剂广泛用于制造和加工塑料产品。PAEs 的生产始于 20 世纪 20 年代, 其用量一直在增长^[1-3]。PAEs 在制造、使用和处置过程中可以直接或间接地释放到环境中。PAEs 普遍存在于大气气溶胶^[4-5]、污水和废水处理的污泥^[6]、河流和海水/沉积物^[7]、饮用水^[8]、生物群和空气^[9] 中。据报道, 人类对 PAEs 的摄入量可高达 $70\text{ }\mu\text{g}\cdot(\text{kg}\cdot\text{d})^{-1}$; PAEs 对生态系统功能和公共健康存在潜在影响, 因而 PAEs 已引起广泛的关注^[10]。短链酯 (如邻苯二甲酸二甲酯 (DMP)) 是不同环境介质中最常见的 PAEs, 作为一种内分泌干扰化学物质, 其可能导致人类白细胞的染色体损伤, 干扰动物和人类的生殖系统和正常生长发育^[11]。因此, 研发一种可用于从水域和废水中去除这种污染物的处理技术十分必要。

去除 DMP 的方法包括催化臭氧法^[12], γ -辐射/ H_2O_2 工艺^[13], 紫外光催化法^[14], 生物降解处理法^[15] 等。在众多处理方法中, 光催化技术已被证明能够有效处理各种水体污染物。高铁酸钾作为一种高效的电子受体可有效抑制 e^-/h^+ 重组, 其还原产物为 Fe^{3+} 或 $Fe(OH)_3$, 具有絮凝、吸附、共沉

收稿日期: 2018-11-15; 录用日期: 2019-04-17

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (31270680); 江苏高校优势学科建设工程资助项目

淀等功能,是一种绿色氧化剂,但目前关于高铁酸盐和光催化组合降解有机水污染物的研究相对较少。

本研究利用高铁酸钾与 TiO_2 光催化的协同氧化效应降解水中DMP,建立了DMP降解方法,并探究了不同参数对DMP降解效果的影响以及反应过程中在催化剂表面产生 $\text{Fe}-\text{O}-$ (有机)络合物对降解效果的影响。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、二氧化钛(TiO_2)、高铁酸钾(K_2FeO_4)、磷酸氢二钠(Na_2HPO_4)、四硼酸钠($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)、亚硫酸钠(Na_2SO_3)均为分析纯;甲醇(CH_3OH)为色谱纯。

紫外-可见分光光度计(TU-1810,北京普析通用仪器有限责任公司);紫外灯(8 W,荷兰皇家飞利浦公司);pH计(UB-10,美国Denver Instrument公司);高效液相色谱仪(UltiMate3000,美国Dionex公司);X射线衍射仪(Ultima IV,日本Rigaku公司);磁力搅拌器(78-1,常州国华电器有限公司)。

1.2 实验装置

实验采用自制光催化反应器,它是由石英装置、高压汞灯、磁力搅拌器组成的开放式反应器,实验装置见图1。紫外灯(8 W, 365 nm)作为光源,石英反应器放置于磁力搅拌器上距光源8 cm处,反应开始时,开启磁力搅拌器,溶液在搅拌器搅拌下混合均匀。在室温下进行实验,整套实验装置外加紫外线防护装置。

1.3 实验方法

用 $0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{HPO}_4$ 和 $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 调节DMP溶液pH为9,目的

在于维持高铁酸盐的水溶液稳定性和消除铁酸盐分析中 Fe^{3+} 的干扰。在光催化实验中,向DMP水溶液中加入一定量的 TiO_2 催化剂;光反应之前,先进行30 min暗反应,以达到吸附/解吸平衡。在反应期间,以不同的时间间隔取样,加入亚硫酸钠^[16]终止反应,然后通过 $0.22 \mu\text{m}$ 有机滤膜,除去固体颗粒,所有实验均在室温下进行。

1.4 分析方法

采用高效液相色谱仪(HPLC)测量DMP浓度。色谱条件:尖峰II C_{18} 柱($5 \mu\text{m}$ 粒度, $250 \text{ mm} \times 4.6 \text{ mm}$),柱温为 $30 \text{ }^\circ\text{C}$,使用甲醇/水(70:30)的流动相,流速为 $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,进样量为 $10 \mu\text{L}$,UV检测器波长 230 nm 。采用紫外-可见分光光度法在 505 nm 波长下测量高铁酸盐浓度;采用X射线衍射(XRD)仪分析 TiO_2 催化剂反应前后的晶体结构。

2 结果与讨论

不同因素对DMP降解率的影响见图2。

2.1 DMP初始浓度对DMP降解率的影响

DMP初始浓度对光降解率的影响如图2(a)所示。可以看出,随着DMP初始浓度的增加,

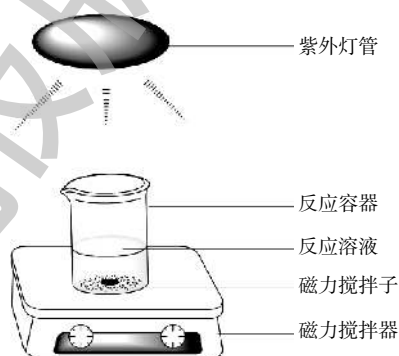


图1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental equipment

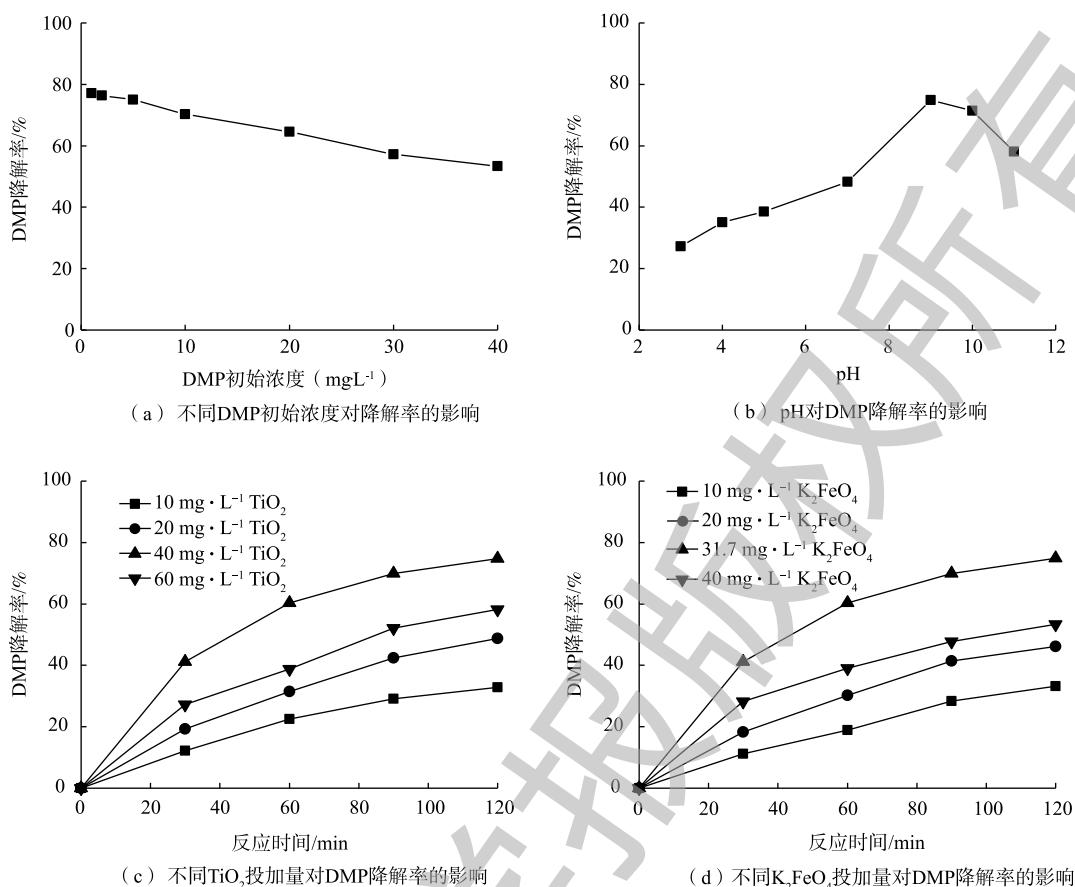


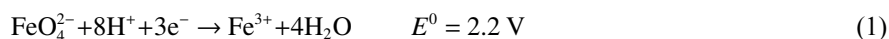
图 2 不同因素对 DMP 降解率的影响

Fig. 2 Effect of different factors on the degradation rate of DMP

DMP 的光降解率逐渐降低。水溶液中 TiO_2 的量是恒定的, 故催化剂的活性位点数也是恒定的, 较高的 DMP 初始浓度导致分子竞争催化剂的活性位点, 使降解速率降低。DMP 的初始浓度越高, 导致越多的 DMP 分子被吸附在催化剂的表面上, 从而抑制 TiO_2 表面产生光生空穴和光生电子。因此, DMP 的最佳初始浓度确定为 $5 mg \cdot L^{-1}$, 并在此条件下进行后续的研究。

2.2 溶液 pH 对 DMP 降解率的影响

$Fe(VI)$ 在整个 pH 范围内都是强氧化剂, 从式 (1) 和式 (2) 中看出, $Fe(VI)$ 在酸性和碱性溶液中的还原电位分别为 2.2 V 和 0.7 V。从图 2(b) 中可以看出, 随着 pH 的增加, DMP 降解率也随之增加, 但当 pH 为 9 时, 降解率随 pH 的增加开始降低。其原因可能是: 在酸性条件下, K_2FeO_4 分解生成的 OH^- 与水溶液中 H^+ 发生中和反应, 使 OH^- 浓度降低^[17]; 另外, H^+ 使得 K_2FeO_4 在水溶液中不稳定, 高铁酸钾的分解速度非常快, 还未来得及与 DMP 反应, 自身就已经分解, 导致 DMP 降解率降低。反之, 在碱性条件下, 反应体系中 OH^- 浓度增加, 高铁酸钾自分解速度较缓慢, 稳定性增强, DMP 降解率较高。综合考虑, 在酸性条件下, 高铁酸盐稳定性很差, 随着 pH 的升高, 高铁酸盐稳定性逐渐加强 (碱性>中性>酸性), K_2FeO_4 在 pH 为 9~10 的水溶液中稳定性最好^[18], 故本研究的最佳 pH 确定为 9。



2.3 TiO₂ 催化剂量对 DMP 降解率的影响

从图 2(c) 中看出, TiO₂ 投加量较少时, 溶液中催化剂的活性位点较少, 导致 DMP 降解率不高; TiO₂ 投加量逐渐增加, 催化剂的活性位点也增加, 降解率也随之提高。TiO₂ 投加量为 40 mg·L⁻¹ 时, DMP 降解率最高可达到 75%; 当 TiO₂ 投加量超过 40 mg·L⁻¹ 后, 进入溶液中可被吸收的光子全部被催化剂吸收, 导致催化剂表面产生的活性基团数目保持恒定; 继续加大 TiO₂, 投加量不但会造成光散射, 而且溶液浑浊度增加, 阻碍了紫外光的有效照射, 光的吸收效率和反应活性都会下降^[19]。

2.4 高铁酸钾浓度对 DMP 降解率的影响

高铁酸钾投加量对 DMP 降解效果的影响也较大。由图 2(d) 中可以看出, 随着高铁酸钾投加量的增加, DMP 的降解率先升高后降低。当高铁酸钾投加量达到 31.7 mg·L⁻¹ 时, DMP 的降解率最高可达 75%。由于高铁酸钾自身会有一定分解, 并且随着高铁酸钾投加量的增大, 高铁酸钾自分解随之加快, 可能影响降解效果。若投加过量的铁, 会直接影响光照强度, 从而降低光催化效率^[20]。因此, 确定最佳高铁酸钾投加量为 31.7 mg·L⁻¹。

2.5 不同体系对 DMP 降解率的影响

在光催化体系中, 存在某些金属离子或氧化剂可以作为电子受体来防止 e⁻ 和 h⁺ 电子的快速复合, 从而增强目标化合物的光催化降解。从图 3 中可以看出, 高铁酸盐对 DMP 没有显著的降解效果, DMP 降解率只有 5% 左右, 表明高铁酸盐对有机基质的氧化有特定的选择性。在紫外光照和高铁酸盐存在的情况下, DMP 的降解效果也较差, 表明在没有 TiO₂ 的情况下, 高铁酸盐和单纯的紫外光照没有明显的协同作用。TiO₂ 光催化氧化降解 DMP 的效果也不理想, 120 min 后, DMP 只降低 15%。然而, 与之形成鲜明对比的是, 用 Fe(VI)-TiO₂-UV 体系降解 DMP 的效果是显著的, 120 min 时, DMP 降解率约 75%, 这表明光催化与高铁酸盐的组合可对 DMP 的降解产生明显的协同效应。由于高铁酸盐比其他电子受体(如高锰酸盐或过氧化物)具有更高的氧化能力, 并且可能还原为高度活性的 Fe(V), 因此, 高铁酸盐可以通过电子清除从而起到增强光氧化和有机氧化的作用。

2.6 二氧化钛-高铁酸盐反应体系中的高铁酸盐还原

由图 4 中可以看出, Fe(VI) 在黑暗中减少地非常缓慢, 在单独的 UV 照射下或者在具有 TiO₂ 悬浮液但没有 UV 照射的情况下仅略快。然而, 相比之下, 在紫外光照下, 二氧化钛悬浮液存在的情况下发生了快速的 Fe(VI) 还原。很显然, Fe(VI) 的快速还原是

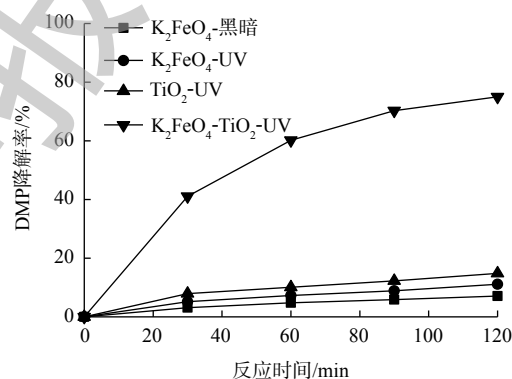


图 3 不同体系对 DMP 的降解率的对比

Fig. 3 Comparison of DMP degradation among different systems

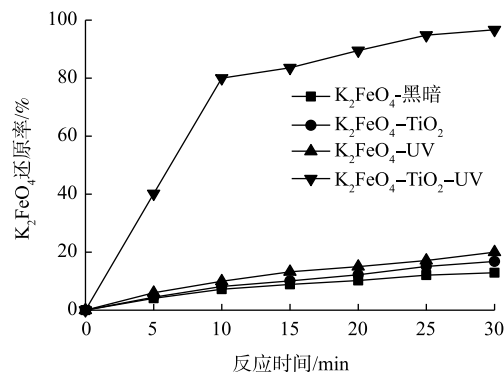


图 4 不同体系对 Fe(VI) 还原率的对比

Fig. 4 Comparison of Fe(VI) reduction among different systems

由于它从 TiO_2 催化剂上清除了激发的导带电子。 $Fe(VI)$ 还原对催化剂的电子清除大大减少了导带电子(e^-)和价带空穴(h^+)的复合,从而提高了 TiO_2 光催化反应过程中的量子效率。

2.7 TiO_2 催化剂的失活与再生

1) TiO_2 催化剂的失活。使用不同的 TiO_2 催化剂光降解 DMP 的效果见图 5。对采用 $Fe(VI)-TiO_2$ -UV 工艺降解 DMP 后的 TiO_2 进行回收利用。由图 5 可知,回收后的 TiO_2 经水洗后,降解 DMP 的效果很差;但经 1% HCl 洗涤后的 TiO_2 在 120 min 后可降解 70% 的 DMP,类似于新二氧化钛的降解效果。上述结果表明,在对 DMP 的降解反应过程中,催化剂表面上会形成 $Fe-O$ (有机)络合物,其能够抑制 DMP 的降解,故可用 1% HCl 溶液洗涤失活的 TiO_2 催化剂将其再活化。本研究对反复使用后的催化剂的催化降解性能进行了分析。在 $Fe(VI)$ 浓度为 $31.7\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 TiO_2 为 $40\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、pH 为 9、反应时间为 120 min 的条件下,对 $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 DMP 进行催化氧化。反应后过滤回收催化剂用 1% HCl 清洗烘干,在相同反应条件下,对 DMP 进行降解,如此反复使用 4 次。实验结果表明,第 1 次使用催化剂时, DMP 降解率达到了 70%;第 2、3、4 次重复使用,其降解率依次降低,分别为 63.22%、58.92%、53.33%。这说明催化剂的降解稳定性较好。

2) 未使用和使用过的二氧化钛催化剂的比较。图 6 是使用前、后 TiO_2 的 XRD 图谱。由图 6 可知, XRD 特征峰发生在 $2\theta=25.32^\circ$ 、 37.86° 、 48.06° 、 53.97° 、 55.08° 、 62.75° 、 68.87° 、 70.33° 、 75.14° 和 82.75° ,分别对应于锐钛矿 TiO_2 的 (101)、(004)、(200)、(105)、(211)、(204)、(116)、(220)、(215) 和 (224) 晶面 (JCPDS, No.86-1157); 在 27.46° 、 36.08° 、 41.24° 、 56.67° 这 4 个特征峰处,分别对应于金红石 TiO_2 的 (110)、(101)、(111) 和 (220) 晶面 (JCPDS, No.83-2242)^[21]。上述结果表明, TiO_2 催化剂由锐钛矿和金红石的混合相组成。使用前、后 TiO_2 的衍射峰证实了在反应后 TiO_2 催化剂的晶体结构没有发生显著变化。

2.8 $Fe(VI)-TiO_2$ -UV 光催化氧化降解实际生产废水中的 DMP

$Fe(VI)-TiO_2$ -UV 工艺降解实际含 DMP 废水与浓度为 $0.32\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 DMP 模拟水样的结果见图 7。模拟水样 DMP 配置浓度 $0.32\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$

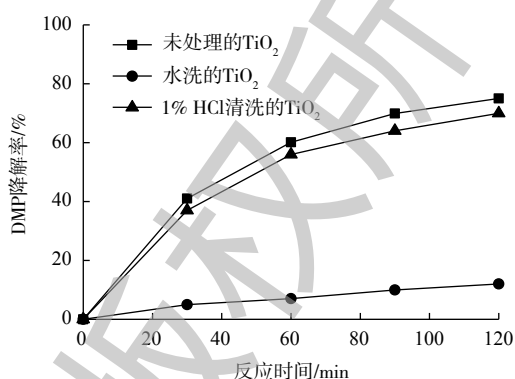


图 5 不同条件下的 TiO_2 对 DMP 降解率的影响

Fig. 5 Effect of different TiO_2 on the degradation rate of DMP

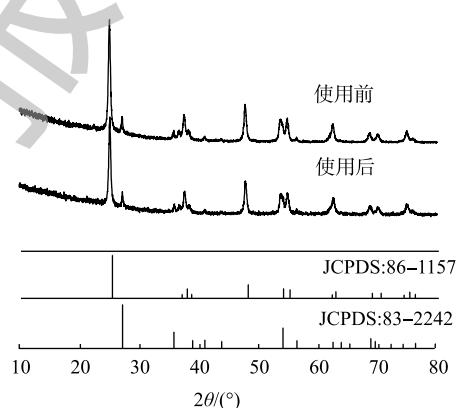


图 6 TiO_2 催化剂的 XRD 图谱

Fig. 6 XRD patterns of the TiO_2 catalyst

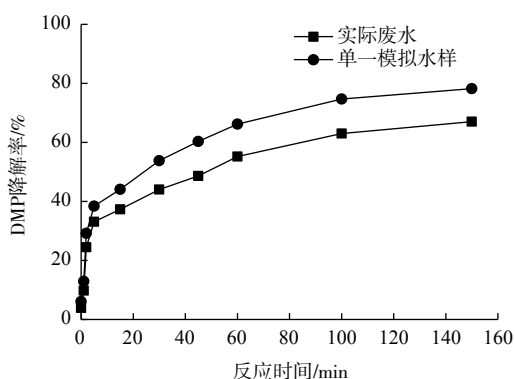


图 7 实际水样与模拟水样中 DMP 的降解率

Fig. 7 Degradation rate of DMP in real water samples and simulated water samples

是基于实际生产废水中 DMP 的检出浓度, 实验中调节水样 pH=7, TiO_2 投加量为 $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, K_2FeO_4 投加量为 $31.7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。结果表明, DMP 实际废水和模拟水样在 $\text{Fe(VI)}\text{-TiO}_2\text{-UV}$ 体系中的降解率分别为 67% 和 78.2%, 说明 $\text{Fe(VI)}\text{-TiO}_2\text{-UV}$ 工艺对实际废水中的 DMP 降解效果良好, 具有实用意义。

2.9 矿化度的分析和降解机制的讨论

由图 8 可以看出, 当反应时间在 120 min 内, DMP 降解率和矿化率均随反应时间的增加而增大。已知在 120 min 时, DMP 的降解率可达 75%, DMP 的矿化率仅达到 33.1% 左右。继续延长反应时间, DMP 降解率和矿化率都趋于平缓。这表明反应体系中紫外光激发 TiO_2 催化剂所产生的 $\cdot\text{OH}$ 在反应过程中的协同作用显著, 大部分的 DMP 已被转换为较难矿化的有机中间产物。

TiO_2 光催化生成的 $\cdot\text{OH}$ 如何氧化 DMP 是一个复杂问题, 至今未有定论^[22]。有研究^[23]认为, $\cdot\text{OH}$ 是从侧链进攻, 最终把 DMP 氧化为邻苯二甲酸等。如图 9 所示, 本研究使用 GC-MS 方法检测了 DMP 光催化降解中间产物 DMP、邻苯二甲酸单甲酯 (MMP) 和邻苯二甲酸 (PA), 并在此基础上, 推测了 $\text{Fe(VI)}\text{-TiO}_2\text{-UV}$ 体系中可能存在的 DMP 光催化降解途径 (图 10)。由图 9 可知, DMP 降解的主要中间产物为 PA, 其由 DMP 的电子转移反应和与 $\cdot\text{OH}$ 的反应产生。一旦 Fe(V) 反应失去 1 个电子或 2 个电子时, 模型化合物 1 可以分别形成有机阳离子 2 和 3, 有机阳离子 2 可被 $\cdot\text{OH}$ 氧化生成有机物 4, 有机阳离子 3 可被 $\cdot\text{OH}$ 氧化生成有机物 5, 然后再进一步发生反应。有机物 4 失去一个甲氧基后将生成产物 6 (MMP), 其在 Fe(V) 氧化之后, 进一步失去电子生成有机阳离子 7, 有机阳离子 7 加入一个羟基, 然后失去一个甲氧基, 生成最终产物 8 (PA); 或者, 有机物 5 在失去 2 个甲氧基后, 直接生成最终产物 8 (PA)。最后, 在紫外光和 $\cdot\text{OH}$ 的作用下, DMP 及其苯环中间产物发生开环反应, 生成小分子有机酸, 最后进一步矿化为 CO_2 和 H_2O 。

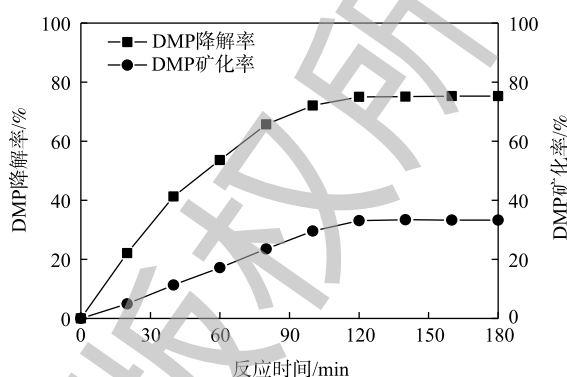


图 8 DMP 的光催化降解率和矿化率

Fig. 8 Photocatalytic degradation rate and mineralization rate of DMP

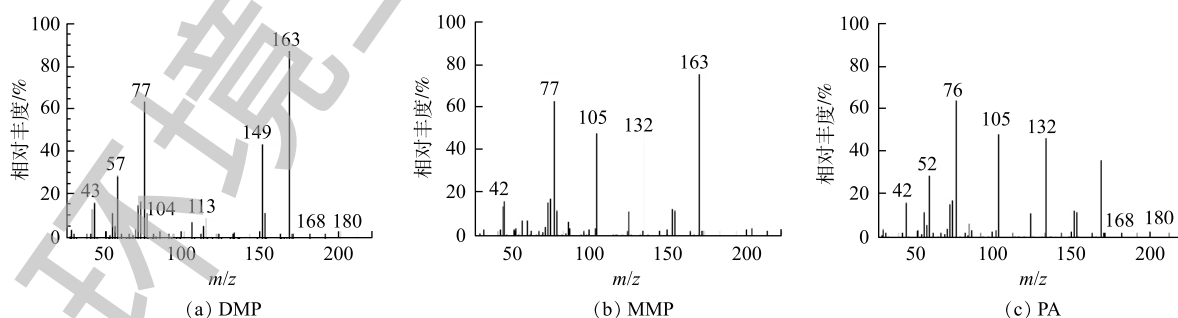


图 9 DMP 降解过程的 GC-MS 图

Fig. 9 GC-MS spectra along the DMP degradation process

3 结论

1) $Fe(VI)$ - TiO_2 -UV 工艺对 DMP 的降解效果优于单独的高铁酸钾和单独的二氧化钛光催化, 说明高铁酸钾与 TiO_2 光催化之间存在协同效应。最佳降解条件是 DMP 初始浓度为 $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\text{pH}=9$ 、高铁酸钾和 TiO_2 投加量分别为 $31.7\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $40\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, DMP 降解效果达到最优。

2) DMP 降解过程产生 $Fe-O-(\text{有机})$ 络合物, 造成光催化活性降低, 导致 DMP 降解受到抑制, 失活的 TiO_2 催化剂可以用 1% HCl 溶液再活化。

3) 采用 $Fe(VI)$ - TiO_2 -UV 工艺降解实际废水和模拟水样, DMP 降解率分别为 67% 和 78.2%, 表明 K_2FeO_4 协同 TiO_2 光催化降解实际废水中的 DMP 效果良好, 具有实用意义。

4) 利用 GC/MS 检测分析, 推测 $Fe(VI)$ - TiO_2 -UV 体系光催化降解 DMP 中生成的自由基首先攻击 DMP 的侧链, 生成中间产物 MMP 和最终产物 PA, 然后 PA 继续分解为小分子有机酸, 最后矿化为 CO_2 和 H_2O 。

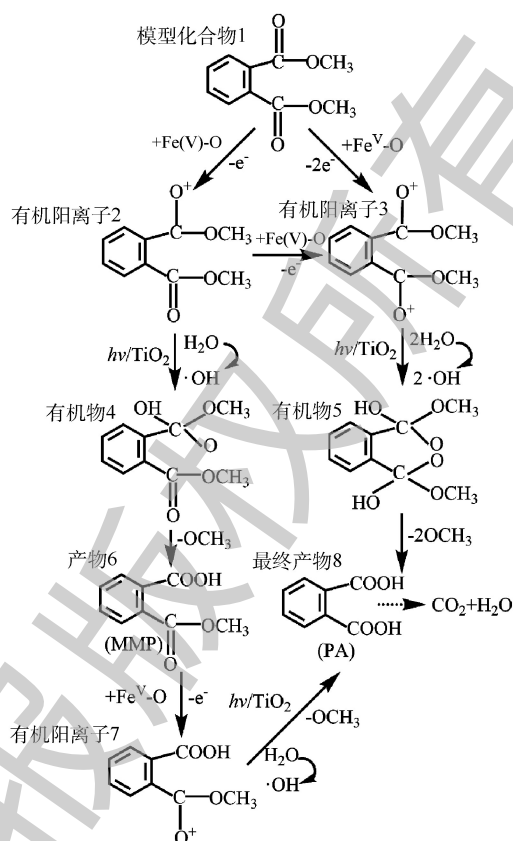


图 10 DMP 光催化降解路径

Fig. 10 Pathway of DMP photocatalytic degradation

参考文献

- [1] KIMBER I, DEARMAN R J. An assessment of the ability of phthalates to influence immune and allergic responses[J]. *Toxicology*, 2010, 271(3): 73-82.
- [2] BERND R T, SIMONEIT, PATRICIA M, et al. Combustion products of plastics as indicators for refuse burning in the atmosphere[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(18): 6961-6970.
- [3] SERODIO P, NOGUEIRA J M. Considerations on ultra-trace analysis of phthalates in drinking water[J]. *Water Research*, 2006, 40(13): 2572-2582.
- [4] XTE Z, EBINGHAUS R, TEMME C, et al. Occurrence and air-sea exchange of phthalates in the Arctic[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(13): 4555-4560.
- [5] FU P, KAWAMURA K, BARRIE L A. Photochemical and other sources of organic compounds in the canadian high arctic aerosol pollution during winter-spring[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(2): 286-292.
- [6] DARGNAT C, TEIL M J, CHEVREUIL M, et al. Phthalate removal throughout wastewater treatment plant: Case study of Marne Aval station (France)[J]. *Science of the Total Environment*, 2009, 407(4): 1235-1244.
- [7] NET S, DUMOULIN D, EL-OSMANI R, et al. Case study of PAHs, Me-PAHs, PCBs, phthalates and pesticides contamination in the Somme River water, France[J]. *International Journal of Environmental Research*, 2014, 8(4): 1159-1170.
- [8] GAO D, LI Z, WEN Z, et al. Occurrence and fate of phthalate esters in full-scale domestic wastewater treatment plants and their impact on receiving waters along the Songhua River in China[J]. *Chemosphere*, 2014, 95(1): 24-32.
- [9] WANG X, TAO W, XU Y, et al. Indoor phthalate concentration and exposure in residential and office buildings in Xi'an, China[J]. *Atmospheric Environment*, 2014, 87(3): 146-152.
- [10] NET S, SEMPERE R, DELMONT A, et al. Occurrence, fate, behavior and ecotoxicological state of phthalates in different

- environmental matrices[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(7): 4019-4035.
- [11] WHITE R, SUMPTER J P, JOBLING S, et al. A variety of environmentally persistent chemicals, including some phthalate plasticizers, are weakly estrogenic[J]. *Environmental Health Perspectives*, 1995, 103(6): 582-587.
- [12] HE H, LIU Y, WU D, et al. Ozonation of dimethyl phthalate catalyzed by highly active $\text{Cu}_x\text{O}-\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoparticles prepared with zero-valent iron as the innovative precursor[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 227: 73-82.
- [13] SOLPAN D, MEHRNIA M. Dimethyl phthalate (DMP) degradation in aqueous solution by gamma-irradiation/ H_2O_2 [J]. *Journal of Radioanalytical & Nuclear Chemistry*, 2018, 317(2): 1-11.
- [14] 刘青, 陈成, 陈泓哲, 等. 邻苯二甲酸二甲酯的紫外光- H_2O_2 降解机制研究[J]. *环境科学*, 2013, 34(7): 2670-2676.
- [15] 韩蕊, 王冬莹, 芮洋, 等. 一株降解邻苯二甲酸酯真菌的筛选及其降解特性研究[J]. *环境科学学报*, 2013, 33(11): 2941-2946.
- [16] 殷世忠. N-亚硝基二甲胺在水处理过程中生成规律及影响因素研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2007.
- [17] 宋华, 王园园. 高铁酸钾在中性、酸性介质中的稳定性[J]. *化学通报*, 2008, 71(9): 696-700.
- [18] LI C, LI X Z, GRAHAM N. A study of the preparation and reactivity of potassium ferrate[J]. *Chemosphere*, 2005, 61(4): 537-543.
- [19] KANECO S, KATSUMATA H, SUZUKI T, et al. Titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of dibutyl phthalate in aqueous solution: Kinetics, mineralization and reaction mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2006, 125(1): 59-66.
- [20] 苑宝玲, 陈一萍, 郑雪琴, 等. 高铁-光催化氧化协同去除藻毒素的研究[J]. *环境科学*, 2004, 25(5): 106-108.
- [21] HE J, ZI G, YAN Z, et al. Biogenic C-doped titania templated by cyanobacteria for visible-light photocatalytic degradation of rhodamine B[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2014, 26(5): 1195-1202.
- [22] 赵玲, 刘敏, 尹平河, 等. 邻苯二甲酸二甲酯的光催化降解机理[J]. *环境工程学报*, 2011, 5(6): 1273-1277.
- [23] 刘芑岩, 冯关涛, 刘金巍, 等. 邻苯二甲酸酯的光降解研究[J]. *环境科学学报*, 2009, 29(5): 1049-1055.

(本文编辑: 金曙光, 曲娜, 郑晓梅)

Dimethyl phthalate degradation by TiO_2 -UV photo-catalysis process combined with K_2FeO_4

ZHU Liting, ZHANG Yunhao, CHEN Shuzhan, XU Wen, WANG Ping*

College of Biology and the Environment, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China

*Corresponding author, E-mail: 18061713169@163.com

Abstract Due to the refractory characteristics of dimethyl phthalate (DMP), a combined ferrate-photocatalysis process was used to degrade the DMP in aqueous solution. The effects of different parameters on DMP degradation were studied and the corresponding photo-catalytic degradation mechanism was also investigated. The results shows that the DMP degradation rate by Fe(VI)-TiO_2 -UV system was significantly better than those of the other two systems (ferrate alone and TiO_2 -UV), which indicated that the remarkable synergistic effects occurred in the combination of photocatalysis and ferrate. Specifically, when DMP initial concentration was $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ and pH was 9, the doses of ferrate and titanium dioxide were $31.7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ and $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively, the DMP degradation rate DMP could reach 75%. During the DMP photodegradation by Fe(VI)-TiO_2 -UV system, the Fe-O -(organic) complexes produced on the surface of TiO_2 could inhibit its degradation, but the TiO_2 activity can be regenerated by washing with 1% HCl solution. For the actual production wastewater and simulated wastewater, the DMP degradation rates with Fe(VI)-TiO_2 -UV system were 67% and 78.2%, respectively. The synergistic effect of the combined ferrate-photocatalysis process greatly improved the DMP degradation rate.

Keywords photocatalysis; dimethyl phthalate(DMP); titanium dioxide; ferrate